UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (Énergie et matériaux)

# ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES GAZ-GAZ ET GAZ-ADSORBANT À PARTIR DES COEFFICIENTS DU VIRIEL THERMOPHYSIQUES ET DES COEFFICIENTS DU VIRIEL DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE

Par

**Richard Okambawa**

CAPEM, Maîtrise en physique, M.Sc. (Physique)

Thèse par articles présentée pour l'obtention du grade de

Philosophiae doctor (Ph. D.) en Sciences de l'énergie et des matériaux

Décembre 1999

© droits réservés de Richard Okambawa 1999

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Cette thèse a été réalisée à l'Université du Québec à Trois-Rivières, dans les laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène, dans le cadre du programme de doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux de l'Institut national de la recherche scientifique (Énergie et matériaux) offert en extension à l'Université du Québec à Trois-Rivières.

*Je dédie cette thèse:*

*- à mon regretté père, Jérôme Okambawa (1921-1998);*
*il m'a appris, loin des sentiers battus, à affronter l'inconnu avec sérénité et enthousiasme;*

*- à ma mère, Lucie Okambawa, pour sa ténacité et sa rigueur;*

*- à mon terroir.*

But if, while here, we can once acquire an intelligent conception of physical principles, and by first investigating the mathematical consequences of these in a few cases, and then applying the results to actual experiments or observations, convince ourselves that these principles are not mere abstractions made by philosophers, but the *key* by which we ourselves may interpret what we see everyday, and the *charm* by which we may make the forces of nature do our bidding, then our minds will have received an extension and enlargment which will be *permanent*, for we have been forced to pass from philosophy to carpentry, and from the workshop to the *locus principiorum*, till we have learn by experience that the philosophical and the real is the same thing.

James Clerk Maxwell, Conférence inaugurale au King's College de Londres, 1860.
Texte original reproduit dans *American Journal of Physics*, **47**, 928 (1979).

# RÉSUMÉ

Nous avons étudié expérimentalement les interactions moléculaires gaz-gaz et gaz-adsorbant à partir de la description du viriel de l'état gazeux. Les valeurs mesurées de la permittivité statique et de la concentration du gaz adsorbé à l'interface gaz-solide ont été analysées sur la base de l'équation d'état du viriel. L'atout majeur de l' équation d'état du viriel est que de toutes les équations d'état (empiriques pour la plupart), elle est la seule reliable systématiquement à des paramètres théoriques clairement formulés, parce que les coefficients du viriel sont directement reliés aux interactions moléculaires présentes.

Ce travail a montré que la description du viriel est un bon outil de prédiction des paramètres d'état des fluides gazeux purs ou de leurs mélanges à partir de la mesure de la permittivité, d'une part, de caractérisation des interfaces gaz-solide et d'optimisation du processus d'activation permettant de produire les charbons microporeux ayant des caractéristiques voulues de l'autre.

La détermination expérimentale des propriétés thermophysiques de trois mélanges binaires méthane-éthane nous a permis de montrer que l'équation d'état du viriel et la méthode diélectrique fournissaient des prédictions fiables des concentrations molaires volumiques de mélanges binaires de fluides gazeux renfermant majoritairement du méthane. Les écarts relatifs entre nos valeurs du facteur de compressibilité et celles de l'équation du Groupe européen de recherches gazières (GERG) restent inférieurs à 0,4% pour des pressions atteignant 12 MPa.

Les caractéristiques thermophysiques de neuf mélanges ternaires appartenant aux systèmes méthane-éthane-azote, méthane-dioxyde de carbone-azote et méthane-éthane-dioxyde de carbone ont été étudiées. Nous avons montré que pour ces mélanges plus complexes que les précédents, la description du viriel permet aussi de prédire les propriétés d'état. Les valeurs des trois premiers coefficients du viriel de la constante

diélectrique et celles des deuxième et troisième coefficient du viriel thermophysique de la plupart des mélanges ternaires étudiés sont, dans les limites d'incertitude, en accord avec celles disponibles dans la littérature ou évaluées à partir des règles des mélanges. L'écart relatif moyen entre nos valeurs du facteur de compressibilité et celles de l'équation GERG restent inférieurs à 0,11%.

La description du viriel de l'imperfection des fluides gazeux a été appliquée à l'interface adsorbat-adsorbant pour l'adsorption du méthane sur des charbons activés à la vapeur d'eau préparés à partir d'une même matière première, le CNS-201, en faisant varier la durée de l'activation. Les isothermes d'adsorption du méthane sur les charbons activés ont été déduites de mesures à haute pression et à des pressions subatmosphériques. L'analyse du viriel permet d'optimiser le processus d'activation par la détermination de la durée optimale de l'activation.

Richot

Candidat

Jm St Arnaud

Directeur de recherche

# REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée dans les laboratoires de thermodynamique et d'adsorption de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), sous la direction des professeurs Jean-Marie St-Arnaud et Tapan K. Bose.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, le docteur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au Département de physique de l'UQTR et directeur adjoint de l'IRH pour son aide, sa disponibilité et ses conseils qui m'ont permis de mener à bien ce projet de recherche.

J'exprime ma gratitude à mon co-directeur de thèse, le docteur Tapan K. Bose, professeur au Département de physique de l'UQTR et directeur de l'IRH. Ses suggestions, l'enthousiasme et la persévérance qu'il professe ont été très utiles pour l'identification et la résolution du problème de cette thèse.

Je rends hommage à la mémoire du docteur Roger Paul Hazoumè (1945-1996), professeur au Département de physique de l'Université nationale du Bénin, précocement arraché des rangs des scientifiques engagés travaillant pour la démystification, la décentralisation et l'appropriation de l'activité scientifique. Il a assuré la direction de mes débuts en recherche avec des moyens très limités.

Je remercie l'IRH et l'UQTR pour le support financier qui m'a permis de poursuivre mes études doctorales dans des conditions acceptables.

Je remercie le docteur Jean Hamelin, le docteur Jacques Huot, M. Raymond Courteau, le docteur Jacques Goyette, le docteur Louis Marchildon, Mme Monique Bélanger, M. Stéphane Pelletier, le docteur Ahmed Hourri, Mme Lucie Bellemare ainsi que tous les membres de l'IRH qui ne ménagent aucun effort pour apporter aide et assistance.

Je remercie les professeurs du département de physique de l'UQTR et de l'INRS-Énergie et matériaux pour l'enseignement dispensé.

Je remercie le personnel de l'atelier de mécanique de l'UQTR, en particulier M. Pierre Brassard et M. Robert Thibault pour leur disponibilité et la qualité du travail.

Je remercie finalement mon épouse Brigitte et mes parents et amis pour leur patience et leurs encouragements.

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ..... iv

REMERCIEMENTS..... vi

TABLE DES MATIÈRES ..... viii

LISTE DES FIGURES ..... x

1 PRÉSENTATION ET SYNTHÈSE ..... 1

1.1 INTRODUCTION ..... 2

1.2 POSITION DU PROBLÈME, CONTEXTE EXPÉRIMENTAL ET OBJECTIFS DE LA THÈSE ..... 5

1.2.1 Position du problème et contexte expérimental ..... 5

1.2.2 Objectifs de la thèse..... 7

1.3 THÉORIE ..... 9

1.3.1 Équations d'état et potentiel d'interaction moléculaire..... 9

1.3.2 Équation d'état du viriel et coefficients du viriel thermophysiques ..... 10

1.3.3 Équation de Clausius-Mossotti du gaz réel et coefficients du viriel de la constante diélectrique ..... 12

1.3.4 Équation d'état du viriel du gaz adsorbé à l'interface adsorbat-adsorbant ..... 15

1.3.5 Coefficients du viriel de mélanges de gaz ..... 18

1.4 PRINCIPES DES MÉTHODES ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES ..... 20

1.4.1 Mesure des grandeurs d'état en particulier la permittivité ..... 20

1.4.2 Détermination du premier coefficient du viriel de la constante diélectrique et des deuxième et troisième coefficients du viriel thermophysiques ..... 21

1.4.3 Détermination du deuxième et du troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique ..... 22

1.4.4 Détermination de la concentration molaire et du facteur de compressibilité ..... 25

1.4.5 Détermination du deuxième coefficient du viriel gaz-solide ..... 26

1.4.6 Mesure des surfaces spécifiques ..... 28
1.5 RÉSOLUTION DE QUELQUES PROBLÈMES EXPÉRIMENTAUX RENCONTRÉS ..... 30
1.5.1 Connexions électriques des cellules de mesure de la constante diélectrique ..... 30
1.5.2 Dispositifs expérimentaux assistés par ordinateur ..... 33
1.6 RÉSULTATS ..... 34
1.6.1 Étude des propriétés d'état de mélanges multicomposants renfermant majoritairement du méthane ..... 34
1.6.2 Propriétés d'état à l'interface charbon activé / méthane ..... 36
1.7 CONCLUSION ..... 37
BIBLIOGRAPHIE ..... 39

2 ARTICLES ..... 42
2.1 PREMIER ARTICLE ..... 43
- Détermination du facteur de compressibilité Z(p,T) de trois mélanges méthane-éthane par la méthode diélectrique (résumé) ..... 43
- Determination of the compressibility factor Z(p,T) of three methane-ethane mixtures using the dielectric constant method ..... 44
2.2 DEUXIÈME ARTICLE ..... 52
- Coefficients du viriel et facteur de compressibilité de neuf mélanges gazeux ternaires obtenus par la méthode de la constante diélectrique (résumé) ..... 52
- Virial coefficients and compression factors of nine ternary gaseous mixtures obtained by the dielectric constant method ..... 53
2.3 TROISIÈME ARTICLE ..... 66
- Interaction gaz-solide et description du viriel de l'adsorption du méthane sur des charbons activés à la vapeur d'eau (résumé) ..... 66
- Gas-solid interaction and the virial description of the adsorption of methane on steam activated carbon. ..... 67

ANNEXE: Incertitude sur la mesure de la surface spécifique des charbons activés ..... 87

# LISTE DES FIGURES

Figure 1 Schématisation de la procédure expérimentale de la méthode différentielle ..... 23

Figure 2 Configuration des connexions électriques des cellules de mesure de la permittivité avant et après les modifications ..... 32

# 1 PRÉSENTATION ET SYNTHÈSE

## 1.1 INTRODUCTION

L'imperfection du gaz réel préoccupe les physiciens et les chimistes depuis plus d'un siècle. Cet intérêt se manifeste sous deux aspects. Le premier aspect est que cette étude permet d'élucider les forces d'interaction moléculaires à partir de leur influence sur des propriétés d'état observées expérimentalement. Le deuxième aspect de cet intérêt est la résolution de problèmes apparaissant dans divers domaines de la thermodynamique appliquée.

La description macroscopique ou thermodynamique des fluides gazeux à l'équilibre permet de les caractériser par des variables d'état: pression P ou p, volume V, température T, concentration $\rho$, permittivité $\varepsilon$, viscosité $\eta$, etc.. Ces grandeurs sont définissables en fonction d'observables variant à l'échelle expérimentale. Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes: une équation d'état du fluide gazeux relie un nombre restreint de variables d'état.[1]

L'autre mode de description de l'état gazeux se sert de la mécanique des systèmes de particules, des caractéristiques structurales des molécules et des forces d'interaction qui s'exercent entre elles pour déduire les propriétés physiques observées expérimentalement. Cette description moléculaire de l'état gazeux exige la connaissance de grandeurs moléculaires difficilement accessibles.[1]

Cette difficulté est contournée par la construction de modèles de forces d'interaction dérivant d'un potentiel d'interaction moléculaire et par l'utilisation de la mécanique des systèmes de points matériels et de la mécanique statistique. Cette approche qui assure la liaison entre les descriptions moléculaire et macroscopique fournit une riche description de l'état gazeux.[2]

Dans l'industrie du gaz naturel où d'énormes quantités de gaz sont transférées ou stockées, les erreurs de mesure appréciables des grandeurs d'état du fluide ne sont pas tolérées à cause de leurs répercussions financières.[3] Le développement de méthodes de prédiction des grandeurs d'état avec une précision raisonnable (de l'ordre de 0,1%) sur des intervalles de température et de pression qui correspondent aux conditions d'exploitation constitue un important besoin de l'industrie gazière.[4]

Un thème connexe à l'étude des propriétés d'état des fluides gazeux est l'adsorption physique ou accroissement de la concentration des molécules d'un gaz ou d'un liquide (adsorbat) à la surface de contact avec une phase solide (adsorbant). Ce phénomène est principalement dû aux forces d'interaction de van der Waals.[5] La connaissance de l'équation d'état de l'adsorbat à l'interface gaz-solide présente un grand intérêt aussi bien sur le plan fondamental (meilleure compréhension des forces d'interaction gaz-solide) qu'appliqué (purification, séparation, stockage de combustibles gazeux sous pression réduite).[6]

L'étude expérimentale des interactions moléculaires gaz-gaz et gaz-adsorbant à partir des coefficients du viriel thermophysiques et des coefficients du viriel de la constante diélectrique présentée dans ce travail de recherche est basée sur le fait que l'équation d'état traduit une propriété macroscopique dictée par les forces d'interactions moléculaires s'exerçant entre les particules du système étudié. En effet des théories bien établies de la mécanique statistique relient les forces d'interaction aux équations d'état de fluides gazeux en phase gazeuse ou en phase adsorbée à l'interface gaz-adsorbant.[5,7] Les paramètres des équations d'état du viriel s'expriment analytiquement en fonction de grandeurs moléculaires clairement formulées.[5,7] Ceci représente le principal avantage des équations d'état du viriel.

D'importants progrès ont été réalisés ces dernières années en ce qui concerne la mesure des grandeurs macroscopiques impliquées dans cette étude, en particulier la permittivité, la concentration molaire et des grandeurs dérivées. Ces grandeurs sont

mesurées avec une précision convenable dans nos laboratoires ($10^{-6}$ pour la permittivité relative, entre 0,1 et 0,4% pour le facteur de compressibilité).[8,9]

La méthode diélectrique consiste à mesurer la permittivité relative statique du gaz étudié entre 0 et environ 12 MPa sur une isotherme T. Le traitement numérique des données de la fonction $\varepsilon = f(P)$ fournit les valeurs du premier coefficient du viriel de la constante diélectrique, $A_\varepsilon$ , et du second coefficient du viriel thermophysique B.[9] Le deuxième et le troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique, $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ sont déterminés par la technique de l'expansion.[8] Les valeurs de la concentration molaire volumique $\rho$ et du facteur de compressibilité Z sont déduites des valeurs de $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, $C_\varepsilon$ et des données $\varepsilon = f(P)$.[9]

Compte tenu de ce qui précède, nous nous sommes proposé de contribuer à l'amélioration des connaissances concernant les propriétés d'état qui sont des conséquences des interactions gaz-gaz et gaz-adsorbant. Nous utiliserons l'analyse du viriel d'une part comme outil de caractérisation des gaz multicomposants renfermant majoritairement du méthane et d'autre part comme un outil de caractérisation des interfaces charbon activé / méthane.

Cette thèse comprend deux parties. La première partie présente globalement la thèse et fait une synthèse du contenu des trois articles de la deuxième partie. Nous exposons dans la première partie le problème de cette thèse et la méthode utilisée pour atteindre les objectifs visés. Lorsque cela s'avère néccessaire, nous donnons avec plus de détail des éléments présentés succintement dans les publications. La deuxième partie de la thèse est constituée des trois articles auquels notre projet de thèse a conduit.

## 1.2 POSITION DU PROBLÈME, CONTEXTE EXPÉRIMENTAL ET OBJECTIFS DE LA THÈSE

### 1.2.1 Position du problème et contexte expérimental

Diverses méthodes de mesure de la concentration molaire ou du facteur de compressibilité Z sont basées sur la mesure directe des paramètres d'état pression P ou p, volume V, température T. Elles sont dites PVT. Les méthodes PVT comprennent la technique d'expansion de Burnett et des méthodes isochoriques ou des méthodes à volume variable.[10-12] Ces méthodes présentent l'avantage de l'accès relativement direct à l'information recherchée; leur défaut est l'incertitude sur la mesure du volume ou de la masse qui réduit la précision de la détermination de la concentration molaire $\rho$ ou du facteur de compressibilité Z. Les Z-mètres sont des appareils commerciaux basés sur des méthodes PVT; on les utilise pour déterminer Z expérimentalement. Le plus connu est le Z-mètre Desgranges et Huot.[3,4,13]

D'autres méthodes exploitent la dépendance de certaines grandeurs physiques vis-à-vis des paramètres d'état. Achtermann et al.[14,15] et Bose et al.[16] ont développé la méthode optique (mesure de l'indice de réfraction par interférométrie en fonction de la pression) pour la mesure de Z. N'exigeant pas de mesure de volume, cette technique fournit des valeurs aussi précises que celles des méthodes PVT. De plus, les mesures sont plus rapides. La méthode diélectrique et la méthode optique présentent une analogie formelle. Aux fréquences optiques en effet, $\varepsilon_\infty=n^2$ et des investigations similaires et/ou complémentaires sont obtenues à l'aide des deux méthodes. Comparativement à la méthode optique, la méthode diélectrique présente l'avantage de la facilité de miniaturisation.

D'un autre côté, de nombreuses équations d'état semi-empiriques sont construites analytiquement afin de prédire les grandeurs d'état des fluides.[17] Les équations dites cubiques, à deux paramètres, comprennent l'équation de van der Waals, l'équation de

Redlich-Kwong, l'équation de Soave et l'équation de Peng-Robinson. Ces équations donnent d'assez bons résultats lorsqu'on les utilise dans les conditions pour lesquelles elles décrivent le mieux l'état du fluide. Leur principal défaut est qu'elles exigent la connaissance d'au moins deux paramètres semi-empiriques ajustables.[17]

Des équations d'état construites numériquement à partir de données expérimentales provenant de différents laboratoires sont aussi disponibles. Parmi ces équations, l'équation d'état du Groupe européen de recherches gazières (GERG) [4] développée au laboratoire van der Waals de l'Université d'Amsterdam, nous servira de référence. L'équation GERG est un développement du viriel tronqué dont les coefficients (fonction de la nature et des concentrations des constituants du mélange gazeux) ont été évalués par ajustement numérique à partir de plusieurs milliers de données expérimentales du facteur de compressibilité de gaz naturels et de mélanges multicomposants[4]. Ce choix a été dicté par le fait que les compositions de la plupart des mélanges que nous avons étudié sont conformes aux critères de validité de l'équation GERG.

Notre projet de recherche en maîtrise de physique était la mesure du facteur de compressibilité du méthane pur et du méthane humide par la méthode diélectrique.[9,18,19] Nous avons montré dans cette étude que la méthode diélectrique était un outil fiable pour déterminer le facteur de compressibilité du méthane, principal composant du gaz naturel. Cette étude a aussi permis de connaître l'influence du taux d'humidité du gaz sur les valeurs du facteur de compressibilité.[19]

St-Arnaud et al.[20] ont par la suite utilisé la méthode diélectrique pour mesurer les grandeurs d'état d'hydrocarbures à faible masse moléculaire. Cette étude a reconfirmé l'aptitude de la méthode diélectrique à déterminer les grandeurs d'état des fluides gazeux et a apporté des données thermophysiques complémentaires concernant les alcanes gazeux purs.

L'application de la méthode diélectrique à l'étude des grandeurs d'état des mélanges multicomposants nous est alors apparue comme un intéressant thème de recherche justifié par les préoccupations fondamentales et appliquées que nous avons exposées dans l'introduction.

Nous avions étudié le méthane pur et le méthane humide à l'aide d'un dispositif entièrement manuel qui exigeait une présence et une intervention humaine constante et prolongée.[9] Le manipulateur devait de plus mesurer la permittivité dont l'évolution vers l'équilibre était suivie à l'aide d'un capacimètre manuel à décades (General Radio, type 1621). Des pannes du dispositif expérimental (fuite de gaz par défaut d'étanchéité, court-circuit, mauvaise jonction électrique, infiltration du liquide du thermostat entre des pièces devant être électriquement isolées, etc.) occasionnaient l'arrêt des manipulations.

### 1.2.2 Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des efforts soutenus déployés dans les laboratoires de l'Institut de recherche sur l'hydrogène visant la prédiction des variables d'état des fluides gazeux à partir de mesures de la permittivité et des autres variables thermodynamiques requises.

Les paramètres d'état, en particulier la concentration molaire du fluide soumis à des conditions données dépend directement des interactions moléculaires en présence. D'importants progrès ont été réalisés ces dernières années en ce qui concerne les mesures de permittivité et de pression et plusieurs études ont montré que la méthode diélectrique est un outil fiable pour l'étude des caractéristiques thermophysiques des fluides gazeux purs.[8,9,18,19,20]

Toutefois, peu d'études avaient porté sur des mélanges gazeux et sur les moyens permettant de prédire les caractéristiques thermophysiques des mélanges multicomposants connaissant celles des gaz purs.

Nous nous sommes alors proposé dans ce projet de recherche d'utiliser la description du viriel et sa connexion claire avec les interactions moléculaires gaz-gaz en vue de contribuer aux efforts fournis pour mieux comprendre et prédire les propriétés d'état des fluides multicomposants. L'étude des propriétés d'état des mélanges gazeux multicomposants à l'aide de la description du viriel nous a conduit à appliquer le traitement du viriel à l'interface méthane / charbon activé à la vapeur d'eau. Nous nous sommes en particulier intéressé à la dépendance du deuxième coefficient du viriel gaz-solide vis à vis de la durée de l'activation physique.

À cet effet, nous avons étudié des échantillons gazeux multicomposants dont le constituant majoritaire est le méthane. Trois mélanges binaires et neuf mélanges ternaires ont été étudiés. Nous avons ensuite analysé des isothermes d'adsorption physique du méthane sur des charbons activés à la vapeur d'eau produits à partir d'une même matière première en faisant varier la durée de l'activation.

Mais avant d'entamer l'étude des nombreux échantillons de gaz multicomposants, nous avons dû apporter des solutions aux problèmes liés au dispositif expérimental. Ces problèmes étaient principalement des pannes fréquentes dues aux défauts d'étanchéité et aux contacts électriques défectueux apparaissant au niveau des connecteurs assurant la liaison électrique avec le condensateur enfermé dans l'enceinte contenant le gaz à haute pression (jusqu'à 120 MPa).

## 1.3 THÉORIE

### 1.3.1 Équation d'état et potentiel d'interaction moléculaire

Les paramètres d'état pression (P), volume (V), température (T), permittivité ($\varepsilon$), concentration ($\rho$) ... décrivent l'état du système thermodynamique que constitue l'échantillon de fluide gazeux à étudier. Ces variables ne sont pas toutes indépendantes. L'interdépendance d'un nombre restreint de variables d'état s'exprime par une relation du type

$$f(P, V, T, \varepsilon, ...) = 0 \tag{1.3.1}$$

que l'on appelle équation d'état ou équation caractéristique.

La mécanique statistique enseigne que les propriétés d'état observées macroscopiquement sont dictées par les caractéristiques mécaniques des molécules. Les forces d'interaction moléculaires sont d'origine électromagnétique. Ce sont des forces pratiquement à deux corps lorsque la densité du fluide est relativement faible. La détermination systématique du potentiel d'interaction U(r) dont elles dérivent n'est pas aisée. De nombreux potentiels empiriques ont alors été construits pour représenter les forces d'interaction. Le potentiel de Lennard-Jones demeure le plus célèbre et donne l'allure générale typique des potentiels d'interaction moléculaire. Ce potentiel qui caractérise empiriquement les interactions de van der Waals comporte une partie répulsive à courte portée et une partie attractive à grande distance intermoléculaire. L'expression de la forme la plus utilisée du potentiel de Lennard-Jones (forme dite potentiel de Lennard-Jones 6-12) est[21]

$$U(r_{ij}) = 4 \in \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{6} \right] \tag{1.3.2}$$

$U(r_{ij})$ est l'énergie potentielle d'interaction de la paire de molécules étiquetées i et j;

$r_{ij} = \left|\vec{r}_j - \vec{r}_i\right|$ est la distance des centres des molécules i et j, $r_0$ est la valeur caractéristique de $r_{ij}$ pour laquelle la somme des forces attractives et répulsives est nulle, $\in$ est un paramètre énergétique égal à la profondeur maximale du puits de potentiel.

