

THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale des sciences exactes
et de leurs applications

Soutenue le 20 octobre 2017
par **Clémentine POUGET**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Génie des Procédés

MODELISATION ET SIMULATION DES SYSTEMES ELECTROLYTIQUES MULTIPHASIQUES REACTIFS DANS L'ENVIRONNEMENT PROSIM : APPLICATION AUX GEO RESSOURCES

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Jean-Charles de Hemptinne
- Fabien Magri

Professeur - IFP School
DR HDR - Université libre de Berlin

EXAMINATEURS

- Evelyne Neau
- Laurent Avauillée

Professeur - M2P2, Université de Marseille
Docteur - TOTAL

INVITES

- Olivier Baudouin
- Philippe Arpentinier

Directeur procédés - ProSim
Direction Scientifique - Air Liquide

DIRECTEURS

- Pierre Cézac
- Jean-Paul Serin

Professeur - LaTEP-ENSGTI-UPPA
Maître de conférences HDR - LaTEP-ENSGTI-UPPA

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à monsieur Jean-Charles de Hemptinne, professeur à l'IFP School et à monsieur Fabien Magri docteur à l'université libre de Berlin pour avoir accepté de juger mon travail. Je remercie aussi les autres membres du jury, Evelyne Neau, professeur à l'Université de Marseille, et Laurent Avaullée, expert thermodynamique et réservoir chez TOTAL, pour la pertinence de leurs commentaires. Je remercie également Philippe Arpentinier de la direction scientifique de Air Liquide qui a suivi mes travaux avec intérêt.

Merci également à Stéphane Déchelotte, président directeur général de ProSim SA pour avoir financé cette thèse et m'avoir fait confiance. Merci à Olivier Baudouin, directeur procédés de ProSim SA, pour avoir suivi mon travail, merci pour ton aide, ta confiance et ta disponibilité.

Je remercie particulièrement mes deux directeurs de thèse, Pierre Cézac et Jean-Paul Serin. Merci pour cette aventure humaine dans laquelle vous m'avez embarquée.

Un énorme merci à l'équipe LaTEP-ENSGTI avec laquelle j'ai passé mes trois années d'école d'ingénieur et ma première année thèse, les pauses café, les sorties convivialités et les repas de Noël avec vous tous sont des souvenirs qui resteront. Une grosse pensée aux copains qui m'ont soutenue : Fabien, Lorenzo, Adrien, Éric, Théo, JC, Julie...

Les deux dernières années de thèse se sont passées au sein de l'entreprise ProSim. J'ai pu y faire de nombreuses belles rencontres. Merci Louis pour ton aide et ta sincérité, ne change pas. Merci à Angéline et Joëlle pour les parties de rigolade et votre soutien. Enfin un grand merci à tous pour m'avoir accueilli à Toulouse.

Et qu'aurait été ma fin de thèse à Toulouse sans te rencontrer Gaby ? Je me demande bien. Tu m'as permis d'aimer cette ville et grâce à toi j'ai rencontré ce magnifique groupe de soutien de la bière du jeudi. Je ne te remercierai jamais assez. Camille, Fabien, Jack, Marie, Nadia, Ninoue, Quentin merci de continuer cette tradition du jeudi au Dubli. Merci d'avoir toujours été là.

Un big up spécial pour ma résidence secondaire à Pau : merci Alex et Rémi de m'accepter chez vous aussi souvent (même si je ne fais pas la vaisselle). Merci pour vos conseils lors de mes moments de doute. Une grosse pensée aussi pour les Lyonnais Clémi et Francis qui sont toujours présents pour moi, même à distance.

Enfin si j'en suis là aujourd'hui, c'est que j'ai toujours été soutenue par ma famille. Vous avoir auprès de moi le jour de ma soutenance a rendu cette journée magique. Merci à mes parents pour toujours croire en moi, merci Matthieu et Audrey pour le soutien téléphonique à distance, merci tonton Denis pour ton soutien depuis le lycée ! Merci à tous : marraine, parrain, les tontons, les tatas, Maxime, les cousines, les cousins...

Pour finir ces remerciements, je ne peux que remercier la personne qui m'a soutenue quotidiennement dans cette aventure. Merci Julien d'avoir rendu ma vie plus belle, merci de me faire rire, d'être toujours là pour moi.

Modélisation et simulation des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs dans l'environnement ProSim : Application aux géo-ressources

Clémentine Pouget

Thèse de doctorat : Génie des Procédés, Pau 2017

Directeurs : Pierre Cézac et Jean-Paul Serin

Laboratoire : LaTEP, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Résumé

La simulation des procédés est un outil de développement, de dimensionnement et d'optimisation des procédés dans les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, de l'énergie ou du traitement de gaz. Elle fournit une représentation des opérations du procédé en utilisant des modèles mathématiques pour chaque opération unitaire, s'assurant du respect des bilans de matière et d'énergie. Cependant l'utilisation de la simulation des procédés dans l'industrie peut être limitée par un manque de connaissance en thermodynamique.

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse a pour objectif d'enrichir les modèles thermodynamiques adaptés aux solutions électrolytiques des logiciels de ProSim® avec les compétences du LaTEP dans le cadre d'applications aux géo-ressources et en profitant de la modélisation des opérations unitaires déjà présentes dans les logiciels de ProSim®.

Dans un premier temps, les concepts et les définitions de base de la thermodynamique des solutions, nécessaires au développement des modèles, et notamment du cas particulier des solutions électrolytiques seront présentés, aboutissant sur l'écriture des divers équilibres permettant de décrire les solutions électrolytiques.

Puis les grands principes des différents modèles thermodynamiques nécessaires à l'écriture des équilibres des solutions électrolytiques seront présentés, en mettant l'accent sur les modèles de coefficient d'activité qui sont alors spécifiques aux modèles électrolytiques prenant en compte les interactions de longue portée engendrées par la présence d'ions.

Enfin, trois cas d'études de systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs appliqués aux géo-ressources sont examinés : la géothermie profonde ; le traitement de gaz acides, issus de fumées de l'oxy-combustion d'une centrale à charbon ; la récupération du lithium.

Mots clés : coefficients d'activité ; solutions électrolytiques ; équilibres de phases ; spéciation ; géo-ressources.

Modeling and simulation of multiphase reactive electrolyte systems in the ProSim environment: applications to geo resources

Clémentine Pouget

PhD Thesis: Process Engineering, Pau 2017

Supervisors: Pierre Cézac and Jean-Paul Serin

Lab: LaTEP, University of Pau and Pays de l'Adour

Abstract

Chemical process simulation is a very useful tool to improve the development, design and optimization of processes. Then, it can help in the chemical, petrochemical, pharmaceutical, energy production, gas processing, environmental, and food industries. It provides a representation of the operations of the process using mathematical models for the different unit operations, ensuring that mass and energy balances are satisfied. However, the use of process simulation in industry is currently being limited by a lack of understanding of thermodynamics.

This thesis aims to extend the ProSim®'s software thermodynamic models dedicated to electrolyte solutions, with the LaTEP knowledge in making use of unit operation modeling already present in the ProSim®'s software.

First are presented the thermodynamic of solutions basic concepts and definitions required for the development of the models, and a focus is made on the particular case of electrolytic solutions. Next the different equilibrium allowing for the description of the electrolyte solutions are written.

Then, the thermodynamic models main principles, necessary for the writing of the electrolytic solutions equilibrium, are presented, focusing on the activity coefficient models which are specific to the electrolytic models taking into account the long-range interactions generated by the presence of ions.

Finally, three studies of reactive multiphase electrolytic systems applied to geo resources are presented: the deep geothermal; the acid gases treatment from coal combustion smoke; the lithium recovery.

Keywords: activity coefficients; electrolyte solutions; phase equilibrium; speciation; geo resources.

Sommaire

Sommaire	1
Liste des Tableaux	1
Liste des Figures	5
Introduction.....	9
Chapitre I : Thermodynamique générale de systèmes électrolytiques multiphasiques.....	13
1. Eléments de thermodynamique des solutions électrolytiques.....	17
1.1. Le potentiel chimique.....	17
1.2. La fugacité	17
1.3. Définition de l'idéalité	18
1.4. Définition de l'activité	20
1.5. Convention dissymétrique en phase aqueuse	20
1.6. Spécificité des solutions électrolytiques	21
2. Ecriture des équilibres.....	23
2.1. Définition thermodynamique de l'équilibre.....	23
2.2. Equilibres liquide-vapeur.....	24
2.3. Equilibres chimiques.....	25
2.4. Equilibres solide-liquide	26
3. Conclusion	27
Chapitre II : Modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation des systèmes électrolytiques multiphasiques	29
1. Coefficient de fugacité pour la phase gaz	33
1.1. Les équations d'état	33
1.2. Equation de Van der Waals et dérivées	34
2. Coefficient d'activité pour la phase liquide.....	36
2.1. Généralités	36
2.2. Théorie de Debye-Hückel	38
2.3. Modèle de Pitzer	40
2.4. Modèle MSE	46
2.5. Modèle E-NRTL.....	49
3. Constante d'équilibre	53
3.1. Corrélation des constantes d'équilibre chimique ou solide-liquide.....	53
3.2. Modèle de potentiel chimique de référence	53
4. Constante de Henry.....	55

4.1.	Cas général	55
4.2.	Cas des gaz acides	56
5.	Conclusion	57
Chapitre III : Applications aux systèmes d'intérêts		59
1.	Application à la géothermie profonde	65
1.1.	Positionnement de l'étude	65
1.2.	Choix des modèles.....	68
1.3.	Modélisation des sous-systèmes relatifs à la géothermie profonde	70
1.4.	Etude de sensibilité	97
1.5.	Conclusion	99
2.	Application au traitement de gaz acides.....	100
2.1.	Positionnement de l'étude.....	100
2.2.	Bibliographie sur le système relatif au traitement de gaz acides	101
2.3.	Modélisation des équilibres des sous-systèmes relatifs au traitement de gaz acides....	119
2.4.	Amélioration de la modélisation prédictive du procédé de Air Liquide	129
2.5.	Conclusion	137
3.	Application à la récupération du Lithium.....	138
3.1.	Positionnement de l'étude.....	138
3.2.	Modélisation du système d'intérêt {H ₃ BO ₃ , H ₂ O, LiOH}.....	139
3.3.	Conclusion	145
4.	Conclusion	146
Conclusion et perspectives.....		147
Nomenclature.....		151
Références bibliographiques.....		153
Annexes		167
Annexe 1 : Description du modèle thermodynamique de Soreide et Whitson		167
Annexe 2 : Paramètres d'interaction binaire utilisés dans le modèle E-NRTL.....		168
Annexe 3 : Références bibliographiques des équilibres liquide-vapeur d'intérêt pour la géothermie profonde.....		172
Annexe 4 : Analyse bibliographique du mécanisme « de la chambre de plomb »		181
Annexe 5 : Analyse bibliographique du mécanisme « de Raschig »		183
Annexe 6 : Données nécessaires à la modélisation des sous-systèmes {NO _x , CO ₂ , H ₂ O}.....		192
Annexe 7 : Paramètres utilisés pour la modélisation du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O, LiOH} avec le modèle MSE.....		193
Annexe 8 : Equivalence de composition du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}		195

Liste des Tableaux

Tableau II - 1 : Paramètres des différentes équations d'état cubiques	34
Tableau III - 1 : Plage de composition des eaux géothermales en mol.kg ⁻¹ d'eau (Sanjuan B. et al. 2016).....	66
Tableau III - 2 : Estimation de la répartition des gaz issus des saumures	67
Tableau III - 3 : Paramètres d'interaction binaire du modèle PR issus de la littérature	68
Tableau III - 4 : Paramètres de la constante de Henry du CO ₂ et du CH ₄ issus de Sloan 1998.....	68
Tableau III - 5 : Paramètres du modèle HKF	69
Tableau III - 6 : Équilibres en phase gaz impliquant des oxydes d'azote et des oxyacides	101
Tableau III - 7 : Équilibres de dissociation des acides nitrique et nitreux	102
Tableau III - 8 : Équilibres en phase liquide impliquant des oxydes d'azote et des oxyacides	103
Tableau III - 9 : Constantes de Henry des oxydes d'azote calculées par Schwartz et White (1981)....	103
Tableau III - 10 : Constantes de Henry issues de Sanders (1999).....	104
Tableau III - 11 : Recommandations de Schwartz et White (1983).....	107
Tableau III - 12 : Paramètres de la loi d'Arrhenius pour la réaction (G0).....	108
Tableau III - 13 : Débits molaires partiels des espèces NO _x à l'équilibre en phase liquide	122
Tableau III - 14 : Débits molaires partiels des espèces NO _x à l'équilibre en phase liquide	123
Tableau III - 15 : Débits molaires partiels des espèces NO _x à l'équilibre en phase liquide	125

Liste des Figures

Figure III - 1 : Schéma de fonctionnement de l'EGS (U.S. Department of Energy Geothermal Technologies Program. 2008. An Evaluation of Enhanced Geothermal Systems Technology)	65
Figure III - 2 : Schéma du puits de production	66
Figure III - 3 : Coefficient d'activité moyen de NaCl dans l'eau en fonction de sa molalité à 25°C, 100°C, 200°C et 275°C	71
Figure III - 4 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le binaire {CH ₄ , H ₂ O}.....	72
Figure III - 5 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le binaire {CH ₄ , H ₂ O}.....	72
Figure III - 6 : Solubilité du méthane dans l'eau à 10°C.....	72
Figure III - 7 : Solubilité du méthane dans l'eau à 38°C.....	73
Figure III - 8 : Solubilité du méthane dans l'eau à 104°C, 138°C et 171°C.....	74
Figure III - 9 : Composition en méthane de la phase gaz du binaire {CH ₄ , H ₂ O} à 38°C, 104°C et 171°C	74
Figure III - 10 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de bulle du binaire {CH ₄ , H ₂ O} en fonction de la fraction molaire en méthane.....	75
Figure III - 11 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de rosée du binaire {CH ₄ , H ₂ O} en fonction de la fraction molaire en méthane.....	75
Figure III - 12 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire {CH ₄ , H ₂ O}	76
Figure III - 13 : Modélisation de la solubilité du méthane dans l'eau à 38°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	77
Figure III - 14 : Modélisation de la solubilité du méthane dans l'eau à 104°C, 138°C et 171°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire.....	77
Figure III - 15 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le binaire {CO ₂ , H ₂ O}.....	78
Figure III - 16 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le binaire {CO ₂ , H ₂ O}.....	78
Figure III - 17 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 75°C	79
Figure III - 18 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 100°C	79
Figure III - 19 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 150°C	80
Figure III - 20 : Diagramme de phase du binaire {CO ₂ , H ₂ O} à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C	81
Figure III - 21 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de bulle du binaire {CO ₂ , H ₂ O} en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone	82
Figure III - 22 : Evolution de l'erreur relative sur la fraction en eau vaporisée du binaire {CO ₂ , H ₂ O} en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone	82
Figure III - 23 : Diagramme de phase du binaire {CO ₂ , H ₂ O} à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C après optimisation des paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL.....	83
Figure III - 24 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire {CO ₂ , H ₂ O}.....	84
Figure III - 25 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en eau calculée en fonction de la fraction vaporisée en eau expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire {CO ₂ , H ₂ O}	84

Figure III - 26 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 75°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire...	84
Figure III - 27 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 100°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire...	85
Figure III - 28 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 150°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire...	85
Figure III - 29 : Diagramme de phase du binaire {CO ₂ , H ₂ O} à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C après optimisation des paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL et du modèle PR	86
Figure III - 30 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}	87
Figure III - 31 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}	87
Figure III - 32 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}	88
Figure III - 33 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en CH ₄ calculée en fonction de la fraction vaporisée en CH ₄ expérimentale du système ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}	88
Figure III - 34 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en CO ₂ calculée en fonction de la fraction vaporisée en CO ₂ expérimentale du système ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}	88
Figure III - 35 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CO ₂ , NaCl, H ₂ O} vue 3D (1) ...	89
Figure III - 36 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CO ₂ , NaCl, H ₂ O} vue 3D (2) ...	89
Figure III - 37 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire {CO ₂ , NaCl, H ₂ O}	90
Figure III - 38 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de NaCl de 3 mol.kg ⁻¹ d'eau à 50°C et 100°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	91
Figure III - 39 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de NaCl de 6 mol.kg ⁻¹ d'eau à 50°C, 100°C et 150°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	91
Figure III - 40 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CH ₄ , NaCl, H ₂ O} vue 3D (1) ...	92
Figure III - 41 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CH ₄ , NaCl, H ₂ O} vue 3D (2) ...	92
Figure III - 42 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire {CH ₄ , NaCl, H ₂ O}	93
Figure III - 43 : Modélisation de la solubilité du méthane dans une solution de NaCl de 0.5, 1 et 2 mol.kg ⁻¹ d'eau à 25°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	94
Figure III - 44 : Modélisation de la solubilité du méthane dans une solution de NaCl de 0.5 et 1 mol.kg ⁻¹ d'eau à 30°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	95
Figure III - 45 : Modélisation de la solubilité du méthane dans une solution de NaCl de 1 mol.kg ⁻¹ d'eau à 102.5°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire	95
Figure III - 46 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale du système ternaire {CH ₄ , NaCl, H ₂ O} avec un flash initialisé aux solubilités en méthane de la littérature et aux solubilités en méthane augmentée de 13.48%	96

Figure III - 47 : Etude de sensibilité de la pression de bulle d'une eau géothermale à 180°C et pour une molalité moyenne en NaCl de 0.39 mol.kg ⁻¹ d'eau en fonction de sa composition en méthane..	97
Figure III - 48 : Influence de la présence de diazote sur la pression de bulle du système à 180°C et pour un molalité moyenne en NaCl de 0.39 mol.kg ⁻¹ d'eau.....	98
Figure III - 49 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction (G0) en fonction de la température	108
Figure III - 50 : Schéma global de la dissolution des NOx dans l'eau.....	109
Figure III - 51 : Schéma réactionnel de la dissolution des NOx dans l'eau prenant en compte la formation d'acide en phase gaz	110
Figure III - 52 : Schéma réactionnel de la dissolution des NOx dans l'eau prenant en compte la formation d'acide en phase liquide.....	111
Figure III - 53 : Répartition des espèces de soufre(IV) en solution aqueuse en fonction du pH à 20°C (Siddiqi et al., 1996).....	113
Figure III - 54 : Schéma réactionnel de la dissolution des SOx dans l'eau.....	114
Figure III - 55 : Mécanisme de Raschig présenté par Susianto et al. 2001.....	117
Figure III - 56 : Schéma du flash réactif	120
Figure III - 57 : Comparaison de la molalité du CO ₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement.....	121
Figure III - 58 : Comparaison du nombre de moles total de composés azotés dans l'eau à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement.....	121
Figure III - 59 : Comparaison du nombre de moles total de composés azotés contenus en phase liquide à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement.....	123
Figure III - 60 : Comparaison de la molalité du CO ₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement.....	124
Figure III - 61: Comparaison du nombre de mole total de composés azotés dans l'eau à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement.....	125
Figure III - 62 : Etude de l'influence de la constante d'équilibre de la réaction (G2)	126
Figure III - 63 : Etude de l'influence de la constante d'équilibre de la réaction (G3)	126
Figure III - 64 : Etude de l'influence de la constante de Henry de HNO ₂	127
Figure III - 65 : Comparaison des valeurs de solubilités du SO ₂ dans l'acide sulfurique mesurées par Colle (2006) et obtenues par le modèle Sour Water (Simulis® Thermodynamics) à 293.45 K	127
Figure III - 66 : Modélisation du traitement des NOx des fumées d'oxy-combustion	130
Figure III - 67 : Schéma du réacteur équilibré fictif 127 ajouté.....	131
Figure III - 68 : Amélioration, des écarts relatifs absolus entre les mesures et les résultats de simulation, obtenue lors de l'évolution du modèle	132
Figure III - 69 : Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G2)	133
Figure III - 70 : Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G3)	134
Figure III - 71 : Production des acides nitrique et nitreux en phase liquide via les réactions contrôlées par cinétique (A4*/1*) et (A5*/2*).....	136
Figure III - 72 : Diagramme de phase du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}.....	140
Figure III - 73 : Température de bulle du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O} à pression atmosphérique.....	141
Figure III - 74 : Pression de bulle du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}	141
Figure III - 75 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O} à la pression de bulle... ..	142
Figure III - 76 : Pression de bulle du système {LiOH, H ₂ O}.....	143
Figure III - 77 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système {LiOH, H ₂ O}.....	144

Figure III - 78 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$ à $100^\circ C$ 145

Introduction

La simulation des procédés est un outil de développement, de dimensionnement et d'optimisation des procédés dans les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, de l'énergie ou du traitement de gaz. Elle fournit une représentation des opérations du procédé en utilisant des modèles mathématiques pour chaque opération unitaire, s'assurant du respect des bilans de matière et d'énergie. Cependant l'utilisation de la simulation des procédés dans l'industrie peut être limitée par un manque de connaissance en thermodynamique.

Le développement de la simulation des procédés débute dans les années 1960, où les matériels et logiciels deviennent utilisables et peuvent être connectés aux connaissances des propriétés thermophysiques, des équilibres de phases, des équilibres réactionnels, des cinétiques réactionnelles, et des opérations unitaires. C'est dans ce cadre que ProSim[®], fournisseur de logiciel de simulation de procédés, a vu le jour. Les logiciels proposés par ProSim[®] sont utilisés pour améliorer la conception des procédés, accroître l'efficacité des usines ou réduire leur impact environnemental. Grâce à un investissement permanent en recherche et développement, ProSim[®] développe des solutions logicielles innovantes et est devenu un acteur majeur du domaine au niveau international. Il s'appuie pour cela sur le LaTEP, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Ce laboratoire fait partie de l'Institut Carnot ISIFoR et de l'ITE INEF4 et rayonne non seulement au niveau national, mais également international. La caractérisation des systèmes électrolytiques est une de ses compétences fortes. Il est ainsi porteur de projets publics (ANR, Ademe...) ou privés sur cette thématique avec comme partenaires des laboratoires publics (Mines ParisTech, ICCF de Clermont-Ferrand, Georessources, LRGP de Nancy...), des EPIC (BRGM) ou des sociétés privées nationales ou internationales (TOTAL, AIR LIQUIDE, ProSim...).

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse a ainsi pour objectif d'enrichir les modèles thermodynamiques adaptés aux solutions électrolytiques du serveur de calculs thermodynamiques Simulis[®] Thermodynamics de ProSim[®], avec les compétences du LaTEP, dans le cadre d'applications aux géo-ressources et en profitant de la modélisation des opérations unitaires déjà présentes dans les logiciels de ProSim[®].

Pour chaque application aux géo-ressources étudiée dans ce manuscrit, la démarche utilisée pour permettre de modéliser les divers équilibres d'un système considéré est la même. En effet, pour chaque application, la description du système complet, recensant les équilibres chimiques et physiques, et permettant ainsi d'avoir une vue d'ensemble du problème, doit être réalisée. Il est aussi nécessaire de choisir les modèles thermodynamiques appropriés au système étudié, ainsi que les paramètres associés. Une fois le code du modèle développé et validé dans le serveur de calculs thermodynamiques Simulis[®] Thermodynamics de ProSim[®], il est alors nécessaire de valider son utilisation pour l'application considérée, en comparant les résultats de simulation à des mesures expérimentales. Dans le cadre de cette thèse portant sur la modélisation de systèmes électrolytiques, les mesures expérimentales sont issues de la littérature ou bien d'autres études menées au LaTEP. De plus, si les paramètres des modèles initialement pris dans la littérature ne permettent pas de représenter correctement les systèmes électrolytiques sur le domaine d'application considéré, des régressions de paramètres sont effectuées pour améliorer les performances des modèles et donc parfaire la description du comportement des systèmes réels.

Le manuscrit comporte trois parties. Le premier chapitre reprend les concepts et les définitions de base de la thermodynamique des solutions, nécessaires au développement des modèles, et notamment du cas particulier des solutions électrolytiques. En effet, la thermodynamique des solutions d'électrolytes diffère de la thermodynamique des non-électrolytes à cause de la présence des espèces ioniques. La description thermodynamique de la phase aqueuse est ainsi plus complexe ; la nature des forces électrostatiques à longue distance est responsable, par exemple, de la déviation importante à l'idéalité dans les solutions diluées. D'autres aspects sont différents, tels que l'échelle de composition et l'état de référence utilisés, qui sont souvent source de confusion. Ainsi, l'extension des bases théoriques thermodynamiques des systèmes non-électrolytes aux cas des électrolytes, n'est pas une tâche facile. Ce premier chapitre aboutit sur l'écriture des divers équilibres permettant de décrire les solutions électrolytiques. Il met alors en évidence l'importance de la connaissance du système étudié (connaissance des espèces vraies, des équilibres chimiques, liquide-vapeur et solide-liquide à prendre en compte), mais aussi les grandeurs thermodynamiques et modèles nécessaires et adaptés à la description des différentes phases lors d'un équilibre entre une solution électrolytique et une phase gaz et/ou une phase solide (modèles de coefficient de fugacité, de coefficient d'activité, de constante de Henry, de constante d'équilibre chimique ou solide-liquide).

Le deuxième chapitre passe en revue différents modèles thermodynamiques nécessaires à la description du comportement d'une solution électrolytique saturée en gaz et /ou solide. L'accent est mis sur les modèles de coefficient d'activité qui sont spécifiques à la description des solutions électrolytiques. Ces modèles (Pitzer, E-NRTL, MSE) ont, fait l'objet de développements dans l'environnement Simulis® Thermodynamics durant cette thèse. Ils enrichissent la bibliothèque thermodynamique déjà en place dans les logiciels de ProSim®

Le troisième et dernier chapitre présente des cas d'application de la modélisation et de la simulation de systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs en utilisant les modèles thermodynamiques présentés au Chapitre 2. Les trois cas étudiés appartiennent au même domaine d'application : les géo-ressources. Ces trois applications sont : la géothermie profonde, le traitement de gaz acides et l'extraction du lithium. Ce chapitre se décompose donc en trois parties, représentant les trois cas d'application aux géo-ressources étudiés pendant cette thèse. Pour chacune de ces études, le système complet a été étudié, aboutissant à la connaissance des espèces vraies, mais aussi des équilibres chimiques, liquide-vapeur et solide-liquide à prendre en compte, et un modèle thermodynamique adapté a été choisi.

Le premier cas étudié est appliqué à la géothermie profonde. L'objectif est de calculer la pression de bulle, et donc prévoir l'apparition d'une phase gaz lors de la remontée des eaux souterraines chaudes, sous pression. Ces eaux souterraines sont des saumures contenant principalement du chlorure de sodium, du méthane et du dioxyde de carbone. La modélisation de ce système à haute température et haute pression a été réalisée en utilisant le modèle de coefficient d'activité spécifique aux solutions électrolytiques E-NRTL. Les résultats alors obtenus sont comparés aux mesures expérimentales de la littérature.

Le deuxième cas d'étude porte sur le traitement de gaz acides, issus de fumées de l'oxy-combustion de centrale à charbon, pour produire un flux concentré de dioxyde de carbone à haute pression, afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage. L'objectif de cette étude est d'améliorer la modélisation du système $\{H_2O, CO_2, NO_x, SO_2\}$ sous pression avec le profil thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water de Simulis® Thermodynamics qui utilise le modèle de Pitzer modifié par Edwards pour le calcul des coefficients d'activité.

Pour cela, il est nécessaire de comprendre le mécanisme réactionnel complexe qui se déroule lors de l'absorption de gaz acides dans l'eau. Une recherche bibliographique a donc été réalisée, permettant d'aboutir à des propositions d'amélioration de la modélisation. Dans le but de valider ces modifications, le modèle « amélioré » est successivement comparé aux mesures d'équilibres obtenues au LaTEP, et aux résultats de la campagne de mesures de Air Liquide.

Enfin, le troisième et dernier cas d'étude traite de la récupération du lithium, un métal dit stratégique. Dans les procédés de récupération du lithium par l'exploitation des saumures de lacs salés, le bore constitue une impureté majeure, mais aussi un sous-produit valorisable. L'objectif de cette pré-étude est alors de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$ avec le modèle MSE présenté dans le Chapitre II.

Chapitre I : Thermodynamique générale de systèmes électrolytiques multiphasiques

1. Eléments de thermodynamique des solutions électrolytiques.....	17
1.1. Le potentiel chimique.....	17
1.2. La fugacité	17
1.3. Définition de l'idéalité	18
1.3.1. Approche résiduelle	18
1.3.2. Approche d'excès	19
a. Approche d'excès par rapport au corps pur liquide.....	19
b. Approche d'excès par rapport à la solution infiniment diluée.....	20
1.4. Définition de l'activité	20
1.5. Convention dissymétrique en phase aqueuse	20
1.6. Spécificité des solutions électrolytiques	21
1.6.1. Espèces vraies et apparentes	21
1.6.2. Echelle de composition	21
1.6.3. Coefficient d'activité moyen	23
2. Ecriture des équilibres.....	23
2.1. Définition thermodynamique de l'équilibre.....	23
2.2. Equilibres liquide-vapeur.....	24
2.2.1. Approche dissymétrique γ/ϕ	24
2.2.2. Ecriture des équilibres liquide-vapeur	24
2.3. Equilibres chimiques.....	25
2.4. Equilibres solide-liquide	26
3. Conclusion	27

Ce premier chapitre reprend les concepts et les définitions de base de la thermodynamique des solutions. Il est nécessaire afin d'appréhender les grandeurs intervenant : dans la description des solutions, et dans l'écriture de leur équilibres de phases. Ce chapitre est divisé en deux parties.

La première partie présente les grandeurs de bases de la thermodynamique des solutions : le potentiel chimique, la fugacité, l'idéalité et l'activité. Les conditions de référence et les conventions pour les calculs des potentiels sont ensuite abordées. Travailler avec des solutions électrolytiques apporte son lot de spécificités. En effet, la thermodynamique des solutions d'électrolytes diffère de la thermodynamique des non-électrolytes à cause de la présence des espèces ioniques. La description thermodynamique de la phase aqueuse est ainsi plus complexe ; la nature des forces électrostatiques à longue distance est responsable, par exemple, de la déviation importante à l'idéalité dans les solutions diluées. D'autres aspects sont différents, tels que l'échelle de composition et l'état de référence utilisés, qui sont souvent source de confusion. Ainsi, l'extension des bases théoriques thermodynamiques des systèmes non-électrolytes aux cas des électrolytes n'est pas une tâche facile.

La seconde partie du chapitre présente l'écriture des équations permettant de décrire l'équilibre entre une solution électrolytique et une autre phase (solide et/ou vapeur). La définition thermodynamique de l'équilibre, les équilibres liquide-vapeur, les équilibres chimiques et les équilibres solide-liquide sont ainsi successivement présentés. Il met alors en évidence l'importance de la connaissance du système étudié (connaissance des espèces vraies, des équilibres chimiques, liquide-vapeur et solide-liquide à prendre en compte), mais aussi les grandeurs thermodynamiques et modèles nécessaires et adaptés à la description des différentes phases lors d'un équilibre entre une solution électrolytique et une phase gaz et/ou une phase solide (modèles de coefficient de fugacité, de coefficient d'activité, de constante de Henry, de constante d'équilibre chimique ou solide-liquide).

1. Éléments de thermodynamique des solutions électrolytiques

L'objectif principal de ce premier paragraphe est de rappeler le lien entre les différentes grandeurs thermodynamiques, et d'introduire les fonctions thermodynamiques usuelles permettant de calculer les équilibres de phases.