### 1.3.2 Équation d'état du viriel et coefficients du viriel thermophysiques

#### 1.3.2.1 Équation d'état du viriel thermophysique

L'équation d'état du gaz réel peut prendre des formes très diverses. Parmi toutes les équations d'état disponibles, l'équation de van der Waals (1873), basée sur des considérations semi-empiriques, est particulièrement intéressante car elle décrit qualitativement les propriétés des gaz imparfaits dans des conditions assez variées.[2] Mais l'équation d'état phénoménologique de van der Waals présentait des insuffisances et d'autres équations d'état ont été proposées. En 1901, Kamerlingh Onnes suggéra une équation polynomiale en puissances de la concentration molaire volumique, l'équation d'état du viriel:[2,7]

$$\frac{P}{RT} = \rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \cdots . \qquad (1.3.3)$$

Les coefficients B, C, ... sont respectivement le second, le troisième, ... coefficient du viriel thermophysique, R est la constante universelle des gaz, T la température absolue, $\rho$ la concentration molaire volumique du gaz, c'est-à-dire le quotient n/V de sa quantité de matière n par son volume V.

Physiquement, B décrit la déviation par rapport à l'idéalité due aux interactions entre paires de molécules, C décrit la déviation due aux interactions entre triplets de molécules. La signification physique des coefficients du viriel d'ordre supérieur à trois n'est pas connue. Pour l'instant, on se contente de les considérer comme des paramètres d'ajustement numérique. Des équations semblables peuvent s'écrire avec des puissances de tout autre variable d'état. Malgré sa simplicité, l'équation d'état du viriel

permet de décrire assez bien le gaz réel dilué et fournit souvent des prédictions en bon accord avec l'expérience.[7,21]

L'équation tronquée obtenue en retenant uniquement le premier monôme du second membre de l'équation (1.3.3) est l'équation d'état du gaz parfait, modèle idéal de fluide dont les molécules, suffisamment éloignées les unes des autres (gaz dilué, pression relativement faible et/ou température relativement élevée) n'interagissent pas, les seules interactions permises étant les chocs parfaitement élastiques:

$$\frac{P}{RT} = \rho \,. \tag{1.3.4}$$

L'équation d'état du viriel peut être établie formellement en utilisant la mécanique statistique. Son importance est due au fait que de toutes les équations d'état (empiriques pour la plupart) elle est la seule reliable systématiquement à des paramètres théoriques clairement formulés.[7] Le défaut de l'équation du viriel est qu'elle n'est valable que si la série converge. Cette condition est vérifiée dans le cadre de notre étude parce que les caractéristiques des fluides étudiés et leurs paramètres d'état sont tels que la série (1.3.3) converge avec trois monômes au second membre pour des pressions atteignant 12 MPa.

On écrit souvent, par commodité, l'équation d'état du viriel sous une forme semblable à celle de l'équation d'état du gaz parfait en faisant intervenir le facteur de compressibilité Z, grandeur sans dimension caractérisant la non idéalité du fluide étudié:[4,17]

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \cdots . \tag{1.3.5}$$

#### 1.3.2.2 Expressions des coefficients du viriel thermophysiques

Les expressions des coefficients B et C sont établies en physique statistique.[21] Pour

l'approximation du gaz monoatomique classique pur, le coefficient B est donné par:

$$B = -2\pi N \int_0^\infty \left[\exp\ (-U(r)/kT) - 1\right] r^2\ dr \qquad (1.3.6)$$

où N est la constante d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, U(r) est le potentiel intermoléculaire, $\vec{r}$ le vecteur position d'une molécule dans le repère centré sur sa voisine.

L'expression générale du troisième coefficient est:

$$C = -\frac{N^2}{3V} \iiint_V (x_{12} - 1)(x_{13} - 1)(x_{23} - 1)\ \ dr_1 dr_2 dr_3, \qquad (1.3.7)$$

où

$$x_{ij} = \exp\left[-U(r_{ij})/kT\right]; \qquad (1.3.8)$$

$U(r_{ij})$ est le potentiel d'interaction, $dr_i = dx_i\ dy_i\ dz_i$ est l'élément de volume dans lequel se trouve la molécule i de coordonnées cartésiennes ($x_i$, $y_i$, $z_i$), V est le volume de l'échantillon de gaz.

### 1.3.3 Équation de Clausius-Mossotti du gaz réel et coefficients du viriel de la constante diélectrique

#### 1.3.3.1 Équation de Clausius-Mossotti pour le gaz réel

L'étude de la polarisation diélectrique des fluides gazeux en fonction des variables thermodynamiques a conduit Clausius[22] et Mossotti[23] à établir une relation exprimant la variation de la permittivité du gaz parfait en fonction de sa concentration. Pour le gaz réel, on peut écrire la relation de Clausius-Mossotti sous la forme d'un développement en série du viriel de puissances de la concentration molaire volumique ρ:[24,25]

$$CM=\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A_\varepsilon\rho + B_\varepsilon\rho^2 + C_\varepsilon\rho^3 + \cdots , \qquad (1.3.9)$$

où $\varepsilon$ est la permittivité relative statique ou constante diélectrique de l'échantillon dont la permittivité absolue est $\varepsilon_0\varepsilon$, $\varepsilon_0$ étant la permittivité du vide; la permittivité traduit la polarisation induite dans l'échantillon de fluide par le champ électrique externe de fréquence nulle $\vec{E}_0$. Les coefficients $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, $C_\varepsilon$, ... sont respectivement le premier, le deuxième, le troisième, ... coefficients du viriel de la constante diélectrique. Le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique, $A_\varepsilon$, représente la contribution idéale de la molécule isolée à la polarisation diélectrique. Les coefficients $B_\varepsilon$, et $C_\varepsilon$ décrivent les déviations initiales par rapport à l'idéalité dues respectivement aux interactions entre paires de molécules et entre triplets de molécules.[26,27] Ce qui a été dit dans le paragraphe (1.3.2.1) concernant les coefficients du viriel thermophysiques d'ordre supérieur à trois est valable pour les coefficients du viriel de la constante diélectrique d'ordre supérieur à trois. Les coefficients du viriel varient avec la fréquence et en général avec la température mais sont indépendants de la densité du fluide.[27]

Notons qu'aux fréquences optiques, $\varepsilon_\infty=n^2$, l'état de polarisation du fluide est décrit par l'équation de Lorentz-Lorenz, l'analogue optique de l'équation de Clausius-Mossotti, n étant l'indice de réfraction du fluide gazeux.

### 1.3.3.2 Expressions des coefficients du viriel de la constante diélectrique

Les expressions de $A_\varepsilon$ et de $B_\varepsilon$ ont été établies par Buckingham et Pople.[28] Le premier coefficient du viriel de la constante diélectrique est donné par:

$$A_\varepsilon = \frac{N}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_0 + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) \qquad (1.3.10)$$

où $\alpha_0$ est la polarisabilité totale d'une molécule isolée, $\vec{\mu}_0$ le moment dipolaire permanent de la molécule. La polarisabilité $\alpha_0$ de la molécule isolée est définie par:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha_0 \vec{E} \tag{1.3.11}$$

où $\vec{\mu}_{ind}$ est le moment induit dans la molécule par le champ $\vec{E}$ régnant dans la région de l'espace où se trouve la molécule; pour une molécule ne présentant pas de moment dipolaire permanent comme le méthane (principal constituant des échantillons gazeux dont nous étudions les propriétés dans cette thèse), l'expression (1.3.10) devient :

$$A_\varepsilon = \frac{N\alpha_0}{3\varepsilon_0}. \tag{1.3.12}$$

Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique est donné par:[27]

$$B_\varepsilon = \frac{N^2}{3\varepsilon_0\Omega}\int \left\{\left[\frac{1}{2}\frac{\partial(\vec{\mu}_1+\vec{\mu}_2)}{\partial E_0}\vec{u} - \alpha_0\right] + \frac{1}{3kT}\left[\frac{1}{2}(\vec{\mu}_1+\vec{\mu}_2)^2 - \mu_0^2\right]\right\}\exp\left(-\frac{U_{12}}{kT}\right)d\tau \tag{1.3.13}$$

$\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ sont respectivement les moments dipolaires instantanés des molécules numéro 1 et 2, $\vec{\mu}_0$ le moment dipolaire permanent d'une molécule isolée; $\vec{E}_0$ est le champ électrique externe uniforme appliqué au matériau diélectrique; $\vec{u}$ est le vecteur unitaire de même direction que le champ électrique externe; $\tau$ représente les coordonnées moléculaires, $U_{ij}$ est le potentiel intermoléculaire entre les molécules numérotés i et j, k est la constante de Boltzmann, T la température absolue; l'intégrale sur toutes les coordonnées angulaires est donnée par

$$\Omega = \frac{1}{V_m}\int d\tau_i \tag{1.3.14}$$

et

$$(\Omega V_m)^{-1}\exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right)d\tau \tag{1.3.15}$$

est la probabilité de trouver une molécule j au voisinage de la molécule de référence i

dans un élément de volume $d\tau$.

### 1.3.4 Équation d'état du viriel du gaz adsorbé à l'interface adsorbat-adsorbant

#### 1.3.4.1 Équation d'état du viriel à l'interface adsorbat-adsorbant

L'interprétation des données expérimentales de l'adsorption physique demeure complexe. Le nombre de paramètres nécessaires pour décrire l'interface gaz-solide devient très grand dès qu'on tente d'approcher une description plus réaliste. En outre, différents modèles de description du phénomène d'adsorption, partant de considérations théoriques différentes, peuvent conduire à la prédiction d'une isotherme d'adsorption observée expérimentalement.[5] C'est à ce titre que la description du viriel de l'interface gaz-adsorbant est théoriquement intéressante parce que les coefficients du viriel gaz-solide sont clairement liés aux paramètres d'interaction moléculaire.

L'équation d'état du viriel s'applique à l'adsorbat à l'interface gaz-solide.[5,21,29] La concentration $n_a$ du gaz adsorbé dépend des coefficients du viriel gaz-solide:

$$n_a = B_{gs}\left(\frac{P}{RT}\right) + C_{ggs}\left(\frac{P}{RT}\right)^2 + \cdots \qquad (1.3.16)$$

où $n_a$ est la concentration molaire massique de l'adsorbat dans l'adsorbant, i.e. le quotient n/m de la quantité de matière n de gaz adsorbé par la masse m de l'adsorbant. Les quantités $B_{gs}$, $C_{ggs}$, ... sont respectivement le deuxième, le troisième, ... coefficient du viriel gaz-solide. L'équation (1.3.16) présente une analogie formelle avec les équations (1.3.3) et (1.3.9). Les autres quantités de cette équation représentent les grandeurs habituelles.

Aux pressions relativement basses et/ou aux températures relativement élevées, le second membre de l'équation (1.3.16) peut être réduit au terme linéaire; on dit que l'interface gaz-adsorbant obéit à la loi de Henry:

$$n_a = B_{gs}\left(\frac{P}{RT}\right). \qquad (1.3.17)$$

La signification physique des coefficients du viriel gaz-solide est, à une nuance près, similaire à celle des coefficients du viriel thermophysiques et de la constante diélectrique. Le deuxième coefficient du viriel gaz-solide, $B_{gs}$, traduit le comportement idéal de l'adsorbat dans la région de faible couverture ou région de validité de la loi de Henry, c'est-à-dire lorsque la concentration du gaz est suffisamment faible pour que les interactions entre deux molécules du gaz soient négligeables devant les interactions entre une molécule du gaz et la surface; c'est la raison pour laquelle $B_{gs}$ est aussi appelé la constante de la loi de Henry dans la littérature (comportement idéal de l'interface gaz-solide). Le deuxième coefficient du viriel gaz-solide $B_{gs}$ décrit l'interaction entre une molécule isolée de l'adsorbat et l'adsorbant. Le troisième coefficient du viriel gaz-solide, $C_{ggs}$, décrit l'écart par rapport à l'idéalité dû aux interactions entre paires de molécules de l'adsorbat, donc décrit l'interaction entre l'adsorbant et une paire de molécules d'adsorbat interagissant entre elles.

### 1.3.4.2 Expressions des coefficients du viriel gaz-solide

La forme analytique du deuxième coefficient du viriel dépend du modèle de surface considéré pour décrire l'adsorbant.[30]

Le modèle de la surface plane représente l'adsorbant comme un arrangement plan de particules. La position des molécules de l'adsorbat par rapport à la surface adsorbante est donnée par un système de coordonnées unidimensionnel.

Quant au modèle à plans parallèles, l'adsorbant est représenté par deux plans, la molécule de l'adsorbat étant en équilibre entre les deux plans.

Le modèle de la cavité considère que l'adsorbant est constitué de cavités sphériques dans lesquelles se trouvent les molécules adsorbées. L'état d'équilibre de la molécule

adsorbée est décrit par l'intégrale sur toutes les coordonnées sphériques des interactions par paires des sites interagissants.

Les recours aux modèles de plans parallèles et de cavité ne sont justifiés que pour des adsorbants présentant de grandes surfaces spécifiques.[31] Nous considérons donc que le modèle de la surface plane décrit les charbons activés faisant l'objet de cette étude.

Les expressions des coefficients du viriel d'interaction mixte gaz-solide sont alors[5]:

$$B_{gs} = \int_V \left[ e^{\left(-u_{gs}(r_1)/kT\right)} - 1 \right] dr_1 \tag{1.3.18}$$

$$C_{ggs} = \iint_V e^{\left\{-\left[u_{gs}(r_1)+u_{gs}(r_2)\right]/kT\right\}} f_{12}\, dr_1 dr_2 \tag{1.3.19}$$

où

$$f_{ij} = e^{\left[-u_{gs}(r_{ij},R_{ij})/kT\right]} - 1 \tag{1.3.20}$$

et

$$r_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right| \quad \text{et} \quad R_{ij} = \left|\vec{r}_i + \vec{r}_j\right| \tag{1.3.21}$$

$\vec{r}_i$ représentant la position de la molécule i par rapport à la surface.

De nombreux potentiels ont été proposés pour illustrer l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant supposée monoplane. On a souvent utilisé une variante du potentiel de Lennard-Jones dont une forme est[5,30]:

$$u_{gs}(z) = \epsilon \left[ \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{m}{n}\right)^{\left(\frac{m}{m-n}\right)} \right] \left[ \left(\frac{z_0}{z}\right)^m - \left(\frac{z_0}{z}\right)^n \right] \tag{1.3.22}$$

où z est la coordonnée de la molécule suivant un axe perpendiculaire à la surface adsorbante, n et m sont des paramètres entiers liés à l'attraction et à la répulsion. Cette fonction s'annule pour $z=z_0$; elle présente un minimum pour $z=z_{min}$. L'intégrale

donnant $B_{gs}$ peut être exprimée en fonction de la surface spécifique A de l'adsorbant.

L'expression de $B_{gs}$ pour le modèle de la surface monoplane est:

$$B_{gs} = Az_0 \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left[ -u_{gs}(y)/kT \right] - 1 \right\} dy \qquad (1.3.23)$$

où y est la variable réduite $z/z_{min}$ qui représente la position internucléaire, distance de séparation gaz-surface à l'équilibre; A est la surface par unité de masse de l'adsorbant; $u_{gs}$ est le potentiel d'interaction gaz-solide.

Dans le cas limite des faibles pressions et/ou des hautes températures (région de validité de la loi de Henry), les interactions entre les molécules de l'adsorbat sont négligeables et les interactions se réduisent à l'interaction gaz-solide seule décrite par le deuxième coefficient du viriel gaz-solide.[29]

### 1.3.5 Coefficients du viriel de mélanges de gaz

Les propriétés thermophysiques des fluides purs s'appliquent aux mélanges par l'introduction de variables reliées à la composition. Ceci se réalise en évaluant des moyennes statistiques des constantes physiques des composantes pures, ces moyennes devant reproduire le comportement du mélange. Les équations qui permettent d'obtenir les paramètres du mélange à partir de ceux des composants constituent les règles des mélanges.

D'une manière générale, le paramètre $Q_m$ caractérisant un mélange s'exprime en fonction des paramètres des composantes pures et de la composition par[17]

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \qquad (1.3.24)$$

où les $y_i$ et $y_j$ sont les fractions molaires des fluides mélangés. $Q_{ii}$ et $Q_{jj}$ représentent les paramètres des composantes pures i et j. Le problème se complique pour la

détermination des règles de combinaison donnant les termes croisés ou d'interaction $Q_{ij}$.

En considérant que $Q_{ij}$ est la moyenne arithmétique ou géométrique, on obtient

$$Q_{ij} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2}, \qquad Q_m = \sum_i y_i Q_i \tag{1.3.25}$$

pour la règle arithmétique

$$Q_{ij} = (Q_{ii} Q_{jj})^{\frac{1}{2}}, \qquad Q_m = \left( \sum_i y_i Q_i^{\frac{1}{2}} \right)^2 \tag{1.3.26}$$

pour la règle géométrique.

Les performances des paramètres des mélanges donnés par les équations (1.3.25) et (1.3.26) ont été améliorées par l'introduction d'un paramètre d'interaction à deux corps, $\xi_{ij}$.[4,17] Pour la règle arithmétique par exemple,

$$Q_{ij} = \frac{\xi_{ij}\left(Q_{ii} + Q_{jj}\right)}{2} \quad . \tag{1.3.27}$$

Les $\xi_{ii}$ valent l'unité, les $\xi_{ij}$ sont ajustés par régression à partir de données expérimentales.

## 1.4 PRINCIPES DES MÉTHODES ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

### 1.4.1 Mesure des grandeurs d'état en particulier la permittivité

La figure 1 du chapitre 2.1 (page 46) et la figure 1 du chapitre 2.2 (page 56) montrent les deux versions du dispositif expérimental utilisé pour mesurer les grandeurs d'état.

La permittivité $\varepsilon$ est obtenue en mesurant la capacité C(P) du condensateur plan dont le diélectrique est le fluide gazeux dont la pression est P, la température T et la capacité géométrique à vide du condensateur $C_g(0)$. Les mesures de capacité, à trois terminaux, ont été faites à 1 kHz à l'aide d'un capacimètre digital à transformateur (Andeen Hagerling, modèle 2500A). Les capacités, de l'ordre d'une dizaine de picofarads, sont mesurées avec une incertitude estimée à $5 \cdot 10^{-6}$ pF. La permittivité est alors donnée par:

$$\varepsilon = \frac{C(P)}{C_g(0)} \tag{1.4.1}$$

Le condensateur subit des déformations élastiques fonction de la pression, les plaques parallèles se comportant comme un matériau compressible. Nous tenons compte de cette déformation dans l'évaluation de $\varepsilon$:

$$\varepsilon = \frac{C(P)}{C(0)[1-\kappa P]} \tag{1.4.2}$$

où C(0) est la capacité à vide, $\kappa$ la compressibilité du matériau constituant les plaques. Les plaques utilisées ont été usinées dans du cuivre dont la compressibilité est $\kappa = 2.4\ 10^{-6}\ \mathrm{MPa}^{-1}$. Ce matériau a été choisi à cause de sa bonne conductibilité thermique. Les plaques ont été dorées pour réduire l'adsorption du gaz.

La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre digital à transducteur en quartz (Paroscientific, modèle 740). La précision des mesures de pression est estimée à $10^{-4}$. Une pompe à vide mécanique permet de faire le vide dans les cellules. En plus de la correction dûe à la déformation des plaques du condensateur, une correction de

translation de zéro est apportée aux valeurs mesurées de la pression en supposant que la pression nulle correspond à la pression régnant dans les cellules lorsqu'on estime que le vide est atteint à partir de la stabilisation des valeurs des capacités à vide et de la pression.

Les condensateurs sont enfermés dans des cellules à haute pression en acier inoxydable. Les cellules sont immergées dans un bain thermostaté dont la température est contrôlée à 10 mK près. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre digital à thermistor étalonné à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine.

Les condensateurs et les cellules diélectriques utilisés sont du même type que ceux décrits en détail par Huot[32] et Huot et Bose.[8] Les cellules peuvent supporter des pressions allant jusqu'à 120 MPa.

### 1.4.2 Détermination du premier coefficient du viriel de la constante diélectrique et des deuxième et troisième coefficients du viriel thermophysiques

La mesure de la permittivité relative ε du gaz en fonction de sa pression P pour une isotherme T fournit la valeur de $A_\varepsilon$. L'équation de travail est obtenue en fusionnant les équations (1.3.3) et (1.3.9) du chapitre 1.3:

$$CM\frac{RT}{P}=A_\varepsilon+\left(\frac{B_\varepsilon-A_\varepsilon B}{A_\varepsilon}\right)CM+\left[\frac{A_\varepsilon C_\varepsilon-B_\varepsilon^2A_\varepsilon^2\left(B^2-C\right)}{A_\varepsilon{}^3}\right](CM)^2+\cdots. \qquad (1.4.3)$$

Cette équation, conséquence des formulations thermophysique et diélectrique des propriétés d'état permet d'évaluer $A_\varepsilon$ par un ajustement numérique. En effet, aux faibles pressions (P<1,4 MPa), CM (RT/P) est une fonction affine de CM, l'ordonnée à l'origine étant $A_\varepsilon$. Un graphique type de la fonction CM (RT/P)=f(CM) est donné par la figure 2 du chapitre 2.1 (page 49). Nous aurions pu nous contenter des données ε=f(P) d'une seule cellule mais nous avons préféré mesurer la permittivité dans chaque cellule pour prendre une moyenne. Cette procédure réduit les erreurs accidentelles.

La pente $m = (B_\varepsilon - A_\varepsilon B)/A_\varepsilon$ permet de déterminer B connaissant le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_\varepsilon$.

La détermination des deuxième et troisième coefficients du viriel thermophysique se fait après le calcul des facteurs de compressibilité. L'équation 1.3.4 peut en effet être réécrite sous la forme:

$$\frac{Z-1}{\rho} = B + C\rho + \cdots . \qquad (1.4.4)$$

Une analyse numérique permet d'évaluer l'ordonnée à l'origine B et la pente C de la courbe $(Z-1)/\rho$ en fonction de $\rho$. La Figure 4 du chapitre 2.2 présente un graphique type illustrant la procédure de détermination de B et C.

### 1.4.3 Détermination du deuxième et du troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique

L'équation (1.4.3) devrait permettre de déduire le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique, $B_\varepsilon$, à partir de la pente $(B_\varepsilon - A_\varepsilon B)/A_\varepsilon$, connaissant $A_\varepsilon$ et B mais en raison de l'énorme erreur systématique qui en résulterait, $B_\varepsilon$ est mesuré à l'aide d'une méthode indépendante, la méthode de l'expansion ou méthode différentielle. En effet, les résultats expérimentaux montrent qu'en général, la contribution de $B_\varepsilon$ à la quantité $(B_\varepsilon - A_\varepsilon B)$ est très faible. Pour le méthane à la température de 298,15 K par exemple, $A_\varepsilon B \approx 6{,}551 \cdot 10^{-6} \times (-42 \cdot 10^{-6}) \approx -275 \cdot 10^{-12}$ $m^6 mol^{-2}$ et $B_\varepsilon = 7{,}23 \cdot 10^{-12}$ $m^6 mol^{-2}$. Une incertitude relative de 5% (ordre de grandeur de la dispersion des valeurs de B mesurées par divers auteurs[27] conduit à une incertitude d'environ 100% sur $B_\varepsilon$. A cette incertitude s'ajoute l' incertitude sur la détermination de la pente par ajustement numérique. C'est la raison pour laquelle $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ sont déterminés par la méthode différentielle.

La méthode différentielle que nous avons utilisée a été développée par Buckingham et al..[33] La méthode différentielle a été perfectionnée dans nos laboratoires.[8,9]

Les condensateurs ont été construits de sorte que leurs capacités $C_A$ et $C_B$ soient presque égales, i.e. $C_A \approx C_0(1+\Delta)$ et $C_B \approx C_0(1-\Delta)$, $\Delta$ étant un nombre petit devant l'unité; les deux cellules ont été usinées de sorte que leurs volumes $V_A$ et $V_B$ soient presque égaux, i.e. $V_A \approx V(1+\delta)$ et $V_B \approx V(1-\delta)$, $\delta$ étant un nombre petit devant l'unité.

La procédure de la méthode différentielle commence par la mesure de la capacité des condensateurs A et B montés en dérivation. L'une des cellules, A par exemple, renferme initialement du gaz à la concentration molaire $\rho_1$ et ayant une permittivité $\varepsilon_1$, l'autre cellule, B, étant vide (Figure1).

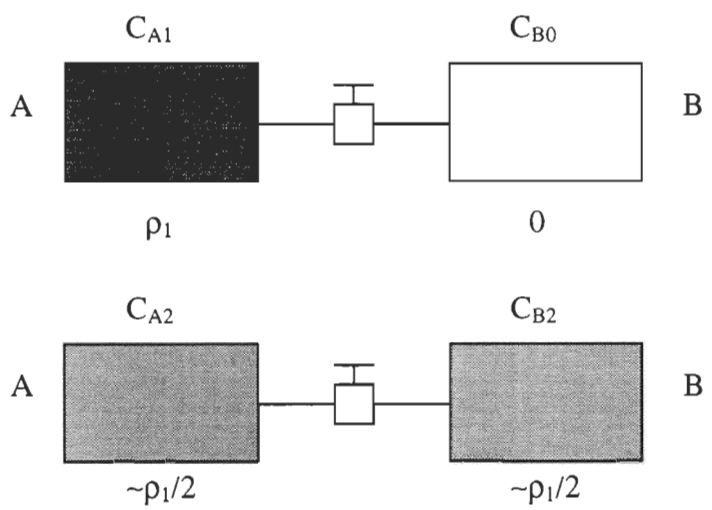



**Figure 1**: procédure expérimentale de la méthode différentielle.

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la somme des capacités $C_I = C_{A1} + C_{B0}$ est mesurée. On ouvre ensuite la vanne d'expansion et le gaz se répartit uniformément dans les deux cellules. On attend que l'équilibre thermodynamique soit atteint et la somme des capacités $C_I' = C_{A2} + C_{B2}$ est mesurée. La concentration molaire du gaz est d'environ $\rho_1/2$. La méthode de l'expansion exploite la variation de la somme des capacités des cellules A et B dûe à l'expansion. En effet, la contribution linéaire en $\rho$ (quantitativement prépondérante et relié à l'idéalité du fluide gazeux, donc à $A_\varepsilon$) garde

la même valeur avant et après l'expansion. La différence $D_A=C_I'-C_I$ ne comporte donc que les termes d'ordre supérieur à un, faisant ressortir la contribution (quantitativement faible) des déviations par rapport à l'idéalité. Ces termes s'expriment en fonction de $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$.

La quantité $D_A$ est donnée par[8,9]:

$$\begin{aligned}\frac{D_A}{C_0(\varepsilon_1-1)} = (\delta-\Delta) &- \left(\frac{B_\varepsilon + A_\varepsilon^2}{6A_\varepsilon^2}\right)(\varepsilon_1-1) \\ &+ \left[\frac{4B_\varepsilon^2 - 3A_\varepsilon C_\varepsilon + 2B_\varepsilon A_\varepsilon^2 + A_\varepsilon^4}{36A_\varepsilon^4}\right](\varepsilon_1-1)^2 \\ &- \left[\frac{(C_\varepsilon + 2A_\varepsilon B_\varepsilon + A_\varepsilon^3)}{36A_\varepsilon^3}\right]\delta(\varepsilon_1-1)^2\end{aligned} \tag{1.4.5}$$

où la concentration $\rho_1$ a été exprimée en fonction de la permittivité $\varepsilon_1$.

On pourrait se contenter de collecter les données $D_A/[C_0(\varepsilon_1-1)]$ seules qui correspondent aux expansions pour lesquelles la cellule A est initialement remplie. Le deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique $B_\varepsilon$ serait alors déduit de la pente - $[(B_\varepsilon+A_\varepsilon^2)/6A_\varepsilon^2]$, connaissant $A_\varepsilon$ et la constante d'appareillage $(\delta-\Delta)$ [équation (1.4.5)]. Pour éviter le recours à la détermination d'une constante d'appareillage et par la même occasion accroître la précision de la mesure, une série de manipulations complémentaires obtenues avec la cellule B initialement remplie est entreprise.

La cellule B étant initialement remplie du gaz de permittivité $\varepsilon_2$ et de concentration molaire $\rho_2$, A étant vide, la variation $D_B$ de la capacité totale suite à l'expansion du gaz de B vers A est:

$$\frac{D_B}{C_0(\varepsilon_2-1)} = -(\delta-\Delta) - \left(\frac{B_\varepsilon + A_\varepsilon^2}{6A_\varepsilon^2}\right)(\varepsilon_2-1) + \left[\frac{4B_\varepsilon^2 - 3A_\varepsilon C_\varepsilon + 2B_\varepsilon A_\varepsilon^2 + A_\varepsilon^4}{36A_\varepsilon^4}\right](\varepsilon_2-1)^2 - \left[\frac{(C_\varepsilon + 2A_\varepsilon B_\varepsilon + A_\varepsilon^3)}{36\,A_\varepsilon^3}\right]\delta(\varepsilon_2-1)^2 \tag{1.4.6}$$

La fusion des équations (1.4.5) et (1.4.6) donne:

$$\frac{D_A}{C_0(\varepsilon_1-1)} + \frac{D_B}{C_0(\varepsilon_2-1)} = -\left(\frac{B_\varepsilon + A_\varepsilon^2}{6A_\varepsilon^2}\right)\left[(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)\right] + \frac{1}{2}\left[\frac{4B_\varepsilon^2 - 3A_\varepsilon C_\varepsilon + 2B_\varepsilon A_\varepsilon^2 + A_\varepsilon^4}{36A_\varepsilon^4}\right]\left[(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)\right]^2 - \left[\frac{(C_\varepsilon + 2A_\varepsilon B_\varepsilon + A_\varepsilon^3)}{36\,A_\varepsilon^3}\right]\delta(\varepsilon_2-1)^2 \tag{1.4.7}$$

où la condition simplificatrice $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_2$, imposée expérimentalement, a été utilisée pour réarranger le terme quadratique.

Le traitement numérique des données expérimentales permet de déduire $B_\varepsilon$ de la pente du graphique obtenu en représentant le premier membre de l'équation (1.4.7) en fonction de $(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)$ et $C_\varepsilon$ est déduit de la courbure. La figure 3 du chapitre 2.1 (page 49) donne un graphique typique correspondant à l'équation (1.4.7).

### 1.4.4 Détermination de la concentration molaire et du facteur de compressibilité

Les équations (1.3.3) et (1.3.9) permettent de déduire les expressions de la concentration molaire $\rho$ et du facteur de compressibilité Z:[9]

L'approximation au premier ordre de $\rho$ est:

$$\rho_1 = \frac{CM}{A_\varepsilon} \quad ; \tag{1.4.8}$$

on en déduit l'approximation au premier ordre de Z:

$$Z_1 = \frac{P}{RT}\frac{A_\varepsilon}{CM}. \tag{1.4.9}$$

La deuxième approximation de ρ est:

$$\rho_2 = \frac{CM}{A_\varepsilon} - \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon}\left[\frac{CM}{A_\varepsilon}\right]^2, \tag{1.4.10}$$

on en déduit la deuxième approximation de Z:

$$Z_2 = \frac{P}{RT}\left[\frac{A_\varepsilon}{CM} + \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon}\right]. \tag{1.4.11}$$

La troisième approximation de ρ est:

$$\rho_3 = \frac{CM}{A_\varepsilon} - \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon}\left[\frac{CM}{A_\varepsilon}\right]^2 + \frac{2B_\varepsilon^2 - A_\varepsilon C_\varepsilon}{A_\varepsilon^2}\left[\frac{CM}{A_\varepsilon}\right]^3, \tag{1.4.12}$$

on en déduit la troisième approximation de Z:

$$Z_3 = \frac{P}{RT}\left[\frac{A_\varepsilon}{CM} + \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon} + \left(\frac{A_\varepsilon C_\varepsilon - B_\varepsilon^2}{A_\varepsilon^3}\right)CM\right]. \tag{1.4.13}$$

Les troisièmes approximations $\rho_3$ et $Z_3$ (équations 1.4.12 et 1.4.13) conduisent à des valeurs acceptables de la concentration molaire ρ et du facteur de compressibilité Z (écarts de l'ordre de 0.1% par rapport aux valeurs données par les équations d'état de référence applicables).

### 1.4.5 Détermination du deuxième coefficient du viriel gaz-solide

La matière première utilisée est un charbon de noix de coco, le CNS-201, produit par AC Carbon Canada Inc. Ce charbon avait une surface spécifique de (1200±48) $m^2g^{-1}$.

Ce charbon est activé à la vapeur d'eau et les échantillons sont testés à l'aide de la méthode volumétrique.

La procédure expérimentale complète est décrite en détail dans le chapitre 2.3. Les échantillons à tester ont été activés physiquement dans un four rotatif à 1150 K. L'agent d'activation est la vapeur d'eau. À des intervalles de temps réguliers, des échantillons du charbon sont prélevés et identifiés en fonction de la durée de l'activation.

Le dispositif de détermination des isothermes d'adsorption à haute pression et la procédure expérimentale correspondante ont été décrites par Bose et al..[6] Il s'agit d'une méthode volumétrique. La quantité de matière du gaz échantillonné est déterminée par la mesure de sa pression, de sa température et de son volume. On fait ensuite subir au gaz une expansion vers la cellule renfermant le charbon activé. Les grandeurs d'état sont mesurées après l'équilibre thermodynamique. La quantité de gaz adsorbé est déduite des quantités de matière en phase gazeuse avant et après l'expansion:

$$n_a = (\rho_1 - \rho_2)V_c - \rho_2 V_g, \qquad (1.4.12)$$

où $n_a$ est la quantité de gaz adsorbé, $\rho_1$ et $\rho_2$ sont respectivement les concentrations molaires du gaz avant et après le contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, $V_c$ est le volume, déterminé par étalonnage, de la cellule de gaz et $V_g$ le volume de la cellule de l'adsorbant non occupé par le charbon. Les quantités de matière sont déduites des données PVT à l'aide de l'équation d'état de GERG.[4] Les isothermes d'adsorption à haute pression sont données par la figure 1 du chapitre 2.3 (page 84).

Les données d'adsorption dans la région dite de faible couverture où la loi de Henry s'applique (pressions subatmosphériques, température T=298,2 K) ont été obtenues à l'aide de l'Autosorb 1, un analyseur de propriétés adsorbantes fabriqué par Quantachrome Corporation. Les graphiques $n_a$=f(P/RT) sont présentés à la figure 2 du

chapitre 2.3 (page 85). Un traitement polynomial permet de déduire le deuxième coefficient du viriel gaz-solide, $B_{gs}$, qui est la pente de la courbe représentative de la fonction $n_a=f(P/RT)$.

Les valeurs du deuxième coefficient du viriel gaz-solide sont présentées dans le tableau 1 du chapitre 2.3 (page 82).

### 1.4.6 Mesure des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des échantillons de charbon activé ont été déterminées à l'aide du porosimètre Autosorb-1 de Quantachrome Corporation (Floride, USA). Le fonctionnement de l'appareil est basé sur la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui est la procédure la plus utilisée[34] pour la détermination des surfaces spécifiques des matériaux microporeux. L'équation de BET est donnée par:

$$\frac{1}{\mu\left[\left(P_0/P\right)-1\right]}=\frac{1}{\mu_m C}+\frac{C-1}{\mu_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right), \qquad (1.4.13)$$

où $\mu$ est la masse de gaz adsorbé à la pression relative $P/P_0$, $\mu_m$ la masse de gaz formant une monocouche, C une constante dépendant de l'énergie d'adsorption de la première monocouche. L'adsorbat utilisé est l'azote.

La fonction $1/[\mu(P_0/P)-1]=f(P/P_0)$ pour des valeurs de $P/P_0$ comprises entre 0,05 et 0,35 est linéaire; la représentation graphique de cette fonction est le graphique BET. La masse $\mu_m$ de la monocouche est déduite de la pente a et de l'ordonnée à l'origine b du graphique BET:

$$a=\frac{C-1}{\mu_m C}, \qquad (1.4.14)$$

$$b=\frac{1}{\mu_m C}. \qquad (1.4.15)$$

La combinaison de ces deux relations donne

$$\mu_m = \frac{1}{a+b} \quad . \tag{1.4.16}$$

Le calcul de la surface spécifique A à partir des caractéristiques du graphique BET requiert la connaissance de l'aire $A_s$ de la section efficace de la molécule d'azote:

$$A = \frac{\mu_m N A_s}{M\,m}, \tag{1.4.17}$$

où $N=6{,}022\cdot 10^{23}$ $mol^{-1}$ est la constante d'Avogadro, $A_s=16{,}2\cdot 10^{-20}$ $m^2$ est la section efficace de la molécule d'azote, $M=28{,}013$ g $mol^{-1}$ la masse molaire moléculaire de l'azote.

Nous présentons en annexe (page 87) l'évaluation de l'incertitude sur la mesure de la surface spécifique A. L'équation A2.9 a servi à calculer les incertitudes présentées au tableau 1 du chapitre 2.3 (page 82).

## 1.5 RÉSOLUTION DE QUELQUES PROBLÈMES EXPÉRIMENTAUX RENCONTRÉS

### 1.5.1 Connexions électriques des cellules de mesure de la constante diélectrique

Les mesures de grandeurs diélectriques et thermophysiques des gaz à haute pression posent un certain nombre de problèmes. Premièrement, le dispositif expérimental doit être conçu pour supporter sans fuite et en toute sécurité des pressions élevées (jusqu'à 70 MPa pour les mesures de $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ du méthane). Deuxièmement, le "design" des connexions électriques reliant les plaques du condensateur à l'extérieur de la cellule pose un problème technologique particulier. Il s'agit en effet d'introduire dans une cellule métallique (donc conductrice du courant électrique) des fils conducteurs. La cellule renferme du gaz à haute pression. Le dispositif doit remplir la double condition de l'étanchéité et de l'isolation électrique entre les conducteurs et entre chaque conducteur et le corps de la cellule.

Le dispositif est considéré comme étanche lorsque le test de fuites est négatif et que les mesures de pression et de capacité sont stables. Les fuites sont diagnostiquées à l'aide du Spectron 300E, un détecteur de fuite fabriqué par Edwards High Vacuum. L'appareil est essentiellement constitué d'un spectromètre de masse et d'une pompe à diffusion.

La qualité de l'isolation électrique est contrôlée à l'aide d'un multimètre doté d'une gamme de mesure de la conductivité en nanosiemens, une simple mesure de la résistance pouvant indiquer à tort qu'un circuit est ouvert (lecture d'une résistance infinie).

Après plusieurs expérimentations, nos prédécésseurs[32,35,36,37] ont adopté un connecteur du type conique initialement développé par Bridgeman. L'étanchéité et l'isolation électrique sont assurées par un cône en téflon qui sépare le connecteur du siège conique

usiné dans le couvercle. Un boulon pousse le connecteur par l'intermédiaire d'une rondelle isolante en résine phénolique stratifiée (Figure 2a).

Lorsqu'une fuite est diagnostiquée et localisée autour d'une connexion, on la répare en serrant un peu plus le boulon 6. Cette solution est valable si elle n'a pas servi plusieurs fois précédemment, parce que suite à l'écrasement excessif du joint en téflon, l'électrode est court circuité à la masse. Ce désagrément est accentué par le fait que pour l'ancienne configuration du connecteur (Figure 2a), le joint en téflon était aisément extrudé par l'orifice interne du couvercle (1) pendant le serrage du boulon (6). En plus du court-cicuit, l'extrusion du joint introduisait parfois des particules de téflon dans la cellule. Ces particules pouvaient se loger entre les plaques du condensateur et conduire à des valeurs erronnées de la permittivité.

Notons que l'orifice (1) ne doit pas être trop étroit de sorte que la tige interne de l'électrode ne soit pas trop proche du couvercle de la cellule reliée à la masse (troisième terminal connecté aux gaines en treillis métallique des câbles coaxiaux).

La configuration décrite par la figure 2a fonctionne bien mais le dispositif tombait souvent en panne. Nous l'avons utilisé pour notre projet de maîtrise pour étudier le facteur de compressibilité du méthane pur et d'échantillons de méthane humide. Les pannes étaient de plusieurs nature: le court circuit et la fuite dûs à l'extrusion du joint en téflon que nous évoquions ci-dessus, la déconnexion de la pièce (7) pendant le serrage de l'écrou (6) puisque le boulon est solidaire du tube métallique (8). Par ailleurs, la présence des tubes rigides (8) ne facilite pas l'agencement des vannes et tuyauteries.

Compte tenu du nombre élevé d'échantillons gazeux que nous devions étudier dans le cadre de cette thèse, nous avons apporté des modifications au dispositif expérimental en vue de réduire les possibilités de panne.

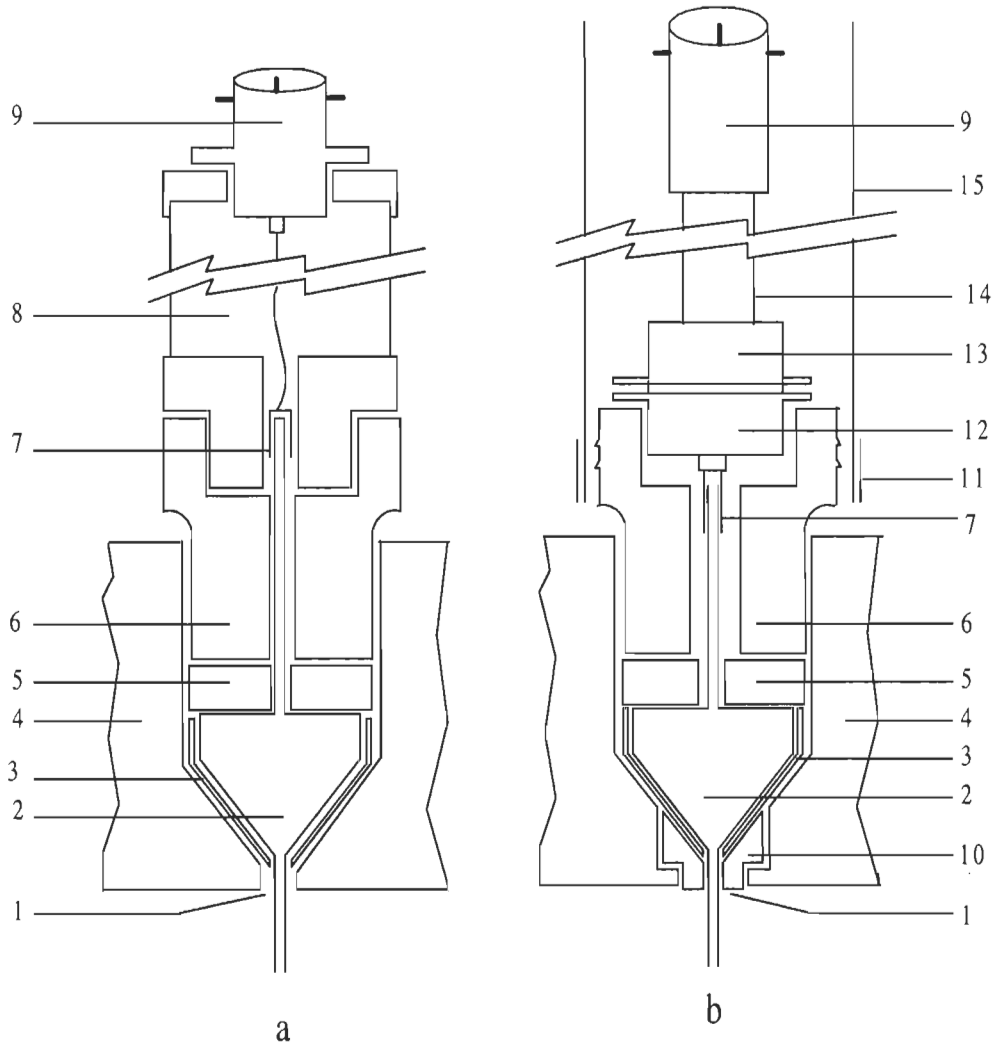



**Figure 2**. Configuration des connexions électriques des cellules de mesure de la permittivité avant les modifications (a) et après les modifications (b):

(1): orifice interne d'entrée de l'électrode dans la cellule; (2): électrode conique (59°); (3): joint conique en téflon (58°/60°); (4): couvercle de la cellule, cône de 60°; (5): rondelle isolante en résine phénolique stratifiée; (6): boulon-poussoir; (7): fiche de liaison; (8): tube métallique rigide; (9): fiche BNC mâle; (10): cale isolante en résine phénolique stratifiée; (11): collier de serrage; (12): fiche BNC mâle; (13): fiche BNC femelle; (14): câble coaxial; (15): tuyau en plastique flexible.

Les modifications sont:

- L'introduction d'une cale isolante (10) sous le cône du connecteur conique (2), la tige interne de cette dernière s'ajuste sans trop de jeu dans le trou de la cale, éliminant pratiquement l'extrusion du joint conique en téflon.
- Un connecteur BNC mâle est directement adapté à l'écrou (6).
- Le contact électrique entre la fiche (12) et le connecteur conique est assuré par des pièces filetées et taraudées.
- Une cannelure usinée sur l'écrou 5 permet de recouvrir le câble coaxial d'un tube en plastique souple à l'aide d'un collier de serrage.

### 1.5.2 Dispositifs expérimentaux assistés par ordinateur

L'étude des mélanges binaires a été effectuée avec un dispositif un peu plus souple d'utilisation que le dispositif entièrement manuel. Le remplacement du capacimètre manuel à décades par le capacimètre digital a permis d'installer un système d'acquisition des données temps, pression et capacité. Ce système d'acquisition de données a permis de suivre plus systématiquement la stabilisation thermodynamique. Ce dispositif est décrit dans le chapitre 2.1 (pages 46 et 47).

L'étude des mélanges ternaires a été faite avec le dispositif entièrement automatique. Nous avons participé à la réalisation de ce dispositif entièrement automatisé. Ce dispositif est décrit en détail par St-Arnaud et al..[38] Notre contribution à la réalisation de ce dispositif automatisé a porté sur l'optimisation de certaines composantes des cellules de mesure diélectrique et le suivi, en équipe, de la conformité des opérations automatiques du nouveau dispositif avec la procédure expérimentale de la méthode diélectrique de détermination des premier deuxième et troisième coefficients du viriel de la constante diélectrique. Le dispositif assisté par ordinateur nous a permis de réduire considérablement la durée des manipulations. De plus, la procédure de détermination de l'état d'équilibre thermodynamique est plus systématique avec le dispositif automatique.

## 1.6 RÉSULTATS

### 1.6.1 Étude des propriétés d'état de mélanges multicomposants renfermant majoritairement du méthane

Nous avons présenté dans le chapitre 1.4 les équations générales décrivant les propriétés d'un mélange de fluides à partir des paramètres des composantes pures. Nous appliquons ci-dessous ces équations au cas spécifique des paramètres thermophysiques de mélanges gazeux multicomposants. Il importe de souligner que s'agissant des équations d'état proposées pour le gaz réel, la relation générale (1.3.23) n'est exacte que pour les paramètres de l'équation d'état du viriel.[17]

Les coefficients du viriel de la constante diélectrique d'un mélange de N gaz purs s'expriment en fonction des coefficients du viriel et des fractions molaires des N gaz mélangés.[17,27]

Les coefficients du viriel thermophysiques d'un mélange de N gaz purs sont donnés par[4,17,27]

$$B = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j B_{ij} \tag{1.6.1}$$

$$C = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} x_i x_j x_k C_{ijk} . \tag{1.6.2}$$

Les coefficients du viriel de la constante diélectrique d'un mélange de N gaz purs sont donnés par:

$$A_\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} x_i (A_\varepsilon)_i , \tag{1.6.3}$$

$$B_\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j (B_\varepsilon)_{ij}, \tag{1.6.4}$$

$$C_\varepsilon = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} x_i x_j x_k (C_\varepsilon)_{ijk}. \tag{1.6.5}$$

La quantité $x_i$ représente la fraction molaire du constituant i.

#### 1.6.1.1 Mélanges binaires

Nous avons d'abord entrepris une étude expérimentale des caractéristiques thermophysiques de trois mélanges binaires méthane-éthane. Cette étude nous a permis de montrer que l'équation d'état du viriel et la méthode diélectrique assuraient de bonnes prédictions des coefficients du viriel et des concentrations molaires des mélanges binaires méthane-éthane renfermant majoritairement du méthane. En effet, les écarts relatifs entre nos valeurs du facteur de compressibilité et celles de l'équation GERG[4] restent inférieurs à 0.4% pour des pressions atteignant 12 MPa. Cette étude, a été publiée dans la revue *International Journal of Thermophysics*, volume 16, pages 177-184 (1995).