1.1. Le potentiel chimique

La thermodynamique introduit le potentiel chimique, noté μ_i , représentant pour chaque espèce i une enthalpie libre molaire partielle. Gibbs définit le potentiel chimique comme la variation d'enthalpie libre avec le nombre de moles n_i de l'espèce i :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (1-1)$$

avec : la température T , la pression P et le nombre de moles des autres constituants $n_{j \neq i}$ constants.

1.2. La fugacité

La fugacité d'un corps i dans un mélange, f_i , est définie à température constante par analogie au gaz parfait selon l'expression :

$$d(\mu)_T = RT d \ln(f_i)_T \quad (1-2)$$

La généralisation de cette relation conduit à (Gmehling 2012) :

$$\mu_i(T, P, z) = \mu_i^{ref}(T) + RT \ln \left(\frac{f_i(T, P, z)}{f_i^{ref}(T)} \right) \quad (1-3)$$

où :

- $\mu_i^{ref}(T)$, est le potentiel chimique de l'espèce i à l'état de référence, il est dépendant de la température et défini à pression et composition de référence ;
- $f_i^{ref}(T)$, est la fugacité de l'espèce i dans l'état de référence ;
- $f_i(T, P, z)$, est la fugacité de l'espèce i , elle est dépendante des conditions de travail : la température, la pression et la composition.

1.3. Définition de l'idéalité

Lewis définit en 1923 une solution idéale, une solution pour laquelle la fugacité des différents composés, à température et pression fixées, est proportionnelle à leur fraction molaire :

$$\frac{f_i^{id}(T,P,z)}{z_i} = k(T,P) \quad (I-4)$$

La fugacité du corps pur liquide respecte cette propriété.

La relation (I - 4) permet également d'identifier les mélanges de gaz parfait comme des solutions idéales.

Cependant, beaucoup de fluides réels présentent des comportements thermodynamiques éloignés du comportement idéal. Pour calculer la fugacité d'un fluide réel, deux approches sont classiquement définies :

- l'approche résiduelle, si la solution idéale considérée est le mélange de gaz parfait ;
- l'approche d'excès, si la solution idéale considérée est une solution liquide idéale.

1.3.1. Approche résiduelle

Le gaz parfait est une solution idéale vérifiant l'équation (I - 4). En effet, pour un mélange de gaz parfait, la fugacité du gaz i est égale à la pression partielle de ce gaz :

$$f_i^{GP}(T,P,y_i) = y_i P = P_i \quad (I-5)$$

Pour un mélange de gaz réels, la fugacité d'une espèce i en phase gaz peut donc être considérée comme une pression corrigée. La correction est effectuée en introduisant un terme correctif : le coefficient de fugacité ϕ_i (sans dimension) :

$$f_i(T,P,y) = \phi_i(T,P,y) \cdot f_i^{id}(T,P,y_i) = \phi_i(T,P,y) \cdot y_i P \quad (I-6)$$

Physiquement, lorsque la pression d'un système tend vers zéro, le comportement du fluide réel s'approche du comportement du gaz parfait et on observe la condition limite :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P_i} = 1 \quad (I-7)$$

On en déduit donc que le coefficient de fugacité ϕ_i tend alors vers un, lorsque le comportement du fluide réel s'approche de celui du gaz parfait ; c'est-à-dire lorsque la pression tend vers zéro :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \phi_i = 1 \quad (I-8)$$

Cette approche est très utilisée pour représenter les fluides (phase gaz ou liquide), et pour les calculs de propriétés thermodynamiques. Elle sera utilisée pour modéliser les phases gaz.

1.3.2. Approche d'excès

La fugacité d'une espèce i en solution réelle peut s'exprimer à partir de la fugacité idéale. Elle est corrigée en introduisant un terme correctif : le coefficient d'activité γ_i (sans dimension) :

$$f_i(T, P, x) = \gamma_i(T, P, x) f_i^{id}(T, P, x_i) \quad (1-9)$$

Cependant, en solution, il existe deux types de modèles décrits par :

- la loi de Raoult ;
- la loi de Henry.

a. Approche d'excès par rapport au corps pur liquide

Dans le cas limite du corps pur liquide i , l'équation (1-4) devient donc :

$$f_i^{id}(T, P, x_i) = x_i f_i^*(T, P) \quad (1-10)$$

La fugacité réelle d'une espèce i suivant la loi de Raoult est alors directement déduite des équations (1-9) et (1-10) :

$$f_i(T, P, x) = \gamma_i^*(T, P, x) x_i f_i^*(T, P) \quad (1-11)$$

avec :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^*(T, P, x) = 1 \quad (1-12)$$

où, γ_i^* le coefficient d'activité de i représente l'écart au corps pur liquide et f_i^* représente la fugacité du corps pur liquide i à T et P .

L'expression la plus générale de la fugacité liquide est donnée par la relation suivante (de Hemptinne *et al.*, 2012) :

$$f_i(T, P, x) = \gamma_i^*(T, P, x) x_i \phi_i^{sat}(T) P_i^{sat}(T) \pi_i(T, P) \quad (1-13)$$

avec π , le facteur de Poynting :

$$\pi_i = \exp\left(\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^*}{RT} dP\right) = \exp\left(\frac{v_i^*(P-P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (1-14)$$

et :

- P_i^{sat} , la pression de vapeur saturante du constituant i ;
- v_i^* , le volume molaire liquide du constituant i à la température T ;
- γ_i^* , le coefficient d'activité du constituant i en phase liquide ;
- ϕ_i^{sat} , le coefficient de fugacité du constituant i à P_i^{sat} ;
- x_i , la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

La seconde égalité de l'équation (1-14) est obtenue en supposant le volume molaire liquide du constituant i indépendant de la pression (Prausnitz, 1986).

b. Approche d'excès par rapport à la solution infiniment diluée

La constante de Henry, d'un soluté i dans un solvant s , est définie comme le rapport de la fugacité de i sur sa composition lorsque l'on tend vers la dilution infinie (Gmehling, 2012) :

$$\lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ P \rightarrow P_s^{sat}}} \left(\frac{f_i(T, P, x)}{x_i} \right) = H_{i,s}^{sat}(T) \quad (1-15)$$

$H_{i,s}^{sat}(T)$ est dépendante de la température et prise à la pression de vapeur saturante du solvant s

Dans le cas idéal, l'équation traduisant l'idéalité (1-4) devient :

$$f_i^{id}(T, P, x_i) = x_i H_{i,s}^{sat}(T) \quad (1-16)$$

La fugacité réelle d'une espèce i suivant la loi de Henry s'exprime alors par la relation (de Hemptinne et al., 2012) :

$$f_i(T, P, x) = \gamma_i^\infty(T, P, x) x_i H_{i,s}^{sat}(T) \pi_i^\infty(T, P) \quad (1-17)$$

avec :

- γ_i^∞ le coefficient d'activité du constituant i représentant l'écart à la dilution infinie idéale :

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^\infty(T, P, x) = 1 \quad (1-18)$$

- x_i , la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide ;
- π_i^∞ , la correction de Poynting :

$$\pi_i^\infty = \exp\left(\frac{v_i^\infty(P - P_s^{sat})}{RT}\right) \quad (1-19)$$

et :

- P_s^{sat} , la pression de vapeur saturante du solvant s ;
- v_i^∞ , le volume molaire partiel à dilution infinie du constituant i dans la solution.

1.4. Définition de l'activité

Le rapport f_i/f_i^{ref} défini par Lewis est appelé activité de l'espèce i (sans dimension). Ainsi l'activité caractérise l'écart à la référence choisie :

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^{ref}(T)} \quad (1-20)$$

1.5. Convention dissymétrique en phase aqueuse

Pour les calculs de propriétés thermodynamiques d'un système, il est nécessaire de choisir un état de référence pour chacune des espèces. Il est arbitraire et peut dépendre du système étudié.

Pour les solutions électrolytiques, la convention dissymétrique est classiquement utilisée en phase aqueuse. Il s'agit de considérer l'état de référence corps pur pour le solvant, tandis que les solutés ont pour état de référence la dilution infinie.

En convention dissymétrique, les deux lois limites sont appliquées pour l'écriture de la fugacité idéale :

- la loi de Raoult qui s'applique aux corps purs et donc au solvant ;
- la loi de Henry qui est utilisée pour les solutés dont l'état de référence est la dilution infinie.

1.6. Spécificité des solutions électrolytiques

Un électrolyte est une molécule (gazeuse, liquide, ou solide) qui a une certaine solubilité dans le solvant et qui réagit avec ce dernier, ici l'eau, pour former plusieurs espèces ioniques (chargées). La solution électrolytique est donc constituée :

- du solvant, l'eau ;
- d'ions issus des réactions électrolytiques ;
- d'espèces moléculaires dissoutes dans l'eau, mais non chargées.

Les solutions électrolytiques sont des solutions fortement non idéales, car elles sont constituées de particules chargées électriquement qui entraînent des interactions de nature électrostatique. La thermodynamique des solutions électrolytiques est donc un cas appliqué et complexe de la thermodynamique des solutions, qui nécessite la connaissance de certaines notions.

1.6.1. Espèces vraies et apparentes

Les compositions des solutions électrolytiques peuvent être décrites de deux manières :

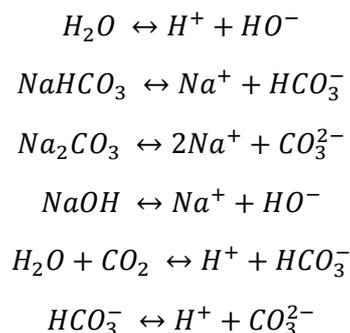
- en espèces vraies ;
- en espèces apparentes.

Les espèces vraies représentent l'ensemble des espèces existantes en solution, c'est-à-dire l'ensemble des molécules neutres et des ions créés par les réactions électrolytiques. Les espèces apparentes correspondent aux molécules non dissociées ou espèces neutres. Il est à noter que toutes les espèces apparentes sont des espèces vraies (Simulis® Thermodynamics).

Pour une solution électrolytique considérée, il est nécessaire de connaître l'ensemble des réactions chimiques de spéciation permettant d'identifier les espèces vraies du système.

Exemple : Dans une solution binaire composée d'eau et de bicarbonate de sodium, les espèces initiales sont les molécules de H₂O et de NaHCO₃.

Les réactions chimiques de spéciation sont :



Les espèces apparentes du système sont donc : H₂O, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, et CO₂. Et les espèces vraies du système sont : H₂O, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, CO₂, H⁺, HO⁻, Na⁺, HCO₃⁻, et CO₃²⁻.

1.6.2. Echelle de composition

Il existe différentes échelles de composition. On distingue :

- les fractions (molaires ou massiques) qui s'expriment sans unité classiquement utilisées pour la description du solvant ;

- les concentrations (molaires ou massiques) qui s'expriment en mol.kg de solution⁻¹, kg.kg de solution⁻¹, mol.volume de solution⁻¹, kg.volume de solution⁻¹ ;
- la molalité qui s'exprime en mol.kg de solvant⁻¹ pour les espèces autres que le solvant.

La molalité, définie comme le nombre de moles d'une espèce en phase aqueuse par kilogramme d'eau, est classiquement utilisée pour la description des solutés. Cette unité présente un intérêt pratique, car elle est indépendante des quantités des autres espèces en solution. Elle s'exprime en fonction de la fraction molaire selon l'équation suivante :

$$m_i = \frac{x_i}{M_s x_s} \quad (1-21)$$

où :

- m_i , est la molalité de l'espèce i en mol.kg⁻¹ ;
- x_i , est la fraction molaire de l'espèce i (sans unité) ;
- x_s , est la fraction molaire du solvant s (sans unité) ;
- M_s , est la masse molaire du solvant s en kg.mol⁻¹.

Le potentiel chimique d'un soluté i en solution peut s'exprimer en échelle de fraction molaire ou en échelle de molalité :

$$\mu_i = \mu_i^{ref,x}(T) + RT \ln(a_i^x(T, P, x)) = \mu_i^{ref,m}(T) + RT \ln(a_i^m(T, P, m)) \quad (1-22)$$

où, les exposants x et m représentent respectivement les échelles de fraction molaire et de molalité, et a_i^m , l'activité molale de l'espèce i dans la solution vérifiant :

$$a_i^m(T, P, m) = \gamma_i^m(T, P, m) \frac{m_i}{m_i^0} \quad (1-23)$$

où m_i^0 est égal à 1 mol.kg de solvant⁻¹.

De plus, à l'état de référence dilution infinie du soluté i, la fraction molaire du solvant x_s tend vers un, et les relations suivantes sont vérifiées :

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \gamma_i^m = 1 \quad (1-24)$$

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \gamma_i^x = 1 \quad (1-25)$$

$$\lim_{x_s \rightarrow 1} \frac{x_i}{m_i} = M_s \quad (1-26)$$

En utilisant les relations (1-24), (1-25) et (1-26) dans l'équation (1-22), on obtient :

$$\mu_i^{ref,x}(T) = \mu_i^{ref,m}(T) + RT \ln\left(\frac{1}{M_s m_i^0}\right) \quad (1-27)$$

La relation entre les coefficients d'activité des deux échelles de composition est directement déduite de la combinaison des équations (1-21), (1-22) et (1-27) :

$$\gamma_i^m = \gamma_i^x \cdot x_s \quad (1-28)$$

De la même manière, la combinaison des équations (1-21) et (1-23) permet de définir la relation simple qui lie les activités des deux échelles de composition étudiées :

$$a_i^x = \gamma_i^x(T, P, x) x_i = a_i^m M_s \quad (1-29)$$

1.6.3. Coefficient d'activité moyen

Le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte fort (entièrement dissocié) correspond à la moyenne géométrique des coefficients d'activité du cation et de l'anion. Ainsi, le coefficient d'activité moyen γ_{\pm} de l'espèce vraie $C_{v_C}A_{v_A}$ s'écrit à partir des coefficients d'activité du cation C et de l'anion A :

$$\gamma_{C_{v_C}A_{v_A}}^{\pm} = (\gamma_C^{v_C} \gamma_A^{v_A})^{\frac{1}{v_C+v_A}} \quad (1-30)$$

où :

- v_A , le coefficient stœchiométrique de l'anion A dans la dissociation de l'électrolyte $C_{v_C}A_{v_A}$;
- v_C , le coefficient stœchiométrique du cation C dans la dissociation de l'électrolyte $C_{v_C}A_{v_A}$.

2. Ecriture des équilibres

2.1. Définition thermodynamique de l'équilibre

Un système est dit à l'équilibre lorsqu'il ne subit aucun changement macroscopique et que ses variables d'état (température, pression et composition) ne varient pas avec le temps. La condition thermodynamique de l'atteinte de l'équilibre est d'être au minimum de l'enthalpie libre du système, à température et pression fixées. A l'équilibre, on a donc l'égalité :

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (1-31)$$

A T et P constants, la grandeur molaire partielle associée à l'enthalpie libre s'exprime selon la relation :

$$dG(T, P, n_i) = \sum_{\text{espèces}} \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i \quad (1-32)$$

La condition d'équilibre (1-32) peut donc s'écrire en faisant intervenir le potentiel chimique du constituant i à T et P défini par (1-1) :

$$\sum_{\text{espèces}} \mu_i(T, P, n_i) \cdot dn_i = 0 \quad (1-33)$$

Cette condition s'applique aux équilibres chimiques. Dans ce cas, la variation de composition dn_i de chaque espèce i, est équivalente au coefficient stœchiométrique algébrique ν_i^r de l'espèce i dans la réaction considérée r :

$$\sum_{\text{espèces}} \nu_i^r \mu_i(T, P, n_i) = 0 \quad (1-34)$$

La condition d'équilibre s'applique de façon similaire à l'équilibre entre phases. Il se traduit alors par l'égalité des potentiels chimiques de l'espèce i dans les différentes phases α et β :

$$\mu_i^{\alpha}(T, P, n_i) = \mu_i^{\beta}(T, P, n_i) \quad (1-35)$$

ce qui équivaut à :

$$\mu_i^{ref,\alpha}(T) - \mu_i^{ref,\beta}(T) + RT \ln \left(\frac{f_i^{\alpha}(T, P, x)}{f_i^{\beta}(T, P, x)} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i^{ref,\alpha}(T)}{f_i^{ref,\beta}(T)} \right) \quad (1-36)$$

En prenant la même référence pour i dans les phases α et β ($\mu_i^{ref,\alpha} = \mu_i^{ref,\beta}$ et $f_i^{ref,\alpha} = f_i^{ref,\beta}$), l'équilibre des potentiels (1-36) équivaut à l'égalité de fugacité :

$$f_i^{\alpha}(T, P, x) = f_i^{\beta}(T, P, x) \quad (1-37)$$

Cependant si la référence pour chaque phase n'est pas identique, mais prise à la même température, on peut exprimer $\mu_i^{ref,\alpha}$ en fonction de $\mu_i^{ref,\beta}$ à l'aide de l'équation (I - 3) :

$$\mu_i^{ref,\alpha}(T) = \mu_i^{ref,\beta}(T) + RT \ln \left(\frac{f_i^{ref,\alpha}(T)}{f_i^{ref,\beta}(T)} \right) \quad (I - 38)$$

Dans ces conditions, l'équilibre des potentiels (I - 36) équivaut aussi à l'égalité des fugacités (I - 37).

2.2. Equilibres liquide-vapeur

2.2.1. Approche dissymétrique γ/ϕ

L'équilibre liquide-vapeur peut être écrit suivant deux approches différentes pour la description de la phase liquide (approche d'excès et approche résiduelle) :

- l'approche symétrique ϕ/ϕ pour laquelle la description des fugacités vapeur et liquide se fait par l'utilisation d'un coefficient de fugacité ;
- l'approche dissymétrique γ/ϕ pour laquelle la description de la fugacité vapeur se fait par l'utilisation d'un coefficient de fugacité, et la description de la fugacité liquide se fait par l'utilisation d'un coefficient d'activité.

Notre choix se porte sur l'approche dissymétrique γ/ϕ qui permet : l'utilisation d'un modèle de coefficient d'activité en convention dissymétrique, adapté aux solutions électrolytiques, pour la description de la phase liquide, et l'utilisation d'un modèle de coefficient de fugacité pour la description de la phase gaz.

2.2.2. Ecriture des équilibres liquide-vapeur

L'échelle de composition classiquement utilisée pour le solvant est la fraction molaire. De plus, sous les conditions classiques d'approche et de convention dissymétriques, la relation d'équilibre (I - 37) donne la condition d'équilibre liquide-vapeur pour le solvant s :

$$\phi_s^v(T, P, y) y_s P = \gamma_s^{*,x}(T, P, x) x_s \phi_s^{sat}(T) P_s^{sat}(T) \pi_i(T, P) \quad (I - 39)$$

Avec :

- ϕ_s^v , le coefficient de fugacité du solvant s en phase gaz (sans unité) ;
- T , la température, en K ;
- P , la pression, en Pa ;
- y , la fraction molaire de la phase gaz (sans unité) ;
- x , la fraction molaire de la phase liquide (sans unité) ;
- $\gamma_s^{*,x}$, le coefficient d'activité du solvant s en échelle de fraction molaire (sans unité) ;
- P_s^{sat} , la pression de vapeur saturante du solvant s, en Pa ;
- ϕ_s^{sat} , le coefficient de fugacité du solvant s pur à saturation (sans unité) ;
- π_i , le facteur de Poynting.

L'échelle de composition classiquement utilisée pour les solutés est la molalité. De plus, sous les conventions d'approche dissymétrique et de convention dissymétrique, qui sont classiques aux solutions électrolytiques, la relation d'équilibre (I - 37) donne la condition d'équilibre liquide-vapeur pour un gaz i :

$$\phi_i^v(T, P, y) y_i P = \gamma_i^{\infty, m}(T, P, m) m_i H_{i,s}^{sat, m}(T) \pi_i^{\infty}(T, P) \quad (I - 40)$$

Avec :

- ϕ_i^v , le coefficient de fugacité du gaz i en phase gaz (sans unité) ;
- T , la température, en K ;
- P , la pression, en Pa ;
- y , la fraction molaire de la phase gaz (sans unité) ;
- m , la molalité en phase liquide, en mol.kg de solvant⁻¹ ;
- $\gamma_i^{\infty, m}$, le coefficient d'activité du soluté i en échelle de molalité (sans unité) ;
- M_s , la masse molaire du solvant, en kg.mol⁻¹ ;
- $H_{i,s}^{sat, m} = M_s H_{i,s}^{sat, x}$, la constante de Henry de l'espèce i dans le solvant pur s en échelle de molalité, en Pa.(kg de solvant).mol⁻¹ ;
- P_s^{sat} , la pression de saturation du solvant s , en Pa ;
- π_i^{∞} , la correction de Poynting.

2.3. Equilibres chimiques

Les équilibres chimiques associés aux réactions électrolytiques sont des équilibres de spéciation qui permettent de déterminer la répartition en espèces vraies d'un système. Pour une réaction du type :



La condition d'équilibre chimique (I - 34) s'écrit à l'aide de l'expression du potentiel chimique (I - 22) et donne respectivement en échelle de fraction molaire et en échelle de molalité :

$$-\frac{\sum_i \nu_i^r \mu_i^{x, \text{ref}}(T, P)}{RT} = \ln\left(\prod_i a_i^x(T, P, m)^{\nu_i^r}\right) \quad (I - 42)$$

$$-\frac{\sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} \nu_i^r \mu_i^{m, \text{ref}}(T, P) + \nu_{\text{H}_2\text{O}}^r \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{x, \text{ref}}(T, P)}{RT} = \ln\left(\prod_i a_i^m(T, P, x)^{\nu_i^r}\right) \quad (I - 43)$$

avec :

- ν_i^r , le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce i dans la réaction considérée r ;
- μ_i^{ref} , le potentiel chimique de référence à T et P de l'espèce i ($= A, B, C, D \dots$) ;
- R , la constante des gaz parfaits ;
- T , la température ;
- a_i , l'activité de l'espèce i ($i = A, B, C, D \dots$) ;
- les exposants x et m représentent respectivement les échelles de fraction molaire et de molalité.

Les constantes d'équilibres en échelle de fraction molaire et en échelle de molalité sont alors respectivement définies de la manière suivante :

$$K^x = \exp\left(-\frac{\sum_i \nu_i^r \mu_i^{x, \text{ref}}(T, P)}{RT}\right) \quad (I - 44)$$

$$K^m = \exp\left(-\frac{\sum_{i \neq \text{H}_2\text{O}} \nu_i^r \mu_i^{m, \text{ref}}(T, P) + \nu_{\text{H}_2\text{O}}^r \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{x, \text{ref}}(T, P)}{RT}\right) \quad (I - 45)$$

Et la relation (I - 27) permet alors d'écrire :

$$K^m = K^x (M_{H_2O} \cdot m_i^0)^{\sum_{i \neq H_2O} \nu_i^r} \quad (I - 46)$$

Pour rappel, m_i^0 est égal à 1 mol.kg de solvant⁻¹, et M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau en kg.mol⁻¹. Les constantes d'équilibres K^m et K^x sont donc sans dimension.

Pour chaque réaction électrolytique considérée, il est donc nécessaire de connaître :

- soit un modèle de constante d'équilibre K^x ou K^m ;
- soit un modèle de potentiel chimique de référence.

2.4. Equilibres solide-liquide

En présence de solide en excès, la solution à l'équilibre thermodynamique est à saturation. Les espèces dissoutes et le solide sont alors en équilibre. On considère l'équilibre solide-liquide :



Cet équilibre de phases s'écrit comme un équilibre chimique. On considère donc la condition d'équilibre adaptée (I - 34), ce qui conduit à :

$$\ln K_S^m = - \frac{\mu_{MX_{n(s)}}^{ref}(T,P) - \mu_{M^{n+}}^{m,ref}(T,P) - n \mu_{X^-}^{m,ref}(T,P)}{RT} = \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}^m(T,P,m) * \left(a_{X^-}^m(T,P,m) \right)^n}{a_{MX_{n(s)}}(T,P)} \right) \quad (I - 48)$$

avec :

- K_S^m , la constante de l'équilibre solide-liquide en échelle de molalité ;
- μ_i^{ref} , le potentiel chimique de référence à T et P de l'espèce i (= $MX_{n(s)}$, M^{n+} , X^-);
- R , la constante des gaz parfaits ;
- T , la température ;
- a_i^m , l'activité en échelle de molalité de l'espèce i (= M^{n+} , X^-) ;
- $a_{MX_{n(s)}}$, l'activité du solide égale à 1 avec l'hypothèse que la phase solide est un corps pur.

Pour chaque équilibre solide-liquide considéré, il est donc nécessaire de connaître :

- soit un modèle de constante d'équilibre K_S^m ;
- soit un modèle de potentiel chimique de référence μ_i^{ref} .

3. Conclusion

Les concepts et les définitions de base de la thermodynamique des solutions, notamment dans le cas particulier des solutions électrolytiques, ont été présentés dans ce chapitre. La modélisation des systèmes électrolytiques et de leurs éventuels équilibres passe, entre autre, par l'écriture des équilibres de phases et des équilibres chimiques. Pour modéliser un système électrolytique multiphasique donné, il est donc nécessaire de connaître l'ensemble des espèces du système. Cette étape, bien qu'a priori basique, est non seulement essentielle mais peut s'avérer complexe dans le cas des solutions électrolytiques. L'écriture de l'ensemble des réactions chimiques de spéciation conduit à l'identification de l'ensemble des espèces vraies aqueuses. A partir de cet ensemble, la liste des sels susceptibles de précipiter peut débuter mais doit être complétée de par l'existence de sels hydratés. L'identification des espèces en phase gaz est généralement plus aisée.

La description thermodynamique du système électrolytique multiphasique est formalisée par les fonctions thermodynamiques : le potentiel chimique et la fugacité. Leur calcul nécessite de définir les conventions utilisées. Dans ce travail, les conventions très classiquement utilisées dans ce domaine ont été reprises :

- la convention dissymétrique est utilisée pour la description de la solution électrolytique, définissant l'état de référence corps pur pour le solvant et dilution infinie pour les solutés ; il en découle également une dissymétrie dans le traitement de l'échelle de composition (fraction molaire pour le solvant et molalité pour les solutés)
- l'approche dissymétrique γ/ϕ est adoptée pour la formalisation des équilibres liquide-vapeur. Ainsi, la description de la phase liquide requiert le choix d'un modèle de coefficient d'activité et la phase gaz est décrite à l'aide d'un modèle de calcul du coefficient de fugacité

Les équations des équilibres de phases et des équilibres chimiques (1 - 39), (1 - 40), (1 - 43) et (1 - 48) sont une partie du système d'équations à écrire pour définir l'opération unitaire de flash solide-liquide-vapeur, déjà intégré dans Simulis® Thermodynamics. La résolution de ce dernier permet de calculer les compositions vapeur à l'équilibre, les spéciations liquides de la solution électrolytique d'intérêt, et les phases solides à l'équilibre. Ces équations d'équilibre font apparaître d'autres grandeurs thermodynamiques. La résolution de ces équations nécessite alors la connaissance de plusieurs modèles thermodynamiques :

- un modèle de coefficient de fugacité pour la description de la phase gaz ;
- un modèle de coefficient d'activité pour la description de la phase liquide ;
- un modèle de constante d'équilibre ou bien modèle de potentiel chimique pour l'écriture des équilibres chimiques et solide-liquide ;
- un modèle de constante de Henry pour chacun des gaz du système électrolytique considéré.

Chapitre II : Modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation des systèmes électrolytiques multiphasiques

1. Coefficient de fugacité pour la phase gaz	33
1.1. Les équations d'état	33
1.2. Equation de Van der Waals et dérivées	34
1.2.1. Les règles de mélange	35
1.2.2. Les paramètres	35
2. Coefficient d'activité pour la phase liquide.....	36
2.1. Généralités	36
2.2. Théorie de Debye-Hückel	38
2.3. Modèle de Pitzer	40
2.3.1. Description du modèle de Pitzer	40
2.3.2. Modèle de Pitzer modifié par Edwards (1978).....	41
2.3.3. Version étendue du modèle de Pitzer (1983)	41
2.3.4. Conversion des coefficients d'activité.....	43
2.3.5. Les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer	44
2.4. Modèle MSE	46
2.4.1. Terme de longue portée.....	46
2.4.2. Terme de moyenne portée.....	46
2.4.3. Terme de courte portée	47
2.4.4. Conversion des coefficients d'activité.....	47
2.4.5. Les paramètres d'interaction du modèle MSE	48
2.5. Modèle E-NRTL	49
2.5.1. Calcul du terme de composition locale	49
2.5.2. Conversion des coefficients d'activité.....	50
2.5.3. Les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL	51
3. Constante d'équilibre	53
3.1. Corrélation des constantes d'équilibre chimique ou solide-liquide.....	53
3.2. Modèle de potentiel chimique de référence	53
3.2.1. Potentiels chimiques de référence des espèces solides	53
3.2.2. Potentiels chimiques de référence des espèces en solutions.....	54

4. Constante de Henry.....	55
4.1. Cas général	55
4.2. Cas des gaz acides	56
5. Conclusion	57

Ce deuxième chapitre passe en revue différents modèles thermodynamiques nécessaires à la description du comportement d'une solution électrolytique saturée en gaz et/ou solide.

En effet, le Chapitre I a mis en évidence l'importance des modèles thermodynamiques pour décrire les différentes phases à l'équilibre. Ce chapitre détaille plus particulièrement ceux utilisés dans cette thèse et présente successivement :

- les modèles de coefficient de fugacité pour la description de la phase gaz : les équations d'état ;
- les modèles de coefficient d'activité adaptés aux solutions électrolytiques pour la phase liquide ;
- un modèle pour l'écriture des équilibres chimiques, et solide-liquide (modèle de constante d'équilibre ou modèle de calcul de potentiels chimiques ;
- un modèle de constante de Henry pour décrire l'équilibre liquide-vapeur de chacun des gaz du système considéré.

L'accent est mis sur les modèles de coefficient d'activité qui sont spécifiques à la description des solutions électrolytiques et prenant notamment en compte les interactions de longue portée engendrées par la présence d'ions. Ces modèles (Pitzer, E-NRTL, MSE) ont, fait l'objet de développements dans l'environnement Simulis® Thermodynamics durant cette thèse. Ils enrichissent la thermodynamique déjà en place dans les logiciels de ProSim® et seront ensuite utilisés lors de simulations appliquées aux géo-ressources (Chapitre III).

1. Coefficient de fugacité pour la phase gaz

Pour modéliser les équilibres liquide-vapeur des solutions électrolytiques en approche dissymétrique, il est nécessaire de caractériser la non-idéalité de la phase gaz à haute pression (cf. Chapitre I). Le modèle de calcul de coefficient de fugacité occupe donc un rôle central dans la modélisation de la phase gaz en équilibre avec une solution électrolytique. Pour rappel, les coefficients de fugacité sont calculés à partir d'équations d'état.

1.1. Les équations d'état

Les équations d'état sont pratiques pour modéliser le comportement thermodynamique des phases fluides (gaz et liquide). Elle proposent d'exprimer la relation entre les variables de pression P (Pa), de volume V (m^3), de température T (K) et de composition n (mol), sous la forme : $f(P, T, V, n)=0$. L'intérêt principal de ce type d'équations est de permettre le calcul de l'ensemble des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases.

La loi des gaz parfaits est l'équation d'état la plus connue. Elle fait intervenir R , la constante des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (II - 1)$$

Elle suppose que les molécules ont un volume nul et qu'elles n'interagissent pas entre elles. Ces hypothèses sont réalistes en phase gaz à basse pression, mais, à haute pression, il est nécessaire de pouvoir représenter l'écart à l'idéalité des systèmes étudiés. Le facteur de compressibilité Z traduit l'écart au comportement du gaz parfait et s'exprime en fonction de v , le volume molaire, selon :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (II - 2)$$

Pour un gaz parfait, Z est égal à l'unité.