#### 1.6.1.2 Mélanges ternaires

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'étude des caractéristiques thermophysiques de neuf mélanges ternaires appartenant aux systèmes méthane-éthane-azote, méthane-dioxyde de carbone-azote et méthane-éthane-dioxyde de carbone. Cette étude s'inscrit dans le prolongement de la précédente. Elle a été plus complexe à cause du plus grand nombre de termes croisés nécessaires pour l'analyse des données. Nous avons montré que pour ces mélanges ternaires, la description du viriel permet aussi de bien prédire les coefficients du viriel et les propriétés d'état. L'écart relatif moyen entre nos valeurs du facteur de compressibilité Z et celles données par l'équation GERG est de l'ordre de 0.1%. Cette étude nous a permis de soumettre à l'analyse les règles de

mélange proposées dans la littérature et de suggérer une valeur du paramètre ajustable $\xi_{ij}$ de la règle des mélanges (équation 9 du chapitre 2.2) décrivant le mieux les résultats expérimentaux. Cette deuxième partie a été publiée dans la revue *Fluid Phase Equilibria*, volume 134, pages 225-237 (1997).

### 1.6.2 Propriétés d'état à l'interface charbon activé / méthane

Compte tenu du succès de l'équation d'état du viriel dans la description de l'imperfection des gaz réels[7,9,14,17,21,39] et sachant que dans la zone de faible couverture de l'interface adsorbat-adsorbant le formalisme du viriel s'applique, nous nous sommes proposé d'étudier la possibilité d'utiliser la description du viriel pour optimiser le processus d'activation des charbons. À cet effet, le deuxième coefficients du viriel gaz-solide de six échantillons de charbons activés produits dans nos laboratoires à partir du même charbon commercial, le CNS-201, en utilisant la vapeur d'eau comme agent d'activation et en faisant varier la durée de l'activation ont été déterminés. Les données d'adsorption du méthane pur ont été prises à la température ambiante (298 K). Le deuxième coefficient du viriel gaz-solide décrit l'intensité de la force de cohésion s'exerçant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Nous avons montré que l'analyse du viriel permet d'identifier la durée optimale d'activation. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs à partir d'études de microcalorimétrie par immersion.[40-42] À notre connaissance, le lien entre le phénomène d'activation et les valeurs du deuxième coefficient du viriel gaz-solide n'a jamais été ainsi établi systématiquement dans la littérature. Cette étude est présentée sous la forme d'un article accepté pour publication dans la revue Langmuir.

## 1.7 CONCLUSION

La description du viriel est un moyen efficace qui nous a permis d'étudier les propriétés thermophysiques de mélanges gazeux où interviennent des interactions moléculaires gaz-gaz et des systèmes gaz-adsorbant.

Nous avons établi dans notre premier article que l'approche du viriel permet de prédire les caractéristiques thermophysiques des mélanges binaires dont le principal constituant est le méthane. Le premier, le deuxième et le troisième coefficient du viriel de la constante diélectrique et le deuxième coefficient du viriel mixte sont en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par d'autres auteurs ou les valeurs calculées à partir des coefficients du viriel des gaz qui constituent les mélanges. En se référant à l'équation de GERG, les écarts relatifs observés pour le facteur de compressibilité restent inférieurs à 0.4%.

L'étude plus complexe des mélanges ternaires appartenant aux systèmes $CH_4$-$C_2H_6$-$N_2$, $CH_4$-$CO_2$-$N_2$, $CH_4$-$C_2H_6$-$CO_2$ a permis d'établir que la description du viriel prédit les paramètres thermophysiques des fluides gazeux. Les trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique et les deuxième et troisième coefficients du viriel thermophysique de la plupart des mélanges sont en accord avec les valeurs disponibles dans la littérature ou les valeurs calculées à partir des coefficients du viriel des gaz constituant les mélanges. Les écarts relatifs du facteur de compressibilité par rapport à celles de l'équation GERG sont de l'ordre de 0.11%. Nous avons dans cette étude suggéré la valeur $\xi$=0.5 pour le paramètre ajustable de la règle des mélanges décrivant le mieux les résultats expérimentaux.

L'étude des propriétés thermophysiques des mélanges multicomposants a pu se dérouler parce qu'au préalable nous avons résolu ou contribué à la résolution d'un certain nombre de problèmes logistiques: construction d'un dispositif automatique,

améliorations ayant rendu le dispositif plus commode et plus fiable.

Dans le troisième article, l'imperfection du gaz adsorbé à l'interface méthane / charbon activé a été étudiée. Le deuxième coefficient du viriel gaz-solide a été déduit des isothermes d'adsorption à 298,2 K et des pressions subatmosphériques. Une variation du deuxième coefficient du viriel gaz-solide par rapport à la durée de l'activation a été analysée. Cette étude donne la variation du deuxième coefficient du viriel gaz-solide en fonction de la durée de l'activation. Cette variation permet de déterminer la durée optimale d'activation. À notre connaissance, la liaison entre les valeurs du deuxième coefficient du viriel gaz-solide et les paramètres de l'activation n'a jamais été étudiée; cette étude constitue ainsi une contribution originale à l'avancement des connaissances relatives aux propriétés d'état des interfaces gaz-adsorbant.

## BIBLIOGRAPHIE


1 Bruhat G., *Thermodynamique*, Masson, Paris (1968).

2 Hakim R., *Introduction à la mécanique statistique*, Masson, Paris (1996).

3 Holste J. C., Hall K. R., Eubank P. T., Marsh K. N., *Fluid Phase Equil.*, **29,** 161 (1986).

4 Jaeschke M., Audibert S., van Caneghem P., Humphreys A. E., Janssen-van Rosmalen R., Pellei Q., Michels J. P. J., Schouten J. A. and ten Seldam C. A., *High Accuracy compressibility Factor Calculation for Natural Gases and Similar Mixtures by Use of a Truncated Virial Equation,* GERG TM2 (VDI Verlag, Dusseldorf) (1988).

5 Steele W. A. in *The Solid-Gaz Interface* (E.A. Flood, Ed.), Dekker, New-York, 199-220 (1967).

6 Bose T. K., Chahine R., Marchildon L., St-Arnaud J.-M., Rev. Sci. Instrum., **58**, 2279 (1987).

7 Mason E. A., Spurling T. H., *The virial equation of state*, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 10, Vol. 2, Ed. J. S. Rowlinson, Pergamon Press, London (1969).

8 Huot J., Bose T.K., J. Chem. Phys., **94**, 3849 (1991).

9 Okambawa R., *Mesure du facteur de compressibilité de divers gaz par la méthode diélectrique*, Mémoire de maîtrise ès sciences, Université du Québec à Trois-Rivières (1994).

10 Burnett E. S., *J. Appl. Mech. Trans.*, ASME A58, 136 (1936).

11 Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCullough J. P., *J. Chem. Eng. Data*, 9, 358 (1964).

12 Ellington R. T., Eakin B. E., *J. Chem. Eng. Prog.*, 59, 80 (1963).

13 St-Arnaud J.M., Okambawa R., Bose T. K., Le Noë O., High Temp.-High-Press., **29**, 461 (1997).

14 Achtermann H. J., Bose T. K., Rogener H., St-Arnaud J. M., *Int. J. Thermophys.*,

**7**, 709 (1986).

15 Achtermann H. J., Baehr H. D., Bose T. K., *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 1023 (1989).

16 Bose T. K., St-Arnaud J.M., Achtermann H. J., Sharf R., *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 26 (1989).

17 Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., *The properties of gases and liquids*, 4th edition, McGraw-Hill Book Company, New-York (1987).

18 St-Arnaud J.M., Bose T. K., Okambawa R., Ingrain D., *Fluid Phase Equil.*, **88,** 137 (1993).

19 St-Arnaud J.M., Bose T. K., Okambawa R., Ingrain D., *Int. J. Thermophys.*, **13**, 685 (1992).

20 St-Arnaud J.M, Hourri A., Bose T. K., High Temp.-High Press., **25**, 141 (1993).

21 Hill T. L., *An introduction to Statistical Thermodynamics*, Addisson-Wesley, London (1962).

22 Clausius R., *Die Mechanische Wärmtheorie*, vol. II, Braunchwerch (1879).

23 Mossotti P. F., Bibl. Univ. Modena, **6**, 193 (1847).

24 Hill N. E., Vaughan W. E., Price A. H., Davies M., *Dielectric properties and molecular behaviour*, Van Nostrand-Reinhold, London (1969).

25 Bose T. K., in *Phenomena induced by intermolecular interactions*, Ed. G. Birnbaum, Plenum Publishings Corp., New-York (1985).

26 Böttcher C. J. F., *Theory of Electric Polarization*, vol.1, Elsevier, Amsterdam (1973).

27 Sutter H., *Dielectric and Related Molecular Processes*, vol. 1, The Chem. Soc., London (1972).

28 Buckingham A. D., Pople J. A., *Trans Faraday Soc.*, **51**, 1029 (1955).

29 Rybolt T. R., Epperson M. T., Weaver H. W., Thomas H. E., Clare S. E., Manning B. M., McClung J. T.; J. Colloid Interface Sci., **173**, 202. (1995).

30 Pierotti R. A., Thomas H. E., The Interaction of Gases with Solids in *Surface and Colloid Science*, Vol. 4, Physical Adsorption, (E. Matijevic, Ed.), Wiley-Interscience, New-York (1971).

31 Olson, D. R., Rybolt T. R., Bodine D. S., Wall M. D., *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 205 (1993).

32 Huot J., *Étude du deuxième coefficient du viriel de la constante diélectrique de gaz atomiques en fonction de la température*, Mémoire de maîtrise ès sciences, Université du Québec (1984).

33 Buckingham A. D., Cole R.H., Sutter H., *J. Chem. Phys.*, **52**, 5960 (1970).

34 Gregg S. J., Sing K. S. W., *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, New-York (1982).

35 Kirouac S., *Mesure des premiers et deuxièmes coefficients du viriel diélectriques et de pression de l'oxyde nitreux*, Mémoire de maîtrise ès sciences (Physique), Université du Québec (1974).

36 Launier R., *Détermination des coefficients du viriel de la constante diélectrique et de la pression des gaz imparfaits: mélange $N_2O$-argon*, Mémoire de maîtrise ès sciences (Physique), Université du Québec (1980).

37 Huot J., *Étude des coefficients du viriel de la constante diélectrique des gaz atomiques et de l'azote en fonction de la température*, Thèse de doctorat, Université Laval (1990).

38 St-Arnaud J.M., Hourri A., Okambawa R., Bélanger M., *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 5311 (1992).

39 Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B. *Molecular theory of gases and liquids,* John Wiley & Sons, Inc.: New-York, 1967.

40 Alcañiz-Monge J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Yoshida S., Oya A., 1994, Carbon, **32**, 1277.

41 Molina-Sabio M., Gonzalez M. T., Rodriguez-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A, (1996), Carbon, **34**, 505.

42 Walker P. L. Jr., 1996, Carbon, **34**, 1297.

# 2 ARTICLES

## 2.1 PREMIER ARTICLE

# DÉTERMINATION DU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ Z(P,T) DE TROIS MÉLANGES MÉTHANE-ÉTHANE PAR LA MÉTHODE DIÉLECTRIQUE


### Résumé

Une étude expérimentale du comportement du facteur de compressibilité de trois mélanges appartenant au système $CH_4$-$C_2H_6$ a été entreprise en utilisant la méthode de la constante diélectrique. Des mesures précises de la constante diélectrique $\varepsilon$ ($10^{-6}$ près) en fonction de la pression P sur une isotherme T sont jointes à la détermination des trois premiers coefficients du viriel de la constante diélectrique $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ pour obtenir des valeurs précises de la concentration molaire $\rho$. Le facteur de compressibilité $Z=P/(\rho RT)$ a été déduit des valeurs mesurées de $\rho$, P et T. Le coefficient $A_\varepsilon$ est déduit des valeurs mesurées de $\varepsilon$ en fonction de la pression P alors que les coefficients d'ordre supérieur, $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ sont obtenus par une technique d'expansion. Nous publions des valeurs de Z à 298,15 K pour des pressions allant jusqu'à 12 MPa pour trois mélanges $CH_4$-$C_2H_6$ dont les fractions molaires sont respectivement de 9,54, 35,3 et 75,4%. Les compositions ont été déterminées par pesée pendant la préparation des mélanges. Les trois premiers coefficients du viriel et les coefficients du viriel mixtes sont en accord avec les valeurs calculées ou les valeurs de la littérature dans les limites d'incertitude. Les déviations par rapport aux valeurs de l'équation GERG du facteur de compressibilité du mélange renfermant 90,46% de méthane sont de l'ordre de 0,4%.

*International Journal of Thermophysics, Vol. 16, No. 1, 1995*

# Determination of the Compressibility Factor $Z(p, T)$ of Three Methane–Ethane Mixtures Using the Dielectric Constant Method[1]

**J. M. St-Arnaud,[2,3] R. Okambawa,[2] T. K. Bose,[2] and D. Ingrain[4]**

The compressibility behavior of three mixtures of the $CH_4$–$C_2H_6$ system has been investigated experimentally by means of the dielectric constant method. Precise ($\pm 1$ ppm) measurements of the dielectric constant ($\varepsilon$) as a function of the pressure ($P$) along one isotherm ($T$) are combined with the first three dielectric virial coefficients ($A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, and $C_\varepsilon$) in order to obtain accurate values of the molar density ($\rho$). The compressibility factor $Z = P/(\rho RT)$ was obtained from the measured values of $\rho$, $P$, and $T$. The coefficient $A_\varepsilon$ is determined from the measurements of $\varepsilon$ as a function of $P$, while the higher-order coefficients ($B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$) are obtained by an expansion technique. We report the measured values of $Z$ at 298.15 K up to 12 MPa for three mixtures of $CH_4$–$C_2H_6$ containing, respectively, 9.54, 35.3, and 75.4% (molar) of ethane. Their exact composition was determined by weighing during the mixing process. The first three dielectric virial coefficients and the mixed second dielectric virial coefficient for the $CH_4$–$C_2H_6$ system agree with the calculated or the literature values within the limits of uncertainties. For the mixture containing 90.46% $CH_4 + C_2H_6$, deviations in compressibility are of the order of 0.4% from GERG.

**KEY WORDS:** compressibility factor; density; dielectric constant; mixtures; $CH_4$; $C_2H_6$.

## 1. INTRODUCTION

The equation of state (EOS) chosen for predicting the compressibility factor for natural gas is a truncated version of a virial series in ascending

[1] Paper presented at the Twelfth Symposium on Thermophysical Properties, June 19–24, 1994, Boulder, Colorado, U.S.A.

[2] Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Département de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada.

[3] To whom correspondence should be addressed.

[4] Gaz de France, Centre d'Études et de Recherche sur les Sciences, Direction de la Recherche, 361 Avenue du Président Wilson, C.P. 33, 93211 La Plaine, Sainte Denis Cedex, France.



0195-928X/95/0100-0177$07.50/0 © 1995 Plenum Publishing Corporation

powers of the density. The AGA-8 [1] and GERG [2] EOS actually used, respectively, in North America and Europe are such equations. The structure of the virial equation is based on the statistical mechanics where the virial coefficients are directly related to the intermolecular forces. For example, the second virial coefficient is related to interaction of molecular pairs, and the third describes the interaction of molecular triplets. Moreover, the virial coefficients of a multicomponent mixture such as natural gas may be obtained from constituent virial coefficients by mixing rules which are formally rigorous within statistical mechanical theory. In order to obtain accurate EOS, it is necessary to measure precisely the mixed virial coefficients for binary and ternary mixtures. In this paper, we report the measurements for three binary mixtures of $CH_4$–$C_2H_6$ at 298.15 K up to 12 MPa using the dielectric constant method, which has already been proved [3] to be as precise as the PVT expansion techniques [4, 5] and the refractive index method [6, 7].

## 2. MATHEMATICAL DEVELOPMENT

The compressibility factor $Z$ is given by

$$Z = P/(\rho RT) = 1 + A\rho + B\rho^2 + \cdots \tag{1}$$

where $P$ is the pressure, $R = (8.314\,471 \pm 0.000\,014)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ is the molar gas constant [8], $T$ is the absolute temperature, $\rho$ is the molar density; and $A$ and $B$ are, respectively, the second and the third pressure virial coefficients. The objective of the dielectric method is to determine $\rho$ from the Clausius–Mossotti relation:

$$P_t = (\varepsilon - 1)/[(\varepsilon + 2)\,\rho] = CM/\rho \tag{2}$$

where $P_t$ is the total polarization and $CM = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$. The latter can be expanded in a virial series as

$$CM = A_\varepsilon \rho + B_\varepsilon \rho^2 + C_\varepsilon \rho^3 + \cdots \tag{3}$$

where $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, and $C_\varepsilon$ are, respectively, the first, second, and third dielectric virial coefficients.

The dielectric virial coefficients of a mixture are related to the dielectric virial coefficients of the components [9, 10] as

$$B_\varepsilon = \Sigma\Sigma x_i x_j (B_\varepsilon)_{ij} \tag{4}$$

$$C_\varepsilon = \Sigma\Sigma\Sigma x_i x_j x_k (C_\varepsilon)_{ijk} \tag{5}$$

From Eq. (1), the density can be calculated by including the first three dielectric virial coefficients as

$$\rho = \frac{CM}{A_\varepsilon} - \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon}\left[\frac{CM}{A_\varepsilon}\right]^2 + \frac{2B_\varepsilon^2 - A_\varepsilon C_\varepsilon}{A_\varepsilon^2}\left[\frac{CM}{A_\varepsilon}\right]^3 + \cdots \tag{6}$$

which leads to the compressibility factor

$$Z = \frac{P}{RT}\left[\frac{A_\varepsilon}{CM} + \frac{B_\varepsilon}{A_\varepsilon} + \left(\frac{A_\varepsilon C_\varepsilon - B_\varepsilon^2}{A_\varepsilon^3}\right) CM\right] + \cdots \tag{7}$$

## 3. MEASUREMENTS

The coefficient, $A_\varepsilon$, is determined by measuring the dielectric constant $\varepsilon$ as a function of pressure. The coefficient $A_\varepsilon$ is obtained from the intercept of the relation

$$CM\left(\frac{RT}{P}\right) = A_\varepsilon + \left(\frac{B_\varepsilon - A_\varepsilon B}{A_\varepsilon}\right) CM + \frac{A_\varepsilon C_\varepsilon - B_\varepsilon^2(B^2 - C)}{A_\varepsilon^3}(CM)^2 + \cdots \tag{8}$$

In order to determine precisely $B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$, we used an expansion technique developed by Buckingham et al. [11]. This method essentially consists of first measuring the sum of capacitances of two similar cells, one

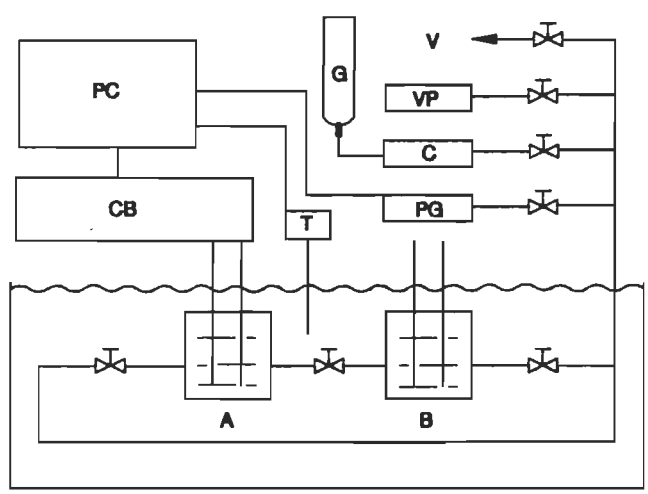



**Fig. 1.** Schematic diagram of the experimental setup for the dielectric constant technique. A and B, measurement cells; C, gas compressor; CB, capacitance bridge; CTB, controlled-temperature bath; G, gas; PC, personal computer; PG, pressure gauge; T, thermometer; V, vent; VP, vacuum pump.

of which is filled with gas at density $\rho_A$ and the other evacuated (see Fig. 1). The gas is then allowed to fill both the cells, the density is almost halved, and the sum of capacitances is measured again. In this process, the linear term in density remains the same before and after the expansion, but the quadratic and higher orders change. Therefore, $B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$ are determined by the change in total capacitance. Details of this expansion technique are given by Huot and Bose [12]. The working relation for the determination of $B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$ is

$$\frac{D_A}{C_0(\varepsilon_1-1)}+\frac{D_B}{C_0(\varepsilon_2-1)} = -\left[\frac{B_\varepsilon+A_\varepsilon^2}{6A_\varepsilon^2}\right][(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)] + \frac{1}{2}\left[\frac{4B_\varepsilon^2-3A_\varepsilon C_\varepsilon+2B_\varepsilon A_\varepsilon^2+A_\varepsilon^4}{36A_\varepsilon^4}\right][(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)]^2+\cdots \quad (9)$$

where $C_0$ is the mean geometric capacitance of each cell $[C_0=(C_A+C_B)/2]$, and $D_A$ is the change of capacitance when the gas $(\varepsilon_1, \rho_1)$ in cell A is expanded into the evacuated cell B. Similarly, if the expansion takes place from cell B $(\varepsilon_2, \rho_2)$ to cell A, the change in capacitance is $D_B$. The combination of the two expansions eliminates the mismatch of capacitors and volumes between the two cells. On plotting the left-hand side of Eq. (9) against $[(\varepsilon_1-1)+(\varepsilon_2-1)]$, one can determine $B_\varepsilon$ from the slope and $C_\varepsilon$ from the curvature. The schematic diagram of the experimental setup is presented in Fig. 1. The capacitor was made of parallel plates and the measurements were carried out at 1 kHz using a decade transformation bridge [Andeen Hagerling Model 2500A]. The dielectric constant, $\varepsilon$, is given by the relation $\varepsilon=C(P)/C(0)$, where $C(P)$ is the capacitance value under pressure and $C(0)$ is the capacitance value under vacuum. The precision on capacitance measurement is estimated to be $3\times10^{-7}$ pF. The capacitor used was of the three-terminal type. The plates were made of copper for better thermal conductivity. Details of the construction are given by Huot and Bose [12]. The measuring system (dielectric cells and valves) was immersed into a constant-temperature bath controlled within $\pm0.01$ K. Temperature was measured by means of a calibrated thermistor. The pressures were measured with a quartz pressure transducer calibrated against a pressure standard (Desgranges and Huot Model 5213] having a precision of the order of 0.005%. A polynomial for the pressure values in terms of the readings on the transducer was fitted for the purpose of calibration. Considering the fitting and small errors due to the temperature, the final uncertainty is estimated to be of the order of 0.01% for pressures above 1.5 MPa.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

The mixtures were used as supplied by Air Liquide (Canada). The exact composition of the three binary systems containing 9.54, 35.3, and 75.4% (molar) of ethane was determined by weighing during the mixing process and verified by gas chromatography. Figure 2 shows comparative curves of Eq. (8) for the determination of $A_\varepsilon$ for the mixtures and for pure $CH_4$ and $C_2H_6$. Figure 3 shows curves of Eq. (9) for the determination of $B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$. Table I gives the values of $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, and $C_\varepsilon$ for the three mixtures and pure gases. Uncertainties correspond to three standard deviations. The values of $B_\varepsilon$ and $C_\varepsilon$ are determined according to Eq. (9). Values of $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$, and $C_\varepsilon$ are associated with the measurement of $\varepsilon$ as a function of $P$ for the mixtures in order to obtain $\rho$ and $Z$ according to Eqs. (6) and (7), respectively. The deviations $\Delta Z$ are reported in Fig. 4 as a function of $P$ for 90.46% $CH_4 + C_2H_6$. The GERG EOS is not valid for the other mixtures. In Fig. 4, $Z_m$ are the measured values [Eq. (7)] and $Z_{ca}$ are the calculated values of the compressibility factor according to GERG [2]. The deviation ($\Delta Z$) between $Z_m$ and $Z_{ca}$ are such that $\Delta Z = [(Z_{ca} - Z_m)/Z_{ca}]\ 100\%$. Deviations ($\Delta Z$) are less than 0.4% for pressures up to 12 MPa. On expanding Eq. (4), one gets

$$B_\varepsilon = (B_\varepsilon)_{11}\,(1-x)^2 + (B_\varepsilon)_{12}\,x(1-x) + (B_\varepsilon)_{22}\,x^2 \tag{10}$$

where $B_\varepsilon$ is the second dielectric virial coefficient for the mixture, $x$ is the mole fraction of $C_2H_6$, $(B_\varepsilon)_{11}$ and $(B_\varepsilon)_{22}$ are, respectively, related to

**Table I.** Dielectric Virial Coefficients for Methane, Ethane, and Methane–Ethane Mixtures at 298.15 K (Uncertainties Are $\pm 3\sigma$ of the Measurements)

| Gas (molar fraction) | $A_\varepsilon$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$) | $B_\varepsilon$ $(cm^3 \cdot mol^{-1})^2$ | $C_\varepsilon$ $(cm^3 \cdot mol^{-1})^3$ |
|---|---|---|---|
| $CH_4$ | $6.551 \pm 0.002$ | $7.23 \pm 0.31$ | $-246 \pm 18$ |
| 90.47% $CH_4 + C_2H_6$ | $7.001 \pm 0.002$ | $7.65 \pm 0.40$ | $-220 \pm 30$ |
| 64.70% $CH_4 + C_2H_6$ | $8.164 \pm 0.002$ | $10.4 \pm 0.5$ | $-233 \pm 30$ |
| 24.69% $CH_4 + C_2H_6$ | $10.091 \pm 0.002$ | $21.9 \pm 0.6$ | $-700 \pm 90$ |
| $C_2H_6$ | $11.186 \pm 0.003$ | $32.2 \pm 1.8$ | $-1180 \pm 873$ |

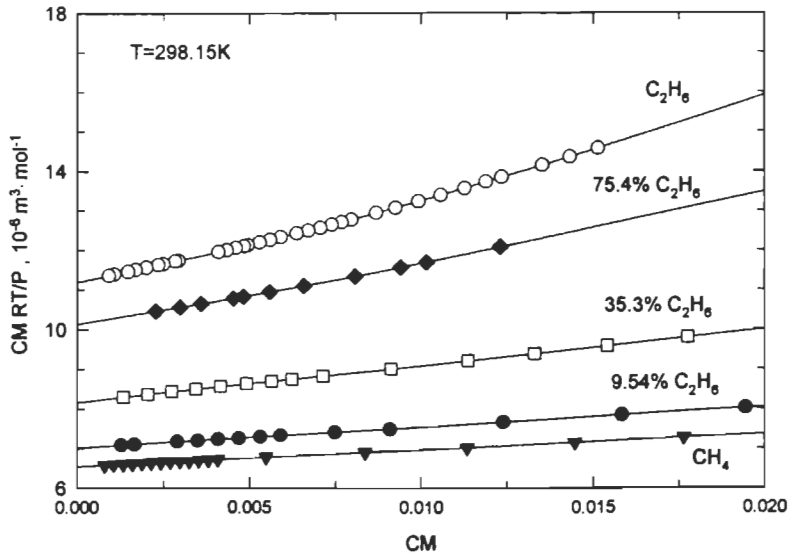



**Fig. 2.** Curves of $CM\ RT/P$ as a function of $CM = [(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)]$ for gaseous $CH_4$ (▼), 90.46% $CH_4 + C_2H_6$ (●), 64.7% $CH_4 + C_2H_6$ (□), 24.6% $CH_4 + C_2H_6$ (◆), and $C_2H_6$ (○) at 298.15 K.