Il existe plusieurs types d'équations d'état permettant de prendre en compte le comportement réel des gaz. Les principales sont :

- les équations d'état du Viriel, pour lesquelles le facteur de compressibilité Z est exprimé sous la forme d'un développement mathématique tel que :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

où B, C, D, \dots sont les coefficients du Viriel et v le volume molaire ($m^3 \cdot mol^{-1}$) ;

- les équations de type SAFT, pour Statistical Associating Fluid Theory, l'origine de ces modèles vient de la physique statistique pour l'expression des interactions entre molécules ;
- les équations cubiques, de forme polynomiale du troisième degré en Z (facteur de compressibilité) ou en v (volume molaire).

La suite de ce paragraphe présentera deux modèles d'équation d'état cubique, dérivés de l'équation de Van der Waals, particulièrement recommandés pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures sous pression (application en pétrochimie, au gaz naturel, Bouillot 2015) :

- l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (généralement appelé SRK) ;
- l'équation d'état de Peng-Robinson (généralement appelé PR).

1.2. Equation de Van der Waals et dérivées

Les équations d'état cubiques sont basées sur l'équation d'état de Van der Waals (Van der Waals, 1873). Bien que cette équation soit très connue (ce qui a valu un prix Nobel à Van der Waals en 1910), elle n'est pas tellement utilisée dans la pratique. En effet, il existe des équations d'état (dérivées de cette dernière) plus performantes, comme les équations de Peng-Robinson (PR, Peng et Robinson 1976) ou Soave-Redlich-Kwong (SRK, Soave 1972).

Ces trois équations d'état peuvent être présentées par l'équation cubique générale suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v-b.r_1)(v-b.r_2)} \quad (II - 3)$$

Avec :

$$b = \Omega_b \cdot R \frac{T_C}{P_C} \quad (II - 4)$$

$$a = \Omega_a \cdot R^2 \frac{T_C^2}{P_C} \cdot \alpha(T_r) \quad (II - 5)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + (M_0 + M_1 \cdot \omega + M_2 \cdot \omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (II - 6)$$

et :

- P, la pression, en Pa ;
- R, la constante des gaz parfaits, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
- T, la température, en K ;
- v, le volume molaire, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- b, le covolume, en m^3 ;
- a, le paramètre d'attraction, en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- T_C et P_C sont respectivement la température et la pression critiques ;
- ω , le facteur acentrique de Pitzer ;
- $T_r = \frac{T}{T_C}$, la température réduite.

Les paramètres spécifiques aux différentes évolutions de l'équation d'état de Van der Waals (r_1 , r_2 , Ω_a , Ω_b , M_0 , M_1 et M_2) sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II - 1 : Paramètres des différentes équations d'état cubiques

Paramètres	Van der Waals	SRK 1972	PR 1976
r_1	0	0	$-1 - \sqrt{2}$
r_2	0	-1	$-1 + \sqrt{2}$
Ω_a	27/64	0.42748	0.45724
Ω_b	1/8	0.08664	0.07780
M_0	0	0.480	0.37464
M_1	0	1.574	1.54226
M_2	0	-0.176	-0.26882

1.2.1. Les règles de mélange

Il existe des règles de mélange pour le calcul des coefficients a et b . Les règles de mélange utilisées font intervenir les propriétés a_i et b_i des constituants i purs (obtenues à partir de : T_C , P_C et ω), ainsi que les paramètres d'interaction binaire $k_{i,j}$ symétriques ($k_{i,j} = k_{j,i}$ et $k_{i,i} = 0$) entre les constituants i et j dans le mélange considéré. Différentes règles de mélange pour a et b sont disponibles dans la littérature. Dans les versions originales, la dépendance quadratique à la composition pour le paramètre a est utilisée :

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{i,j} \quad (II - 7)$$

Pour les coefficients $a_{i,j}$, la moyenne géométrique des paramètres des constituants purs est corrigée par le paramètre d'interaction binaire $k_{i,j}$:

$$a_{i,j} = (1 - k_{i,j}) \sqrt{a_i a_j} \quad (II - 8)$$

Dans la plupart des cas (Gmehling, 2012), le co-volume b d'un mélange est calculé par une règle de mélange linéaire :

$$b = \sum_i z_i b_i \quad (II - 9)$$

1.2.2. Les paramètres

L'utilisation des équations SRK ou PR pour la description de la phase gaz nécessite alors la connaissance de trois propriétés de corps pur pour chacun des constituants de la phase gaz :

- T_C , la température critique ;
- P_C , la pression critique ;
- ω , le facteur acentrique.

Il est aussi nécessaire de connaître le paramètre d'interaction $k_{i,j}$ pour chaque binaire « i, j » de la phase gaz.

Exemple : Dans une solution binaire composée d'eau et de dioxyde de carbone, les espèces vraies du système sont : H_2O , CO_2 , H^+ , HO^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} , et deux espèces peuvent être présentes en phase gaz : H_2O et CO_2 .

Pour calculer les coefficients de fugacité des espèces en phase gaz du système considéré avec les modèles SRK ou PR, il est nécessaire de connaître les propriétés de corps pur de H_2O et CO_2 suivantes :

- $T_{C_{H_2O}}$ et $T_{C_{CO_2}}$, les températures critiques ;
- $P_{C_{H_2O}}$ et $P_{C_{CO_2}}$, les pressions critiques ;
- ω_{H_2O} et ω_{CO_2} , les facteurs acentriques.

Ainsi que le paramètre d'interaction binaire symétrique k_{H_2O,CO_2} .

2. Coefficient d'activité pour la phase liquide

2.1. Généralités

Pour modéliser les divers équilibres des solutions électrolytiques, il est nécessaire de caractériser la non-idéalité de la solution (cf Chapitre I). Le modèle de calcul de coefficient d'activité occupe donc un rôle central dans la modélisation des solutions électrolytiques. Les coefficients d'activité sont calculés à partir de la dérivée de l'enthalpie libre d'excès.

Il existe deux grandes catégories de modèles : les modèles non-prédictifs et les modèles prédictifs.

Les modèles non-prédictifs sont des modèles nécessitant des données expérimentales ou la connaissance des paramètres d'interaction. Généralement, ces derniers sont régressés à partir des données expérimentales. Il existe plusieurs types de modèles non-prédictifs, avec des approches plus ou moins complexes. Parmi ces modèles, on retrouvera les équations :

- de Wilson : Wilson (1964) est à l'origine du concept de « composition locale » (Haghtalab et Peyvandi, 2009). Cette hypothèse implique que la composition locale autour d'une molécule i est indépendante de la composition locale autour d'une molécule j différente (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution) ;
- NRTL, pour Non-Random Two Liquids (Renon et Prausnitz 1968), est un modèle thermodynamique qui repose sur deux concepts importants : le concept de composition locale et de dispersion non aléatoire. Ce dernier concept traduit l'aspect non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution, causé par les différences d'énergies d'interaction entre les molécules ;
- UNIQUAC, pour UNIVersal QUAsi Chemical (Abrams et Prausnitz 1975) se compose d'un terme combinatoire qui décrit la contribution entropique résultant de l'influence de la taille et de la forme des molécules sur la non-idéalité d'une solution, et d'un terme résiduel qui représente la contribution enthalpique provoquée par les forces intermoléculaires.

Pour modéliser des systèmes pour lesquels peu, voire pas, de données expérimentales sont disponibles, des modèles dits prédictifs ont été mis au point. Ces modèles sont capables de prédire les paramètres d'interaction dont ils ont besoin. Les plus connus d'entre eux sont certainement les modèles :

- de contribution de groupes : le concept de la contribution de groupes permet de considérer la solution comme un mélange de groupes fonctionnels. Cette hypothèse implique que les interactions entre groupes fonctionnels soient considérées et que la contribution d'un groupe soit toujours la même, quel que soit son environnement. Le modèle UNIFAC pour UNIVersal Functional group Activity Coefficients (Fredenslund *et al.* 1975) et ses dérivés (Kikic *et al.* 1980, Larsen *et al.* 1987, Dang et Tassios 1986, Gmehling et Weidlich 1986) sont des évolutions du modèle UNIQUAC au concept des groupes fonctionnels ;
- COSMO pour CONductor-like Screening MOdel, qui combinent une approche de thermodynamique statistique et une approche de chimie quantique. Il existe plusieurs variantes de ces modèles COSMO-RS, ADF-COSMO ou encore COSMO-SAC (Klamt 1995, Klamt *et al.* 1998, Lin et Sandler 2002).

De nombreux autres modèles, qui ne seront pas tous cités ici, ont été développés pour calculer les coefficients d'activité dans des solutions électrolytiques (Ben Gaïda *et al.*, 2010 ; Liddell, 2005). De plus, pour pouvoir modéliser un système électrolytique, il est nécessaire de choisir un modèle de coefficient d'activité pour lequel on connaît les paramètres d'interaction, ou bien d'avoir les données expérimentales permettant la régression des paramètres de ce modèle. Les modèles utilisés pour la description des différents systèmes étudiés dans le Chapitre III seront présentés dans la suite de ce chapitre.

Les nombreux modèles de coefficients d'activité développés pour le cas particulier des solutions électrolytiques reprennent généralement le formalisme initial des modèles cités précédemment et y ajoutent un terme spécifique pour les électrolytes. Ce terme est souvent dérivé de la loi limite de Debye-Hückel qui repose sur le principe que les ions contenus dans une solution diluée sont des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb. Ainsi, ces différents développements tiennent compte des interactions courte portée qui ne sont plus négligeables lorsque les solutions se concentrent.

On peut noter parmi ces modèles :

- Le modèle de Pitzer, qui est une extension de la théorie de Debye-Hückel. Pitzer (1991) ajoute un terme pour prendre en compte les interactions de courte portée ;
- le modèle de Beutier-Renon (1978) qui est basé sur le travail de Pitzer. Il est composé de trois termes : un terme de Pitzer, un terme pour les interactions ion-molécule et un terme qui traduit les interactions entre espèces neutres, c'est-à-dire les interactions molécule-molécule ;
- Le modèle MSE de Wang et al (2002-2013) qui est basé sur les modèles de Pitzer-Debye-Hückel et UNIQUAC pour représenter les interactions respectives de longue et de courte portée, et ajoute un troisième terme de type second coefficient du Viriel pour représenter des interactions de moyenne portée ;
- le modèle NRTL électrolytes qui est basé sur les modèles de Pitzer-Debye-Hückel et de composition locale NRTL (Chen *et al.* 1982-2009, Zemaitis *et al.* 1986) ;
- le modèle UNIQUAC électrolytes qui est basé sur les modèles de Debye-Hückel et UNIQUAC (Tavares *et al.* 1999, Nicolaisen *et al.* 1993) ;
- le modèle ULPDHS basé sur le concept de contribution de groupes a été construit et utilisé par Achard (1992) en intégrant un terme de solvatation des ions et un terme de Debye-Huckel au modèle UNIFAC ;
- le modèle E-NRTL-SAC ;
- le modèle eUNIFAC ;
- le modèle ePC-SAFT ;
- etc.

2.2. Théorie de Debye-Hückel

La théorie de Debye-Hückel repose sur la prise en compte des interactions électrostatiques de longue portée entre les molécules en solution, en négligeant les interactions de courte portée. En 1923, Debye et Hückel développent un modèle pour rendre compte de ces interactions électrostatiques entre les ions d'une solution électrolytique. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : Les ions, i et j , en solution sont assimilés à des sphères dures de diamètre d_p possédant des charges, z_i et z_j différentes. Ces charges sont soumises à la loi de Coulomb, et le potentiel d'interaction électrostatique entre deux ions i et j s'écrit :

$$\psi_{ij} = \frac{z_i \cdot z_j \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r_{ij}} \quad \text{si } r_{ij} \geq d_p \quad (II - 10)$$

$$\psi_{ij} = \infty \quad \text{si } r_{ij} < d_p \quad (II - 11)$$

Avec :

- o ψ_{ij} , l'énergie potentielle électrostatique (J) ;
- o e , la charge élémentaire d'un électron : $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C ;
- o ϵ , la constante diélectrique du solvant ;
- o r_{ij} , la distance entre les ions i et j (m).
- Hypothèses 2 : Les interactions de courte portée sont négligées par rapport aux interactions de longue portée.
- Hypothèse 3 : Une distribution radiale de type Boltzmann est choisie pour décrire la fonction de distribution énergétique.
- Hypothèse 4 : L'énergie organisatrice d'interaction reste petite par rapport à l'énergie thermique. Cela revient à supposer qu'il y a peu d'interactions. Ce modèle n'est donc valable que pour des solutions diluées en ions.

Les hypothèses précédentes permettent d'obtenir la loi de Debye et Hückel étendue, valable pour des solutions diluées en ions, c'est-à-dire, pour des forces ioniques faibles ($< 10^{-2}$ mol.kg⁻¹) :

$$\log \gamma_i = -A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1+B(T) \cdot a \cdot \sqrt{I}} \quad (II - 12)$$

Avec :

- $A(T)$, la constante de Debye-Hückel :

$$A(T) = \frac{1}{2.303} \left[\frac{e}{\sqrt{\epsilon \cdot k \cdot T}} \right]^3 \cdot \sqrt{2\pi \cdot d_0 \cdot N_A} \quad (II - 13)$$

- o ϵ , la constante diélectrique du solvant ;
- o k , la constante de Boltzmann : $k = 1.3806 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹ ;
- o e , la charge d'un électron : $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C ;
- o d_0 est la masse volumique du solvant (kg.m³) ;
- o N_A , le nombre d'Avogadro : $N_A = 6.0225 \times 10^{23}$ molécules.mol⁻¹.
- I , la force ionique de la solution (mol.kg⁻¹) :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2 \quad (II - 14)$$

- $B(T)$:

$$B(T) = \sqrt{8\pi \cdot d_0 \cdot N_A} \cdot \frac{e}{\sqrt{\epsilon \cdot k \cdot T}} \quad (II - 15)$$

- a, le paramètre représentant le rayon de sphère rigide de l'ion. Ce paramètre traduit le fait qu'il est impossible pour deux ions de s'approcher indéfiniment. Cette quantité n'est pas mesurable, mais les valeurs qui lui sont attribuées sont souvent proches du rayon hydraté de l'ion (3.5 à 6.2 Å).

L'équation (II - 16) représente quant à elle la loi limite de Debye-Hückel, elle est valable pour des solutions très diluées en ions, c'est-à-dire, pour des forces ioniques faibles ($<5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$), lorsque le terme $B(T) \cdot a \cdot \sqrt{I}$ devient négligeable devant 1 :

$$\log \gamma_i = -A(T) \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (\text{II - 16})$$

Plusieurs extensions de la théorie de Debye-Hückel existent. Il s'agit de modèles qui prennent en compte aussi les interactions de courte portée qui ne sont pas représentées dans le modèle de Debye-Hückel :

Par exemple, Guggenheim propose une expression qui simplifie le terme de Debye-Hückel : en posant $a=3.04 \text{ \AA}$ pour tous les électrolytes à 25°C pour que le produit « $B(T) \cdot a$ » soit unitaire à cette température et ajoute un terme tenant compte de la réduction de la constante diélectrique lorsque la concentration augmente (où b est un paramètre ajustable) :

$$\log \gamma_i = - \left(A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + b \cdot I \right) \quad (\text{II - 17})$$

L'extension de la théorie de Debye-Hückel (II - 17) est valable pour des forces ioniques inférieures à 0.1 mol.kg^{-1} .

2.3. Modèle de Pitzer

2.3.1. Description du modèle de Pitzer

Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Hückel. Pitzer (1973) complète l'équation de Debye et Hückel en ajoutant un terme (de type Viriel) afin de tenir compte des interactions de courte portée. D'après Zemaitis *et al.* (1986), le modèle est fiable pour des forces ioniques proches de la saturation. L'équation générale de l'enthalpie libre d'excès utilisée par Pitzer est la suivante :

$$\frac{G^E}{R \cdot T \cdot n_s \cdot M_s} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k \quad (II - 18)$$

Avec :

- G^E , l'enthalpie libre d'excès (J) ;
- R , la constante des gaz parfaits ;
- T , la température (K) ;
- M_s , la masse moléculaire du solvant ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- n_s , le nombre de moles de solvant du système ;
- m_i , la molalité de l'ion i ($\text{mol} \cdot (\text{kg de solvant})^{-1}$) ;
- I , la force ionique de la solution ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) (II - 14) ;
- $f(I)$, la fonction représentant les interactions électrostatiques de longue portée entre les ions. Cette fonction tient compte des effets de sphère dure de la théorie de Debye-Hückel ;
- $\lambda_{i,j}$, le terme représentant les interactions de courtes portées entre deux ions i et j ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- $\mu_{i,j,k}$, le terme représentant les interactions entre trois ions i , j et k ($\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$), $\mu_{i,j,k}$ est nul si les trois ions sont de même signe (l'influence de la force ionique est négligée sur ce terme).

Le coefficient d'activité de l'espèce i est obtenu en dérivant l'équation précédente, il vérifie alors l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i = \frac{z_i^2}{2} \cdot \frac{df(I)}{dI} + 2 \sum_j \lambda_{i,j} \cdot m_j + \frac{z_i^2}{2} \sum_j \sum_k \lambda'_{j,k} \cdot m_j \cdot m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} \cdot m_j \cdot m_k \quad (II - 19)$$

Avec :

- $\frac{df(I)}{dI}$, une fonction de la force ionique (Zemaitis *et al.* 1986) :

$$\frac{df(I)}{dI} = -2A_\phi \left[\frac{1}{1+b_p \cdot I^2} + \frac{2}{b_p} \ln \left(1 + b_p \cdot I^2 \right) \right] \quad (II - 20)$$

- o A_ϕ , la constante usuelle de Debye-Hückel déterminée à partir de l'expression :

$$A_\phi(T) = \frac{1}{3} \left[\frac{e}{\sqrt{\epsilon \cdot k \cdot T}} \right]^3 \cdot \sqrt{2\pi \cdot d_0 \cdot N_A} = \frac{2.303 A(T)}{3} \quad (II - 21)$$

- o b_p est un paramètre universel pour tous les solutés et toutes les températures pris égal à $1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$.

Avec :

- Pour les électrolytes 1-n :

$$\lambda_{i,j} = \beta_{i,j}^{(0)} + \frac{2\beta_{i,j}^{(1)}}{\alpha_1^2} \left[1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right] \quad (II - 22)$$

$$\lambda'_{i,j} = \frac{2\beta_{i,j}^{(1)}}{4I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} + \frac{\alpha_1^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right] \quad (II - 23)$$

Avec $\alpha_1=2$;

- Pour les électrolytes 2-2 :

$$\lambda_{i,j} = \beta_{i,j}^{(0)} + \frac{2\beta_{i,j}^{(1)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \right] + \frac{2\beta_{i,j}^{(2)}}{\alpha_3^2 I} \left[1 - (1 + \alpha_3 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_3 \sqrt{I}) \right] \quad (II - 24)$$

$$\lambda'_{i,j} = \frac{2\beta_{i,j}^{(1)}}{\alpha_2^2 I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha_2 \sqrt{I} + \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \right] + \frac{2\beta_{i,j}^{(2)}}{\alpha_3^2 I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha_3 \sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_3 \sqrt{I}) \right] \quad (II - 25)$$

Avec $\alpha_2=12$ et $\alpha_3=1.4$;

- $\beta_{i,j}^{(1)}$, $\beta_{i,j}^{(2)}$ et $\beta_{i,j}^{(3)}$ sont des paramètres d'interaction binaire.

2.3.2. Modèle de Pitzer modifié par Edwards (1978)

La relation (II - 18) du modèle de Pitzer a été étendue par Edwards *et al.* (1978) pour calculer les équilibres liquide-vapeur de solutions contenant des électrolytes faibles et des espèces moléculaires. Leur équation résultante est identique à celle de Pitzer si ce n'est qu'ils ignorent les paramètres d'interaction autres que binaires et qu'ils prennent en compte les interactions ion-molécule et molécule-molécule.

2.3.3. Version étendue du modèle de Pitzer (1983)

L'équation « étendue » de l'enthalpie libre d'excès de Pitzer est la suivante :

$$\frac{G^E}{R \cdot T \cdot n_S \cdot M_S} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{i,j} m_i m_j + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\sum_k m_k |z_k| \right) C_{i,j} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k \quad (II - 26)$$

Avec :

- $\lambda_{i,j}$, le paramètre du second ordre représentant les interactions de courtes portées entre deux ions i et j de signe différent ;
- $\theta_{i,j}$, le paramètre du second ordre représentant les interactions de courtes portées entre deux ions i et j de même signe ;
- $C_{i,j}$, le paramètre du troisième ordre, écrit pour deux ions i et j de signes différents, représentant les interactions entre deux ions i (ou j) et un troisième ion j ;
- $\mu_{i,j,k}$, le paramètre du troisième ordre représentant les interactions entre trois ions i , j et k différents, avec $\mu_{i,j,k} = \mu_{i,k,j} = \mu_{k,i,j}$, $\mu_{i,k,k} = 0$ et $\mu_{i,j,k} = 0$ si i , j et k sont de même signe.

De plus, pour un système électrolytique comprenant des espèces dissoutes moléculaires, il est nécessaire que :

- les paramètres $\lambda_{i,j}$ du second ordre, incluent les interactions molécule-molécule et molécule-ion ;
- les paramètres $\mu_{i,j,k}$ du troisième ordre, soient étendus aux interactions molécule-molécule-molécule.

Dans ces conditions, les coefficients d'activité des cations (indices C, c et c'), des anions (indices A, a et a') et des espèces neutres (indices N et n) d'un système comprenant n_a anions et n_c cations vérifient les équations suivantes :

$$\ln \gamma_C = z_C^2 \cdot F + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \cdot [2 \cdot B_{Ca} + Z \cdot C_{Ca}] + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \cdot \left[2 \cdot \Phi_{Cc} + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \cdot \Psi_{Cca} \right] + \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} m_a \cdot m_{a'} \cdot \Psi_{Caa'} + |z_C| \cdot \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot C_{ca} \quad (II - 27)$$

$$\ln \gamma_A = z_A^2 \cdot F + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \cdot [2 \cdot B_{cA} + Z \cdot C_{cA}] + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \cdot \left[2 \cdot \Phi_{Aa} + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \cdot \Psi_{cAa} \right] + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} m_c \cdot m_{c'} \cdot \Psi_{cc'A} + |z_A| \cdot \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot C_{ca} \quad (II - 28)$$

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{n_c} 2 \cdot m_c \cdot \lambda_{nc} + \sum_{a=1}^{n_a} 2 \cdot m_a \cdot \lambda_{na} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot \zeta_{nca} \quad (II - 29)$$

Où :

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (II - 30)$$

$$C_{ca} = \frac{C_{ca}^\Phi}{2 \cdot \sqrt{|z_c \cdot z_a|}} \quad (II - 31)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad (II - 32)$$

$$F = f^\gamma + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot B'_{ca} + \sum_{c=1}^{n_c-1} \sum_{c'=2}^{n_c} m_c \cdot m_{c'} \cdot \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{n_a-1} \sum_{a'=2}^{n_a} m_a \cdot m_{a'} \cdot \Phi'_{aa'} \quad (II - 33)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (II - 34)$$

$$\Phi_{ij}^\Phi = \Phi_{ij} + I \cdot \Phi'_{ij} \quad (II - 35)$$

Avec :

- γ_i , le coefficient d'activité de l'espèce i (-) ;
- m_i , la molalité de l'espèce i (mol.kg⁻¹de solvant) ;
- z_i , la charge de l'espèce i (-) ;
- I, la force ionique de la solution (mol.kg⁻¹) (II - 14) ;
- $f^\gamma = 2 * \frac{df(I)}{dI}$ définie dans l'expression (II - 20) ;
- les paramètres d'interaction ternaire :
 - o ζ_{nca} , espèce neutre-cation-anion ;

- Ψ_{ijk} , cation-cation-anion ou anion-anion-cation.
- les paramètres d'interaction binaire :
 - λ_{ni} , neutre-anion ou neutre-cation ;
 - C_{ca}^{Φ} , cation-anion ;
 - θ_{ij} , cation-cation ou anion-anion ;
 - ${}^E\theta_{ij}$, cation-cation ou anion-anion ;
 - ${}^E\theta'_{ij}$, cation-cation ou anion-anion.
- Les termes B_{ca} et B'_{ca} sont des fonctions de la force ionique dont l'expression diffère suivant le type d'électrolyte (Zemaitis et al, 1986) :
 - pour les électrolytes 1-1, 2-1, 1-2, 3-1, 4-1 et 5-1 :

$$B_{ca} = \beta_{0_{ca}} + \frac{2\beta_{1_{ca}}}{\alpha_1^2 I} \cdot [1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I}) \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I})] \quad (II - 36)$$

$$B'_{ca} = -\frac{2}{\alpha_1^2 I^2} \cdot [\beta_{1_{ca}} \cdot (1 - (1 + \alpha_1 \sqrt{I} + \frac{\alpha_1^2 I}{2}) \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}))] \quad (II - 37)$$

$$B_{ca}^{\Phi} = \beta_{0_{ca}} + \beta_{1_{ca}} \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \quad (II - 38)$$

- pour les électrolytes 2-2 :

$$B_{ca} = \beta_{0_{ca}} + \frac{2\beta_{1_{ca}}}{\alpha_2^2 I} \cdot [1 - (1 + \alpha_2 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I})] + \frac{2\beta_{2_{ca}}}{\alpha_3^2 I} \cdot [1 - (1 + \alpha_3 \sqrt{I}) \exp(-\alpha_3 \sqrt{I})] \quad (II - 39)$$

$$B_{ca} = -\frac{2\beta_{1_{ca}}}{\alpha_2^2 I} \cdot \left[1 - \left(1 + \alpha_2 \sqrt{I} + \frac{\alpha_2^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \right] + \frac{2\beta_{2_{ca}}}{\alpha_3^2 I} \cdot \left[1 - \left(1 + \alpha_3 \sqrt{I} + \frac{\alpha_3^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha_3 \sqrt{I}) \right] \quad (II - 40)$$

$$B_{ca}^{\Phi} = \beta_{0_{ca}} + \beta_{1_{ca}} \cdot \exp(-\alpha_3 \sqrt{I}) + \beta_{2_{ca}} \cdot \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (II - 41)$$

- où $\beta_{0_{ca}}$, $\beta_{1_{ca}}$ et $\beta_{2_{ca}}$ sont des paramètres d'interaction binaire cation-anion ;
- Avec $\alpha_1=2$, $\alpha_2=12$ et $\alpha_3=1.4$ des paramètres universels.

2.3.4. Conversion des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité obtenus avec le modèle de Pitzer sont directement calculés avec la référence dilution infinie et en échelle de molalité.

Le coefficient d'activité de l'eau, avec la référence corps pur et en échelle de fraction molaire se calcule à partir du coefficient osmotique :

$$\ln(\gamma_{H_2O}^{*,x}(T, P, x) \cdot x_{H_2O}) = -\Phi \cdot M_{H_2O} \cdot \sum_{i \neq H_2O}^{n_{\text{espèces vraies}}} m_i \quad (II - 42)$$

Avec :

- $\gamma_{H_2O}^{*,x}$, le coefficient d'activité de l'eau, avec la référence corps pur et en échelle de fraction molaire ;
- x_{H_2O} , la fraction molaire de l'eau ;
- M_{H_2O} , la masse molaire de l'eau ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;
- m_i , la molalité de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ de solvant) ;

- Φ , le coefficient osmotique de la solution :

$$\Phi - 1 = \frac{2}{\sum_{i=1}^n m_i} \left[f^\Phi \cdot I + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot (B_{ca}^\Phi + Z \cdot C_{ca}) + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{c'=1}^{n_{c'}} m_c \cdot m_{c'} \cdot (\Phi_{cc'}^\Phi + \sum_{a=1}^{n_a} m_a \cdot \Psi_{cc'ra}) \right. \\ \left. + \sum_{a=1}^{n_a} \sum_{a'=1}^{n_{a'}} m_a \cdot m_{a'} \cdot (\Phi_{aa'}^\Phi + \sum_{c=1}^{n_c} m_c \cdot \Psi_{caa'}) \right]$$

(II - 43)

2.3.5. Les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer

Tous les paramètres d'interaction du modèle de Pitzer sont symétriques. De plus, ce sont des fonctions de la température dont l'expression change selon la littérature. Les paramètres ajustables sont obtenus par identification à partir de données expérimentales de coefficients osmotiques, de coefficients d'activité, ou d'équilibre.

Pour modéliser un système électrolytique, il est nécessaire d'avoir tous les paramètres d'interaction ternaire :

- ζ_{nca} , espèce neutre-cation-anion ;
- Ψ_{ijk} , cation-cation-anion ou anion-anion-cation.

Et tous les paramètres d'interaction binaire :

- λ_{ni} , neutre-anion ou neutre-cation ;
- C_{ca}^Φ , cation-anion ;
- β_{0ca} , cation-anion ;
- β_{1ca} , cation-anion ;
- β_{2ca} , cation-anion ;
- θ_{ij} , cation-cation ou anion-anion ;
- ${}^E\theta_{ij}$, cation-cation ou anion-anion ;
- ${}^E\theta'_{ij}$, cation-cation ou anion-anion.

Les paramètres ${}^E\theta_{ij}$ et ${}^E\theta'_{ij}$ représentent les effets de mélange dissymétrique. Ils sont nuls lorsque les ions sont de même charge (Zemaitis et al, 1986) et peuvent être négligés pour les électrolytes de type 1-2 et 2-1 (Pitzer, 1991).

Exemple : Dans une solution binaire composée d'eau et de bicarbonate de sodium, les espèces initiales sont les molécules de H₂O et de NaHCO₃, et les espèces vraies du système sont : H₂O, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, CO₂, H⁺, HO⁻, Na⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻. De plus, la connaissance des constantes d'équilibre de dissociation permet de considérer les espèces suivantes comme entièrement dissociées : NaHCO₃, Na₂CO₃ et NaOH.

Il y a donc en solution :

- une espèce neutre différente de H₂O : CO₂ ;
- deux cations : H⁺ et Na⁺ ;
- trois anions : HO⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻.

Pour calculer les coefficients d'activité des espèces en solutions du système considéré avec le modèle de Pitzer, il est nécessaire de connaître les fonctions de la température représentant :

- tous les paramètres d'interaction binaire :
 - les paramètres neutre-anion ou neutre-cation : $\lambda_{\text{CO}_2\text{H}^+}$, $\lambda_{\text{CO}_2\text{Na}^+}$, $\lambda_{\text{CO}_2\text{HO}^-}$, $\lambda_{\text{CO}_2\text{HCO}_3^-}$ et $\lambda_{\text{CO}_2\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-anion : $C_{\text{H}^+\text{HO}^-}^\Phi$, $C_{\text{H}^+\text{HCO}_3^-}^\Phi$, $C_{\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}}^\Phi$, $C_{\text{Na}^+\text{HO}^-}^\Phi$, $C_{\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}^\Phi$ et $C_{\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}^\Phi$;
 - les paramètres cation-anion : $\beta_{0\text{H}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{0\text{H}^+\text{HCO}_3^-}$, $\beta_{0\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}}$, $\beta_{0\text{Na}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{0\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}$ et $\beta_{0\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-anion : $\beta_{1\text{H}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{1\text{H}^+\text{HCO}_3^-}$, $\beta_{1\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}}$, $\beta_{1\text{Na}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{1\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}$ et $\beta_{1\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-anion : $\beta_{2\text{H}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{2\text{H}^+\text{HCO}_3^-}$, $\beta_{2\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}}$, $\beta_{2\text{Na}^+\text{HO}^-}$, $\beta_{2\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}$ et $\beta_{2\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-cation ou anion-anion : $\theta_{\text{H}^+\text{Na}^+}$, $\theta_{\text{HO}^-\text{HCO}_3^-}$, $\theta_{\text{HO}^-\text{CO}_3^{2-}}$ et $\theta_{\text{HCO}_3^-\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-cation ou anion-anion : ${}^E\theta_{\text{H}^+\text{Na}^+}$, ${}^E\theta_{\text{HO}^-\text{HCO}_3^-}$, ${}^E\theta_{\text{HO}^-\text{CO}_3^{2-}}$ et ${}^E\theta_{\text{HCO}_3^-\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-cation ou anion-anion : ${}^E\theta'_{\text{H}^+\text{Na}^+}$, ${}^E\theta'_{\text{HO}^-\text{HCO}_3^-}$, ${}^E\theta'_{\text{HO}^-\text{CO}_3^{2-}}$ et ${}^E\theta'_{\text{HCO}_3^-\text{CO}_3^{2-}}$.
- tous les paramètres d'interaction ternaire :
 - les paramètres espèce neutre-cation-anion : $\zeta_{\text{CO}_2\text{H}^+\text{HO}^-}$, $\zeta_{\text{CO}_2\text{H}^+\text{HCO}_3^-}$, $\zeta_{\text{CO}_2\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}}$, $\zeta_{\text{CO}_2\text{Na}^+\text{HO}^-}$, $\zeta_{\text{CO}_2\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}$ et $\zeta_{\text{CO}_2\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}$;
 - les paramètres cation-cation-anion ou anion-anion-cation : $\Psi_{\text{H}^+\text{Na}^+\text{HO}^-}$, $\Psi_{\text{H}^+\text{Na}^+\text{HCO}_3^-}$, $\Psi_{\text{H}^+\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}}$, $\Psi_{\text{HO}^-\text{HCO}_3^-\text{H}^+}$, $\Psi_{\text{HO}^-\text{CO}_3^{2-}\text{H}^+}$, $\Psi_{\text{HCO}_3^-\text{CO}_3^{2-}\text{H}^+}$, $\Psi_{\text{HO}^-\text{HCO}_3^-\text{Na}^+}$, $\Psi_{\text{HO}^-\text{CO}_3^{2-}\text{Na}^+}$, $\Psi_{\text{HCO}_3^-\text{CO}_3^{2-}\text{Na}^+}$.

Pour une température donnée, il est donc nécessaire de connaître (ou d'identifier) 56 paramètres.

2.4. Modèle MSE

Le modèle de coefficient d'activité présenté par Wang et al (2002-2013) se décompose en trois termes : Longue Portée (LP), Moyenne Portée (MP), et Courte Portée (CP), d'après l'équation suivante :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{LP}) + \ln(\gamma_i^{MP}) + \ln(\gamma_i^{CP}) \quad (II - 44)$$

2.4.1. Terme de longue portée

Ce terme représente les interactions électrostatiques de longues portées entre les ions. Le coefficient d'activité de longue portée d'une espèce i est calculé à partir de l'expression de Pitzer-Debye-Hückel (Wang et al 2002).

2.4.2. Terme de moyenne portée

Ce terme représente des interactions impliquant des espèces chargées (c'est-à-dire ion/ion et ion/molécule) qui ne sont pas incluses dans le terme de longue portée. Le coefficient d'activité de moyenne portée d'une espèce i est calculé à partir d'une expression symétrique de type second coefficient du viriel :

$$\ln(\gamma_i^{MP}) = \sum_k \sum_j x_k x_j B_{kj}(I_x) - (\sum_k n_k) \sum_k \sum_j x_k x_j \frac{\partial B_{kj}(I_x)}{\partial n_i} - 2 \sum_k x_k B_{ki}(I_x) \quad (II - 45)$$

avec $B_{ij}(I_x)$ le paramètre d'interaction binaire symétrique entre les espèces i et j (ion ou molécule) dépendant de la force ionique I_x .

$B_{ij}(I_x)$ est représenté par l'expression empirique suivante :

$$B_{ij}(I_x) = b_{ij} + c_{ij} \exp(-\sqrt{I_x + a_1}) \quad (II - 46)$$

Avec :

$$b_{ij} = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + \frac{b_{2,ij}}{T} + b_{3,ij}T^2 + b_{4,ij} \ln T + b_{5,ij} \exp(b_{6,ij}T) + b_{7,ij}T \ln T + \frac{b_{8,ij}}{\exp(b_{9,ij}T)} \quad (II - 47)$$

$$c_{ij} = c_{0,ij} + c_{1,ij}T + \frac{c_{2,ij}}{T} + c_{3,ij}T^2 + c_{4,ij} \ln T + c_{5,ij} \exp(c_{6,ij}T) + c_{7,ij}T \ln T + \frac{c_{8,ij}}{\exp(c_{9,ij}T)} \quad (II - 48)$$

où $b_{k,ij}$ et $c_{k,ij}$, $k = 0...9$ sont des paramètres d'interaction binaire et $a_1 = 0,01$.

Pour les hautes pressions (Wang et al 2002-2013), une dépendance de la pression est prise en compte par l'ajout d'un paramètre d'interaction binaire, $b_{2p,ij}$:

$$b_{ij} = b_{0,ij} + b_{1,ij}T + \frac{b_{2,ij}}{T} + b_{3,ij}T^2 + b_{4,ij} \ln T + b_{5,ij} \exp(b_{6,ij}T) + b_{7,ij}T \ln T + \frac{b_{8,ij}}{\exp(b_{9,ij}T)} + \left(\frac{b_{2p,ij}}{T}\right)P \quad (II - 49)$$

Pour les systèmes d'électrolytes rencontrés dans les eaux naturelles telles que les lacs de sel, l'eau de mer, les fluides hydrothermaux, et dans d'autres systèmes où la force ionique et la concentration d'ions borates et d'acide borique sont importantes, la contribution spécifique des interactions ioniques (longues et moyennes portées) est la plus importante pour reproduire les propriétés des solutions.

2.4.3. Terme de courte portée

Quand un processus chimique se produit dans un solvant mixte ou dans des solutions où des acides ou des bases inorganiques non dissociés sont présents en quantités importantes, la contribution à courte portée est introduite pour tenir compte des interactions moléculaires entre l'acide non dissocié et les molécules du solvant ou entre les composants du solvant.

Ce terme prend en compte les interactions entre toutes les espèces. Le coefficient d'activité de courte portée d'un constituant i est calculé par le modèle UNIQUAC (Abrams et Prausnitz 1975) :

$$\ln(\gamma_i^{CP}) = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{j,i}\right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{i,j}}{\sum_k \theta_k \tau_{k,j}} \quad (II - 50)$$

avec :

- $l_i = \left(\frac{Z}{2}\right) (r_i - q_i) - (r_i - 1)$;
- $\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}$, la fraction volumique du constituant i ;
- $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j}$, la fraction surfacique du constituant i ;
- $\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right)$;
- x_i , la fraction molaire du constituant i ;
- r_i , le paramètre de volume du constituant i ;
- q_i , le paramètre de surface géométrique externe du constituant i ;
- Z , le nombre de coordinations, égal à 10 ;
- a_{ij} , le paramètre d'interaction binaire entre les constituants i et j .

Le paramètre d'interaction binaire entre les constituants i et j , a_{ij} , n'est pas symétrique ($a_{ij} \neq a_{ji}$) et les indices i et j comprennent toutes les molécules (solvants, électrolytes non dissociés ou des complexes) et les ions.

a_{ij} est représenté par l'expression empirique suivante :

$$a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)}T + a_{ij}^{(2)}T^2 \quad (II - 51)$$

Pour modéliser les densités de solutions électrolytiques à solvant mixte, des paramètres ajustables différents sont introduits pour prendre en compte la dépendance en pression des paramètres d'interaction binaire :

$$a_{ij} = \left(a_{ij}^{(3)} + a_{ij}^{(4)}T + a_{ij}^{(5)}T^2 \right) P \quad (II - 52)$$

Les paramètres de volume (r_i) et de surface géométrique externe (q_i) d'une espèce ionique i sont pris égaux à 1.

Pour les espèces inorganiques neutres i , les paramètres de volume (r_i) et de surface géométrique externe (q_i) sont pris égaux à ceux de l'eau ($r_i = 0.92$ et $q_i = 1.4$).

Il est à noter que le modèle complet se réduit au modèle UNIQUAC pour des solutions non électrolytiques.

2.4.4. Conversion des coefficients d'activité

Le coefficient d'activité ainsi obtenu est de convention symétrique (référence corps pur liquide) et en échelle de fraction molaire. Pour l'utiliser dans l'écriture des équilibres, il est nécessaire de le

convertir en convention dissymétrique (référence dilution infinie pour les solutés et corps pur pour le solvant). La conversion est alors la suivante pour toutes les espèces i différentes de l'eau (Wang et al 2002-2013) :

$$\gamma_i^\infty = \frac{\gamma_i^*}{\lim_{x_{H_2O} \rightarrow 1} \gamma_i^*} \quad (II - 53)$$

Il est aussi nécessaire de le convertir en échelle de molalité pour toutes les espèces i différentes de l'eau (I - 27).

2.4.5. Les paramètres d'interaction du modèle MSE

Il convient de noter que le terme de moyenne portée peut également être appliqué à des mélanges non ioniques ou à des systèmes faiblement ionisés. De plus, lorsque le paramètre d'interaction binaire B_{ij} est introduit entre deux molécules non ioniques, Wang *et al.* 2006, 2004 montrent que la représentation de plusieurs propriétés des systèmes non électrolytiques est améliorée

Les interactions de courte portée peuvent donc être prises en compte dans le terme de moyenne portée par le biais de paramètres d'interaction binaire B_{ij} molécule-molécule (non ioniques).

Sous cette hypothèse, pour modéliser un système électrolytique avec le modèle MSE, il est nécessaire d'avoir tous les paramètres d'interaction binaire symétriques et fonctions de la température :

- b_{ij} , neutre-neutre, neutre-ion ou ion-ion ;
- c_{ij} , neutre-neutre, neutre-ion ou ion-ion ;

Exemple : Dans une solution binaire composée d'eau et de bicarbonate de sodium, les espèces initiales sont les molécules de H_2O et de $NaHCO_3$.

Il y a en solution :

- une espèce neutre différente de H_2O : CO_2 ;
- deux cations : H^+ et Na^+ ;
- trois anions : HO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Pour calculer les coefficients d'activité des espèces en solutions du système considéré avec le modèle MSE, il est nécessaire de connaître les fonctions de la température représentant tous les paramètres d'interaction binaire :

- le paramètre b neutre- neutre : $b_{CO_2H_2O}$;
- les paramètres b neutre-ion : $b_{CO_2H^+}$, $b_{CO_2Na^+}$, $b_{CO_2HO^-}$, $b_{CO_2HCO_3^-}$, $b_{CO_2CO_3^{2-}}$, $b_{H_2OH^+}$, $b_{H_2ONa^+}$, $b_{H_2OHO^-}$, $b_{H_2OHCO_3^-}$ et $b_{H_2OCO_3^{2-}}$;
- les paramètres b ion-ion : $b_{H^+HO^-}$, $b_{H^+HCO_3^-}$, $b_{H^+CO_3^{2-}}$, $b_{Na^+HO^-}$, $b_{Na^+HCO_3^-}$, $b_{Na^+CO_3^{2-}}$, $b_{H^+Na^+}$, $b_{HO^-HCO_3^-}$, $b_{HO^-CO_3^{2-}}$ et $b_{HCO_3^-CO_3^{2-}}$;
- le paramètre c neutre- neutre : $c_{CO_2H_2O}$;
- les paramètres c neutre-ion : $c_{CO_2H^+}$, $c_{CO_2Na^+}$, $c_{CO_2HO^-}$, $c_{CO_2HCO_3^-}$, $c_{CO_2CO_3^{2-}}$, $c_{H_2OH^+}$, $c_{H_2ONa^+}$, $c_{H_2OHO^-}$, $c_{H_2OHCO_3^-}$ et $c_{H_2OCO_3^{2-}}$;
- les paramètres c ion-ion : $c_{H^+HO^-}$, $c_{H^+HCO_3^-}$, $c_{H^+CO_3^{2-}}$, $c_{Na^+HO^-}$, $c_{Na^+HCO_3^-}$, $c_{Na^+CO_3^{2-}}$, $c_{H^+Na^+}$, $c_{HO^-HCO_3^-}$, $c_{HO^-CO_3^{2-}}$ et $c_{HCO_3^-CO_3^{2-}}$;

Pour une température donnée, il est donc nécessaire de connaître (ou d'identifier) 42 paramètres.

2.5. Modèle E-NRTL

Le modèle proposé par Chen et al (1982-2009), utilise :

- la forme modifiée de l'équation de Debye-Huckel proposé par Pitzer pour représenter la contribution des forces à longue portée ;
- la théorie NRTL de composition locale pour tenir compte de la contribution à courte portée.

Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle :

- la répulsion entre ions de même signe : la composition locale d'un cation (respectivement anion) autour d'un cation (respectivement anion) est donc supposée nulle ;
- l'électroneutralité locale : la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle.

L'énergie de Gibbs est présentée comme la somme de l'expression de Pitzer-Debye-Hückel et de l'expression de composition locale :

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^{E,PDH}}{RT} + \frac{G^{E,LC}}{RT} \quad (II - 54)$$

De la même manière, le coefficient d'activité dans une solution électrolytique est calculé à l'aide d'un terme de Pitzer-Debye-Hückel et d'un terme de composition locale:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{PDH}) + \ln(\gamma_i^{LC}) \quad (II - 55)$$

2.5.1. Calcul du terme de composition locale

L'expression du terme de composition locale de l'énergie de Gibbs du modèle E-NRTL pour les systèmes électrolytiques aqueux multiconstituants est :

$$\frac{G^{ex,lc}}{nRT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \frac{\sum_{j \neq c} X_j G_{jc} \tau_{jc}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} + \sum_a X_a \frac{\sum_{j \neq a} X_j G_{ja} \tau_{ja}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \quad (II - 56)$$

Avec :

- $X_i = x_i C_i$, la fraction molaire chargée de l'espèce i ;
 - o $x_i = \frac{n_i}{n}$, la fraction molaire vraie de l'espèce i ;
 - o $n = \sum_i n_i = \sum_m n_m + \sum_a n_a + \sum_c n_c$, le nombre total de moles du mélange ;
 - o $C_i = z_i$, la valeur absolue de la charge pour un ion i et $C_i = 1$, pour une molécule ;
- $\tau_{i,j}$, le paramètre énergétique d'interaction binaire dissymétrique entre les espèces non ioniques i et j ;
- $G_{i,j} = \exp -\alpha_{ij} \tau_{i,j}$ où α_{ij} est le paramètre de dispersion non aléatoire.

La dérivation de l'expression (II - 56) permet de calculer les coefficients d'activité des cations c, des anions a et des molécules neutres m en solution :

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_c} \cdot \ln(\gamma_c^{LC}) = & \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \frac{\sum_{j \neq c} X_j G_{jc} \tau_{jc}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} \\ & + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \left(\tau_{ca} - \frac{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka} \tau_{ka}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \right) \end{aligned} \quad (II - 57)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_a} \cdot \ln(\gamma_a^{LC}) = & \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \frac{\sum_{j \neq a} X_j G_{ja} \tau_{ja}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \\ & + \sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} \left(\tau_{ac} - \frac{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc} \tau_{kc}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} \right) \end{aligned}$$

(II - 58)

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_m^{LC}) = & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) \\ & + \sum_c \frac{X_c G_{mc}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} \left(\tau_{mc} - \frac{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc} \tau_{kc}}{\sum_{k \neq c} X_k G_{kc}} \right) \\ & + \sum_a \frac{X_a G_{ma}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \left(\tau_{ma} - \frac{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka} \tau_{ka}}{\sum_{k \neq a} X_k G_{ka}} \right) \end{aligned}$$

(II - 59)

2.5.2. Conversion des coefficients d'activité

Les coefficients d'activités présentés par les équations (II - 57), (II - 58) et (II - 59) sont définis en échelle de fraction molaire et de convention symétrique (référence corps pur liquide).

Pour normaliser le calcul de coefficient d'activité des ions à la convention dissymétrique (référence dilution infinie pour tous les solutés), il est nécessaire de calculer le coefficient d'activité des ions à dilution infinie (Song et Chen 2009) :

$$\ln(\gamma_i^{LC, \infty}) = \ln(\gamma_i^{LC, *}) - \lim_{x_{H_2O} \rightarrow 1} \ln(\gamma_i^{LC, *}) \quad (II - 60)$$

Il est aussi nécessaire de le convertir en échelle de molalité pour toutes les espèces i différentes de l'eau, la relation (I - 27) est appliquée.

2.5.3. Les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL

Le modèle E-NRTL fait intervenir deux paramètres d'interaction binaire : un paramètre symétrique, α , appelé facteur non aléatoire et un paramètre dissymétrique, τ , appelé paramètre énergétique. Trois grands types d'interaction sont représentés par ces paramètres d'interaction binaire :

- les interactions binaires : molécule neutre/molécule neutre, notées (m,m') ;
- les interactions binaires : molécule neutre/couple cation-anion, notées (m,ca) ;
- les interactions binaires : couple cation-anion/couple cation-anion, notées (ca,c'a) ou (ca,ca').

La valeur du paramètre ajustable α est classiquement fixée à 0.2 (Zemaitis *et al.*, 1986). Cette valeur peut théoriquement varier entre 0 et 1. Elle traduit une probabilité de répartition plus ou moins hasardeuse des espèces.

Le paramètre τ , est un paramètre ajustable pour chacun des binaires (m,m'), (m,ca), (ca,c'a), (ca,ca') et leurs symétriques. La dépendance de τ à la température, donnée par la relation suivante, est prise identique à la formulation du paramètre τ , du modèle NRTL présent dans le serveur de calculs thermodynamiques Simulis Thermodynamics® :

$$\tau_{i,j} = a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} + \frac{c_{i,j}}{T^2} + d_{i,j} \ln T + e_{i,j} T \quad (II - 61)$$

Les deux paramètres d'interaction binaire $\alpha_{i,j}$ et $\tau_{i,j}$, avec $i=m$ ou ca et $j = m$ ou ca , permettent de calculer le coefficient $G_{i,j}$:

$$G_{i,j} = \exp -\alpha_{i,j} \tau_{i,j} \quad (II - 62)$$

Les coefficients utilisés dans les équations (II - 56), (II - 57), (II - 58) et (II - 59) sont calculés à partir des règles de mélange suivantes :

$$\alpha_{mc} = \alpha_{cm} = \sum_a Y_a \alpha_{m,ca} \quad (II - 63)$$

$$\alpha_{ma} = \alpha_{am} = \sum_c Y_c \alpha_{m,ca} \quad (II - 64)$$

$$\alpha_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} \alpha_{ca,c'a} \quad (II - 65)$$

$$\alpha_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} \alpha_{ca,ca'} \quad (II - 66)$$

$$G_{cm} = \sum_a Y_a G_{ca,m} \quad (II - 67)$$

$$G_{am} = \sum_c Y_c G_{ca,m} \quad (II - 68)$$

$$G_{mc} = \sum_a Y_a G_{m,ca} \quad (II - 69)$$

$$G_{ma} = \sum_c Y_c G_{m,ca} \quad (II - 70)$$

$$G_{ac} = \sum_{a'} Y_{a'} G_{ca,ca'} \quad (II - 71)$$

$$G_{ca} = \sum_{c'} Y_{c'} G_{ca,ca'} \quad (II - 72)$$

où Y_c est la fraction molaire chargée cationique et Y_a la fraction molaire chargée anionique. Ces deux compositions sont définies par les équations suivantes :

$$Y_a = \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (II - 73)$$

$$Y_c = \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (II - 74)$$

Ces coefficients α_{ij} et G_{ij} , avec $i=a, c$ ou m , permettent ensuite de déduire τ_{ij} par la relation (II - 62).

Les binaires du type $(ca, c'a)$ ou (ca, ca') sont par convention égaux à 0.

Exemple : Dans une solution binaire composée d'eau et de bicarbonate de sodium, les espèces initiales sont les molécules de H_2O et de $NaHCO_3$.

Il y a en solution :

- une espèce neutre différente de H_2O : CO_2 ;
- deux cations : H^+ et Na^+ ;
- trois anions : HO^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

Pour calculer les coefficients d'activité des espèces en solutions du système considéré avec le modèle E-NRTL, il est nécessaire de connaître :

- les paramètres d'interaction binaire symétriques α :
 - o le paramètre d'interaction molécule neutre/molécule neutre : α_{CO_2, H_2O} ;
 - o les paramètres d'interaction molécule neutre/couple cation-anion : α_{CO_2, H^+HO^-} , $\alpha_{CO_2, H^+HCO_3^-}$, $\alpha_{CO_2, H^+CO_3^{2-}}$, α_{CO_2, Na^+HO^-} , $\alpha_{CO_2, Na^+HCO_3^-}$, $\alpha_{CO_2, Na^+CO_3^{2-}}$, α_{H_2O, H^+HO^-} , $\alpha_{H_2O, H^+HCO_3^-}$, $\alpha_{H_2O, H^+CO_3^{2-}}$, α_{H_2O, Na^+HO^-} , $\alpha_{H_2O, Na^+HCO_3^-}$ et $\alpha_{H_2O, Na^+CO_3^{2-}}$;
- les paramètres d'interaction binaire dissymétriques τ :
 - o les paramètres d'interaction molécule neutre/molécule neutre : τ_{CO_2, H_2O} et τ_{H_2O, CO_2} ;
 - o les paramètres d'interaction molécule neutre/couple cation-anion : τ_{CO_2, H^+HO^-} , $\tau_{CO_2, H^+HCO_3^-}$, $\tau_{CO_2, H^+CO_3^{2-}}$, τ_{CO_2, Na^+HO^-} , $\tau_{CO_2, Na^+HCO_3^-}$, $\tau_{CO_2, Na^+CO_3^{2-}}$, τ_{H_2O, H^+HO^-} , $\tau_{H_2O, H^+HCO_3^-}$, $\tau_{H_2O, H^+CO_3^{2-}}$, τ_{H_2O, Na^+HO^-} , $\tau_{H_2O, Na^+HCO_3^-}$ et $\tau_{H_2O, Na^+CO_3^{2-}}$, $\tau_{H^+HO^-, CO_2}$, $\tau_{H^+HCO_3^-, CO_2}$, $\tau_{H^+CO_3^{2-}, CO_2}$, $\tau_{Na^+HO^-, CO_2}$, $\tau_{Na^+HCO_3^-, CO_2}$, $\tau_{Na^+CO_3^{2-}, CO_2}$, $\tau_{H^+HO^-, H_2O}$, $\tau_{H^+HCO_3^-, H_2O}$, $\tau_{H^+CO_3^{2-}, H_2O}$, $\tau_{Na^+HO^-, H_2O}$, $\tau_{Na^+HCO_3^-, H_2O}$ et $\tau_{Na^+CO_3^{2-}, H_2O}$.

Pour une température donnée, il est donc nécessaire de connaître (ou d'identifier) 39 paramètres

3. Constante d'équilibre

3.1. Corrélation des constantes d'équilibre chimique ou solide-liquide

Pour modéliser les solutions électrolytiques, il est nécessaire de connaître la répartition en espèces vraies de la solution. Il est donc fondamental de résoudre les équilibres chimiques de spéciation. Les constantes des équilibres chimiques de spéciation K^x et K^m définies précédemment par les relations (I - 44), (I - 45), sont obtenues par des mesures de forces électromotrices ou de conductivités à une température fixée. Il s'agit de rapports d'activité et elles sont normalement sans unité (Lewis et Randall, 1921). À partir de ces mesures, une corrélation $f(T)$ est alors régresser pour obtenir un modèle de constante d'équilibre.

Pour modéliser les équilibres solide-liquide des solutions électrolytiques, il est nécessaire de connaître pour chaque espèce pouvant précipiter la constante d'équilibre solide-liquide : K_s^m définie par l'équation (I - 48). Cette constante peut être déterminée expérimentalement :

- par des mesures de forces électromotrices ou de conductivités à une température fixée comme les constantes d'équilibres chimiques ;
- par des mesures de solubilité du sel i dans l'eau.

Les mesures de solubilité du sel i dans l'eau permet de régresser une constante d'équilibre solide-liquide en écrivant l'égalité à partir des activités des espèces mises en jeu. Il est alors nécessaire d'utiliser :

- un modèle de coefficient d'activité pour prendre en compte l'écart à l'idéalité et calculer les activités ;
- un modèle de constantes d'équilibre chimique pour déterminer la répartition en espèces vraies du système.

Les constantes d'équilibre solide-liquide ainsi obtenues sont alors soumises aux modèles de constantes d'équilibre chimique et de coefficient d'activité utilisés.

3.2. Modèle de potentiel chimique de référence

Les constantes d'équilibre chimique ou liquide-solide sont définies par les relations (I - 44), (I - 45) et (I - 48) comme fonction des potentiels chimiques de références. Les modèles de potentiels chimiques de références permettent donc de calculer les constantes d'équilibres.

3.2.1. Potentiels chimiques de référence des espèces solides

Les potentiels chimiques de référence des solides à température T et pression P sont calculés à partir de l'équation :

$$\mu_i^{ref,*} = \Delta G_{f,i}^{ref,*}(T^{ref}) - (T - T^{ref})S_i^{ref,*}(T^{ref}) + \int_{T^{ref}}^T C_{p,Solide,i} dT - T \int_{T^{ref}}^T \frac{C_{p,Solide,i}}{T} dT \quad (II - 75)$$

Avec les données corps purs

- l'énergie de Gibbs de formation état standard (T^{ref} , P^{ref} et état solide), $\Delta G_{f,i}^{ref,*}(T^{ref})$;
- l'entropie absolue état standard, $S_i^{ref,*}(T^{ref})$;
- la chaleur spécifique du solide i , $C_{p,Solide,i}$, en fonction de la température.

3.2.2. Potentiels chimiques de référence des espèces en solutions

Les potentiels chimiques de référence à T et P des espèces en solution aqueuse sont obtenus en convention dissymétrique et en échelle de molalité par le modèle de Helgeson-Kirkham-Flowers (Shock et Helgeson 1988) :

$$\begin{aligned} \mu^{ref,m} = & \Delta G_f^{ref} - S_{T^{ref}P^{ref}}^{ref} (T - T^{ref}) - c_1 \left(T \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) - T + T^{ref} \right) + a_1 (P - P^{ref}) \\ & + a_2 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P^{ref}} \right) - c_2 \left(\left(\left(\frac{1}{T - \theta} \right) - \left(\frac{1}{T^{ref} - \theta} \right) \right) \left(\frac{\theta - T}{\theta} \right) - \frac{T}{\theta^2} \ln \left(\frac{T^{ref}(T - \theta)}{T(T^{ref} - \theta)} \right) \right) \\ & + \left(\frac{1}{T - \theta} \right) \left(a_3 (P - P^{ref}) + a_4 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P_r} \right) \right) + \omega \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) - \omega_{P^{ref},T^{ref}} \left(\frac{1}{\epsilon_{P^{ref},T^{ref}}} - 1 \right) \\ & + \omega_{P^{ref},T^{ref}} Y_{P^{ref},T^{ref}} (T - T^{ref}) \end{aligned}$$

(II - 76)

Avec :

- P, la pression, en bar ;
- T, la température, en K ;
- P^{ref} , la pression de référence, 1 bar ;
- T^{ref} , la température de référence, 298.15 K ;
- $\psi = 2600$ bar ;
- $\theta = 228$ K ;
- ΔG_f^{ref} , l'énergie de Gibbs de formation de l'électrolyte à dilution infinie, en cal.mol^{-1} ;
- $S_{T_r P_r}^{ref}$, l'entropie absolue de l'électrolyte, en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- $Y = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P$, en K^{-1} ;
- ϵ , la constante diélectrique du solvant (-) ;
- ω , le coefficient de Born, en cal.mol^{-1} ;
- $a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2$, les paramètres du modèle HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers), respectivement en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, cal.mol^{-1} , $\text{cal.K.mol}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, cal.K.mol^{-1} , $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cal.K.mol^{-1} .

4. Constante de Henry

Pour modéliser les équilibres liquide-vapeur des solutions électrolytiques, il est nécessaire de connaître pour chaque espèce i présente en phase gaz la constante de Henry de i dans le solvant s : $H_{i,s}^{sat,m}$.

4.1. Cas général

En considérant le binaire « soluté gaz i , solvant s », et en se plaçant dans les conditions suivantes :

- faible composition en i , impliquant que :
 - o le solvant tend vers le corps pur et donc $P = P_s^{sat}$;
 - o le soluté i tend vers la dilution infinie et donc l'équation (I - 17) permet d'écrire $\gamma_i^{\infty,m} = 1$;
- basse pression, l'équation (I - 9) permet donc de déduire que : $\phi_i^y = 1$.

Alors la condition d'équilibre liquide-vapeur du soluté i dans le solvant s à une température donnée (I - 39) se simplifie et devient :

$$H_{i,s}^{sat,m}(T) = \frac{y_i P_s^{sat}}{m_i} \quad (II - 77)$$

Avec :

- $H_{i,s}^{sat,m}$, la constante de Henry de l'espèce i dans le solvant pur s en échelle de molalité, en Pa.kg de solvant.mol⁻¹ ;
- T , la température, en K ;
- P_s^{sat} , la pression de saturation du solvant s , en Pa ;
- y_i , la fraction molaire de soluté i dans la phase gaz (sans unité) ;
- m_i , la molalité en phase liquide du soluté i , en mol.kg de solvant⁻¹.

Expérimentalement, les analyses des phases gaz et liquide permettent, dans les conditions citées précédemment, de déduire les valeurs de $H_{i,s}^{sat,m}$ à différentes températures. À partir de ces mesures, une corrélation $f(T)$ est alors régressée pour obtenir un modèle de constante de Henry, généralement de la forme :

$$H_{i,s}^{sat,m}(T) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT + \frac{E}{T^2} \quad (II - 78)$$

4.2. Cas des gaz acides

Les gaz acides du type CO₂, SO₂ et NO₂ se dissocient dans l'eau. L'étude de leur solubilité dans l'eau n'est plus l'étude d'un binaire mais celle d'un système comprenant toutes les espèces vraies, c'est-à-dire : l'eau, le gaz acide et les espèces ioniques résultant de leurs dissociations. La répartition en espèces vraies du système est alors obtenue par les modèles de constantes de dissociation appropriés.

Dans ces circonstances, il est difficile de réaliser une mesure directe de la constante de Henry du gaz dans l'eau. Et l'équilibre liquide-vapeur du soluté *i* dans le solvant *s* à une température donnée (*I - 39*) sous les hypothèses basse pression et $P \rightarrow P_s^{sat}$ devient :

$$H_{i,s}^{sat,m}(T) = \frac{y_i P}{m_i \gamma_i^{\infty,m}(T,P,m)} \quad (II - 79)$$

Avec :

- $H_{i,s}^{sat,m}$, la constante de Henry de l'espèce *i* dans le solvant pur *s* en échelle de molalité, en Pa.kg de solvant.mol⁻¹ ;
- *T*, la température, en K ;
- *P*, la pression, en Pa ;
- y_i , la fraction molaire de soluté *i* dans la phase gaz (sans unité) ;
- m_i , la molalité en phase liquide du soluté *i*, en mol.kg de solvant⁻¹ ;
- $\gamma_i^{\infty,m}$, le coefficient d'activité du soluté *i* en échelle de molalité (sans unité) ;

Dans ces conditions expérimentales, où le coefficient d'activité du soluté *i* ne peut pas être négligé, l'obtention de la constante de Henry du gaz dans l'eau n'est pas obtenue directement par expérience. En effet, les analyses de la phase liquide du système doivent être corrigées par un modèle de coefficient d'activité pour prendre en compte l'écart à l'idéalité.