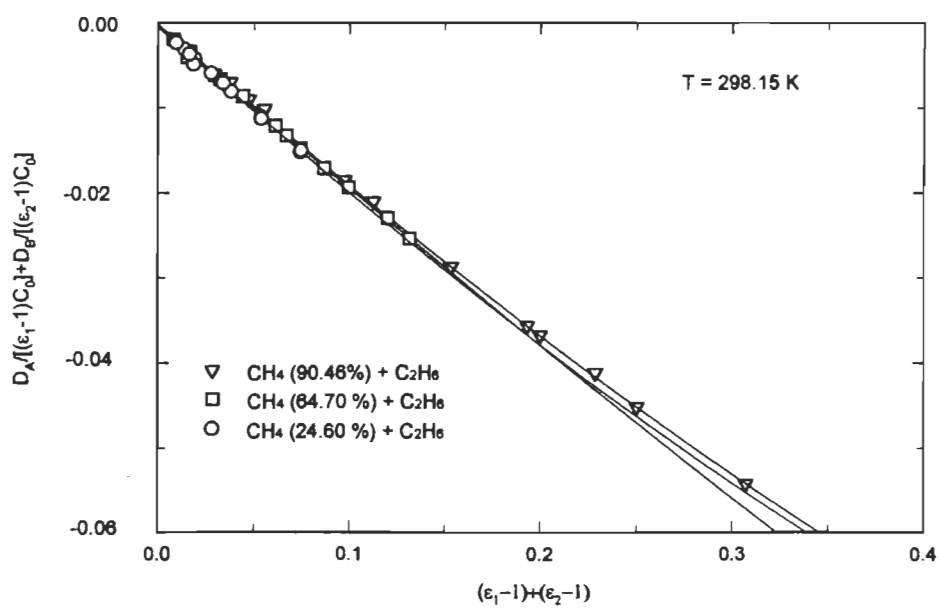



**Fig. 3.** Plot of $[D_A/C_0(\varepsilon_1 - 1)] + [D_B/C_0(\varepsilon_2 - 1)]$ as a function of $[(\varepsilon_1 - 1) + (\varepsilon_2 - 1)]$ for the determination of the second ($B_\varepsilon$) and third ($C_\varepsilon$) dielectric virial coefficients of 90.46% $CH_4 + C_2H_6$ (▽), 64.7% $CH_4 + C_2H_6$ (□), and 24.6% $CH_4 + C_2H_6$ (○) at 298.15 K.

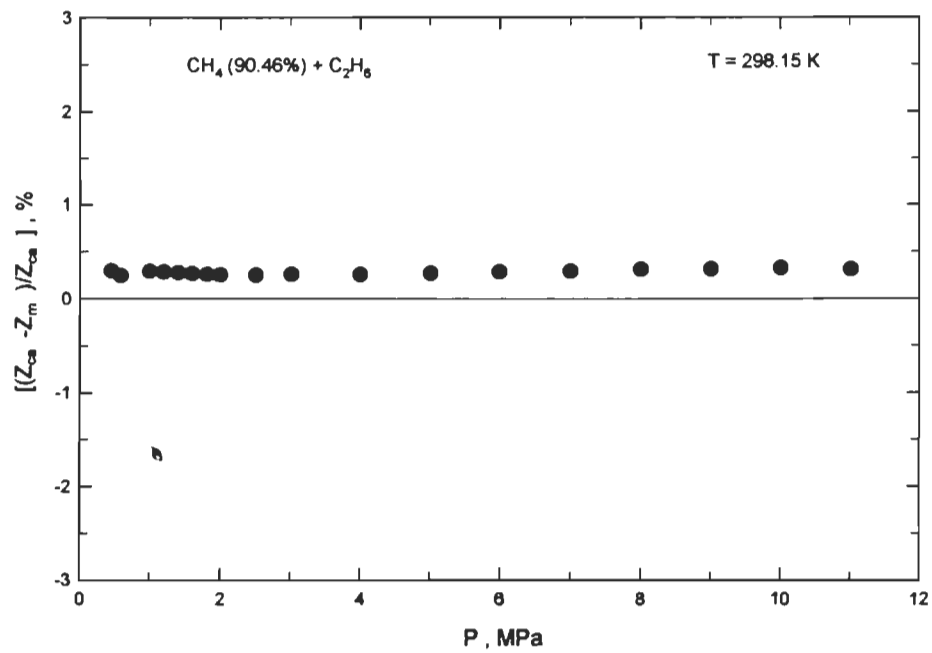



**Fig. 4.** Pressure dependence of the deviations $[(Z_{ca}-Z_m)/Z]$ (%) between the measured values, $Z_m$, of the compressibility factor and those calculated, $Z_{CA}$, according to GERG for 90.46% $CH_4+C_2H_6$ at 298.15 K.

$CH_4$ and $C_2H_4$, and $(B_\varepsilon)_{12}$ is the mixed second dielectric virial coefficient. A plot of $[B_\varepsilon-(B_\varepsilon)_{11}(1-x)^2]\,x^{-1}$ against $x$ is shown in Fig. 5. The intercept gives $(B_\varepsilon)_{12}=16.14$ $(\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1})^2$, which agrees within 3% with the Lorentz combination rule given by

$$(B_\varepsilon)_{12}=[(B_\varepsilon)_{11}^{1/3}+(B_\varepsilon)_{22}^{1/3}]^3/8 \tag{11}$$

The agreement (see Table II) is worse for the geometric mixing rule $(B_\varepsilon)_{12}=[(B_\varepsilon)_{11}\cdot(B_\varepsilon)_{22}]^{1/2}$ and the linear mixing rule $(B_\varepsilon)_{12}=[(B_\varepsilon)_{11}+(B_\varepsilon)_{22}]/2$.

**Table II.** Mixed Second Dielectric Virial Coefficient for the $CH_4$–$C_2H_6$ System at 298.15 K

| | $(B_\varepsilon)_{12}$ $(\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1})^2$ calculated | | |
|---|---|---|---|
| Expt | Geometric rule | Linear rule | Lorentz combination |
| 16.14 | 15.16 | 19.51 | 16.61 |

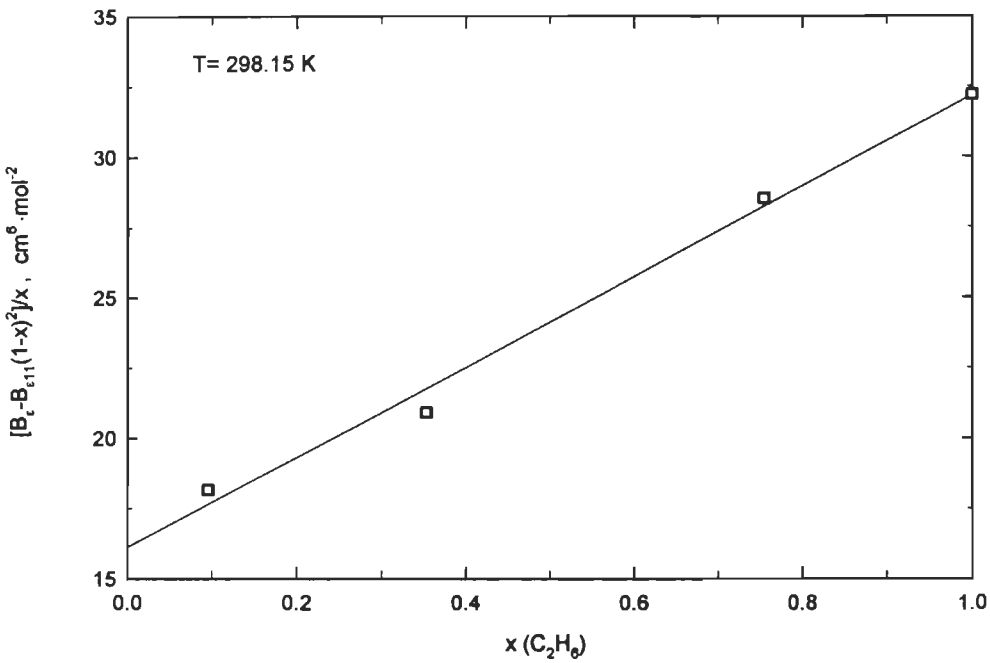



**Fig. 5.** Plot of $[B_\varepsilon - (B_\varepsilon)_{11}(1-x^2)]\,x^{-1}$ as a function of mole fraction ($x$) of $C_2H_6$ in $CH_4$–$C_2H_6$ mixtures at 298.15 K.

## REFERENCES

1. K. E. Starling, *Compressibility and Supercompressibility for Natural Gas and Other Hydrocarbon Gases*, AGA Transmission Measurement Committee Report, No. 8 (1985).
2. M. Jaeschke, S. Audibert, P. van Caneghem, A. E. Humphreys, R. Janssen-van Rosmalen, Q. Pellar, J. P. J. Michels, J. A. Schouten, and C. A. Ten Seldam, *High Accuracy Compressibility Factor Calculation for Natural Gases and Similar Mixtures by Use of a Truncated Virial Equation*, GERG TM2 (VDI Verlag, Düsseldorf, 1988).
3. J. M. St-Arnaud, T. K. Bose, R. Okambawa, and D. Ingrain, *Int. J. Thermophys.* **13**:685 (1992).
4. E. S. Burnett, *J. Appl. Mech. Trans. ASME* **A58**:136 (1936).
5. R. T. Ellington and B. E. Eakin, *Chem. Eng. Prog.* **59**:80 (1963).
6. T. K. Bose, J. M. St-Arnaud, H. J. Achtermann, and R. Scharf, *Rev. Sci. Instrum.* **57**:26 (1986).
7. H. J. Achtermann, G. Magnus, and T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **94**:5669 (1991).
8. E. R. Cohen and B. N. Taylor, The 1986 adjustment of the fundamental physical constants, a report of the CODATA Task Group on Fundamental Constants (1986).
9. T. K. Bose and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **54**:3829 (1971).
10. M. Benedict, G. B. Webb, and L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.* **10**:747 (1942).
11. A. D. Buckingham, R. H. Cole, and H. Sutter, *J. Chem. Phys.* **52**:5960 (1970).
12. J. Huot and T. K. Bose, *J. Chem. Phys.* **95**:2685 (1991).

## 2.2 DEUXIÈME ARTICLE

# COEFFICIENTS DU VIRIEL ET FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ DE NEUF MÉLANGES GAZEUX TERNAIRES OBTENUS PAR LA MÉTHODE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE


### Résumé

Les coefficients du viriel thermophysiques et de la constante diélectrique de trois mélanges du système $CH_4$-$C_2H_6$-$N_2$, trois mélanges du système $CH_4$-$CO_2$-$N_2$ et trois mélanges du système $CH_4$-$C_2H_6$-$CO_2$ ont été étudiés expérimentalement à l'aide de la méthode de la constante diélectrique. Des mesures précises de la constante diélectrique $\varepsilon$ (5 $10^{-6}$ près) en fonction de la pression P sur une isotherme T sont jointes à la détermination des trois premiers coefficients du viriel $A_\varepsilon$, $B_\varepsilon$ et $C_\varepsilon$ de chaque mélange pour obtenir des valeurs précises de la concentration molaire $\rho$. Le facteur de compressibilité $Z=P/(\rho RT)$ a été déduit des valeurs mesurées de $\varepsilon$, P et T. Nous publions les valeurs de Z à 298.15 K jusqu'à 12 MPa pour neuf mélanges. Les trois premiers coefficients du viriel et les deuxièmes et troisièmes coefficients du viriel thermophysiques de la plupart des mélanges sont en accord avec les valeurs calculées, dans les limites d'incertitude. Les valeurs expérimentales de Z sont comparées aux valeurs calculées à l'aide de l'équation de GERG. La déviations moyenne de Z est de l'ordre de 0,11% pour tous les mélanges. Cet écart est semblable à la précision nominale de l'équation GERG.

ELSEVIER

Fluid Phase Equilibria 134 (1997) 225–237

FLUID PHASE EQUILIBRIA

# Virial coefficients and compression factors of nine ternary gaseous mixtures obtained by the dielectric constant method

Richard Okambawa [a], Jean-Marie St-Arnaud [a,*], Tapan K. Bose [a], Olivier Le Noë [b]

[a] *Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Département de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada*

[b] *Gaz de France, Centre d'Etudes et de Recherches sur les Sciences et Techniques Appliquées, Direction de la Recherche, 361 Avenue du Président Wilson, 93211 La Plaine, Saint-Denis, France*

Received 14 August 1996; accepted 25 January 1997

**Abstract**

Pressure and dielectric virial coefficients and compression factors of three mixtures of the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, three mixtures of the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system and three mixtures of the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system have been investigated experimentally using the dielectric constant method. Precise ($\pm 5$ ppm) measurements of the dielectric constant $\epsilon$ as a function of the pressure $P$ along one isotherm $T$ are combined with the first three dielectric virial coefficients $A_\epsilon$, $B_\epsilon$ and $C_\epsilon$ of each mixture to obtain accurate values of the molar density $\rho$. The compression factor $Z = P/(\rho RT)$ was obtained from the measured values of $\epsilon$, $P$ and $T$. We report the values of $Z$ at 298.15 K up to 12 MPa for the nine mixtures. The first three dielectric virial coefficients, and the second and third pressure virial coefficients for most of the mixtures agree with the calculated or literature values within the limits of uncertainty. Experimental values of $Z$ are compared with the calculated values from the GERG equation. The mean deviation in $Z$ is of the order of 0.11% for all the mixtures. This is quite similar to the expectation accuracy of 0.1% for the GERG equation. © 1997 Elsevier Science B.V.

*Keywords:* Experimental method; Compression factor; Dielectric constant; Gaseous ternary mixtures

## 1. Introduction

Accurate measurements of the compression factor (also known as the compressibility factor, and usually represented by the symbol $Z$) are necessary for determining the parameters for the equations of state (EOSs) which predict the compression factor of natural gas. The GERG EOS [1] is a truncated version of a virial series in ascending powers of the density. The structure of the virial equation is

* Corresponding author.

0378-3812/97/$17.00 © 1997 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
*PII* S0378-3812(97)00051-4

based on statistical mechanics, where the first three virial coefficients are directly related to the intermolecular forces. For example, the second virial coefficient is related to the interaction of molecular pairs, and the third coefficient describes the interaction of molecular triplets. Moreover, the virial coefficients of a multicomponent mixture such as natural gas may be obtained from the constituent virial coefficients by mixing rules. To obtain accurate EOSs, it is necessary to measure precisely the mixed virial coefficients for binary and ternary mixtures.

In this paper, we report measurements of the pressure and dielectric virial coefficients and compression factors for three mixtures of the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, for three mixtures of the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system and for three mixtures of the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system. These measurements have been obtained at 298.15 K and at pressures up to 12 MPa, using the dielectric constant method (DCM) which has already been shown [2] to be as precise as the PVT expansion techniques [3] and the refractive index method [4,5].

## 2. Mathematical development

The compression factor $Z$ of a mixture is given by

$$Z = \frac{P}{\rho RT} = 1 + B_{\text{mix}}(T)\rho + C_{\text{mix}}(T)\rho^2 + \dots \tag{1}$$

where $P$ is the pressure, $R = (8.314\,471 \pm 0.000\,014)$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ is the molar gas constant [6], $T$ is the absolute temperature, $\rho$ is the molar density, and $B_{\text{mix}}(T)$ and $C_{\text{mix}}(T)$ are the second and third pressure virial coefficients respectively. The goal of the DCM [7] is to determine $\rho$ from the dielectric constant measurement. We begin with

$$P_t = \frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2)\rho} = \frac{\text{CM}}{\rho} \tag{2}$$

where $P_t$ is the total polarization and $\text{CM} = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ is the Clausius–Mossotti term. CM can be expanded in a virial series as

$$\text{CM} = A_\epsilon \rho + B_\epsilon \rho^2 + C_\epsilon \rho^3 + \dots \tag{3}$$

where $A_\epsilon$, $B_\epsilon$ and $C_\epsilon$ are the first, second and third dielectric virial coefficients respectively.

The dielectric virial coefficients of a mixture are related to the dielectric virial coefficients of the $N$ components [8] as

$$A_\epsilon = \sum_{i=1}^{N} x_i (A_\epsilon)_i \tag{4}$$

$$B_\epsilon = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j (B_\epsilon)_{ij} \tag{5}$$

$$C_\epsilon = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} x_i x_j x_k (C_\epsilon)_{ijk} \tag{6}$$

For a ternary mixture, we then have

$$A_\epsilon = x_1(A_\epsilon)_1 + x_2(A_\epsilon)_2 + x_3(A_\epsilon)_3 \tag{7}$$

$$B_\epsilon = x_1^2(B_\epsilon)_{11} + x_2^2(B_\epsilon)_{22} + x_3^2(B_\epsilon)_{33} + 2x_1x_2(B_\epsilon)_{12} + 2x_1x_3(B_\epsilon)_{13} + 2x_2x_3(B_\epsilon)_{23} \tag{8}$$

where

$$(B_\epsilon)_{ij} = \xi_{ij}\left[(B_\epsilon)_{ii}(B_\epsilon)_{jj}\right]^{1/2} \tag{9}$$

and $-1 < \xi_{ij} < +1$ is an adjustable parameter related to the components of the mixture; $(B_\epsilon)_{ii}$ and $(B_\epsilon)_{jj}$ are the values of each of the pure components of the pair of interacting molecules.

Eq. (9) is one of the four suggested [1] for the theoretical determination of the second pressure virial coefficient of mixtures. Expressions for the second $B_{\text{mix}}(T)$ and third $C_{\text{mix}}(T)$ pressure virial coefficients are provided by statistical mechanics for a multicomponent mixture of arbitrary composition as follows [9]:

$$B_{\text{mix}}(T) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j B_{ij}(T) \tag{10}$$

$$C_{\text{mix}}(T) = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} x_i x_j x_k C_{ijk}(T) \tag{11}$$

For a ternary mixture, we obtain

$$B_{\text{mix}}(T) = x_1^2B_{11}(T) + x_2^2B_{22}(T) + x_3^2B_{33}(T) + 2x_1x_2B_{12}(T) + 2x_1x_3B_{13}(T) + 2x_2x_3B_{23}(T), \tag{12}$$

where the $B_{ij}(T)$ values are calculated [1] from

$$B_{ij}(T) = b^{(0)} + b^{(1)}T + b^{(2)}T^2 \tag{13}$$

The $C_{\text{mix}}$ $(T)$ value is given by

$$\begin{aligned} C_{\text{mix}}(T) = {} & x_1^3C_{111}(T) + x_2^3C_{222}(T) + x_3^3C_{333}(T) + 3x_1^2x_2C_{112}(T) + 3x_1^2x_3C_{113}(T) \\ & + 3x_2^2x_1C_{221}(T) + 3x_2^2x_3C_{223}(T) + 3x_3^2x_1C_{331}(T) + 3x_3^2x_2C_{332}(T) \\ & + 6x_1x_2x_3C_{123}(T) \end{aligned} \tag{14}$$

where the $C_{ijk}(T)$ values are calculated [1] from

$$C_{ijk}(T) = c^{(0)} + c^{(1)}T + c^{(2)}T^2 \tag{15}$$

The $b^{(0)}$, $b^{(1)}$, $b^{(2)}$, $c^{(0)}$, $c^{(1)}$, $c^{(2)}$ values are fitting parameters obtained from experimental data [1]. In Eqs. (4)–(15), $x_i$, $x_j$ and $x_k$ represent the molar fractions of the $i$th, $j$th and $k$th components respectively. Thus, the pressure virial coefficients of a mixture are obtained from the pressure virial coefficients of the pure components ($N$ like interaction terms of the form $x_i^2B_{ii}$ and $x_i^3C_{iii}$) and the

mixed interaction virial coefficients ($N(N-1)/2$ unlike two-component interaction terms of the form $2x_ix_jB_{ij}$, $3x_i^2x_jC_{iij}$ and $3x_ix_j^2C_{ijj}$, and $N(N-1)(N-2)/6$ unlike triple interaction terms of the form $6x_ix_jx_kC_{ijk}$). Because the interacting molecules of the pairs and the triplets are interchangeable, we have $B_{ij}=B_{ji}$, $C_{iij}=C_{iji}=C_{jii}$, etc.