De plus, il est important de souligner que l'équilibre (*II - 79*) est l'équilibre liquide-vapeur de l'espèce vraie *i* et non de l'espèce apparente. En effet, il permet de calculer $H_{i,s}^{sat,m}$ à une température donnée en faisant intervenir la composition vraie de l'espèce *i*. Ainsi, si l'analyse de la phase liquide donne une composition apparente en gaz acide (c'est-à-dire une composition globale représentant le gaz acide et les espèces ioniques résultant de sa dissociation), elle devra être corrigée par un modèle de constantes d'équilibre chimique pour déterminer la répartition en espèces vraies du système. C'est ainsi que Rabe et Harris 1963, Beutier et Renon 1978 et Rumpf et Maurer 1992 déterminent la constante de Henry de SO₂ dans l'eau.

Les constantes de Henry ainsi obtenues sont alors liées aux modèles de constantes d'équilibre chimique et de coefficient d'activité utilisés.

5. Conclusion

Les équations d'un flash permettent de modéliser les systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs, et d'obtenir les compositions à l'équilibre des différentes phases (liquide, gaz, solide(s)). En particulier, elles permettent de déterminer la composition vraie de la phase aqueuse, aussi nommée spéciation. Les grands principes des différents modèles thermodynamiques, nécessaires à l'écriture des équilibres des solutions électrolytiques mis en évidence dans le Chapitre I, ont été expliqués dans ce chapitre. Ils font apparaître la nécessité de connaître quatre grandeurs thermodynamiques : le coefficient de fugacité, le coefficient d'activité, les constantes d'équilibres et la constante de Henry. Ce chapitre s'attache à décrire les modèles disponibles et les données nécessaires pour chacune de ces grandeurs.

Les coefficients de fugacité sont calculés dans cette étude par l'intermédiaire d'une équation d'état cubique (Soave-Redlich and Kwong ou Peng-Robinson).

Les coefficients d'activité qui traduisent la non-idéalité d'une phase liquide se calculent grâce à un modèle d'excès. En solution électrolytique, la théorie de Debye-Hückel a permis de décrire les solutions salées diluées. Le travail de Pitzer a ensuite permis d'étendre le modèle. Une version dite étendue du modèle de Pitzer permet de modéliser les propriétés des solutions salines même concentrées.

Les modèles d'enthalpie libre d'excès des solutions non-électrolytiques ont été adaptés aux solutions ioniques en intégrant dans leur écriture les travaux de Pitzer, Debye et Huckel. Ainsi les modèles suivants sont-ils présentés :

- E-NRTL, qui comme son nom l'indique est une extension du modèle de composition locale Non Random Two Liquid ;
- MSE, qui utilise le modèle UNIQUAC pour la description des interactions de courte portée.

Ces modèles (Pitzer, E-NRTL, MSE) ont fait l'objet de développements dans le serveur de calculs thermodynamiques Simulis® Thermodynamics durant cette thèse.

Les modèles de constante d'équilibre sont de deux types selon les données disponibles. Le premier type correspond à une corrélation provenant de données expérimentales. Le second type repose sur le lien entre la constante d'équilibre et les potentiels chimiques de référence. Il est alors nécessaire de calculer ces potentiels pour chacune des espèces dans les différentes phases. Le fait que chaque solide soit considéré comme seul dans sa phase permet d'écrire le potentiel de référence en phase solide à partir des grandeurs standards de manière simple. Pour les espèces aqueuses, le modèle HKF est utilisé.

La constante de Henry, nécessaire pour décrire l'équilibre liquide-vapeur des gaz dissous est une corrélation polynomiale. Lorsque le gaz dissous est susceptible de réagir sa détermination s'avère plus complexe.

Les modèles alors développés et intégrés dans le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics seront ensuite utilisés lors de simulations appliquées aux géo-ressources dans le Chapitre III, en profitant de la modélisation des opérations unitaires déjà présentes dans le logiciel de simulations de procédés continus en régime permanent ProSimPlus®.

Chapitre III : Applications aux systèmes d'intérêts

1.	Application à la géothermie profonde	65
1.1.	Positionnement de l'étude	65
1.1.1.	Le système géothermique amélioré, ou EGS (Enhanced Geothermal System)	65
1.1.2.	Zoom sur le puits de production	66
1.1.3.	Composition des eaux géothermales	66
1.1.4.	Conclusion	67
1.2.	Choix des modèles.....	68
1.2.1.	Choix de l'équation d'état pour décrire la phase gaz.....	68
1.2.2.	Paramètres de la constante de Henry	68
1.2.3.	Paramètres pour le calcul des potentiels chimiques de référence en phase aqueuse 69	
1.2.4.	Choix du modèle d'excès.....	69
1.3.	Modélisation des sous-systèmes relatifs à la géothermie profonde	70
1.3.1.	Le sous-système binaire {NaCl, H ₂ O}.....	71
1.3.2.	Le sous-système binaire {CH ₄ , H ₂ O}.....	71
a.	Représentation des équilibres de bulle.....	72
b.	Représentation des équilibres de rosée.....	74
c.	Analyse des erreurs obtenues sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature	75
d.	Régression des paramètres d'interaction binaire	76
1.3.3.	Le sous-système binaire {CO ₂ , H ₂ O}	78
a.	Représentation des équilibres de bulle.....	79
b.	Représentation des équilibres de rosée.....	80
c.	Analyse des erreurs obtenues sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature	81
d.	Régression des paramètres d'interaction binaire du modèle.....	82
1.3.4.	Le sous-système ternaire {CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O}.....	87
1.3.5.	Le sous-système ternaire {CO ₂ , NaCl, H ₂ O}	89
1.3.6.	Le sous-système ternaire {CH ₄ , NaCl, H ₂ O}	92
1.4.	Etude de sensibilité	97
1.5.	Conclusion	99
2.	Application au traitement de gaz acides.....	100

2.1.	Positionnement de l'étude	100
2.2.	Bibliographie sur le système relatif au traitement de gaz acides	101
2.2.1.	Absorption des gaz azotés NO _x : système {NO _x , H ₂ O}.....	101
a.	Equilibres du système {NO _x , H ₂ O}.....	101
i.	Equilibres chimiques en phase gaz	101
ii.	Equilibres chimiques en phase aqueuse.....	102
iii.	Equilibres liquide-vapeur.....	103
b.	Cinétiques des réactions du système {NO _x , H ₂ O}	104
i.	Expression des vitesses de réaction : adoption d'une nouvelle notation	104
ii.	Valeurs des constantes cinétiques	106
iii.	Oxydation du monoxyde d'azote : système {NO, O ₂ }	107
c.	Conclusions du mécanisme réactionnel du système {NO _x , O ₂ , H ₂ O}.....	109
2.2.2.	Absorption des gaz soufrés SO _x : système {SO _x , H ₂ O}.....	112
a.	Equilibres chimiques en phase gaz.....	112
i.	Formation de SO ₃	112
ii.	Formation de H ₂ SO ₄	112
b.	Equilibres chimiques en phase aqueuse	113
i.	Réactions de dissociation du SO ₂	113
ii.	Réactions de dissociation de H ₂ SO ₄	114
c.	Conclusions du mécanisme réactionnel du système {SO _x , H ₂ O}.....	114
2.2.3.	Absorption simultanée des gaz NO _x et SO _x	115
a.	Equilibre chimique en phase gaz	115
b.	Equilibres chimiques en phase aqueuse	116
i.	Mécanisme « de la chambre de plomb »	116
ii.	Mécanisme « de Raschig »	117
c.	Conclusions du mécanisme réactionnel des interactions SO _x -NO _x lors de leur absorption	117
2.2.4.	Conclusion sur le mécanisme réactionnel.....	118
2.3.	Modélisation des équilibres des sous-systèmes relatifs au traitement de gaz acides....	119
2.3.1.	Les sous-systèmes {NO _x , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O}.....	119
a.	Le système {NO, NO ₂ , CO ₂ , H ₂ O}.....	120
i.	Production d'acide en phase liquide	120
ii.	Production d'acide en phase gaz	122
b.	Le système {NO, O ₂ , CO ₂ , H ₂ O}	124
c.	Etude de sensibilité	126
i.	Equilibre (G2).....	126
ii.	Equilibre (G3).....	126
iii.	Constante de Henry de HNO ₂	127
2.3.2.	Le sous-système {SO _x , H ₂ O}.....	127
2.3.3.	Conclusion de la modélisation des sous-systèmes.....	128
2.4.	Amélioration de la modélisation prédictive du procédé de Air Liquide	129

2.4.1.	Modélisation originale du procédé	129
2.4.2.	Modification de la modélisation du procédé	131
2.4.3.	Etude de sensibilité	133
a.	Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G2)	133
b.	Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G3)	134
c.	Conclusion de l'étude de sensibilité.....	134
2.4.4.	Production des acides nitrique et nitreux en phase liquide via les réactions contrôlées par cinétique (A4*/1*) et (A5*/2*).....	135
2.4.5.	Conclusion sur l'amélioration de la modélisation du procédé de Air Liquide.....	136
2.5.	Conclusion	137
3.	Application à la récupération du Lithium	138
3.1.	Positionnement de l'étude	138
3.2.	Modélisation du système d'intérêt {H ₃ BO ₃ , H ₂ O, LiOH}.....	139
3.2.1.	Etude du sous-système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}.....	139
a.	Formation des ions borates.....	139
b.	Diagramme de phase du sous-système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}.....	140
c.	Equilibre liquide-vapeur du sous-système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}.....	141
d.	Equilibre solide-liquide du sous-système {H ₃ BO ₃ , H ₂ O}	142
3.2.2.	Etude du sous-système {LiOH, H ₂ O}.....	143
a.	Equilibre liquide-vapeur du sous-système {LiOH, H ₂ O}.....	143
b.	Equilibre solide-liquide du sous-système {LiOH, H ₂ O}.....	144
3.2.3.	Etude du système d'intérêt {H ₃ BO ₃ , H ₂ O, LiOH}.....	144
3.3.	Conclusion	145
4.	Conclusion	146

Ce troisième et dernier chapitre présente des cas d'application de la modélisation et de la simulation de systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs en utilisant les modèles thermodynamiques présentés précédemment. Les trois cas étudiés appartiennent au même domaine d'application : les géo-ressources. Ces trois applications sont : la géothermie profonde, le traitement de gaz acides et l'extraction du lithium. Ce chapitre se décompose donc en trois parties, représentant les trois domaines d'application aux géo-ressources étudiés pendant cette thèse. Quelle que soit l'application étudiée, la démarche utilisée est identique. En effet, pour chaque application, la description du système complet, recensant les équilibres chimiques et physiques, et permettant ainsi d'avoir une vue d'ensemble du problème, a été réalisée. Il est aussi nécessaire de choisir les modèles thermodynamiques appropriés au système étudié ainsi que les paramètres associés. Une fois le code du modèle développé et validé dans le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics, il est alors nécessaire de valider son utilisation pour l'application considérée, en comparant les résultats de simulation à des mesures expérimentales. Dans le cadre de cette thèse portant sur la modélisation de systèmes électrolytiques, les mesures expérimentales sont issues de la littérature ou bien d'autres études menées au LaTEP. De plus, si les paramètres des modèles initialement pris dans la littérature ne permettent pas de représenter correctement les systèmes électrolytiques sur le domaine d'application considéré, des régressions de paramètres sont effectuées pour améliorer les performances des modèles et donc parfaire la description du comportement des systèmes réels.

Le premier cas étudié est relatif à la géothermie profonde. L'objectif est de calculer la pression de bulle et donc de prévoir l'apparition d'une phase gaz lors de la remontée des eaux souterraines sous pression. Ces eaux souterraines sont des saumures contenant principalement du chlorure de sodium, du méthane et du dioxyde de carbone. La modélisation de ce système à haute température et haute pression est réalisée en utilisant le modèle de coefficient d'activité spécifique aux solutions électrolytiques E-NRTL. Les résultats alors obtenus sont comparés aux mesures expérimentales de la littérature.

Le deuxième cas d'étude porte sur le traitement de gaz acides, issus de fumées de l'oxy-combustion de centrale à charbon. Ce traitement des fumées est réalisé pour produire un flux concentré de dioxyde de carbone à haute pression, afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage. L'objectif de cette étude est d'améliorer la modélisation du système $\{H_2O, CO_2, NO_x, SO_2\}$ sous pression avec le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water de Simulis® Thermodynamics.

Enfin, le troisième et dernier cas d'étude traite de la récupération du lithium, un métal dit stratégique. Dans les procédés de récupération du lithium par l'exploitation des saumures de lacs salés, le bore constitue une impureté majeure, mais aussi un sous-produit valorisable. L'objectif de cette pré-étude est alors de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$ avec le modèle MSE présenté dans le Chapitre II.

1. Application à la géothermie profonde

1.1. Positionnement de l'étude

Afin de comprendre les enjeux de la géothermie profonde, ce paragraphe présentera le principe de fonctionnement des systèmes géothermiques améliorés (ou EGS). Puis la description des puits de production des EGS permettra de pointer la nécessité de prédiction des équilibres liquide-vapeur des eaux géothermales ainsi que de préciser le domaine d'étude en termes de température et de pression. Enfin, l'étude des compositions de ces eaux géothermales définira le domaine d'étude en termes de composition de ce système électrolytique multiphasique réactif.

1.1.1. Le système géothermique amélioré, ou EGS (Enhanced Geothermal System)

Le concept de l'EGS consiste à extraire la chaleur en améliorant la perméabilité naturelle de la roche, en créant un système de fractures dans lequel l'eau est ajoutée via les puits d'injection, en bleu sur la Figure III - 1. Les roches du sous-sol sont perméables grâce à leurs fractures et aux pores entre les grains des minéraux. Ainsi, l'eau injectée est chauffée par contact avec la roche et retourne à la surface à travers des puits de production, en rouge sur la Figure III - 1. Les EGS sont des réservoirs créés pour améliorer l'économie des ressources lorsque la perméabilité du sol et/ou les eaux souterraines ne sont pas suffisantes.

L'eau chaude amenée à la surface par les puits de production et dont la température peut varier entre 160 et 190°C est envoyée vers un échangeur de chaleur avant d'être renvoyée dans le sous-sol une fois refroidie à 60°C environ.

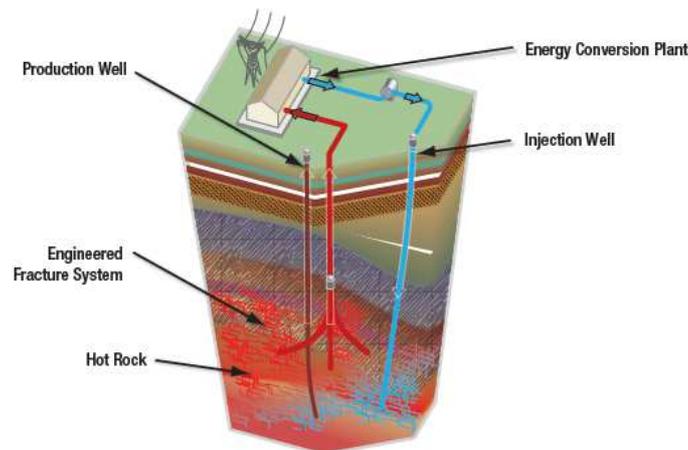


Figure III - 1 : Schéma de fonctionnement de l'EGS (U.S. Department of Energy Geothermal Technologies Program. 2008. [An Evaluation of Enhanced Geothermal Systems Technology](#))

1.1.2. Zoom sur le puits de production

L'étude porte ici sur le puits de production. En effet, la clé du procédé consiste alors à collecter l'eau souterraine chaude, entre 170 et 230°C dans le puits géothermique (2600 à 5000 m de profondeur) où la pression peut atteindre entre 400 et 600 bar.

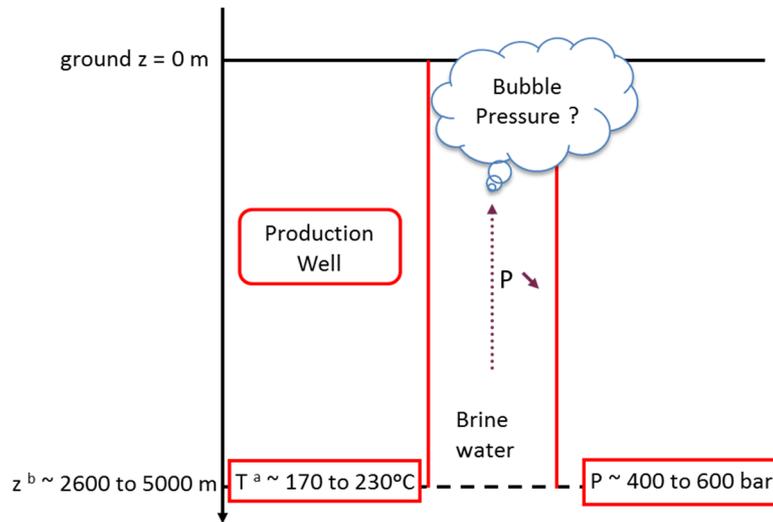


Figure III - 2 : Schéma du puits de production

Lors de la remontée de l'eau chaude dans le puits de production, la pression du système diminue. L'enjeu ici pour les opérateurs est de savoir si et quand la saumure atteint la saturation pendant la production (Kan et Tomson, 2012; Sandengen, 2006) et éviter ainsi la présence de gaz dans l'échangeur de chaleur. Il est alors possible d'empêcher l'apparition d'une phase gaz en dimensionnant une pompe adéquate, ou bien en estimant les quantités de gaz à la surface du puits, afin de dimensionner des séparateurs gaz-liquide à la tête du puits avant son entrée dans l'échangeur de chaleur. La saturation en précipité ne sera pas étudiée dans cette étude.

1.1.3. Composition des eaux géothermales

Les compositions des eaux géothermales varient d'un puits à l'autre en fonction des roches du sous-sol (Sanjuan B. *et al.* 2016). Néanmoins, les différentes mesures recensées par Sanjuan B. *et al.* 2016 permettent d'estimer les molalités en sel ainsi que la répartition des gaz dissous dans les saumures (Tableau III - 1 et Tableau III - 2).

Tableau III - 1 : Plage de composition des eaux géothermales en mol.kg⁻¹ d'eau (Sanjuan B. *et al.* 2016)

	Minimum	Maximum	Moyenne
NaCl	5.44E-04	1.65	0.31
CaCl₂	5.59E-04	0.28	0.06
KCl	0	0.20	0.02
Sel total	1.1E-03	2.13	0.39

Tableau III - 2 : Estimation de la répartition des gaz issus des saumures

	Minimum	Maximum	Moyenne
CO₂	1%	89.7%	53.8%
CH₄	2.25%	85.6%	31.0%
N₂	0.38%	47.5%	13.9%
He	> 0.01%	1.8%	0.6%
O₂	> 0.01%	1.9%	0.4%
H₂	> 0.01%	0.8%	< 0.3%
Ar	> 0.01%	0.2%	< 0.1%
H₂S	> 0.01%	0.8%	< 0.01%

Cette étude porte sur les deux principaux gaz présents dans les saumures : le dioxyde de carbone et le méthane.

1.1.4. Conclusion

L'étude appliquée à la géothermie profonde porte donc sur la représentation des équilibres de phases du système {CO₂, CH₄, NaCl, H₂O} à haute température (de 60°C et jusque 230°C), à haute pression (jusque 60 MPa) et pour une molalité en sel maximale de 2.13 mol.kg⁻¹ d'eau.

Le calcul des équilibres de ce système nécessite de prendre en compte les équilibres liquide-vapeur des gaz dissous, CO₂ et CH₄, et du solvant H₂O. D'autre part, les équilibres chimiques suivants sont également à considérer :

- dissociation du dioxyde de carbone dans l'eau :



- dissociation du sel considéré :



- autoprotolyse de l'eau



1.2. Choix des modèles

Le Chapitre 2 présente différents modèles permettant de calculer les équilibres liquide-vapeur par l'approche γ/ϕ choisie dans le Chapitre 1. Ce paragraphe décrit les modèles : de coefficient de fugacité, de constante de Henry, de constante d'équilibre chimique et de coefficient d'activité choisis pour représenter les équilibres de phases du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ dans les conditions opératoires rencontrées dans le cas de la géothermie profonde (cf. 1.1.4).

Il est à noter qu'il existe un modèle thermodynamique d'approche ϕ/ϕ , appliqué à la prédiction des équilibres entre phases de systèmes {gaz - solutions aqueuses salines} à haute pression : le modèle de Soreide et Whitson (1992) décrit dans l'Annexe 1. Ce dernier étant déjà implémenté dans le serveur de calculs thermodynamiques Simulis® Thermodynamics, il est utilisé à titre de comparaison.

1.2.1. Choix de l'équation d'état pour décrire la phase gaz

La géothermie profonde est un système d'étude à haute pression (jusque 60 MPa). La description de ce système nécessite donc un modèle de coefficient de fugacité pour la représentation de l'écart au gaz parfait de la phase gaz réelle (cf. Chapitre I). L'équation d'état Peng-Robinson (PR), décrite dans le Chapitre II, a été choisie pour prendre en compte le comportement réel des gaz.

De plus, les espèces présentes en phase gaz dans le système d'étude sont les gaz dissous, CO_2 et CH_4 , et le solvant H_2O . Les propriétés de ces corps purs nécessaires à l'utilisation du modèle PR (température critique, pression critique et facteur acentrique) sont fournies par la base de données standard de constituants de Simulis® Thermodynamics.

Les paramètres d'interaction binaire symétriques du modèle PR sont eux issus de la littérature (Li et Yan 2009 ; Peng et Robinson 1976). Ils sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III - 3 : Paramètres d'interaction binaire du modèle PR issus de la littérature

i	j	k_{ij}
H₂O	CO₂	0.19014
H₂O	CH₄	0.47893
CO₂	CH₄	0.1196

1.2.2. Paramètres de la constante de Henry

La caractérisation des équilibres de phases du système d'étude nécessite l'utilisation d'un modèle de constante de Henry (cf Chapitre I) pour les gaz : CO_2 et CH_4 . La formulation (II-82) est utilisée pour décrire les constantes de Henry des espèces présentes en phase gaz dans l'eau pure en échelle de molalité, en Pa.kg de solvant.mol⁻¹. Les paramètres (A, B, C, D et E) utilisés sont issus de la littérature (Sloan, 1998), et sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III - 4 : Paramètres de la constante de Henry du CO_2 et du CH_4 issus de Sloan 1998

	A	B	C	D	E
CH₄	-179.794618	9113.823431	25.043875	-1.434519E-04	0
CO₂	-155.873392	8743.616980	21.674166	-1.102818E-03	0

1.2.3. Paramètres pour le calcul des potentiels chimiques de référence en phase aqueuse

Le système d'étude fait intervenir quatre équilibres de dissociation : (III - 1), (III - 2), (III - 3) et (III - 4). Pour obtenir la spéciation du système dans les conditions de fonctionnement du puits de production géothermique, il est nécessaire de résoudre les équations d'équilibre chimique (cf Chapitre I).

Le modèle de potentiel chimique HKF décrit dans le Chapitre II a été choisi pour calculer les constantes d'équilibre chimique des réactions : (III - 1), (III - 2) et (III - 4), sur le large domaine de température et de pression de l'étude. Les paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle HKF sont issus de la littérature (Shock et Helgeson 1988 ; Shock *et al.* 1989 ; Johnson *et al.* 1992 ; Springer *et al.* 2012) et sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III - 5 : Paramètres du modèle HKF

	ΔG°_f kJ.mol ⁻¹	S° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	a_1	a_2	a_3	a_4	c_1	c_2	ω
HO^-	-157.29	-10.71	0.12	7.38	1.84	-27821	4.15	-103460	172460
H^+	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	-385.97	117.57	1.51	0	-109.42	0	40.03	88004	-2000
HCO_3^-	-586.94	98.45	0.76	115.05	1.23	-28266	12.94	-47579	127330
CO_3^{2-}	-527.98	-49.99	0.28	-398.44	6.41	-3.3206	-3.32	-171917	339140

NaCl étant un électrolyte fort, la réaction (III - 3) de dissociation du chlorure de sodium dans l'eau est considérée comme totale.

1.2.4. Choix du modèle d'excès

La géothermie profonde est un système d'étude électrolytique, et l'approche γ/ϕ choisie au Chapitre I pour écrire les équilibres liquide-vapeur fait intervenir un modèle de coefficient d'activité. De plus, pour pouvoir modéliser le système électrolytique considéré, il est nécessaire de choisir un modèle de coefficient d'activité pour lequel on connaît les paramètres d'interaction, ou bien d'avoir les données expérimentales permettant la régression des paramètres de ce modèle. Le choix s'est porté ici sur le modèle E-NRTL.

En effet, la littérature fournit déjà, pour la majorité des binaires du système d'étude, des paramètres d'interaction binaire. Il est alors intéressant de regarder les capacités des paramètres de la littérature en termes de modélisation des équilibres liquide-vapeur sur les domaines de température et de pression de l'étude.

La validation du choix du modèle et des paramètres d'interaction binaire est obtenue par l'étude des sous-systèmes binaires et ternaires du système global.

1.3. Modélisation des sous-systèmes relatifs à la géothermie profonde

Le modèle développé dans le cadre de ce travail de recherche sera noté dans la suite de ce manuscrit : E-NRTL.

Le modèle et les paramètres choisis pour modéliser les équilibres liquide-vapeur relatifs à la géothermie profonde, sont validés dans la suite en étudiant successivement la représentation des trois sous-systèmes binaires :

- {NaCl, H₂O} ;
- {CH₄, H₂O} ;
- {CO₂, H₂O}.

Puis des trois sous-systèmes ternaires :

- {CO₂, CH₄, H₂O} ;
- {CO₂, NaCl, H₂O} ;
- {CH₄, NaCl, H₂O}.

Pour chacun des sous-systèmes étudiés, la démarche de validation du modèle et des paramètres est la suivante :

- Une recherche bibliographique de mesures expérimentales (équilibre liquide-vapeur et coefficients d'activité moyen) du sous-système considéré est réalisée. Une recherche bibliographique sur les paramètres, adaptés au sous-système considéré, disponibles dans la littérature est également effectuée ;
- Les mesures expérimentales sont alors comparées aux résultats de simulation issus de calculs de coefficients d'activité moyens ou de flashes liquide-vapeur avec Simulis® Thermodynamics dans Excel® ;
- Dans la mesure du possible, les paramètres du modèle issus de la littérature, permettant la représentation des différents sous-systèmes sur le domaine d'étude, seront utilisés. Dans le cas contraire, une étude de sensibilité des paramètres d'interaction binaire est réalisée pour mettre en évidence quels paramètres d'interaction binaire peuvent être régressés pour améliorer la prédiction du modèle ;
- La régression des paramètres d'interaction binaire est obtenue en réalisant une optimisation sous Excel®. Le solveur d'Excel® est alors utilisé avec l'add-in Simulis® Thermodynamics pour réaliser les calculs d'équilibre liquide-vapeur avec les modèles thermodynamiques mis en œuvre. L'optimisation est réalisée sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature (cf. Annexe 3) ;
- Les paramètres d'interaction binaire issus de la littérature et ceux régressés sont présentés dans l'Annexe 2.

Enfin, la modélisation des différents sous-systèmes par le modèle E-NRTL sera comparée aux mesures de la littérature et à la modélisation par le modèle Soreide et Whitson.

1.3.1. Le sous-système binaire {NaCl, H₂O}

La Figure III - 3 présente les coefficients d'activité moyens de NaCl dans l'eau obtenus par le modèle E-NRTL. Les valeurs obtenues par le modèle sont en accord avec les données de la littérature sur le domaine de température de l'étude et sur une large gamme de concentration.

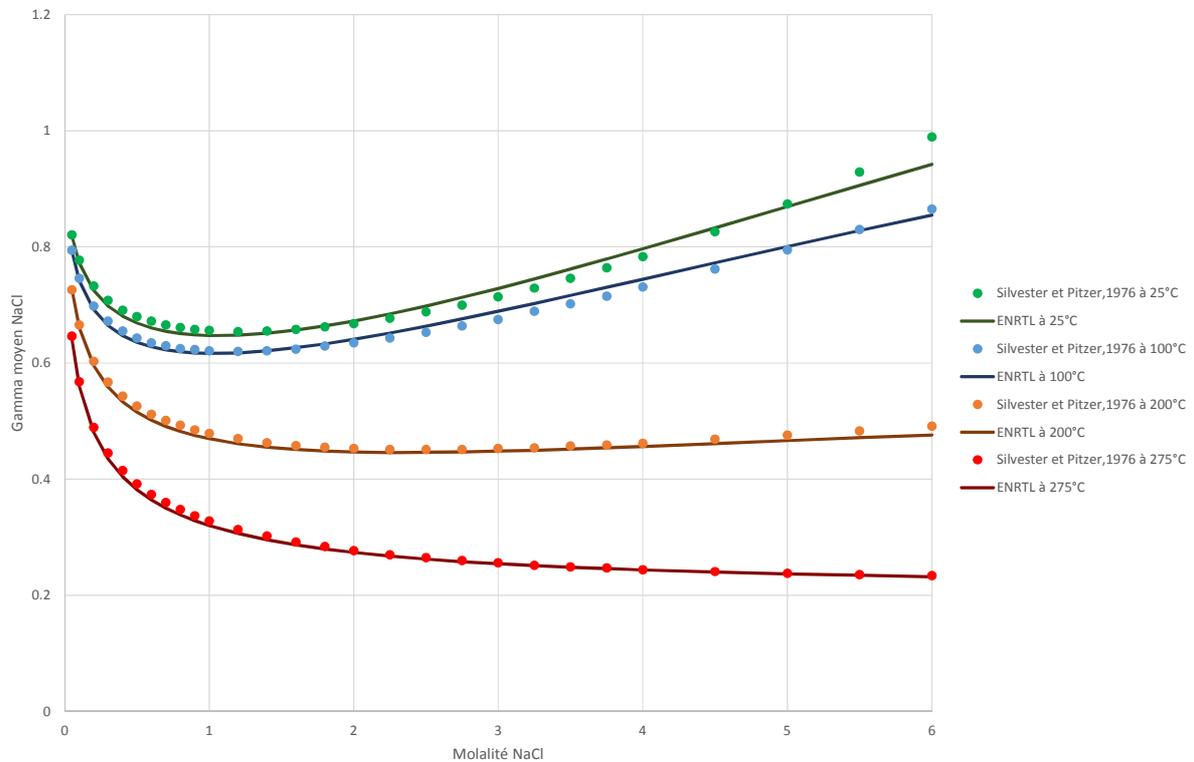


Figure III - 3 : Coefficient d'activité moyen de NaCl dans l'eau en fonction de sa molalité à 25°C, 100°C, 200°C et 275°C

1.3.2. Le sous-système binaire {CH₄, H₂O}

L'analyse des mesures d'équilibre liquide-vapeur du binaire {CH₄, H₂O} de la littérature a permis de recenser, sur le domaine d'étude (température jusqu'à 230°C et pression jusqu'à 60 MPa) :

- 394 points de bulle expérimentaux répartis dans 30 sources bibliographiques différentes ;
- 216 points de rosée expérimentaux répartis dans 9 sources bibliographiques différentes.