From Eqs. (1) and (3), the molar density $\rho$ can be calculated by including the first three dielectric virial coefficients as

$$\rho=\frac{\mathrm{CM}}{A_\epsilon}-\frac{B_\epsilon}{A_\epsilon}\left(\frac{\mathrm{CM}}{A_\epsilon}\right)^2+\frac{2B_\epsilon^2-A_\epsilon C_\epsilon}{A_\epsilon^2}\left(\frac{\mathrm{CM}}{A_\epsilon}\right)^3+\dots \tag{16}$$

which leads to the third approximation of the compression factor as

$$Z=\frac{P}{RT}\left(\frac{A_\epsilon}{\mathrm{CM}}+\frac{B_\epsilon}{A_\epsilon}+\frac{A_\epsilon C_\epsilon-B_\epsilon^2}{A_\epsilon^3}\mathrm{CM}\right)+\dots \tag{17}$$

## 3. Experimental details

As indicated in Eq. (17), for the determination of $Z$, the DCM requires accurate measurements of $\epsilon$, $P$ and $T$. The first dielectric virial coefficient $A_\epsilon$ is obtained from the measurements of $\epsilon$ at low $P$ along the isotherm. Eq. (1) is associated with Eq. (3) to obtain

$$\mathrm{CM}\frac{RT}{P}=A_\epsilon+\frac{B_\epsilon-A_\epsilon B_{\mathrm{mix}}(T)}{A_\epsilon}\mathrm{CM}+\frac{A_\epsilon C_\epsilon-B_\epsilon^2+A_\epsilon^2\left[B_{\mathrm{mix}}^2(T)-C_{\mathrm{mix}}(T)\right]}{A_\epsilon^3}\mathrm{CM}^2+\dots \tag{18}$$

A least-squares fit of $\mathrm{CM}(RT/P)$ as a function of CM gives $A_\epsilon$ from the intercept of the curve on the ordinate. To determine precisely $B_\epsilon$ and $C_\epsilon$, we used an expansion technique developed earlier

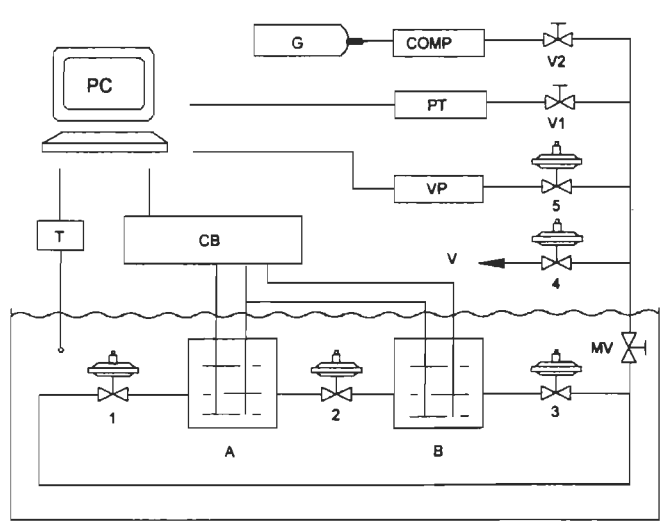



Fig. 1. Schematic diagram of the computer-controlled measuring system: A, B, dielectric cells; CB, capacitance bridge; COMP, gas compressor; G, gas tank; MV, micro-control valve; PC, computer; PT, pressure transducer; T, platinum resistance thermometer; VP, vacuum pump; V1, V2, manual valves; 1, 2, 3, 4, 5, computer-controlled valves.

Table 1
Molar composition (%) of the mixtures

| Mixture | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $CO_2$ | $N_2$ |
|---|---|---|---|---|
| MT1 | 79.91 ± 0.40 | 5.09 ± 0.10 | 0.0 | 15.00 ± 0.30 |
| MT2 | 79.60 ± 0.41 | 10.30 ± 0.21 | 0.0 | 10.10 ± 0.20 |
| MT3 | 60.70 ± 0.79 | 19.50 ± 0.39 | 0.0 | 19.80 ± 0.40 |
| MT4 | 79.97 ± 0.40 | 0.0 | 5.03 ± 0.10 | 15.00 ± 0.30 |
| MT5 | 79.97 ± 0.42 | 0.0 | 10.30 ± 0.21 | 10.30 ± 0.21 |
| MT6 | 61.30 ± 0.77 | 0.0 | 19.10 ± 0.38 | 19.60 ± 0.39 |
| MT7 | 80.59 ± 0.38 | 14.70 ± 0.29 | 4.71 ± 0.09 | 0.0 |
| MT8 | 80.28 ± 0.40 | 9.85 ± 0.20 | 9.88 ± 0.20 | 0.0 |
| MT9 | 59.90 ± 0.80 | 20.40 ± 0.41 | 19.70 ± 0.39 | 0.0 |

[10]. Details of this expansion technique are given elsewhere [11]. The working relation for the determination of $B_\epsilon$ and $C_\epsilon$ is

$$\frac{D_A}{C_0(\epsilon_1 - 1)} + \frac{D_B}{C_0(\epsilon_2 - 1)} = -\frac{B_\epsilon + A_\epsilon^2}{6A_\epsilon^2}[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)] + \frac{1}{2}\left(\frac{4B_\epsilon^2 - 3A_\epsilon C_\epsilon + 2B_\epsilon A_\epsilon^2 + A_\epsilon^4}{36A_\epsilon^4}\right)[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]^2 + \ldots \tag{19}$$

where $C_0$ is the mean geometric capacitance ($C_0 = (C_A + C_B)/2$) under vacuum of cells A and B (see Fig. 1); $D_A$ is the change in capacitance measured when the gas of dielectric constant $\epsilon_1$ and density $\rho_1$ in cell A is expanded into the evacuated cell B. Similarly, if the expansion takes place

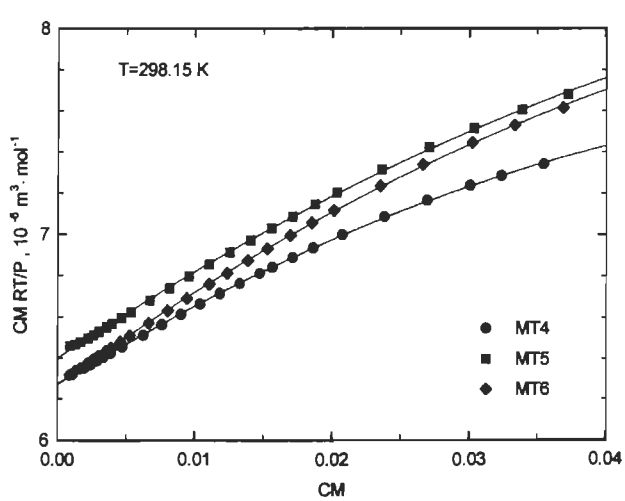



Fig. 2. Curves of CM($RT/P$) as a function of CM = $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ for the mixtures MT4 (●), MT5 (■) and MT6 (◆) of the system $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ at 298.15 K. The curves are similar for the two other ternary systems. They are used for the determination of the first $A_\epsilon$ dielectric virial coefficient from a least-squares fit.

Table 2
Measured $A_\epsilon$, $B_\epsilon$, $C_\epsilon$, $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$, and calculated $(A_\epsilon)_c$, $(B_\epsilon)_c$, $(C_\epsilon)_c$, $(B_{mix}(T))_c$ and $(C_{mix}(T))_c$ values of the virial coefficients for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system at 298.15 K

| Coefficient | MT1 | MT2 | MT3 |
|---|---|---|---|
| $A_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 6.453 ± 0.003 | 6.787 ± 0.003 | 7.017 ± 0.003 |
| $(A_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 6.463 ± 0.053 | 6.810 ± 0.061 | 7.027 ± 0.115 |
| $B_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 6.22 ± 0.35 | 7.69 ± 0.40 | 8.93 ± 0.51 |
| $(B_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 5.90 ± 0.41 | 6.59 ± 0.69 | 6.54 ± 1.07 |
| $C_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^3$ | −243 ± 30 | −298 ± 40 | −458 ± 30 |
| $B_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −41.93 ± 0.53 | −48.60 ± 0.55 | −53.20 ± 0.58 |
| $(B_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −39.11 ± 0.51 | −46.74 ± 0.59 | −49.90 ± 0.66 |
| $C_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 3108 ± 360 | 3098 ± 369 | 3670 ± 387 |
| $(C_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 2488 ± 373 | 2811 ± 421 | 3161 ± 399 |

Table 3
Measured $A_\epsilon$, $B_\epsilon$, $C_\epsilon$, $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$, and calculated $(A_\epsilon)_c$, $(B_\epsilon)_c$, $(C_\epsilon)_c$, $(B_{mix}(T))_c$ and $(C_{mix}(T))_c$ values of the virial coefficients for the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system at 298.15 K

| Coefficient | MT4 | MT5 | MT6 |
|---|---|---|---|
| $A_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 6.277 ± 0.003 | 6.394 ± 0.003 | 6.281 ± 0.003 |
| $(A_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 6.268 ± 0.049 | 6.449 ± 0.054 | 6.282 ± 0.099 |
| $B_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 6.22 ± 0.32 | 7.36 ± 0.46 | 8.58 ± 0.47 |
| $(B_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 6.21 | 7.42 | 8.27 |
| $C_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^3$ | −228 ± 25 | −252 ± 26 | −274 ± 27 |
| $B_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −38.68 ± 0.54 | −43.81 ± 0.48 | −46.53 ± 0.54 |
| $(B_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −37.50 | −43.66 | −43.13 |
| $C_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 2511 ± 174 | 3309 ± 416 | 3962 ± 483 |
| $(C_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 2333 | 2515 | 2521 |

Table 4
Measured $A_\epsilon$, $B_\epsilon$, $C_\epsilon$, $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$, and calculated $(A_\epsilon)_c$, $(B_\epsilon)_c$, $(C_\epsilon)_c$, $(B_{mix}(T))_c$ and $(C_{mix}(T))_c$ values of the virial coefficients for the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system at 298.15 K

| Coefficient | MT7 | MT8 | MT9 |
|---|---|---|---|
| $A_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 7.271 ± 0.003 | 7.078 ± 0.003 | 7.635 ± 0.003 |
| $(A_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | 7.270 ± 0.068 | 7.088 ± 0.065 | 7.655 ± 0.130 |
| $B_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 8.29 ± 0.45 | 9.31 ± 0.50 | 12.52 ± 0.62 |
| $(B_\epsilon)_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 8.40 | 8.81 | 12.25 |
| $C_\epsilon$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^3$ | −329 ± 30 | − 291 ± 45 | − 369 ± 40 |
| $B_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −61.53 ± 0.30 | −58.85 ± 0.40 | −77.23 ± 0.60 |
| $(B_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$) | −60.91 | −59.26 | −79.09 |
| $C_{mix}(T)$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 3677 ± 261 | 580 ± 385 | 4926 ± 486 |
| $(C_{mix}(T))_c$ ($10^{-6}$ m$^3$ mol$^{-1}$)$^2$ | 3289 | 3112 | 3962 |

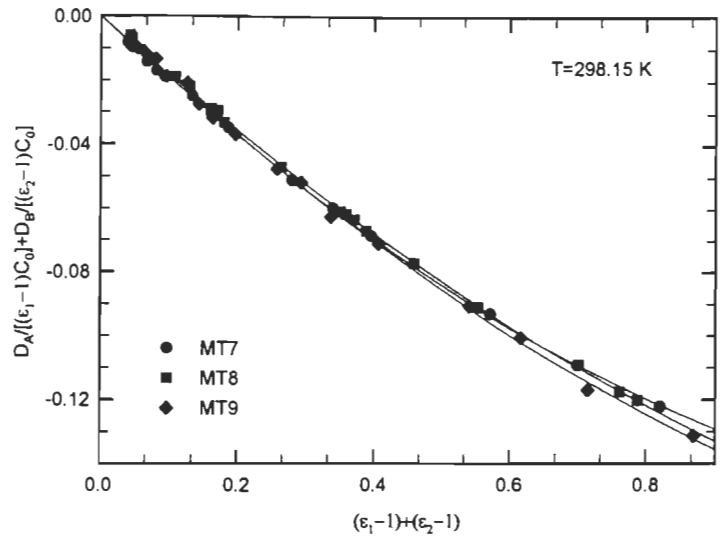



Fig. 3. Plot of $[D_A/(\epsilon_1-1)C_0]+[D_B/(\epsilon_2-1)C_0]$ as a function of $[(\epsilon_1-1)+(\epsilon_2-1)]$ for the mixtures MT7 (●), MT8 (■) and MT9 (◆) of the ternary system $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ at 298.15 K. The curves are similar for the two other ternary systems. They are used for the determination of the second $B_\epsilon$ and third $C_\epsilon$ dielectric virial coefficients from a least-squares fit.

from cell B (gas of dielectric constant $\epsilon_2$ and density $\rho_2$) to evacuated cell A, the change in capacitance is $D_B$. The combination of the two expansions eliminates the mismatch of capacitors and volumes between the two cells. We carry out the expansion measurement in such a way that we maintain $\epsilon_1 \approx \epsilon_2$. On plotting the left-hand side of Eq. (18) against $[(\epsilon_1-1)+(\epsilon_2-1)]$, one can determine $B_\epsilon$ from the slope and $C_\epsilon$ from the curvature. The measurements for the present results were obtained with a computer-controlled measuring system [7].

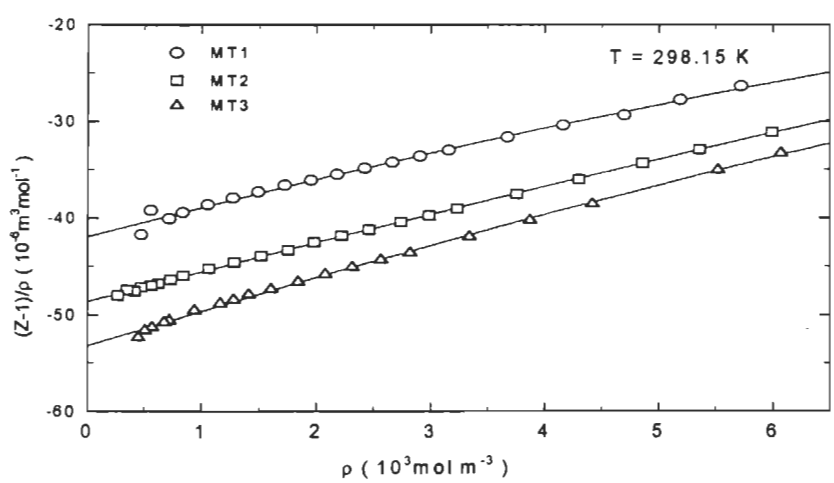



Fig. 4. Curves of $(Z-1)/\rho$ as a function of the molar density $\rho$ for the mixtures MT1 (○), MT2 (□) and MT3 (△) of the system $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ at 298.15 K. The curves are similar for the two other ternary systems. They are used for the determination of the second $B_{mix}(T)$ and third $C_{mix}(T)$ pressure virial coefficients from a least-squares fit.

Table 5
Experimental values of the dielectric constant $\epsilon$ as a function of the pressure $P$ at 298.15 K for MT1, MT2 and MT3 of the $CH_4$-$C_2H_6$-$N_2$ system

| MT1 | | MT2 | | MT3 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) |
| 12.044 | 0.115526 | 12.080 | 0.127823 | 12.003 | 0.134012 |
| 11.008 | 0.104328 | 10.938 | 0.113791 | 11.036 | 0.121384 |
| 10.036 | 0.940870 | 10.035 | 0.102742 | 9.0854 | 0.096282 |
| 9.0120 | 0.083080 | 9.0079 | 0.090535 | 8.1025 | 0.084037 |
| 8.0473 | 0.073056 | 7.9951 | 0.087819 | 7.1168 | 0.072132 |
| 7.0103 | 0.062544 | 6.9976 | 0.067457 | 6.1252 | 0.060608 |
| 6.4982 | 0.057452 | 6.5184 | 0.062177 | 5.6329 | 0.055057 |
| 6.0008 | 0.052584 | 6.0338 | 0.056930 | 5.1377 | 0.049595 |
| 5.4996 | 0.048855 | 5.4796 | 0.050575 | 4.6652 | 0.044499 |
| 4.9927 | 0.042948 | 4.9936 | 0.046015 | 4.1695 | 0.039275 |
| 4.5015 | 0.038370 | 4.4912 | 0.040911 | 3.6738 | 0.034174 |
| 4.0029 | 0.033792 | 4.0130 | 0.036165 | 3.2549 | 0.029955 |
| 3.4915 | 0.029191 | 3.5041 | 0.031201 | 2.9697 | 0.027137 |
| 2.9955 | 0.024807 | 2.9957 | 0.026362 | 2.7135 | 0.024635 |
| 2.5022 | 0.020527 | 2.5054 | 0.021798 | 2.2158 | 0.019864 |
| 2.0018 | 0.016265 | 2.0039 | 0.017234 | 1.7165 | 0.015201 |
| 1.7310 | 0.013993 | 1.7472 | 0.014939 | 1.6152 | 0.014267 |
| 1.3501 | 0.010823 | 1.4987 | 0.012741 | 1.3673 | 0.012003 |
| 1.1479 | 0.009177 | 1.3470 | 0.011411 | 1.2181 | 0.010655 |
| 0.9986 | 0.007961 | 1.1476 | 0.009677 | 1.0833 | 0.009445 |
| 0.8476 | 0.006738 | 0.9974 | 0.008382 | 0.9357 | 0.008131 |
| 0.4977 | 0.003933 | 0.8486 | 0.007106 | 0.7862 | 0.006808 |
| 0.3501 | 0.002761 | 0.6479 | 0.005402 | 0.6367 | 0.005495 |
| | | 0.4993 | 0.004148 | 0.4872 | 0.004192 |
| | | | | 0.4376 | 0.003762 |
| | | | | 0.4017 | 0.003449 |
| | | | | 0.3584 | 0.003076 |
| | | | | 0.3089 | 0.002649 |
| | | | | 0.2597 | 0.002228 |

Experimental values of $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$ are obtained from a modified version of Eq. (1). A least-squares fit of $(Z-1)/\rho$ as a function of $\rho$ gives $B_{mix}(T)$ from the intercept at the ordinate and $C_{mix}(T)$ from the curvature.

## 4. Results

The mixtures were used as supplied by Air Liquide (Canada). The molar compositions (%) of the mixtures, presented in Table 1, were determined by weighing during the mixing process and were checked by gas chromatography. The uncertainties are 2% for the minor components. The uncertainty for $CH_4$ is the sum of the uncertainties for the two other components of the mixture. The first

Table 6
Experimental values of the dielectric constant $\epsilon$ as a function of the pressure $P$ at 298.15 K for MT4, MT5 and MT6 of the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system

| MT4 | | MT5 | | MT6 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) |
| 11.971 | 0.110276 | 12.027 | 0.116050 | 12.010 | 0.114957 |
| 11.005 | 0.100289 | 11.038 | 0.105129 | 10.964 | 0.103414 |
| 10.289 | 0.092942 | 10.003 | 0.093827 | 10.052 | 0.093467 |
| 9.3140 | 0.083041 | 9.0379 | 0.083454 | 8.9913 | 0.082107 |
| 8.3269 | 0.070212 | 8.0033 | 0.072568 | 8.0534 | 0.072281 |
| 6.6471 | 0.056874 | 6.9922 | 0.062223 | 7.0089 | 0.061663 |
| 6.1535 | 0.052220 | 6.4993 | 0.057298 | 6.0018 | 0.051747 |
| 5.6638 | 0.047663 | 5.9798 | 0.052185 | 5.4622 | 0.046581 |
| 5.3546 | 0.044819 | 5.4931 | 0.047482 | 4.9944 | 0.042183 |
| 4.8610 | 0.040338 | 4.9982 | 0.042784 | 4.4926 | 0.037554 |
| 4.3638 | 0.035895 | 4.4978 | 0.038123 | 4.0532 | 0.033574 |
| 3.8671 | 0.031526 | 3.9919 | 0.033499 | 3.4913 | 0.028586 |
| 3.3702 | 0.027230 | 3.4916 | 0.029009 | 2.9980 | 0.024298 |
| 2.8733 | 0.023009 | 2.9965 | 0.024652 | 1.7416 | 0.013739 |
| 2.3769 | 0.018861 | 2.4932 | 0.020308 | 1.4914 | 0.011706 |
| 1.8044 | 0.014169 | 1.9939 | 0.016080 | 1.3392 | 0.010478 |
| 1.4917 | 0.011648 | 1.7400 | 0.013962 | 1.1373 | 0.008862 |
| 1.2873 | 0.010014 | 1.4889 | 0.011878 | 0.9907 | 0.007696 |
| 1.1143 | 0.008642 | 1.3391 | 0.010651 | 0.8420 | 0.006519 |
| 0.9340 | 0.007219 | 1.1424 | 0.009051 | 0.6434 | 0.004961 |
| 0.7609 | 0.005863 | 0.9916 | 0.007833 | 0.4945 | 0.003802 |
| 0.5864 | 0.004503 | 0.8400 | 0.006617 | 0.3422 | 0.002624 |
| 0.4330 | 0.003317 | 0.6414 | 0.005034 | | |
| 0.3764 | 0.002880 | 0.4928 | 0.003855 | | |
| 0.3209 | 0.002455 | 0.3428 | 0.002675 | | |
| 0.2641 | 0.002017 | | | | |

dielectric virial coefficient $A_\epsilon$ of each mixture was determined according to Eq. (18) and calculated according to Eq. (7). Values of $A_\epsilon$ for pure components have been obtained previously in our laboratory for $CH_4$ and $C_2H_6$ [12], for $CO_2$ [13] and for $N_2$ [11]. Fig. 2 shows for the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system typical plots of CM($RT/P$) as a function of CM. Experimental $A_\epsilon$ and calculated $(A_\epsilon)_c$ values of the first dielectric virial coefficient are presented in Table 2 for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, in Table 3 for the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system and in Table 4 for the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system.

Experimental $B_\epsilon$ values of the second dielectric virial coefficient were obtained from Eq. (19) and calculated $(B_\epsilon)_c$ values from Eqs. (8) and (9), taking account of the values of $B_\epsilon$ of the pure components (same references as for $A_\epsilon$) and mixed interaction terms [1]. For all the mixtures, the adjustable parameter was $\xi_{ij} = 0.5$. The experimental values of $C_\epsilon$ were determined from Eq. (19). The $B_\epsilon$, $(B_\epsilon)_c$ and $C_\epsilon$ values are presented in Tables 2–4 for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system and $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system respectively. Fig. 3 shows, for this last system, typical plots of the left-hand side of Eq. (18) vs. $[(\epsilon_1 - 1) + (\epsilon_2 - 1)]$.

Table 7
Experimental values of the dielectric constant $\epsilon$ as a function of the pressure $P$ at 298.15 K for MT7, MT8 and MT9 of the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system

| MT7 | | MT8 | | MT9 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) | $P$ (MPa) ($\pm 0.01\%$) | $\epsilon - 1$ ($\pm 5\times 10^{-6}$) |
| 12.130 | 0.152029 | 12.006 | 0.143464 | 12.020 | 0.181341 |
| 11.034 | 0.134944 | 10.508 | 0.121428 | 10.983 | 0.160250 |
| 10.007 | 0.119252 | 8.9800 | 0.099705 | 10.067 | 0.141775 |
| 9.0284 | 0.104655 | 7.5009 | 0.079833 | 9.0539 | 0.122023 |
| 8.0106 | 0.090017 | 5.9881 | 0.060937 | 8.0318 | 0.103320 |
| 6.9945 | 0.076185 | 4.9898 | 0.049285 | 7.0093 | 0.086037 |
| 6.5050 | 0.069771 | 4.0064 | 0.038434 | 6.4659 | 0.077435 |
| 5.9919 | 0.063226 | 2.9925 | 0.027869 | 5.9844 | 0.070119 |
| 5.4920 | 0.057026 | 1.9839 | 0.017953 | 5.4996 | 0.063065 |
| 4.9875 | 0.050965 | 1.7874 | 0.016085 | 4.9975 | 0.056062 |
| 4.4917 | 0.045188 | 1.5970 | 0.014295 | 4.4848 | 0.049218 |
| 3.9952 | 0.039576 | 1.3873 | 0.012346 | 3.9907 | 0.042899 |
| 3.4924 | 0.034064 | | | 3.4940 | 0.036803 |
| 2.9864 | 0.028680 | 1.1895 | 0.010528 | 2.9886 | 0.030853 |
| 2.4937 | 0.023593 | 0.9896 | 0.008711 | 2.4933 | 0.025250 |
| 1.9912 | 0.018559 | 0.7977 | 0.006985 | 1.9925 | 0.019803 |
| 1.7437 | 0.016133 | 0.5912 | 0.005149 | 1.7422 | 0.017156 |
| 1.4923 | 0.013706 | 0.3920 | 0.003396 | 1.4915 | 0.014533 |
| 1.3422 | 0.012274 | | | 1.3389 | 0.012977 |
| 1.1423 | 0.010386 | | | 1.1423 | 0.010994 |
| 0.9925 | 0.008985 | | | 0.9900 | 0.009477 |
| 0.8299 | 0.007478 | | | 0.8430 | 0.008026 |
| 0.6365 | 0.005705 | | | 0.7414 | 0.007034 |
| 0.4906 | 0.004378 | | | 0.6411 | 0.006062 |
| 0.2796 | 0.002480 | | | 0.4654 | 0.004375 |
| | | | | 0.3298 | 0.003087 |

The $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$ values were obtained from Eq. (1), while the $(B_{mix}(T))_c$ values were calculated according to Eqs. (12) and (13), and $(C_{mix}(T))_c$ according to Eqs. (14) and (15), taking account of the binary and ternary interaction terms suggested [1]. Experimental and calculated values for the dielectric and pressure virial coefficient are presented in Tables 2–4 for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$, $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ and $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ systems respectively. The uncertainties for the experimental values are three standard deviations. The uncertainties for the calculated values are related to the uncertainties of the molar composition of each mixture and uncertainties of the $B_\epsilon$ values. For the mixtures that contain $CO_2$ (MT4–MT9), there are no uncertainties, because the $B_\epsilon$ value for $CO_2$ was obtained from a curve fitting. We present in Fig. 4 the variation of $(Z-1)/\rho$ as a function of $\rho$ for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, these curves being typical of the mixtures studied.