Les différentes sources bibliographiques sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. Leurs mesures expérimentales couvrent l'ensemble du domaine d'étude, comme le montrent les Figure III - 4 et Figure III - 5, présentant respectivement la répartition des points expérimentaux de bulle et de rosée sur l'intervalle d'étude (température, pression) :

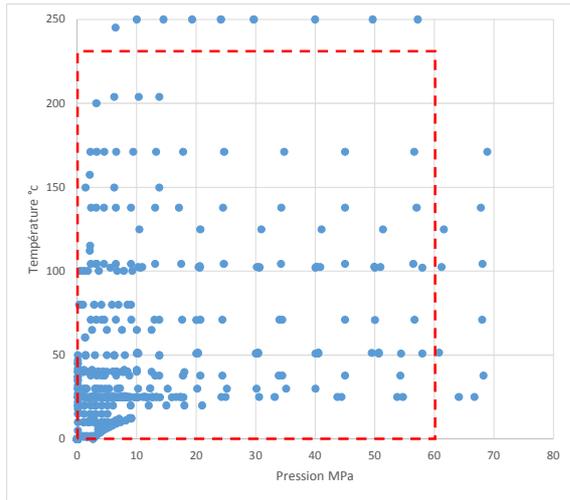


Figure III - 4 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le binaire $\{CH_4, H_2O\}$

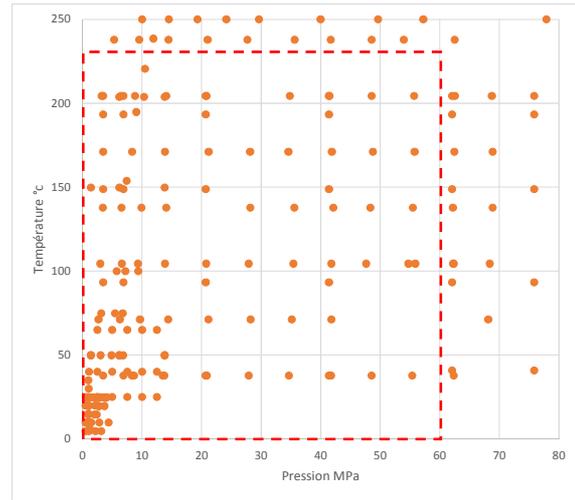


Figure III - 5 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le binaire $\{CH_4, H_2O\}$

Dans la suite de ce paragraphe, les courbes de bulle et de rosée du binaire $\{CH_4, H_2O\}$, à diverses températures, et obtenues par les modèles choisis et présentés dans le paragraphe 1.2, seront comparées aux mesures expérimentales.

a. Représentation des équilibres de bulle

La Figure III - 6, présente la solubilité isotherme du méthane dans l'eau à 10°C. Le modèle et les paramètres utilisés permettent alors une bonne représentation de la pression de bulle du système à cette température. Cependant les données expérimentales recueillies dans la Figure III - 6 ne sont disponibles qu'à faible molalité en CH_4 , jusque 0.1 mol.kg^{-1} d'eau.

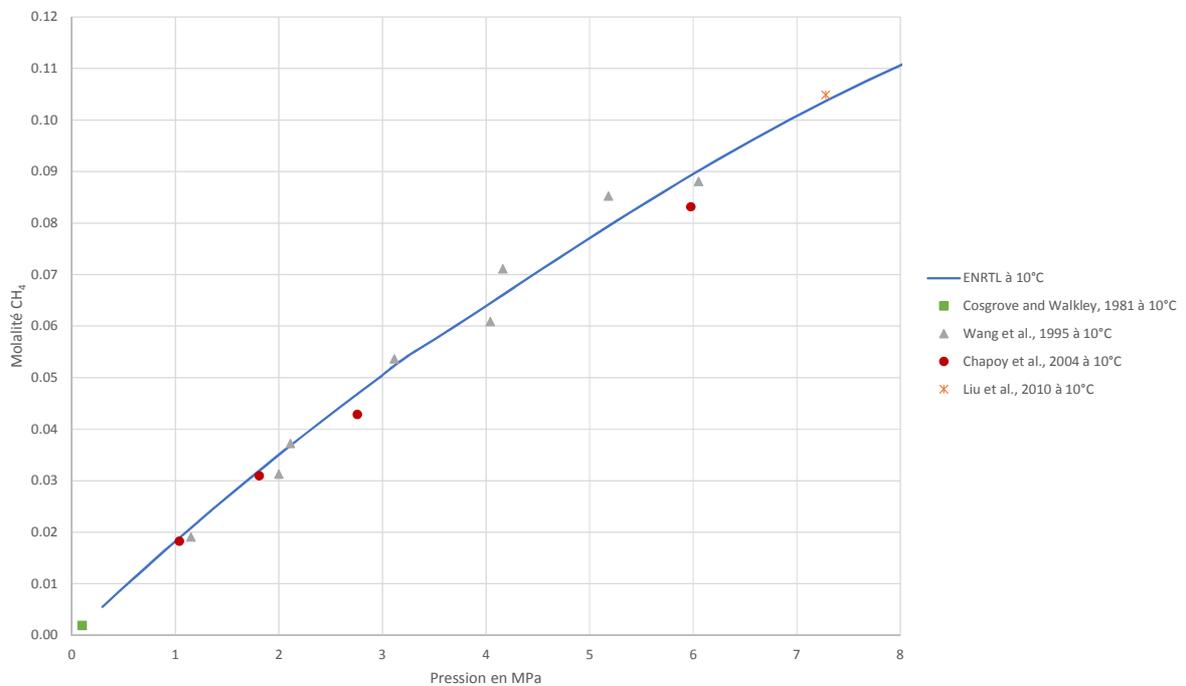


Figure III - 6 : Solubilité du méthane dans l'eau à 10°C

La solubilité du méthane dans l'eau à des températures plus élevées, entre 38°C et 171°C, est présentée ci-après : Figure III - 7 et Figure III - 8. A ces températures, la littérature offre des données expérimentales à plus haute concentration en méthane.

Le modèle choisi et présenté dans le paragraphe 1.2 et les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL issus de la littérature permettent de représenter la solubilité du méthane pour des concentrations faibles (inférieures à 0.1 mol.kg⁻¹ d'eau). Cependant, pour des molalités en méthane supérieures à 0.1 mol.kg⁻¹ d'eau, le calcul de la pression de bulle s'éloigne des mesures expérimentales.

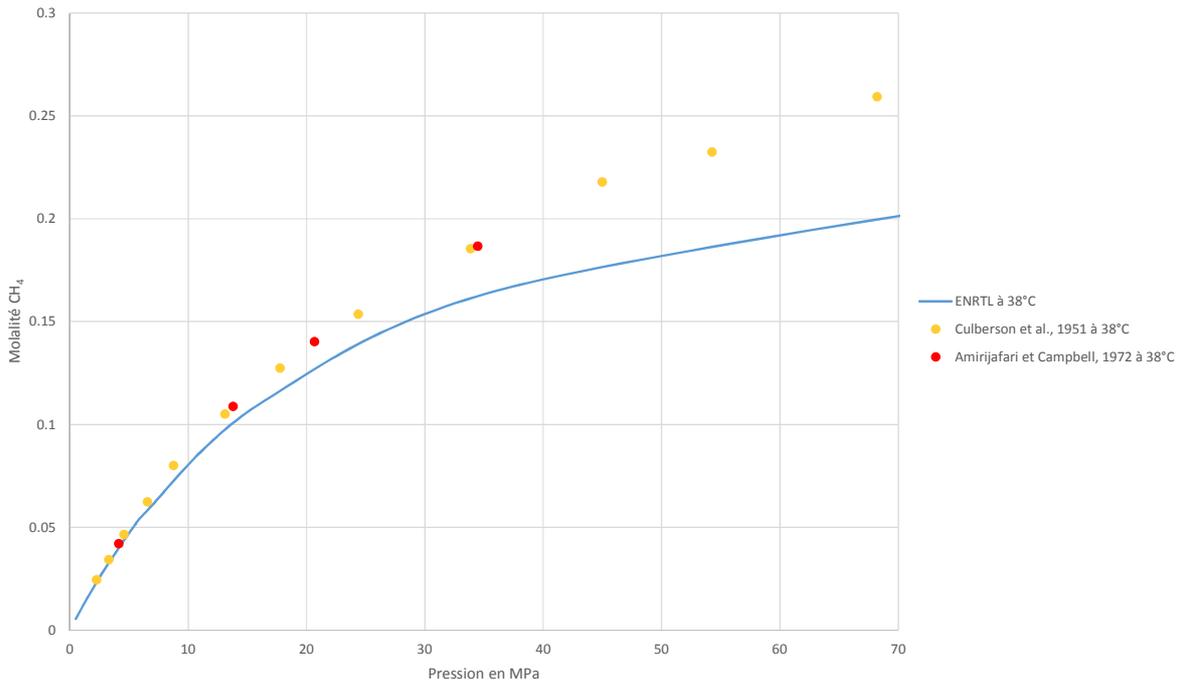


Figure III - 7 : Solubilité du méthane dans l'eau à 38°C

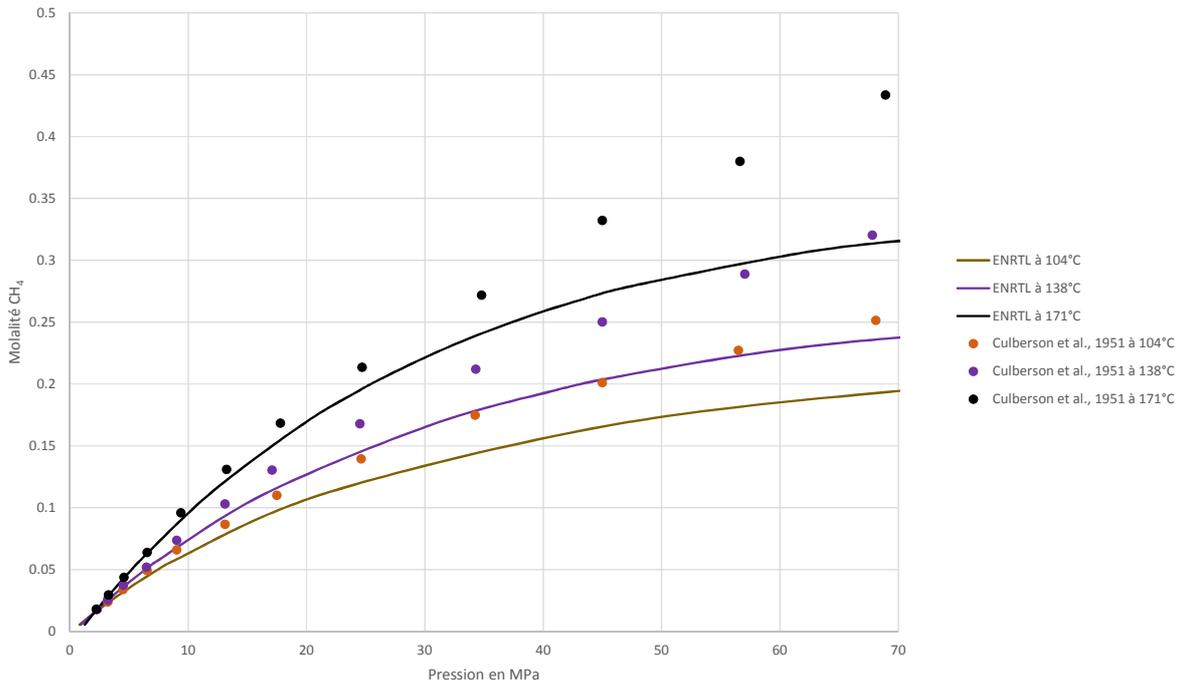


Figure III - 8 : Solubilité du méthane dans l'eau à 104°C, 138°C et 171°C

b. Représentation des équilibres de rosée

La Figure III - 9 présente la composition en méthane de la phase vapeur à l'équilibre pour trois températures : 38°C, 104°C et 171°C. Le modèle et les paramètres adoptés permettent alors une bonne représentation de la phase vapeur.

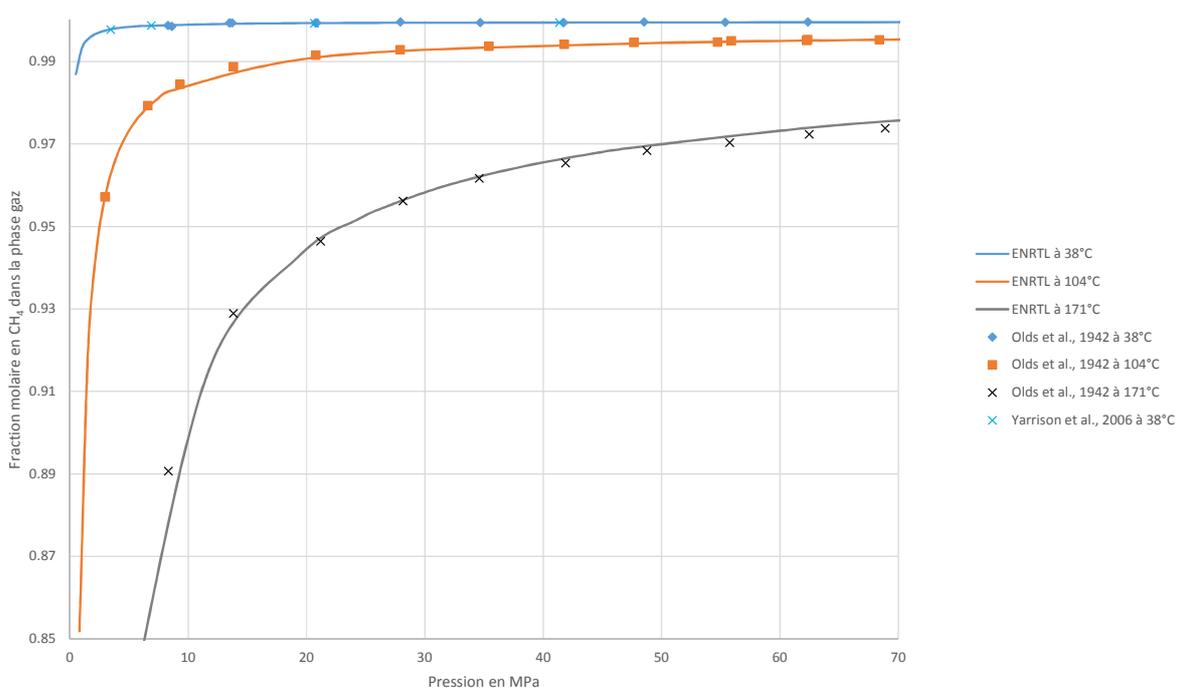


Figure III - 9 : Composition en méthane de la phase gaz du binaire $\{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$ à 38°C, 104°C et 171°C

Les courbes de bulle et de rosé du binaire $\{CH_4, H_2O\}$, ont été comparées aux mesures expérimentales de la littérature pour quelques températures. Pour permettre l'analyse des qualités prédictives du modèle, les erreurs sont alors calculées sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature.

c. Analyse des erreurs obtenues sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature

Pour chaque point expérimental, la pression de bulle ou de rosée est calculée en réalisant un flash liquide-vapeur à la température et à la composition du point expérimental. Ainsi, pour un point de bulle, respectivement un point de rosée, les erreurs relatives du modèle sont respectivement calculées par les expressions :

$$erreur\% = \frac{|P_{bulle,exp} - P_{bulle,calc}|}{P_{bulle,exp}} * 100 \quad (III - 5)$$

$$erreur\% = \frac{|P_{rosée,exp} - P_{rosée,calc}|}{P_{rosée,exp}} * 100 \quad (III - 6)$$

La Figure III - 10 et la Figure III - 11 présentent les erreurs relatives obtenues pour les points de bulle et les points de rosée en fonction de la fraction molaire en méthane du système. Les barres rouges représentent les erreurs relatives moyennes :

- 16.4% pour l'ensemble des points de bulle ;
- 9.6% pour l'ensemble des points de rosée.

L'erreur augmente avec la fraction en méthane. Cette erreur peut donc provenir du calcul de coefficient d'activité du méthane pour lequel aucun paramètre d'interaction n'a été trouvé dans la littérature.

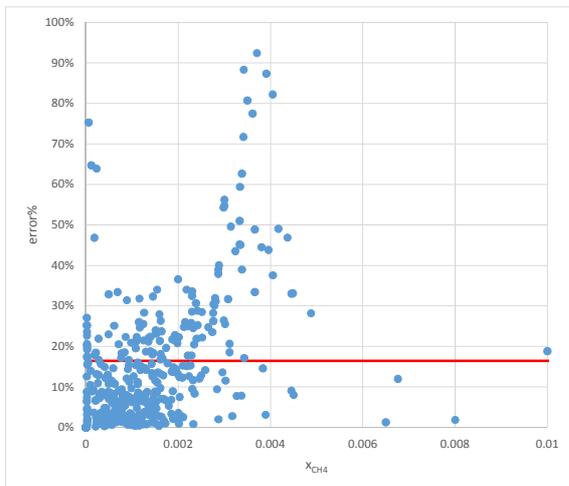


Figure III - 10 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de bulle du binaire $\{CH_4, H_2O\}$ en fonction de la fraction molaire en méthane

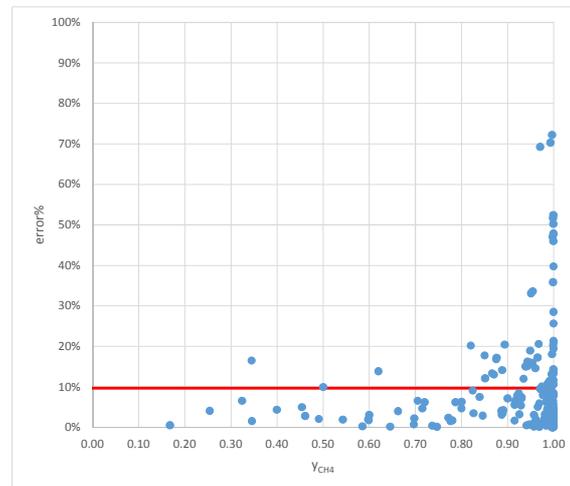


Figure III - 11 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de rosée du binaire $\{CH_4, H_2O\}$ en fonction de la fraction molaire en méthane

Conclusion :

Les modèles choisis et présentés dans le paragraphe 1.2 et les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL issus de la littérature permettent de représenter les courbes de bulles du binaire $\{CH_4, H_2O\}$ à faibles concentrations. Ces résultats valident la caractérisation de la phase liquide à dilution infinie, et donc le modèle de constante de Henry utilisé.

Ils permettent aussi de représenter les courbes de rosée du binaire {CH₄, H₂O} sur l'ensemble du domaine d'étude. Ces résultats valident la caractérisation de la phase gaz, et donc le modèle de coefficient de fugacité utilisé.

Pour améliorer la caractérisation de la phase liquide du binaire {CH₄, H₂O} à plus hautes concentrations, il semble alors nécessaire d'améliorer le calcul des coefficients d'activité pour lequel des paramètres d'interaction binaire n'ont pas été trouvés dans la littérature.

Les paramètres d'interaction binaire, τ_{CH_4,H_2O} et τ_{H_2O,CH_4} sont alors régressés pour minimiser les erreurs de prédiction des équilibres liquide-vapeur.

d. Régression des paramètres d'interaction binaire

La fonction objectif à minimiser est la suivante :

$$F_{obj} = F_{obj,P\ bulle} + F_{obj,P\ rosée} \quad (III - 7)$$

Avec :

$$F_{obj,P\ bulle} = 100 \sum_{i=1}^{n_{bulle}} \left(\frac{|P_{bulle,exp} - P_{bulle,calc}|}{P_{bulle,exp}} \right)_i \quad (III - 8)$$

$$F_{obj,P\ rosée} = 100 \sum_{i=1}^{n_{rosée}} \left(\frac{|P_{rosée,exp} - P_{rosée,calc}|}{P_{rosée,exp}} \right)_i \quad (III - 9)$$

Et n_{bulle} et $n_{rosée}$, les nombres respectifs de points de bulle et de points de rosée expérimentaux issus de la littérature.

Les erreurs moyennes relatives obtenues après régression pour chaque source bibliographique sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3, elles sont désormais de 8.6% sur l'ensemble de points de bulle et de 9.7% sur l'ensemble des points de rosée.

La Figure III - 12 représentant la courbe de parité de la pression de bulle du système binaire {CH₄, H₂O} montre l'amélioration de la prédiction du modèle après régression des paramètres.

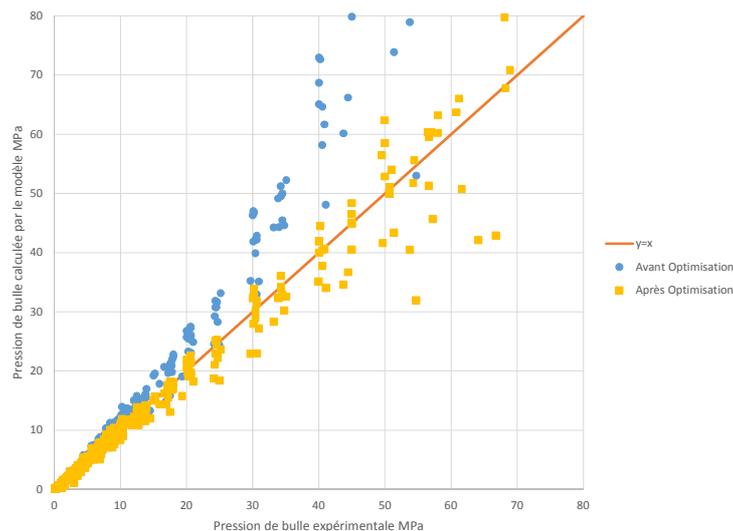


Figure III - 12 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire {CH₄, H₂O}

La solubilité du méthane dans l'eau obtenue par le modèle E-NRTL, après régression des paramètres d'interaction binaire, entre 38°C et 171°C, est présentée Figure III - 13 et Figure III - 14. Le modèle E-NRTL est alors comparé au modèle Soreide et Whitson et présente une meilleure représentation la solubilité du méthane dans l'eau.

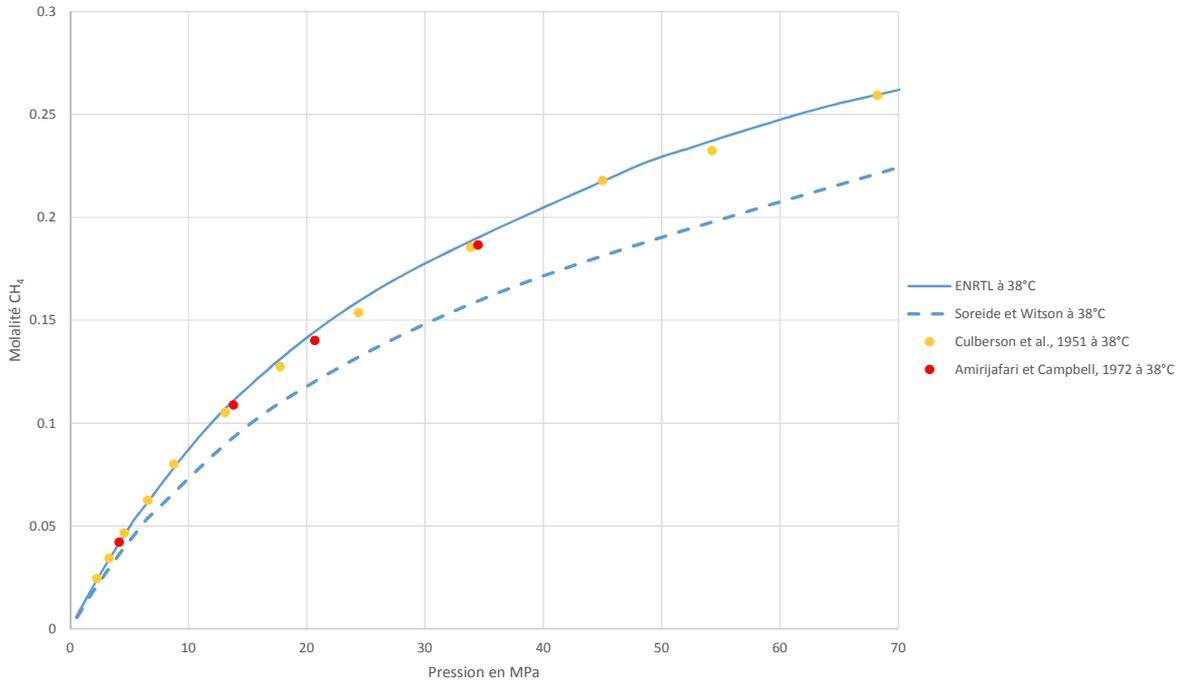


Figure III - 13 : Modélisation de la solubilité du méthane dans l'eau à 38°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

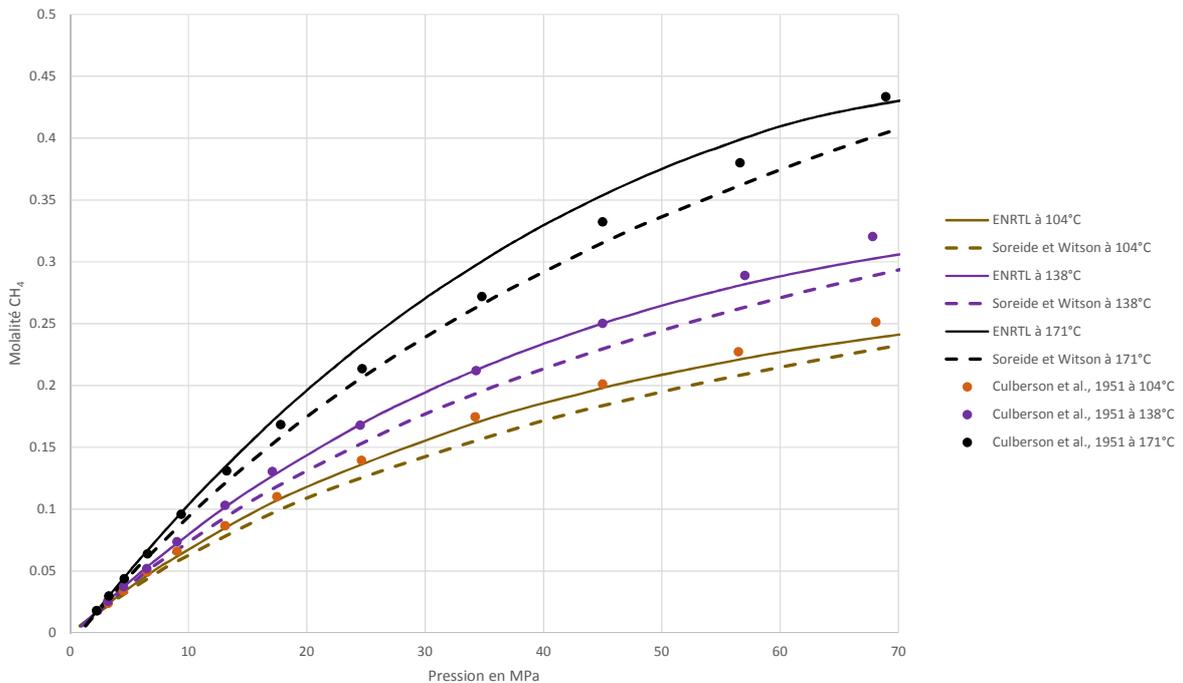


Figure III - 14 : Modélisation de la solubilité du méthane dans l'eau à 104°C, 138°C et 171°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

1.3.3. Le sous-système binaire {CO₂, H₂O}

L'analyse des mesures d'équilibre liquide-vapeur du binaire {CO₂, H₂O} de la littérature a permis de recenser, sur le domaine d'étude (température de 60°C à 230°C et pression jusque 60 MPa) :

- 1285 points de bulle expérimentaux répartis dans 67 sources bibliographiques différentes ;
- 284 points de rosée expérimentaux répartis dans 17 sources bibliographiques différentes.

Les différentes sources bibliographiques sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. Leurs mesures expérimentales couvrent l'ensemble du domaine d'étude, comme le montrent les Figure III - 15 et Figure III - 16, présentant respectivement la répartition des points expérimentaux de bulle et de rosée sur l'intervalle d'étude (température, pression) :

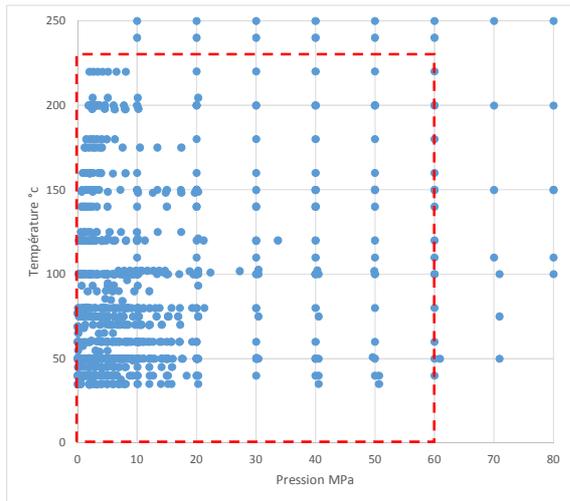


Figure III - 15 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le binaire {CO₂, H₂O}

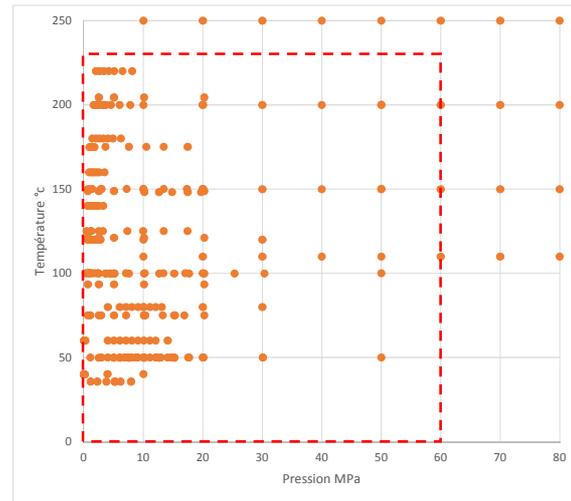


Figure III - 16 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le binaire {CO₂, H₂O}

Dans la suite de ce paragraphe, les courbes de bulle et de rosée du binaire {CO₂, H₂O}, obtenues par les modèles choisis et présentés dans le paragraphe 1.2 à diverses températures, seront comparées aux mesures expérimentales.

a. Représentation des équilibres de bulle

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à des températures comprises entre 75°C et 150°C est présentée ci-après (Figure III - 17, Figure III - 18 et Figure III - 19).

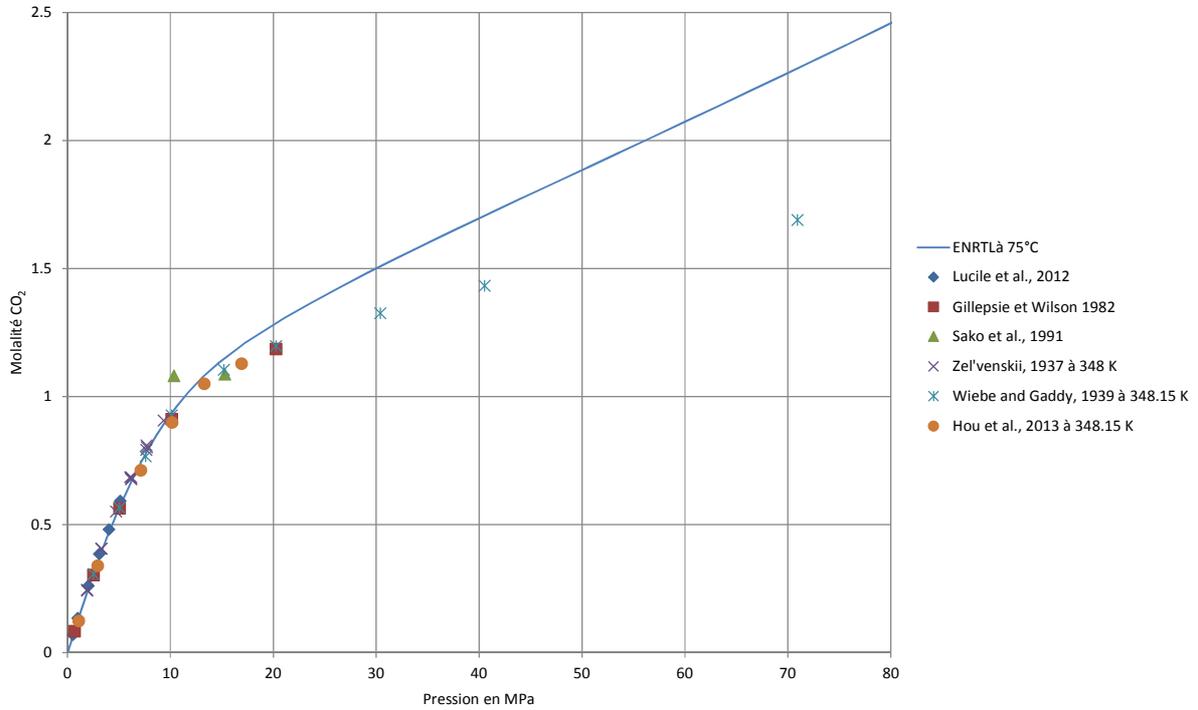


Figure III - 17 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 75°C

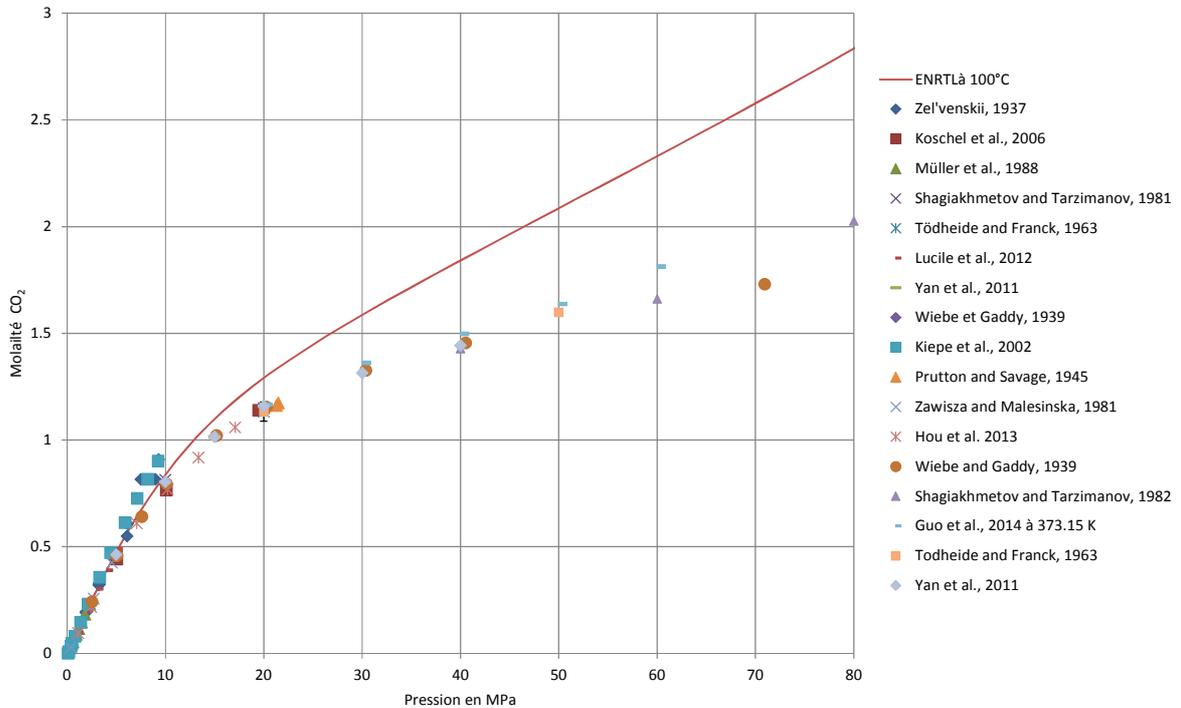


Figure III - 18 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 100°C

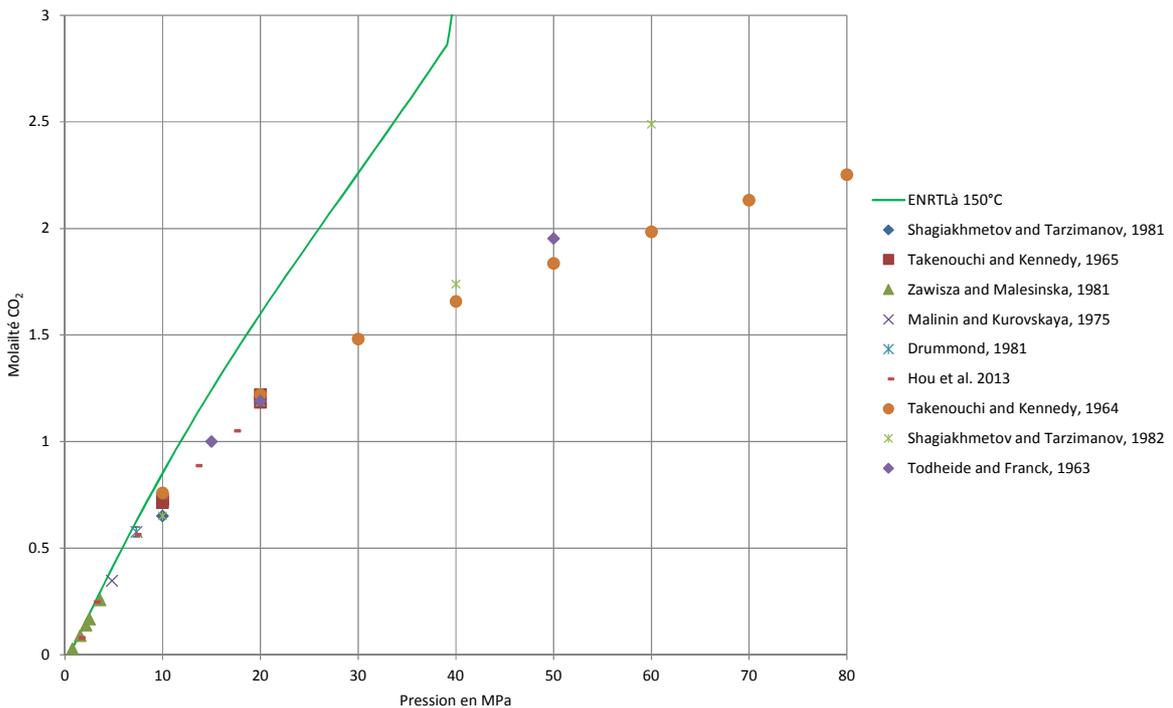


Figure III - 19 : Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 150°C

Le modèle choisi et présenté dans le paragraphe 1.2 et les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL issus de la littérature permettent de représenter la solubilité du dioxyde de carbone pour des concentrations faibles (inférieures à 0.7 mol.kg^{-1} d'eau). Cependant, pour des molarités en dioxyde de carbone supérieures à 0.7 mol.kg^{-1} d'eau, le calcul de la pression de bulle s'éloigne des mesures expérimentales.

b. Représentation des équilibres de rosée

Pour comparer les résultats du modèle aux points expérimentaux issus de la littérature, la pression de rosée du binaire $\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ ne peut pas être calculée de la même manière que pour le binaire $\{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$. En effet, le calcul de la pression de rosée, en réalisant un flash liquide-vapeur à température et composition fixées, possède deux solutions comme le montre le diagramme de phase du binaire $\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ (Figure III - 20).

Les fractions en eau vaporisées sont donc calculées puis comparées aux résultats expérimentaux.

Le calcul de la fraction en eau vaporisée est alors exploitable lorsque le flash converge vers un état d'équilibre liquide-vapeur. Cela pose un problème, comme le montre le diagramme de phase du binaire $\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$ (Figure III - 20), la représentation des courbes de bulle et de rosée par le modèle E-NRTL n'est pas bonne au-dessus de 10 MPa pour les températures supérieures à 150°C. Les flashes à température et pression fixées peuvent donc converger vers des états :

- « tout liquide », la composition en eau de la phase vapeur issue du calcul sera donc nulle ;
- « tout vapeur », la composition en eau de la phase vapeur issue du calcul sera égale à la composition d'entrée du flash.

Les erreurs qui résultent du calcul des points de rosée ne pourront être exploitées que lorsque la convergence du flash sera améliorée (vers un état liquide-vapeur), c'est-à-dire lorsque les courbes de bulle seront mieux représentées.

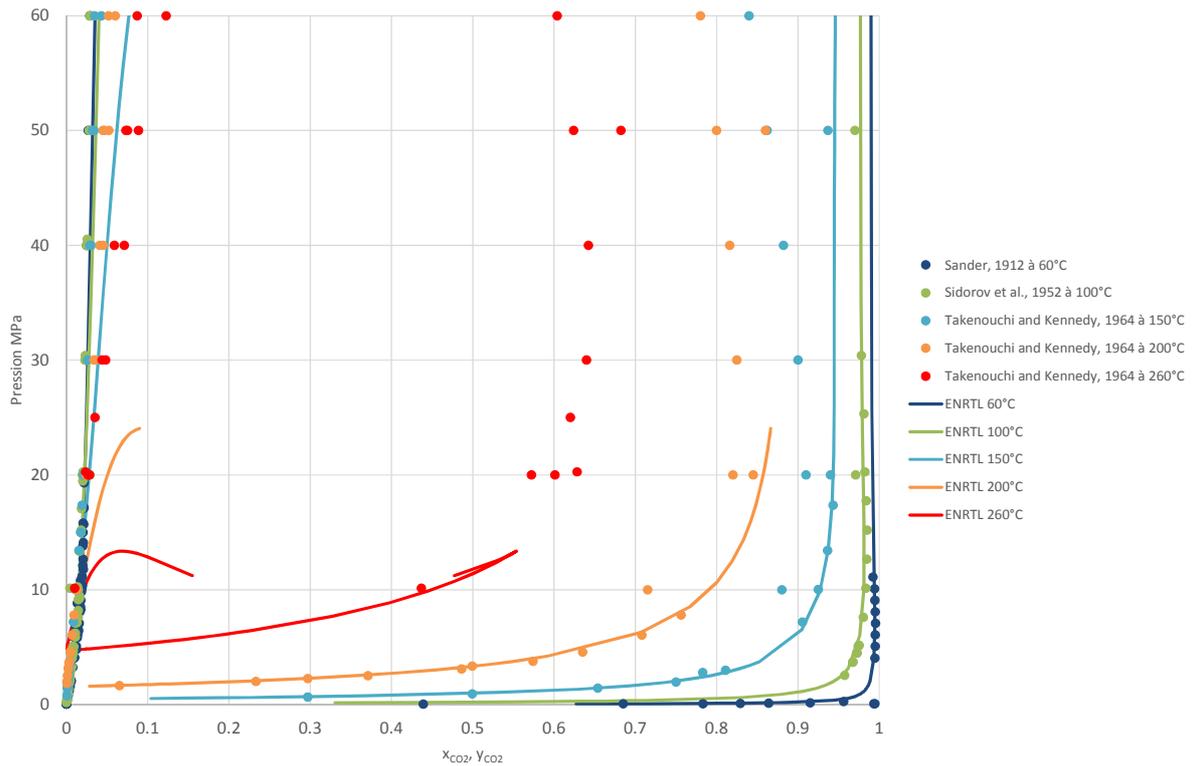


Figure III - 20 : Diagramme de phase du binaire $\{CO_2, H_2O\}$ à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C

Les courbes de bulle et de rosées du binaire $\{CO_2, H_2O\}$, ont été comparées aux mesures expérimentales de la littérature à plusieurs températures. Pour permettre l'analyse des qualités prédictives du modèle, les erreurs sont alors calculées sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature.

c. Analyse des erreurs obtenues sur l'ensemble des points expérimentaux de la littérature

Pour chaque point de bulle expérimental, les erreurs relatives du modèle sont calculées de la même manière que pour le binaire $\{CH_4, H_2O\}$ par la relation (III - 5).

Pour chaque point de rosée expérimental, la fraction en eau de la phase gaz est calculée en réalisant un flash liquide-vapeur à la température et pression du point expérimental. Ainsi, pour chaque point de rosée, l'erreur relative du modèle est calculée de la manière suivante :

$$erreur\% = \frac{|y_{rosée,exp}^{H_2O} - y_{rosée,calc}^{H_2O}|}{y_{rosée,exp}^{H_2O}} * 100 \quad (III - 10)$$

La Figure III - 21 et la Figure III - 22 présentent les erreurs relatives obtenues pour les points de bulle et les points de rosée en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone du système. Les barres rouges représentent les erreurs relatives moyennes :

- 21.42% pour l'ensemble des points de bulle ;
- 26.24% pour l'ensemble des points de rosée.

L'erreur augmente avec la fraction en dioxyde de carbone. Cette erreur peut donc provenir du calcul de coefficient d'activité du dioxyde de carbone.

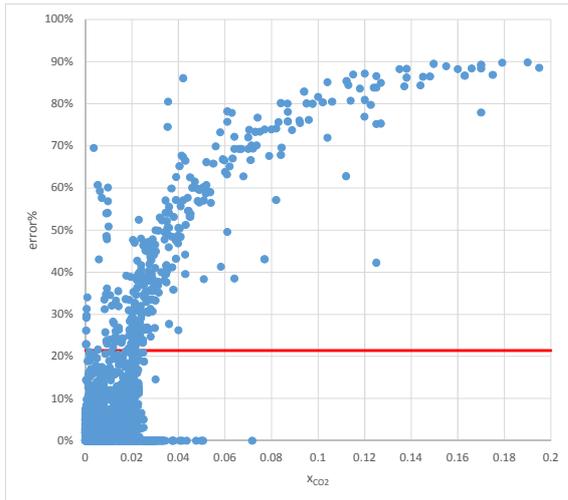


Figure III - 21 : Evolution de l'erreur relative sur la pression de bulle du binaire {CO₂, H₂O} en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone

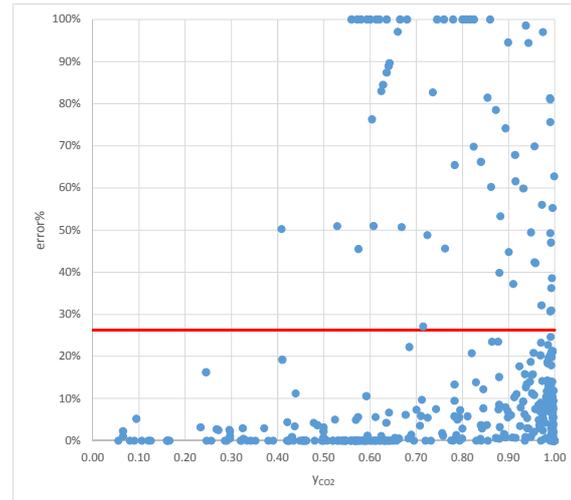


Figure III - 22 : Evolution de l'erreur relative sur la fraction en eau vaporisée du binaire {CO₂, H₂O} en fonction de la fraction molaire en dioxyde de carbone

Conclusion :

Les modèles choisis et présentés dans le paragraphe 1.2 et les paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL issus de la littérature permettent de représenter les courbes de bulles du binaire {CO₂, H₂O} à faibles concentrations. Ces résultats permettent de valider la caractérisation de la phase liquide à dilution infinie, et donc le modèle de constante de Henry utilisé.

Pour améliorer la caractérisation de la phase liquide du binaire {CO₂, H₂O} à plus hautes concentrations, il semble alors nécessaire d'améliorer le calcul des coefficients d'activité.

Les paramètres d'interaction binaire, τ_{H_2O,CO_2} et τ_{CO_2,H_2O} sont alors régressés pour minimiser les erreurs de prédiction des équilibres liquide-vapeur.

d. Régression des paramètres d'interaction binaire du modèle

Les paramètres d'interaction binaire τ_{H_2O,CO_2} et τ_{CO_2,H_2O} sont obtenus en minimisant la fonction objectif définie par l'équation (III - 8).

Les erreurs moyennes relatives obtenues après régression pour chaque source bibliographique sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3, elles sont désormais de 14.48% sur l'ensemble des points de bulle.

La régression des paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL a permis d'améliorer la représentation du diagramme de phase du binaire :

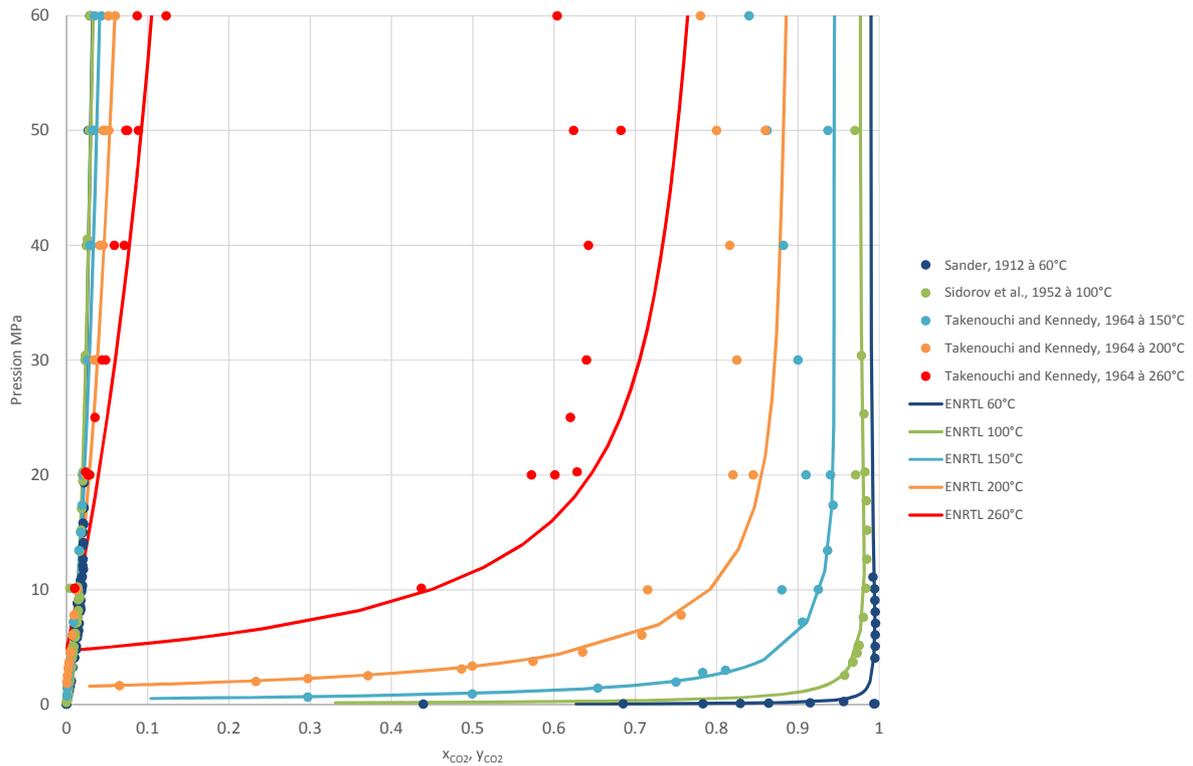


Figure III - 23 : Diagramme de phase du binaire $\{CO_2, H_2O\}$ à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C après optimisation des paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL

La convergence des flashes à température et pression fixées permettant l'exploitation des données expérimentales de bulle est donc améliorée et leurs résultats sont désormais exploitables.

La Figure III - 23 présente une déviation de la représentation des courbes de rosée à haute température. Pour améliorer la caractérisation de la phase gaz du binaire $\{CO_2, H_2O\}$ à hautes températures, il semble alors nécessaire d'améliorer le calcul des coefficients de fugacité.

Le paramètre d'interaction binaire symétrique du modèle Peng-Robinson, k_{CO_2, H_2O} est alors régressé pour minimiser les erreurs de prédiction des équilibres liquide-vapeur. L'optimisation est réalisée sur l'ensemble des points de rosée expérimentaux de la littérature (cf. Annexe 3). Le paramètre d'interaction binaire k_{CO_2, H_2O} est obtenu en minimisant la fonction objectif définie par l'équation :

$$F_{obj} = 100 \sum_{i=1}^{n_{rosée}} \left(\frac{|y_{rosée,exp}^{H_2O} - y_{rosée,calc}^{H_2O}|}{y_{rosée,exp}^{H_2O}} \right)_i \quad (III - 11)$$

Le paramètre ainsi régressé est : $k_{CO_2, H_2O} = 7.08E-3$.

La Figure III - 24 et la Figure III - 25 représentant respectivement la courbe de parité de la pression de bulle et la courbe de parité de la fraction vaporisée en eau du système binaire $\{CO_2, H_2O\}$, montrent l'amélioration de la prédiction du modèle après les régressions des différents paramètres.

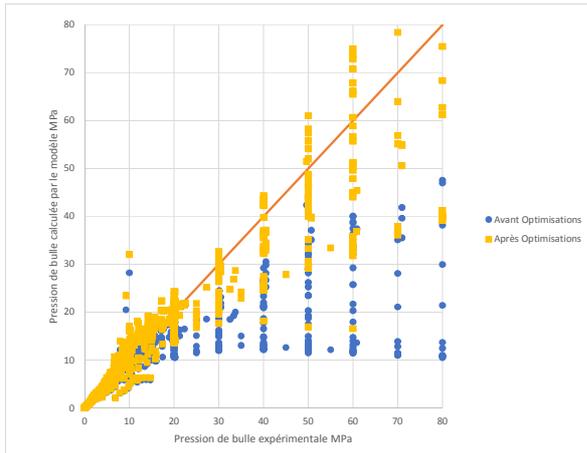


Figure III - 24 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire $\{CO_2, H_2O\}$

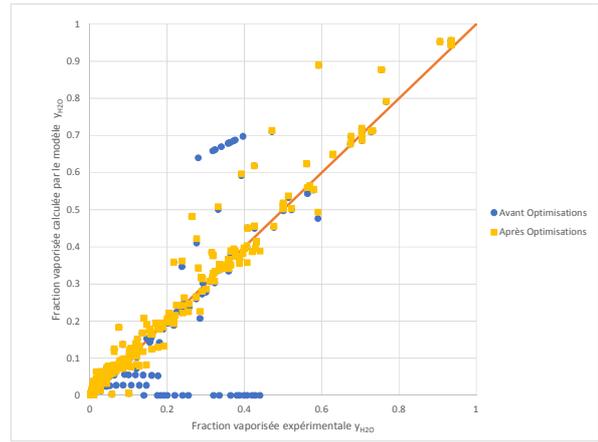


Figure III - 25 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en eau calculée en fonction de la fraction vaporisée en eau expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système binaire $\{CO_2, H_2O\}$

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau obtenue par le modèle E-NRTL après régression des paramètres d'interaction binaire, entre 75°C et 150°C, est présentée Figure III - 26, Figure III - 27 et Figure III - 28. Le modèle E-NRTL est alors comparé au modèle Soreide et Whitson.

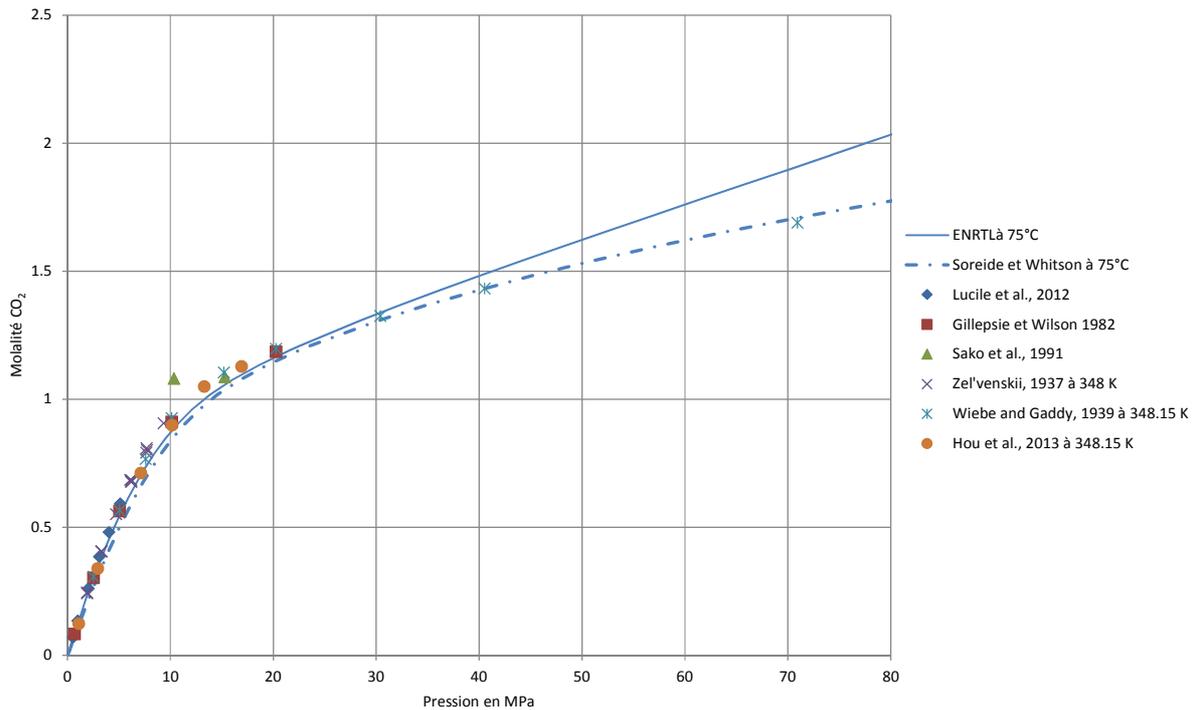


Figure III - 26 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 75°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

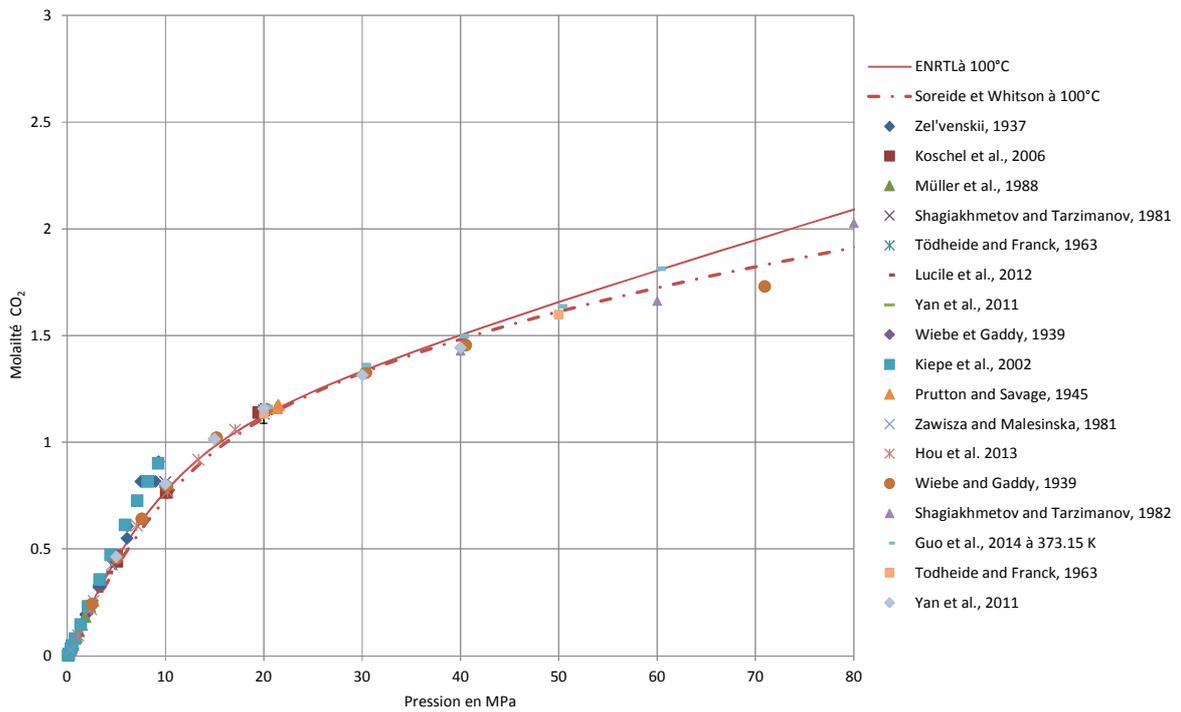


Figure III - 27 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 100°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

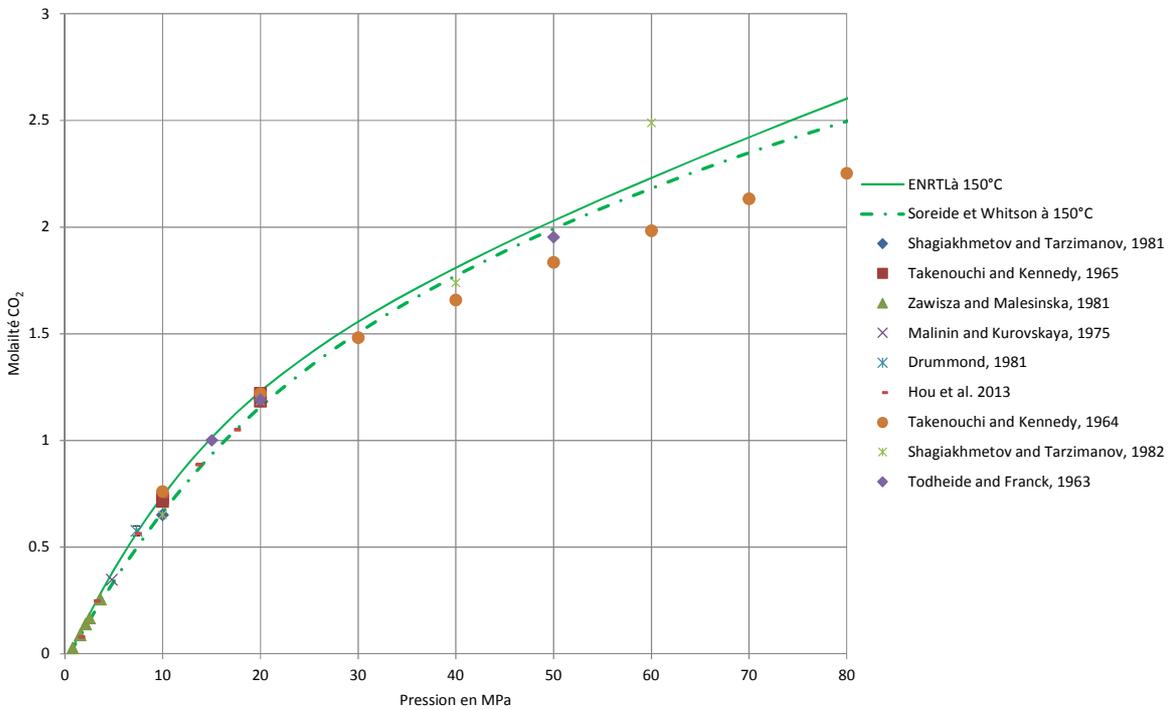


Figure III - 28 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 150°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

La représentation des courbes de rosée du diagramme de phase obtenue après les régressions est améliorée, comme le montre la Figure III - 29 :

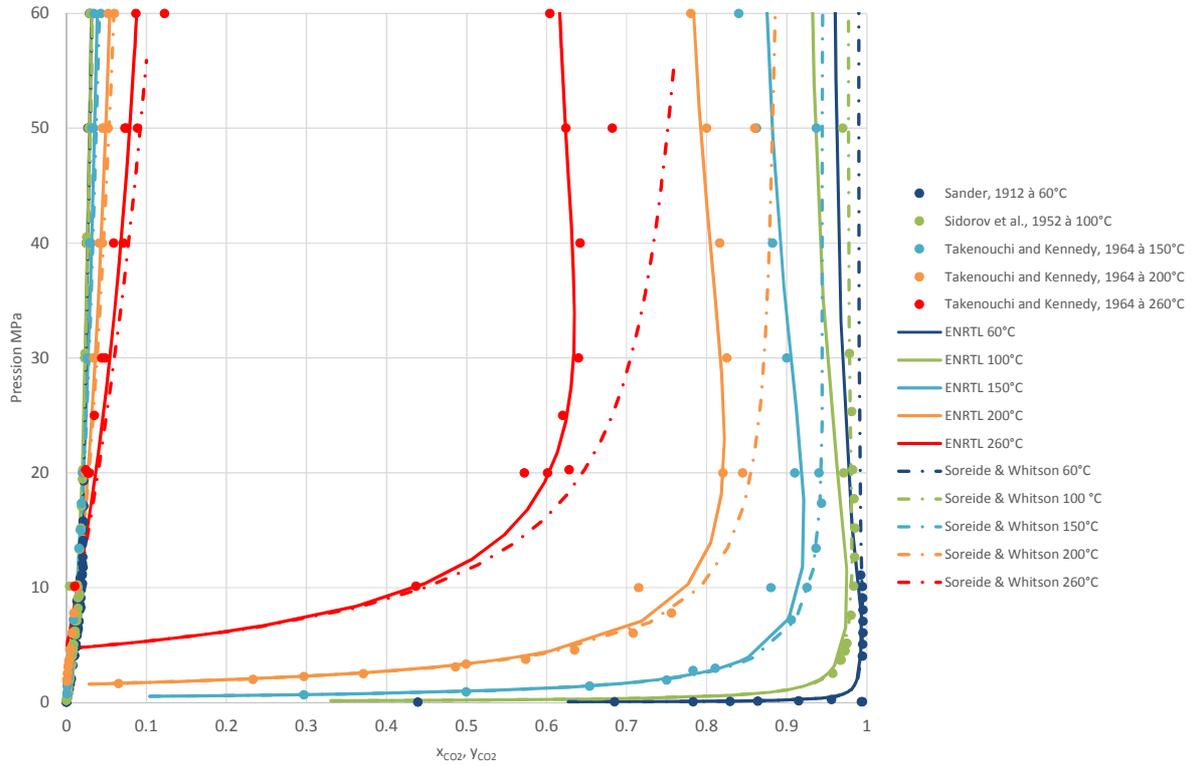


Figure III - 29 : Diagramme de phase du binaire $\{CO_2, H_2O\}$ à 60°C, 100°C, 150°C, 200°C et 260°C après optimisation des paramètres d'interaction binaire du modèle E-NRTL et du modèle PR

1.3.4. Le sous-système ternaire {CO₂, CH₄, H₂O}

L'analyse des mesures d'équilibre liquide-vapeur du ternaire {CO₂, CH₄, H₂O} de la littérature a permis de recenser :

- 56 points de bulle expérimentaux répartis dans 4 sources bibliographiques différentes ;
- 37 points de rosée expérimentaux répartis dans 2 sources bibliographiques différentes.