The experimental $Z_3$ values of the compression factor can be determined from Eq. (17) with our measured values of $A_\epsilon$, $B_\epsilon$ and $C_\epsilon$ and the calculated $Z_G$ values can be obtained from the GERG EOS for all the mixtures. The deviations in $Z$ ($\forall Z = [(Z_3 - Z_G)/Z_G]\%$) as a function of the pressure

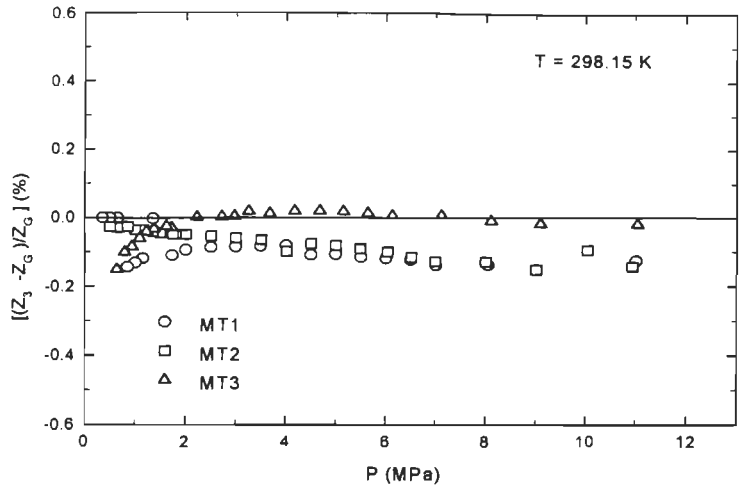



Fig. 5. Curves of the deviations $(Z_3 - Z_G)/Z_G$ (%) as a function of the pressure $P$ at 298.15 K between the measured $Z_3$ and the calculated $Z_G$ values of the compression factor for the mixtures MT1 (○), MT2 (□) and MT3 (△) of the system $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ at 298.15 K. The curves are similar for the two other ternary systems.

can be calculated. We present in Tables 5–7 the experimental values of the dielectric constant as a function of the pressure for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system and the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system respectively. We show in Fig. 5 the deviations in $Z$ as a function of $P$ for the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system. The other systems exhibit deviations that are quite similar.

## 5. Discussion

Our experimental values of $A_\epsilon$ agree with the calculated values (see Eq. (7)) for MT1, MT3, MT4, MT6, MT7 and MT8 within the limits of uncertainty. For the mixtures MT2, MT5 and MT9, the deviations are less than 0.1%. The experimental and calculated values of the second $B_\epsilon$ dielectric virial coefficient agree very well, within the limits of uncertainty, for most mixtures. The value of the adjustable parameter $\xi_{ij} = 0.5$ was the same for all the mixtures. This value is that which leads to the best agreement between the experimental and calculated values of $B_\epsilon$ for most mixtures. Our experimental values of $C_\epsilon$ are not compared with calculated values. To the best of our knowledge, the values of the interaction terms $C_{ijk}$ are not available in the literature.

From Eq. (17), we have determined the compression factor $Z_3$ for all the mixtures and compared these values with the $Z_G$ values calculated values from the GERG EOS. The mean deviation in $Z$ is of the order of 0.115 for the nine mixtures. For the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system, the mean deviations in $Z$ are 0.132, 0.074, and 0.087, respectively, for MT1, MT2 and MT3. For this system, the mean deviation is 0.098. For the second system (i.e. $CH_4$–$CO_2$–$N_2$), we have obtained a mean deviation of 0.116. The mean deviations are 0.064 for MT4, 0.102 for MT5 and 0.183 for MT6. The third system (i.e. $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$) has a mean deviation (0.131) which is greater than those of the other two systems. The mean deviations are 0.164 for MT7, 0.101 for MT8 and 0.128 for MT9.

On comparing the mean deviations for the three systems, we can see that they increase from 0.098, 0.116 to 0.131 for the first, second and third systems respectively. We notice that the systems that

exhibit greater deviations contain $C_2H_6$ and $CO_2$ as minor components. Deviations are greater for pressures between 6 and 12 MPa. For this pressure range, the effect of the third dielectric virial coefficient $C_\epsilon$ becomes increasingly important, as a result of higher pressures. For the best determination of $C_\epsilon$, we have to reach the maximum pressure allowed by the critical pressure and temperature of each mixture. In our case, we measured at 298.15 K up to around 40 MPa. At least 10 acceptable points (see Fig. 3) were obtained for the best fit of Eq. (18).

The experimental values of the second $B_{mix}(T)$ and third $C_{mix}(T)$ pressure virial coefficients have been determined from $(Z-1)/\rho$ as a function of $\rho$ (see Fig. 4) for all the mixtures. They have been compared (Tables 2–4) with calculated values (see Eqs. (12)–(15)). For the second pressure virial coefficient, there exists an agreement between the experimental and calculated values in the case of the $CH_4$–$C_2H_6$–$N_2$ system within the limits of uncertainty. However, in the case of MT6 for the $CH_4$–$CO_2$–$N_2$ system, there is no agreement between the experimental and the calculated values of $B_{mix}(T)$. This is also the case for MT7 and MT9 for the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system. The reason for the mismatch with these three mixtures is not clear. Indeed, we observe perfect matching for every other virial coefficient (dielectric and pressure), except for the third pressure virial coefficient of MT6, which is the mixture with the worst mean deviation (0.183) in $Z$. Because $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$ are determined from the experimental values of $Z$, it is not surprising to obtain such a difference between the experimental and calculated values of the third pressure virial coefficient for MT6.

Our experimental values of the pressure virial coefficients for the $CH_4$–$C_2H_6$–$CO_2$ system can be compared with other experimental values measured recently [14]. Hou et al. [14] obtained values for this ternary system at 300 and 320 K for two mixtures with the following compositions: $CH_4 + C_2H_6 + CO_2$, 0.321 25:0.340 99:0.337 76; $CH_4 + C_2H_6 + CO_2$, 0.2456:0.56013:0.19231. Our values of $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$ are comparable with their values $B_{mix}(T) = (-98.05 \pm 0.04)$ cm$^3$ mol$^{-1}$ and $C_{mix}(T) = (4976 \pm 13)$ cm$^3$ mol$^{-1}$ at 300 K. Taking into account that we have more $CH_4$ and less $C_2H_6$ and $CO_2$ in each of our mixtures, our experimental values of $B_{mix}(T)$ are between their measured value $(-42.23 \pm 0.03)$ cm$^3$ mol$^{-1}$ for pure $CH_4$ and their value for their first mixture. We have the same fitting for $C_{mix}(T)$. Thus, we can be quite confident of our experimental values for $B_{mix}(T)$ and $C_{mix}(T)$.

## 6. Conclusions

We have obtained a mean deviation in $Z$ of the order of 0.11% compared with the GERG EOS. This is quite similar to the expectation accuracy of 0.1% for the GERG EOS within the corresponding pressure and temperature ranges of 0–12 MPa and 265–335 K. Because the measurements of the dielectric constant are quite simple, the relative accuracy that we have achieved in these measurements makes the DCM particularly interesting for the measurement of the compression factors of pure gases and gaseous mixtures.

## Acknowledgements

This study was supported by Gaz de France. We thank M. Bélanger and R. Thibault for their technical assistance.

## References

[1] M. Jaeschke, S. Audibert, P. van Caneghem, A.E. Humphreys, R. Janssen-van Rosmalen, Q. Pellei, J.P.J. Michels, J.A. Schouten and C.A. ten Seldam, High accuracy compressibility factor calculation for natural gases and similar mixtures by use of a truncated virial equation, GERG TM2, VDI, Dusseldorf, 1988.
[2] J.M. St-Arnaud, T.K. Bose, R.Okambawa and D. Ingrain, Int. J. Thermophys. 13 (1992) 685–697.
[3] E.S. Burnett, J. Appl. Mech. Trans. ASME A58 (1936) 136–140.
[4] T.K. Bose, J.M. St-Arnaud, H.J. Achtermann and R. Scharf, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 26–32.
[5] H.J. Achtermann, G. Magnus and T.K. Bose, J. Chem. Phys. 94 (1991) 5669–5684.
[6] E.R. Cohen and N.B Taylor, CODATA Task Group on Fundamental Constants, CODATA Secretariat, Paris, 1986.
[7] J.M. St-Arnaud, A. Hourri, R. Okambawa and M. Bélanger, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 5311–5316.
[8] T.K. Bose, R.H. Cole, Chem. J. Phys. 54 (1971) 3829–3833. A.D. Buckingham, R.H. Cole and H. Sutter, J. Chem. Phys. 52 (1970) 5960–5961.
[9] E.A. Mason and T.H. Spurling, The virial equation of state, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 10, Vol. 2, Pergamon, London, 1969, p. 57.
[10] A.D. Buckingham, R.H. Cole and H. Sutter, J. Chem. Phys. 52 (1970) 5960–5961.
[11] J. Huot and T.K. Bose, J. Chem. Phys. 94 (1991) 3849–3854.
[12] J.M. St-Arnaud, A. Hourri, T.K. Bose and D. Ingrain, High Temp.-High Press. 25 (1993) 301–310.
[13] J. Obriot, J. Ge, T.K. Bose and J.M. St-Arnaud, Fluid Phase Equilibria 86 (1993) 315–350.
[14] H. Hou, J.C. Holste, K.R. Hall, K.N. Marsh and B.R. Gammon, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 344–353.

## 2.3 TROISIÈME ARTICLE

# INTERACTION GAZ-SOLIDE ET DESCRIPTION DU VIRIEL DE L'ADSORPTION DU MÉTHANE SUR DES CHARBONS ACTIVÉS À LA VAPEUR D'EAU


### Résumé

La description du viriel des isothermes d'adsorption du méthane sur du charbon microporeux activé a été utilisée pour investiguer le comportement de l'interface gaz-solide. Un charbon commercial, le CNS-201, est la matière première utilisée dans cette étude. utilisé comme matière première dans cette étude. La vapeur d'eau ($H_2O$) a été utilisée comme agent d'activation pour la production des échantillons testés. Le deuxième coefficient du viriel gaz-solide bidimentionnel, $B_{gs}$, déduit de données expérimentales a été analysé en fonction de la durée de l'activation. Nous avons observé que l'apparition de la microporosité pendant le processus d'activation est bien décrite par la variation de la valeur de $B_{gs}$. La description du viriel est utile pour caractériser l'évolution de la microporosité pendant l'activation physique.

# Gas-Solid Interaction and the Virial Description of the Adsorption of Methane on Steam Activated Carbon

**R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, Tapan K. Bose**

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Département de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, CP 500, Trois-Rivières (Québec) G9A 5H7, CANADA.

**Abstract**

The virial analysis of the adsorption isotherms of methane on activated microporous chars have been used to investigate the behavior of the gas-solid interface at the temperature T=298.2 K. A commercial char, CNS-201, is the raw material used in this study. Steam (vaporized water, $H_2O$) have been used as activating agent for the production of the samples tested. The two dimensional gas-solid second virial coefficients, $B_{gs}$, deduced from experimental data are analyzed as a function of the duration of the activation process. We observed that the structural changes of the char during the activation process are described by the variation in the value of $B_{gs}$. The virial treatment is useful to investigate the molecular behavior related to physisorption and to characterize the evolution of microporosity during the activation.

**Keywords**

Gas, solid, virial, coefficient, adsorption, interaction, activation, water, steam, methane, physisorption, carbon.

# I Introduction

The study of the gas-solid interaction is important both from the point of view of fundamental as well as applied science.[1,2] Theoretical models and molecular parameters can be tested by the use of the adsorption isotherm data. The adsorption of gas on microporous carbon black or zeolites is used for the separation and purification of gaseous mixtures as well as to lower the storage pressure of gaseous fuels such as natural gas, hydrogen or mixtures of the two gases.[3-5]

Physisorption of a gas onto a solid is caused by van der Waals interaction between the adsorbed gas molecule (admolecule) and the adsorbent. The phenomenon is due to the attractive interaction between the gas molecules and the walls of micropores having dimensions comparable to those of the adsorbate molecules. This can be pictured as an increase of the adsorbate density in the vicinity of the surface.

Several models have been developed to describe the adsorption phenomenon. The Langmuir monolayer model of adsorption is solely based on the adsorbate-adsorbent interaction. This model neglects the interaction between the adsorbate molecules and is therefore mainly useful in the low coverage region. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) model describes the gas-solid system as an array of adsorption sites where a dynamic equilibrium takes place. The BET treatment allows multilayer adsorption and assumes that all the adsorption sites on the adsorbate surface are energetically identical, neglecting the interaction between adsorbate molecules.[2,6] The BET method is widely used because of the practical need to determine surface area. The Ono-Kondo approach[7] use a set of coupled self-consistent nonlinear equations describing the density profile of successive layers of adsorbed molecules. Recently, Bénard and Chahine used a modified version of the Ono-

Kondo equation for modeling high pressure adsorption isotherms of methane adsorbed on microporous carbons and zeolites.[8]

Numerous studies have been undertaken for the description of the adsorption phenomenon and for modeling experimental isotherm data.[1,2] These studies have improved our understanding of the adsorption phenomenon. However, the mechanisms involved in the adsorption phenomenon and its theoretical description are not yet clear; therefore, a critical use of different adsorption isotherm analysis tools and methods is recommended by several authors.[1,2,6,9]

The virial formalism has been successfully used to describe the deviation from the ideal gas behavior.[10-14] The basic theory presenting the virial description of adsorption isotherms are due to Steele and Halsey.[15] Later, Barker and Everett indicated more clearly the relationship of the virial description to the conventional adsorption.[16] The treatment introduced by Steele and Halsey for the adsorbate equation of state is analogous to that used in developing the virial equation of state of imperfect gases. Several studies of the adsorption of organic and non organic gases on carbon black and on zeolites have shown that there is a direct relationship between the gas-solid virial coefficient and the amount of gas adsorbed onto the adsorbate surface.[17-23] The virial treatment also shows that there is a direct relation between the second gas-solid virial coefficient and the amount of gas adsorbed onto the adsorbate.

In the low coverage region where Henry's law is applicable, the interactions between the adsorbate molecules are negligible. Therefore, the second gas-solid virial coefficient, $B_{gs}$, is a direct measure of the strength of the adsorbate-adsorbent binding.

The experimental methods in physical adsorption are based on empirical relationships among adsorption data. There are basically two approaches to the adsorption isotherm data collection: the volumetric method and the gravimetric method.

The volumetric method use measured thermodynamic parameters (pressure, volume, temperature, enthalpy, etc.) to determine the amount of gas adsorbed on the adsorbent. The gravimetric method measure the amount of gas adsorbed by direct weighing, using a sensitive balance.

The two methods described below fall into the category of volumetric method. The gas-solid chromatography method uses the corrected measured retention time of the adsorbate in the adsorbent packed column, the corrected flow rates and the mass of adsorbent to compute the amount of gas adsorbed. These data are then used to determine the second gas-solid virial coefficient values. This method has been widely used to determine the amount of gas adsorbed and the second gas-solid virial coefficients from data in the region of validity of Henry's law.[21-23] This approach has been very fruitful for the study of the adsorption of several organic compounds on activated carbons and zeolites.

Adsorption microcalorimetry is based on the enthalpy change during the immersion of the adsorbent in a liquid. The enthalpy variation is related to the molecular geometry and nature of both adsorbate and adsorbent.

The studies previously mentioned were focused on the determination of the adsorption properties of known adsorbents, including mainly activated carbon. Physical activation of char is a partial gasification (oxidation) which can be obtained with $H_2O$ or $CO_2$ or a mixture of the two gases as activating agents, at high temperatures. This results in removal of carbon atoms and in an increase of the number of micropores. Alcañiz-Monge et al.[24], Molina-Sabio et al.[25] have studied the evolution of microporosity and the micropore size distribution by using microcalorimetry measurements on steam and carbon dioxide activated chars i.e. the measurement of the enthalpy of immersion of the chars on liquids having different molecular sizes. As the micropore filling is

related to the enthalpy of immersion, the micropore size distribution is derived using the physico-chemical parameters of the liquids and the chars.

This work is concerned with the measurement of the second gas-solid virial coefficients to study steam activation of char. Our objective is to study the evolution of the values of the second gas-solid virial coefficients as a function of the activating gas and the duration of the activation process. To the best of our knowledge, the gas solid virial description has never been related to the evolution of the activation process of char. This analysis was needed for a systematic description of the link between activation parameters and the development of microporosity and adsorption capacity. The same raw material (CNS-201) has been used for the production of the samples of activated carbon. The second two dimensional gas-solid virial coefficients ($B_{gs}$) of these activated char have been deduced from adsorption isotherms of methane on the activated chars at room temperature (298.2 K).

## II Theoretical approach

The virial coefficient approach has been successfully used to describe gas imperfection.[10-14] The adaptation of this approach to the study of the adsorbate equation of state is based upon the formulation of the grand canonical ensemble. The data are interpreted on the basis of a virial expansion in pressure similar to that used in the gas non-ideality studies.

The amount of gas adsorbed per unit mass of adsorbent, $n_a$, is expressed as[1,2]

$$n_a = B_{gs}\left(\frac{p}{RT}\right) + C_{ggs}\left(\frac{p}{RT}\right)^2 + \cdots \qquad (1)$$

where p is the pressure, R the universal gas constant and T the absolute temperature. $B_{gs}$, $C_{ggs}$ ... are, respectively, the second, third, ..., gas-solid virial coefficients. The second gas-solid virial coefficient, $B_{gs}$, describe the interaction of a single adsorbate molecule with the bulk adsorbent; the third gas-solid virial coefficient, $C_{ggs}$ is related to the interaction of two gas molecules with the solid and with each other and so on.

In the low coverage region, there are few interactions occurring between the adsorbate molecules. The major interaction is the interaction between the adsorbate molecules and the flat adsorbent. This interaction is described by the second gas-solid virial coefficient, which can be expressed as:

$$B_{gs} = \lim_{p \to 0} \left( \frac{n_a}{p / RT} \right) \tag{2}$$

A data regression analysis in the region of low coverage where Henry's law and the initial deviation from Henry's law are observed provide the values of $B_{gs}$.

The integral expression for $B_{gs}$ may be adapted to model the specific adsorbent surfaces.[22,23] Three models are used to represent gas-solid systems: flat, parallel plate and cavity models. The flat surface model characterize the adsorbent as being a single flat and uniform surface. For the parallel plate model, the adsorbent is considered as two flat parallel surfaces, adsorption taking place between the two plates. The cavity model describes the solid as a uniform distribution of spherical cavities, the adsorbate molecule interact with the internal wall of the sphere.

It has been shown that $B_{gs}$ is rather dependent on the type of the uniform surface used.[21-23] So, we can consider in this work a simple flat model. The interaction potential between the adsorbate and the flat adsorbent surface can be expressed as a simple Lennard-Jones' type potential, as $B_{gs}$ is not very sensitive to the type of potential[1,2]

$$u_{gs}(z) = \in \left[\left(\frac{n}{n-m}\right)\left(\frac{m}{n}\right)^{\left(\frac{m}{m-n}\right)}\right]\left[\left(\frac{z_0}{z}\right)^m - \left(\frac{z_0}{z}\right)^n\right] \tag{3}$$

where the integers n and m are respectively the repulsive and the attractive parameters, z the distance (perpendicular) from the surface of the adsorbent to the center of the adsorbed molecule, $z_0$ is the distance at which $u_{gs}(z)=0$, $\in$ is the minimum value of $u_{gs}(z)$ which occurs at the equilibrium distance $z_e$ from the solid.

For the flat model, $B_{gs}$ can be expressed analytically as a function of the interaction potential $u_{gs}(z)$:[1,2]

$$B_{gs} = Az_0 \int_0^\infty \left\{\exp\left[-u_{gs}(y)/kT\right] - 1\right\} dy \tag{4}$$

where A is the adsorbent specific surface area, i.e. the area per unit mass of the adsorbent, often referred to as surface area; $y=z/z_0$ is a reduced variable which represents the admolecule-solid separation.

The surface area A depends on the structure of the solid. The value of the equilibrium separation, $z_e$ depends on the size of the surface atoms and the admolecules and on the nature of the interaction forces. Equation 4 links the structural and energy parameters of the model to the value of $B_{gs}$. For the specific case under study in this work, the adsorbents are of similar nature, and the adsorbate is the same gas. The second gas-solid virial coefficient, $B_{gs}$ provide a link to the surface area and the parameters of the interaction potential.

For a flat surface model

$$B_{gs} = A\, z_0\, I(\in, T) \tag{5}$$

where $I(\in, T)$ is the integral function in equation 4.

## III Experimental procedure

The raw material used to produce the adsorbent is a commercial activated coconut char, CNS-201, manufactured by AC Carbon Canada Inc.. The density of the char was 0.47 g $cm^{-3}$ and the sizes of the particles range from 500 μm to 850 μm. As received, the char has a nominal BET surface area of (1200±48) $m^2g^{-1}$, a micropore volume of 0.45 $cm^3g^{-1}$ as determined by the Dubinin-Radushkevich (DR) method.[6]

A temperature controlled horizontal rotary kiln having a 0.1 $m^3$ working chamber has been used for the activation. The kiln has been tailored to fit our needs. The heating elements are rated at a maximum power output of 36 kW and are capable of heating up to 1993 K. The oven is equipped with three programmable Fuji PYZ4 thermostats and three type K thermocouples. The adsorbent samples have been produced in the oven at a temperature of 1150 K.

The distilled water was introduced in a heated vaporization vessel by a Cole Parmer peristatic pump and the steam produced was preheated to the activation temperature. The char were heated to activation temperature under nitrogen atmosphere. The activating gas was injected uniformly in the working chamber of the oven at a constant flow rate around 100 $cm^3$ per minute per $dm^3$ of char to be treated. The process was carried out at atmospheric pressure. At fixed intervals of time, the samples of activated carbon were withdrawn, cooled under nitrogen atmosphere and labeled by means of the duration of the activation process.

The specific surface area of the samples was measured by the BET method using Autosorb-1, an automated volumetric gas sorption analyzer manufactured by Quantachrome Corporation. The mass of the adsorbent samples were measured by weighing the full and the empty sample holder

with an analytical balance, Sartorius B120S with a stated reproducibility of ±0.1 mg and a linearity of ±0.2 mg. Specific surfaces have been deduced from adsorption of nitrogen at 77 K with accuracies between 4% and 8%. The activated carbons were degassed in a heated vacuum chamber prior to the filling of the sample cell. The cumulative pore volume were determined using the Horvath-Kawazoe (H-K) method.[26]

A volumetric method has been used to determine the high pressure adsorption isotherms that exhibit the adsorption capacity of the samples over a wide pressure range (0 to 6 MPa) . The principle of this method is as follows. The amount of gas in a sample is determined by the measurement of pressure, volume and temperature. This sample of gas is allowed to come into contact with the adsorbent and the equilibrium values of pressure, volume and temperature are measured. The amount of matter in the gas phase is calculated in each case and the difference between the two calculated amounts is the amount adsorbed.[4,6]

The adsorption measurement setup and the experimental procedure have been described by Bose et al.[4] and Chahine and Bose.[27] Isotherm data was collected at T=(298.2 ± 0.1) K. The volumes of the sample cell (96 $cm^3$) and the expansion cell (151 $cm^3$) were determined with an accuracy better than 1 weight per cent. Helium gas was used for the determination of the dead space volume. The cells were immersed in a circulation water bath where temperature was controlled to ±0.1 K. The adsorbate was ultra high purity methane supplied by Praxair, with a stated minimum purity of 99.97%. A pressure transducer (Heise 620, 0-13 MPa) with an accuracy of 0.1% for the full scale was used for pressure measurements. The isotherm data collection was monitored by the use of a computerized data acquisition and control system.

The experimental procedure for isotherm data collection is as follows. The pressure p and the volume V of an amount n of gas are measured. The gas is then allowed to come into contact with

the adsorbent and the equilibrium values of temperature, pressure and volume are measured again. The gas density is calculated from PVT data by using the GERG equation of state[28] with an accuracy better than 0.06% for methane. The measured densities are used to derive the amount $n_a$ of gas adsorbed per unit mass:[4]

$$n_a = (\rho_1 - \rho_2)V_c - \rho_2 V_g \tag{6}$$

where $\rho_1$ and $\rho_2$ are respectively the density values before and after the contact between the adsorbate and the adsorbent; $V_c$ is the calibrated volume of the gas cell and $V_g$ is the dead space volume.

Accurate methane adsorption data over a limited pressure range (0 to 0.101 MPa) was collected for the determination of the second virial coefficients of the different activated chars. These data were obtained from a static volumetric gas sorption analysis with the Autosorb-1. The static volumetric technique furnish raw data in the form of volumes of adsorbate taken up by the unit mass of the sample at several equilibrium pressures by means of the difference between the amount of adsorbate admitted and the amount of adsorbate required to fill the space around the adsorbent (void space). The accuracy of the built in pressure transducer used is 0.11% for the 0 - 0.133 MPa range. The data of the adsorption of methane on the activated chars were collected at 298.2 K. The mass of the adsorbent samples (about 5g) was measured as described above with Mettler Toledo AT 201, an analytical balance with a stated reproducibility of ±0.015 mg (0 - 50 g) and a linearity of ±0.03 mg (0 - 10 g). The amount of methane adsorbed is computed from the ideal gas law, a correction term is introduced for non-ideality.

In the region of low coverage, the amount of gas adsorbed is a low order polynomial function of the pressure. A linear regression analysis of the experimental data is used to deduce the

coefficients of the polynomial corresponding to the amount of adsorbate per unit mass of adsorbent as a function of p/RT.

## IV Results and discussion

The high pressure (0 to 6 MPa) adsorption isotherms of the $CH_4$ / steam activated chars are plotted on Figure 1. The high pressure adsorption capacity of the activated chars increase steadily with the activation duration.

The low pressure (0 to 0.101 MPa) adsorption isotherms of the $CH_4$ / steam activated chars are plotted on Figure 2. The plots corresponding to t=0 and t=20 h exhibits a pronounced curvature while a nearly linear behavior is observed as the activation duration increase. This indicates the imperfection of the gas-solid interface, for subatmospheric pressure and room temperature, at the early stage of the activation.

The low pressure plots (Figure 2) do not behave like the high pressure plots. The high pressure plots layout follows the increase in the duration of the activation process and the increase in the BET surface area. This observation can be explained by the pressure dependant and complementary role played by surface area and porosity in the adsorption phenomenon.[6]

The second virial coefficients ($B_{gs}$) of the different activated carbons studied, the measured char's BET surface areas are presented in Table 1. The cumulative pore volume for pore width between 1.20 and 1.93 nm computed via the Horvath-Kawazoe (H-K) method for pore size distribution are also included in Table 1.

The $B_{gs}$ values are plotted in Figure 3, as a function of the duration of the activation. The value of $B_{gs}$ decrease from 60 $cm^3g^{-1}$ to 32.4 $cm^3g^{-1}$ at the beginning of the activation (0 to 20 h). This step (0 to 20 h) is characterized by a decrease in the cumulative pore volume for pore width between 1.20 and 1.93 nm (Table 1). The $B_{gs}$ values then increase and reach an extremum for an activation duration of about 65 h and $B_{gs}\approx 45$ $cm^3g^{-1}$. Finaly, the values of $B_{gs}$ decrease and the corresponding cumulative pore volume for pore width between 1.20 and 1.93 nm indicate a widening of the pores.

The value of the second gas-solid virial coefficient of the $CH_4$ / steam activated chars system (Figure 3) went through an extremum. This extremum corresponds to the optimum of the activation process and was obtained after about 65 hours of activation. A similar conclusion was reached by Alcañiz-Monge et al.[23], Molina-Sabio et al. [24] and Walker.[29] Alcañiz-Monge et al. and Molina-Sabio et al. studied by immersion microcalorimetry the effect of steam and carbon dioxide activation of olive stones char in both the development of microporosity and the micropore size distribution. As stated by these workers, steam activation widens the initial microporosity at the early stage of the activation process. The gas-solid approach applied to the study of microporosity development as a function of activation duration yields results similar to those obtained by microcalorimetry measurements.

## V Conclusion

We have used the gas-solid virial analysis to study the effect of the activating gas and the duration of the activation process on a char. We have shown that the virial treatment of physisorption provides

useful information on the structural change occurring during the activation of chars. The gas-solid virial coefficient approach can provide a systematic tool for the optimization of the activation process.

## Acknowledgements

The authors thank M. Daniel Cossement for the sample production, Mrs. Monique Bélanger for taking some of the experimental data, Pierre Bénard and Ahmed Hourri for fruitful discussions. This work was supported by Programme SYNERGIE, Ministère de l'Industrie, du Commerce, de la Science et de la Technologie, Gouvernement du Québec.

## References


(1) Steele, W. A. In *The solid-gas interface*; E. A. Flood, Ed., Dekker: New-York, 1967; Vol. 1.

(2) Pierotti R. A., Thomas H. E. In *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic, Ed., Wiley-Interscience: New-York, 1971, Vol. 4.

(3) Chahine R., Bose T. K. *Int. J. Hydrogen Energy* **1994**, *19*, 161.

(4) Bose, T. K., Chahine, R., Marchildon, L., St-Arnaud, J.-M. *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 2279.

(5) Barton S. S., Dacey J. R., Quinn D. F. In *Fundamentals of Adsorption*, Alan L. Ed., Engineering Foundation: New-York, 1984.

(6) Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press: New-York, 1982.

(7) Aranovich G. L., Donohue M. D. *Carbon*. **1995**, *33*, 1369.

(8) Bénard P., Chahine R. *Langmuir* **1997**, *13*, 808.

(9) Herden H., Löffler U., Schöllner R. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *144*, 477.

(10) Mason E. A., Spurling T. H. In *The Virial Equation of State*, Pergamon Press Ltd.: Oxford, 1969.

(11) Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B. *Molecular theory of gases and liquids,* John Wiley & Sons, Inc.: New-York, 1967.

(12) Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Addisson-Wesley: London, 1986

(13) Bose, T. K., Cole, R.H. *J.Chem. Phys* **1970**, *52*, 140.

(14) Okambawa R., St-Arnaud J. M., Bose, T. K., Le Noë, O. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *134*, 225.

(15) Steele W. A., Halsey G. D. Jr. *J. Chem. Phys*. **1954**, *22*, 979.

(16) Barker J. A., Everett D. H. *Transactions of the Faraday Society* **1962**, *58*, 160.

(17) Sams J. R., Constabaris G., Halsey G. D. Jr. *J. Chem. Phys*. **1962**, *36*, 1334.

(18) Sams J. R., Constabaris G., Halsey G. D. Jr. *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1689.

(19) Freeman M. P., Kolb K. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 217.

(20) Constabaris G., Sams J. R., Halsey G. D. Jr. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 367.

(21) Rybolt T. R., Epperson M. T., Weaver H. W., Thomas, H. E., Clare S. E., Manning B. M., McClung J. T. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *173*, 202.

(22) Rybolt T. R., Pierotti R. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4413.

(23) Olson D. R., Rybolt T. R., Bodine D. S., Wall M. D. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *159*, 205.

(24) Alcañiz-Monge J., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A., Yoshida S., Oya A. *Carbon* **1994**, *32*, 1277.

(25) Molina-Sabio M., Gonzalez M. T., Rodriguez-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A. *Carbon* **1996**, *34*, 505.

(26) Horváth G., Kawazoe K. *J. Chem. Eng. of Japan* **1983**, *16*, 470.

(27) Chahine R., Bose T. K. *International Symposium on Measurement Properties and Utilization of Natural gas*; John Libbey & Company Ltd.: Paris, 1988.

(28) Jaeschke M, Audibert S., van Caneghem P., Humphreys A. E., Jansen-van Rosmalen R., Pellei Q., Michels J. P. J., Shouten J. A., Seldam C. A. *High accuracy compressibility factor calculation for natural gases and similar mixtures by use of a truncated virial equation.* GERG Technical Monograph TM2, VDI: Dusseldorf, 1988.

(29) Walker P. L. Jr. *Carbon* **1996**, *34*, 1297.

**Table 1.** Activation duration t, second gas-solid virial coefficients $B_{gs}$, BET surface area A and cumulative (H-K) pore volume v for pore width between 1.20 and 1.93 nm for the steam activated chars.

| | $H_2O$-0 | $H_2O$-1 | $H_2O$-2 | $H_2O$-3 | $H_2O$-4 | $H_2O$-5 | $H_2O$-6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| t (h) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 110 | 140 |
| $B_{gs}$($cm^3g^{-1}$) (±0.2%) | 60.2 | 32.4 | 40.3 | 44.8 | 43.5 | 36.9 | 33.9 |
| A ($10^4cm^2g^{-1}$) (±8% max.) | 1200 | 1550 | 1740 | 1930 | 2150 | 2500 | 2540 |
| v ($cm^3g^{-1}$) | 0.20 | 0.10 | 0.12 | 0.16 | 0.21 | 0.26 | 0.28 |

**Caption for figures**

**Figure 1**
High pressure adsorption isotherms of the $CH_4$ / steam activated chars systems.

**Figure 2**
Low pressure adsorption isotherms of the $CH_4$ / steam activated chars systems.

**Figure 3**
Second gas-solid virial coefficient of the steam activated carbon samples as a function of the duration of the activation process.

Figure 1

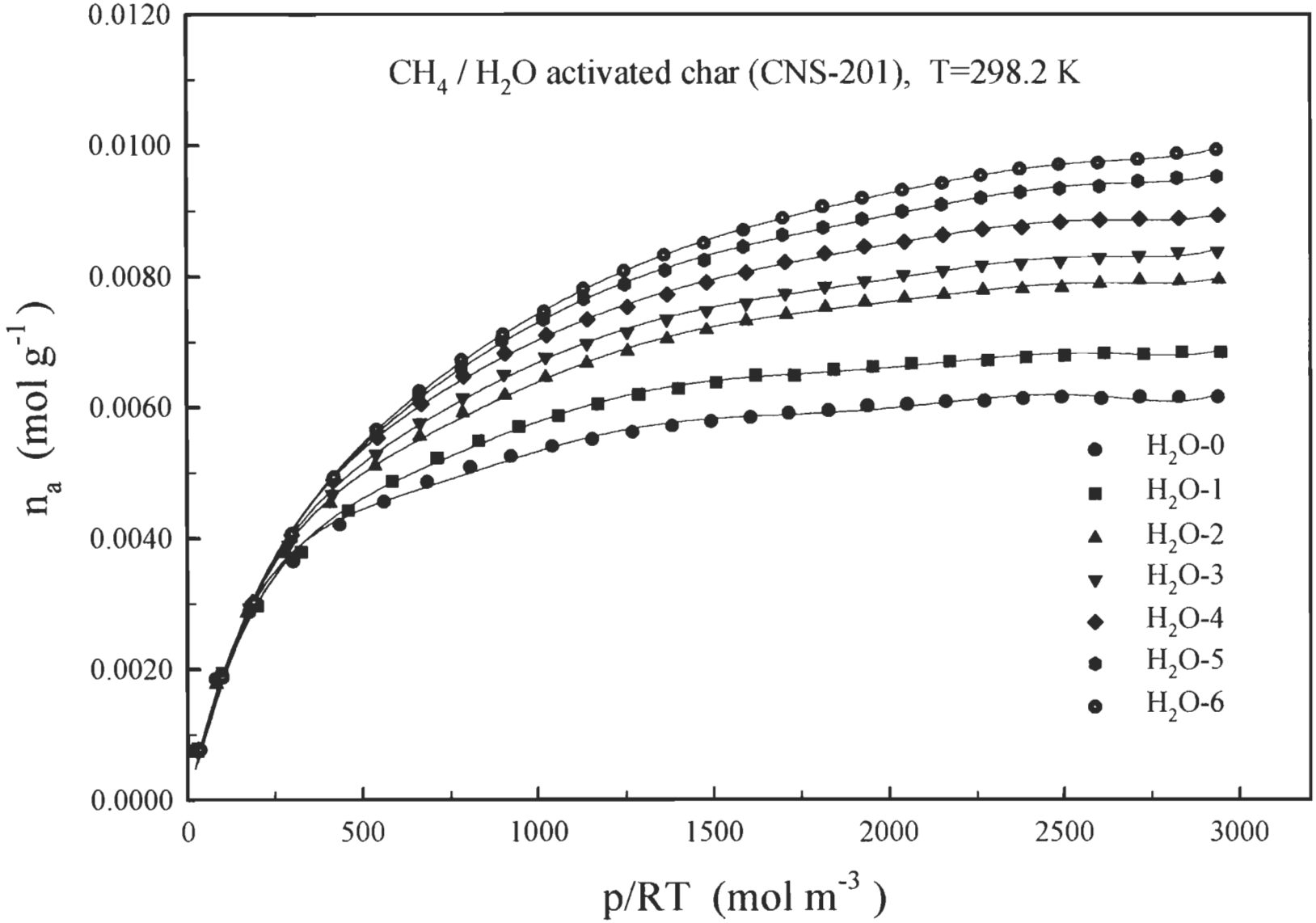

CH4 / H2O activated char (CNS-201), T=298.2 K
0.0120
0.0100
0.0080
0.0060
0.0040
0.0020
0.0000
na (mol g-1)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
p/RT (mol m-3)
H2O-0
H2O-1
H2O-2
H2O-3
H2O-4
H2O-5
H2O-6

Figure 2

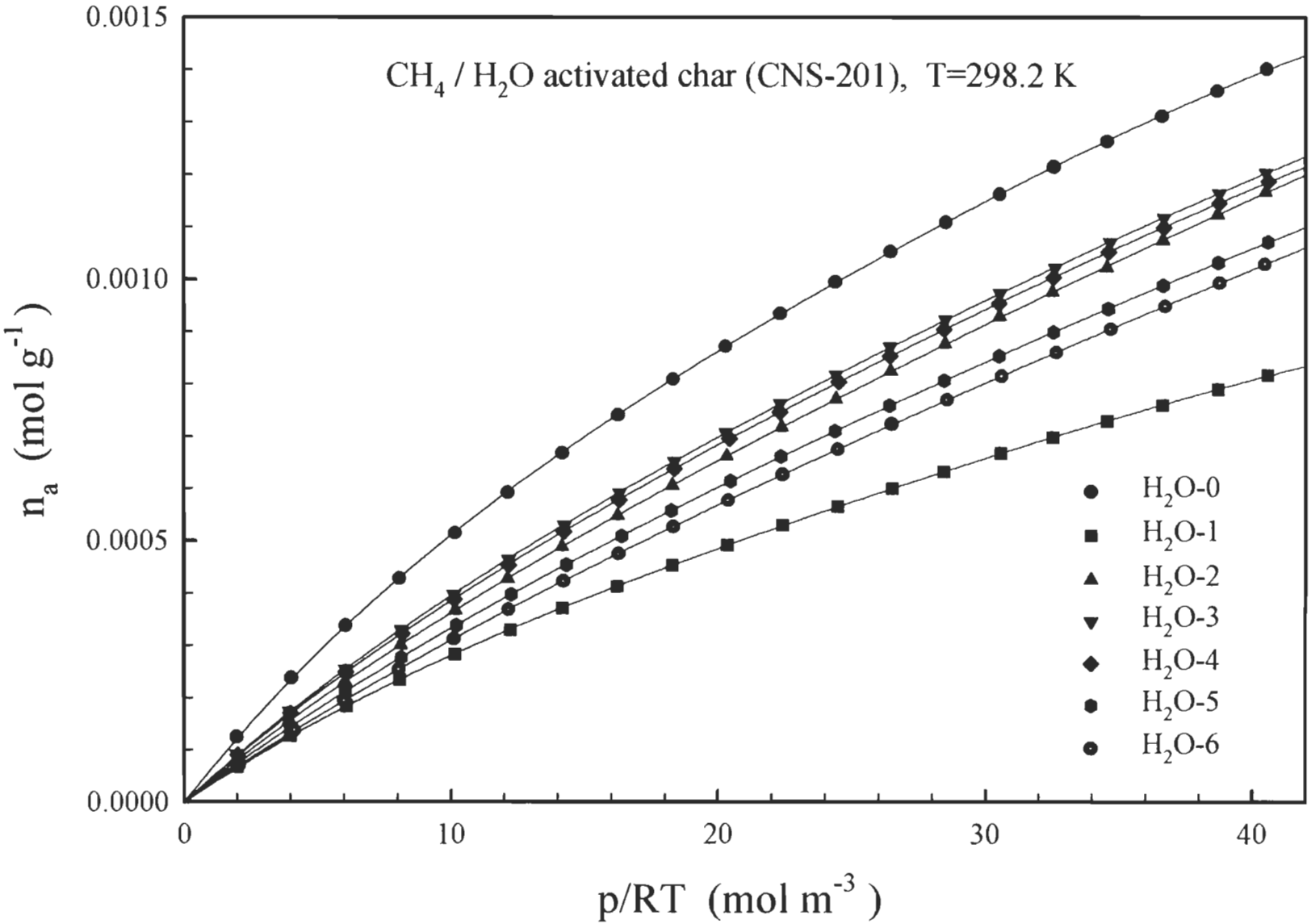
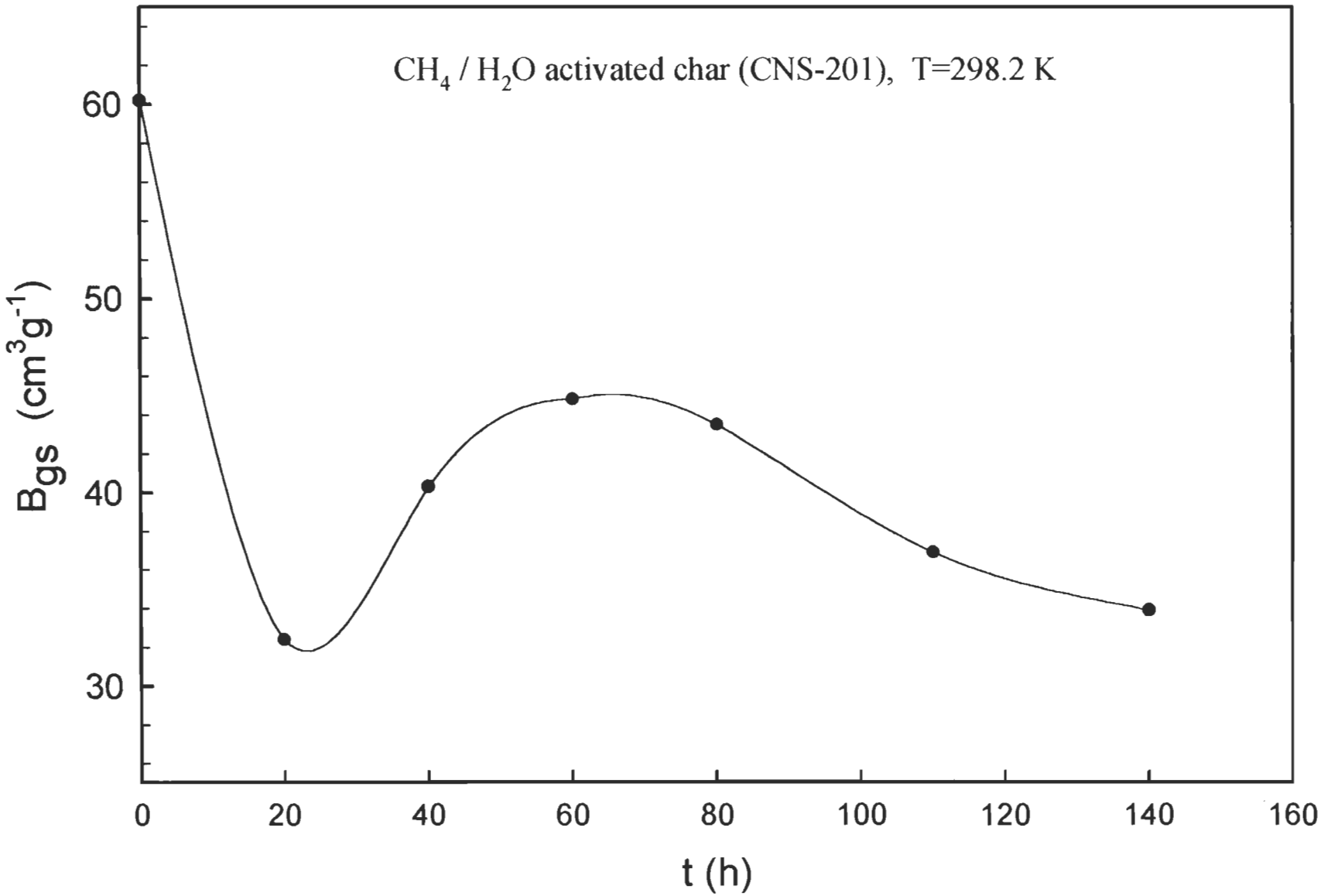

CH4 / H2O activated char (CNS-201), T=298.2 K
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
0
10
20
30
40
na (mol g-1)
p/RT (mol m-3)
H2O-0
H2O-1
H2O-2
H2O-3
H2O-4
H2O-5
H2O-6

Figure 3


CH4 / H2O activated char (CNS-201), T=298.2 K
Bgs (cm3g-1)
60
50
40
30
0
20
40
60
80
100
120
140
160
t (h)

## ANNEXE : INCERTITUDE SUR LA MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE DES CHARBON ACTIVÉS

La surface spécifique A obtenue par la méthode BET est donnée par (équation 1.4.15)

$$A = \frac{\mu_m N A_s}{M\,m}, \qquad (A2.1)$$

où $\mu_m$ la masse de gaz formant une monocouche, N=6,023 $10^{23}$ est la constante d'Avogadro; l'adsorbat utilisé est est l'azote dont l'aire de la section moléculaire efficace est $A_s$=16,2 $10^{-20}$ $m^2$ et la masse molaire moléculaire M=28,013 g $mol^{-1}$. La masse m de l'échantillon de charbon activé est obtenue à partir de la masse m' du récipient de prélèvement vide et de la masse m'' du récipient renfermant l'échantillon:

$$m = m'' - m'. \qquad (A2.2)$$

L'incertitude relative sur la mesure de A s'exprime en fonction des incertitudes relatives des grandeurs du second membre de l'équation 1.4.3:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta\mu_m}{\mu_m} + \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta A_s}{A_s} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta m}{m}. \qquad (A2.3)$$

L'incertitude sur m est donnée par

$$\Delta m = \Delta m'' + \Delta m' = 2\Delta m_0, \qquad (A2.4)$$

où $\Delta m_0$ est l'incertitude absolue sur une mesure de la masse.

D'après l'équation 1.4.14,

$$\frac{\Delta\mu_m}{\mu_m} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a + b} \qquad (A2.5)$$

La fusion des équations A2.3 et A2.5 donne:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a + b} + 2\frac{\Delta m_0}{m_0} + \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta A_s}{A_s} + \frac{\Delta M}{M} = i_p + i_b + i_c. \qquad (A2.6)$$

Nous avons fait ressortir les trois contributions à l'incertitude relative sur A:

$$i_p = \frac{\Delta a + \Delta b}{a + b} \qquad (A2.7)$$

qui est due au porosimètre,

$$i_b = 2\frac{\Delta m_0}{m_0} \tag{A2.8}$$

due à la balance et

$$i_c = \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta A_s}{A_s} + \frac{\Delta M}{M} \tag{A2.9}$$

due aux constantes physiques.

Numériquement,

$$i_c = \frac{0{,}0001}{6{,}0221} + \frac{0{,}1}{16{,}2} + \frac{0{,}0001}{28{,}0134} = 0{,}00619\,. \tag{A2.10}$$

Finalement,

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta a + \Delta b}{a + b} + 2\frac{\Delta m_0}{m_0} + 0{,}00619 \tag{A2.11}$$