Les différentes sources bibliographiques sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. Contrairement aux sous-systèmes précédents, les mesures expérimentales de ternaire {CO₂, CH₄, H₂O} ne couvrent pas l'ensemble du domaine d'étude, comme le montrent les Figure III - 30 et Figure III - 31, présentant respectivement la répartition des points expérimentaux de bulle et de rosée sur l'intervalle d'étude (température, pression) :

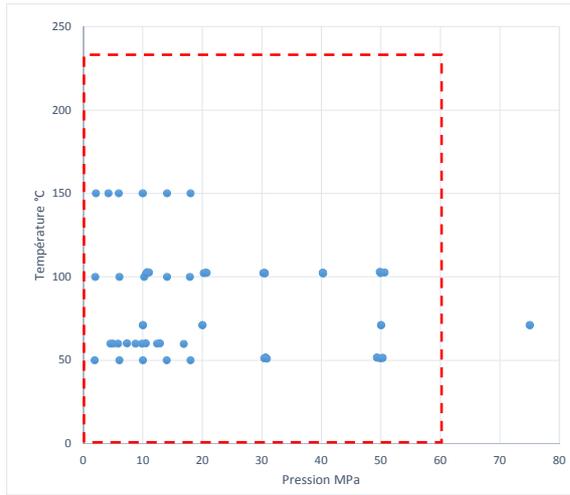


Figure III - 30 : Répartition des points de bulle expérimentaux pour le ternaire {CO₂, CH₄, H₂O}

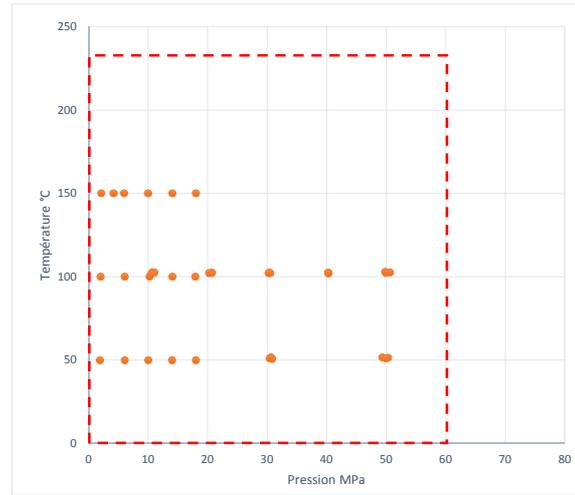


Figure III - 31 : Répartition des points de rosée expérimentaux pour le ternaire {CO₂, CH₄, H₂O}

Pour chaque point de bulle expérimental, les erreurs relatives du modèle sont calculées de la même manière que pour le binaire {CH₄, H₂O} par la relation (III - 5).

Pour chaque point de rosée expérimental, les erreurs relatives du modèle sont calculées de la même manière que pour le binaire {CO₂, H₂O} par la relation (III - 10).

Les erreurs relatives moyennes obtenues pour les points de bulle et les points de rosée sont respectivement de 21.45% et de 24.79%

Aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature pour les paramètres τ_{CH_4,CO_2} et τ_{CO_2,CH_4} . Ainsi, pour améliorer la caractérisation de la phase liquide du ternaire {CO₂, CH₄, H₂O}, il semble intéressant de régresser ces paramètres. Les paramètres d'interaction binaire τ_{CH_4,CO_2} et τ_{CO_2,CH_4} sont alors obtenus en minimisant la fonction objectif suivante :

$$F_{obj} = F_{obj,P\ bulle} + F_{obj,rosée} \quad (III - 12)$$

Avec :

$$F_{obj,P\ bulle} = 100 \sum_{i=1}^{n_{bulle}} \left(\frac{|P_{bulle,exp} - P_{bulle,calc}|}{P_{bulle,exp}} \right)_i \quad (III - 13)$$

$$F_{obj,rosée} = 100 \sum_{i=1}^{n_{rosée}} \left(\frac{|y_{rosée,exp}^{H_2O} - y_{rosée,calc}^{H_2O}|}{y_{rosée,exp}^{H_2O}} \right)_i \quad (III - 14)$$

Et n_{bulle} et $n_{\text{rosée}}$, les nombres respectifs de points de bulle et de points de rosée expérimentaux issus de la littérature.

Les erreurs moyennes relatives obtenues après régression pour chaque source bibliographique sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3, elles sont désormais de 14.4% sur l'ensemble de points de bulle et de 24.77% sur l'ensemble des points de rosée.

La Figure III - 32 représentant la courbe de parité de la pression de bulle du système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$ montre l'amélioration de la prédiction du modèle après régression des paramètres.

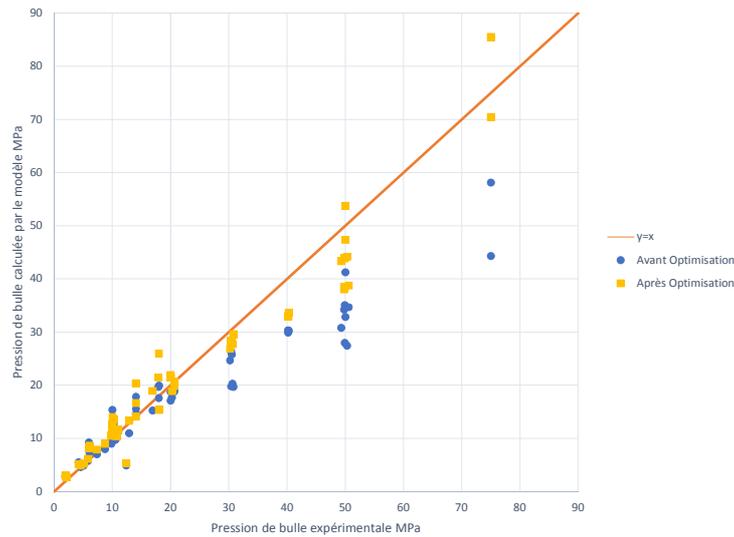


Figure III - 32 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$

La Figure III - 33 et la Figure III - 34, représentant respectivement, la courbe de parité de la fraction vaporisée en méthane et en dioxyde de carbone du système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$, montrent la bonne caractérisation de la phase gaz.

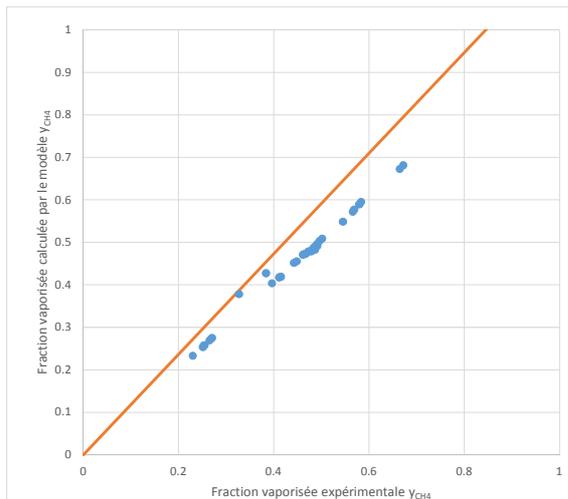


Figure III - 33 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en CH_4 calculée en fonction de la fraction vaporisée en CH_4 expérimentale du système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$

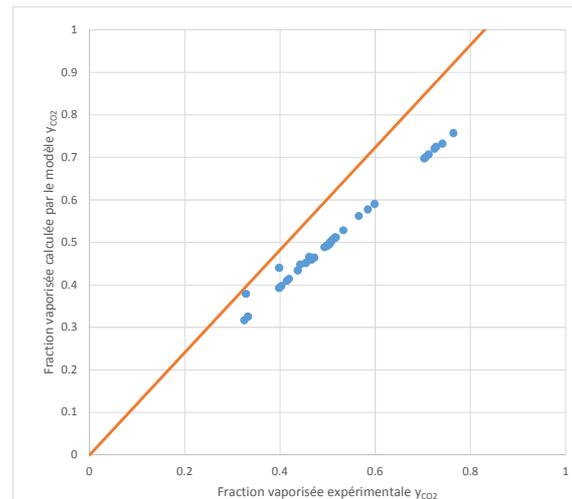


Figure III - 34 : Courbe de parité de la fraction vaporisée en CO_2 calculée en fonction de la fraction vaporisée en CO_2 expérimentale du système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$

1.3.5. Le sous-système ternaire $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$

L'analyse des mesures d'équilibre liquide-vapeur du ternaire $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ de la littérature a permis de recenser 509 points de bulle expérimentaux répartis dans 15 sources bibliographiques différentes. Les différentes sources bibliographiques sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. Les mesures expérimentales de ternaire $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ ne couvrent pas l'ensemble du domaine d'étude, comme le montre les deux vues 3D (Figure III - 35 et Figure III - 36), présentant la répartition des points expérimentaux sur l'intervalle d'étude (température, pression, molalité en NaCl).

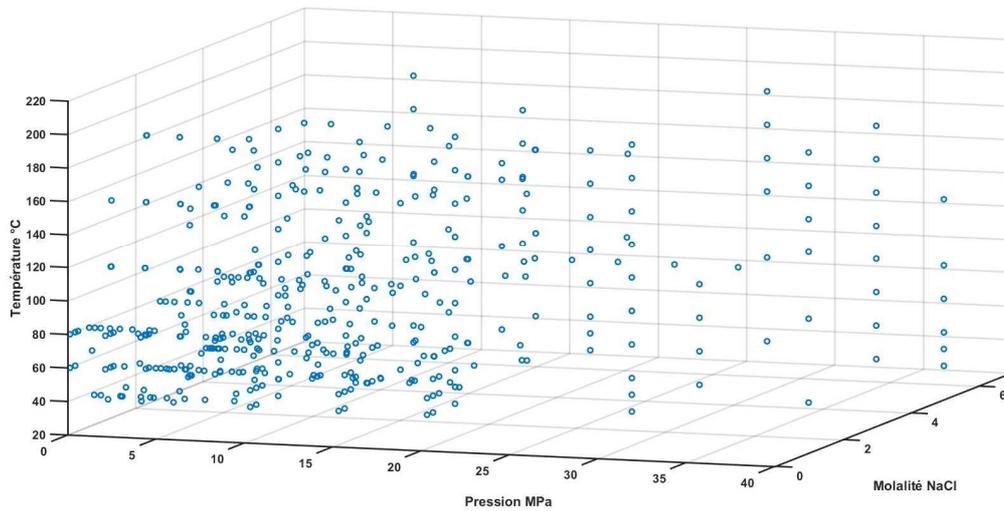


Figure III - 35 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ vue 3D (1)

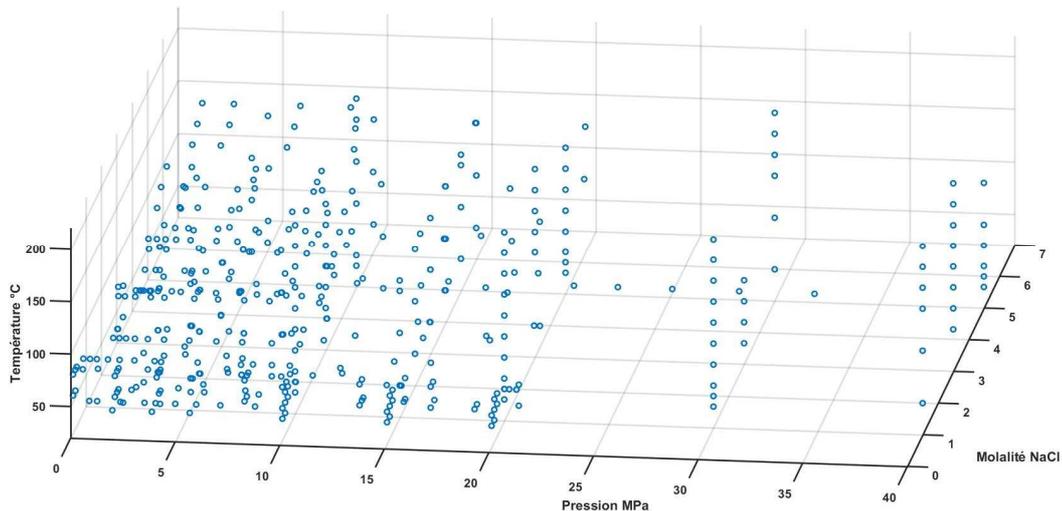


Figure III - 36 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ vue 3D (2)

Pour chaque point expérimental, les erreurs relatives du modèle sont calculées de la même manière que pour le binaire $\{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$ par la relation (III - 5). L'erreur relative moyenne obtenue sur l'ensemble des points expérimentaux est alors de 33.72%.

Une étude de sensibilité des paramètres d'interaction binaire sur la caractérisation de la phase liquide du ternaire $\{CO_2, NaCl, H_2O\}$ a permis de mettre en évidence que les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CO_2,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CO_2}$ jouaient un rôle important dans la représentation des équilibres liquide-vapeur. Les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CO_2,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CO_2}$ sont alors régressés en vue d'améliorer la caractérisation de la phase liquide du ternaire $\{CO_2, NaCl, H_2O\}$.

Les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CO_2,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CO_2}$ sont alors obtenus en minimisant la fonction objectif (III - 8).

Les erreurs moyennes relatives obtenues après régression pour chaque source bibliographique sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. L'erreur moyenne sur l'ensemble de points expérimentaux est désormais de 11.10%.

La Figure III - 32 représentant la courbe de parité de la pression de bulle du système ternaire $\{CO_2, NaCl, H_2O\}$ montre l'amélioration de la prédiction du modèle après régression des paramètres.

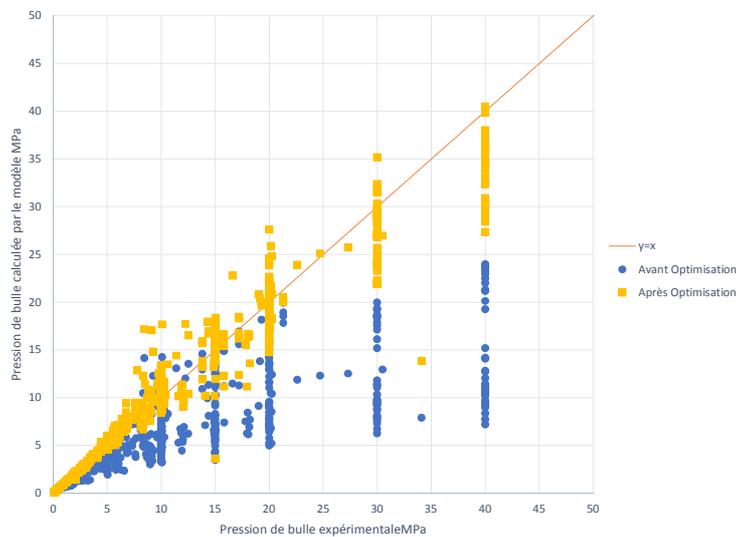


Figure III - 37 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire $\{CO_2, NaCl, H_2O\}$

La Figure III - 38 et la Figure III - 39, présentent les solubilités isothermes du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de sodium pour des molalités respectives en sel de 3 mol.kg^{-1} d'eau et 6 mol.kg^{-1} d'eau. Le modèle E-NRTL est alors comparé au modèle Soreide et Whitson et présente une meilleure représentation de la solubilité du dioxyde de carbone dans la solution salée.

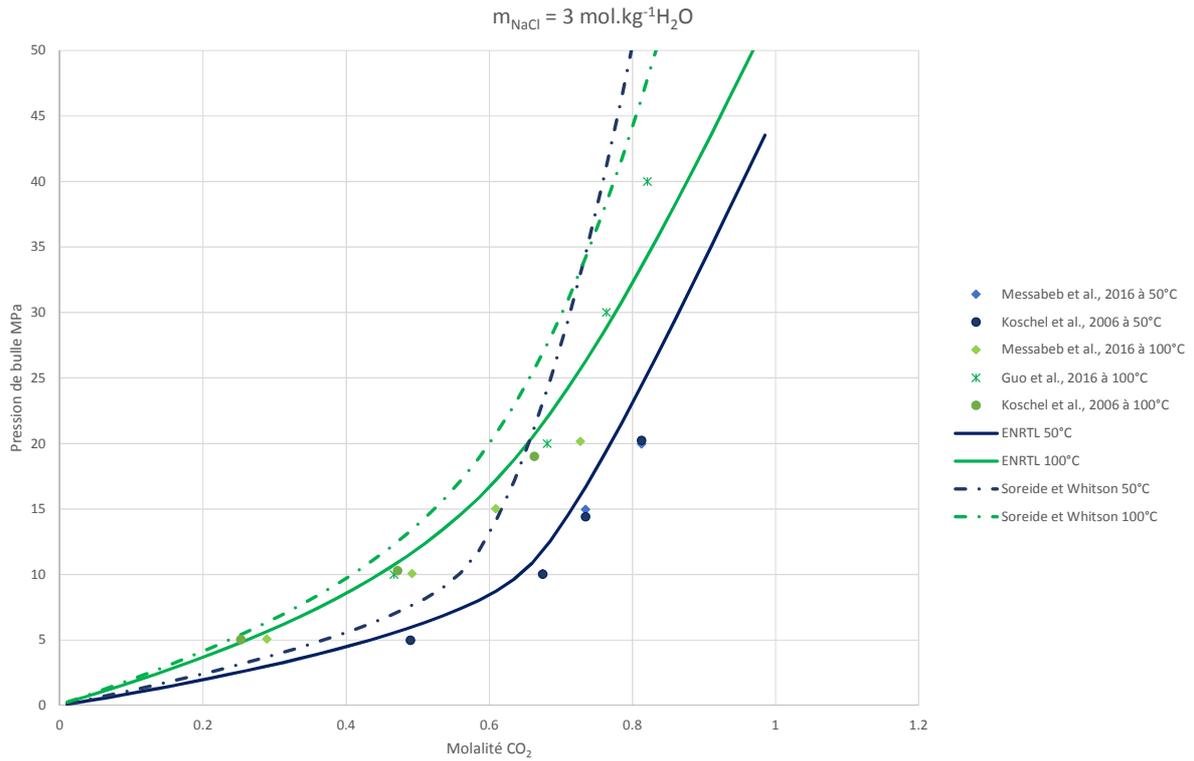


Figure III - 38 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de NaCl de 3 mol.kg⁻¹ d'eau à 50°C et 100°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

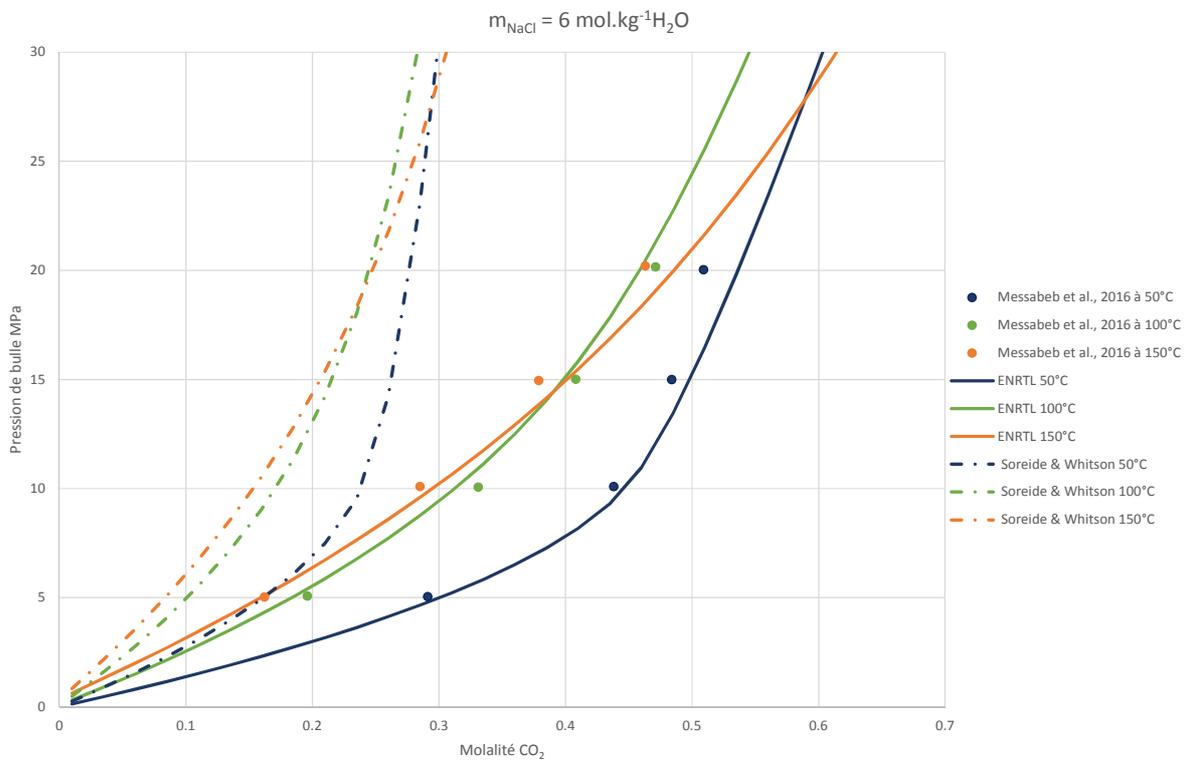


Figure III - 39 : Modélisation de la solubilité du dioxyde de carbone dans une solution de NaCl de 6 mol.kg⁻¹ d'eau à 50°C, 100°C et 150°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

1.3.6. Le sous-système ternaire {CH₄, NaCl, H₂O}

L'analyse des mesures d'équilibre liquide-vapeur du ternaire {CH₄, NaCl, H₂O} de la littérature a permis de recenser 66 points de bulle expérimentaux répartis dans 3 sources bibliographiques différentes (Duffy et al. 1961, O'Sullivan et Smith 1970, Stoessel et Byrne 1982). Ces dernières sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. Les mesures expérimentales de ternaire {CH₄, NaCl, H₂O} ne couvrent pas l'ensemble du domaine d'étude, comme le montrent les deux vues 3D (Figure III - 40 et Figure III - 41), présentant la répartition des points expérimentaux sur l'intervalle d'étude (température, pression, molalité en NaCl).

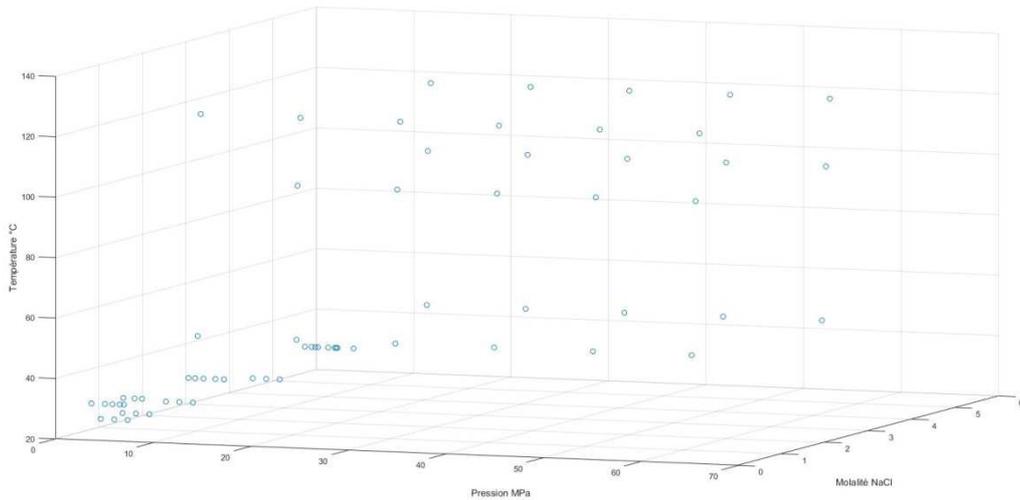


Figure III - 40 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CH₄, NaCl, H₂O} vue 3D (1)

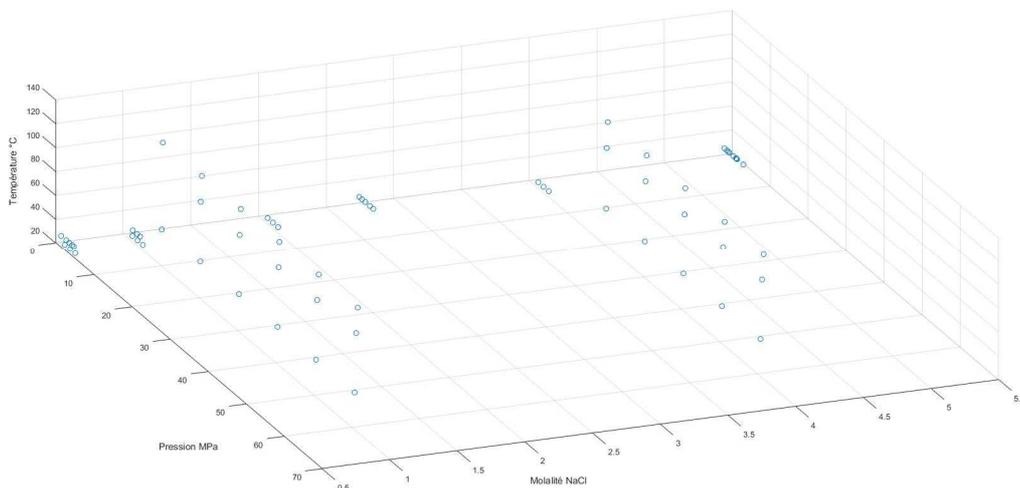


Figure III - 41 : Répartition des points expérimentaux pour le ternaire {CH₄, NaCl, H₂O} vue 3D (2)

Pour chaque point expérimental, les erreurs relatives du modèle sont calculées de la même manière que pour le binaire {CH₄, H₂O} par la relation (III - 5). L'erreur relative moyenne obtenue sur l'ensemble des points expérimentaux est alors de 90.57%.

Une étude de sensibilité des paramètres d'interaction binaire sur la caractérisation de la phase liquide du ternaire $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$ a permis de mettre en évidence que les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CH_4,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CH_4}$ jouaient un rôle important dans la représentation des équilibres liquide-vapeur. Les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CH_4,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CH_4}$ sont alors régressés en vue d'améliorer la prédiction des équilibres de bulle du système $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$. Les paramètres d'interaction binaire $\tau_{CH_4,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),CH_4}$ sont obtenus en minimisant la fonction objectif (III - 8).

Les erreurs moyennes relatives obtenues pour chaque source bibliographique après régression sont présentées dans les tableaux de l'Annexe 3. L'erreur moyenne sur l'ensemble de points expérimentaux est désormais de 29.45%. Cependant, en considérant seulement les données expérimentales du domaine de concentration en sel de l'étude (jusque 2.13 mol.kg⁻¹ d'eau) l'erreur moyenne est alors de 16.46%.

La Figure III - 42 représentant la courbe de parité de la pression de bulle du système ternaire $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$, montre l'amélioration de la prédiction du modèle après la régression des paramètres. Cependant, les points obtenus après optimisation ne sont pas centrés le long de la courbe de parité, le modèle sous-estime toujours les pressions de bulle du système ternaire $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$.

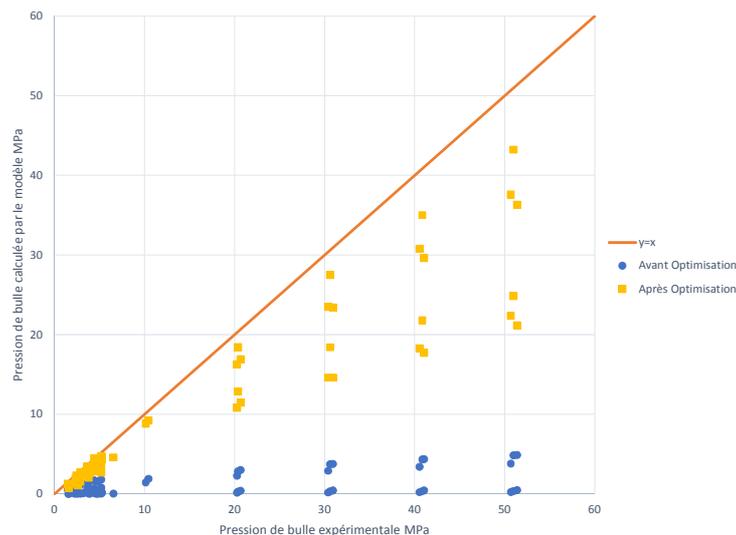


Figure III - 42 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale avant et après régression des paramètres d'interaction binaire du système ternaire $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$

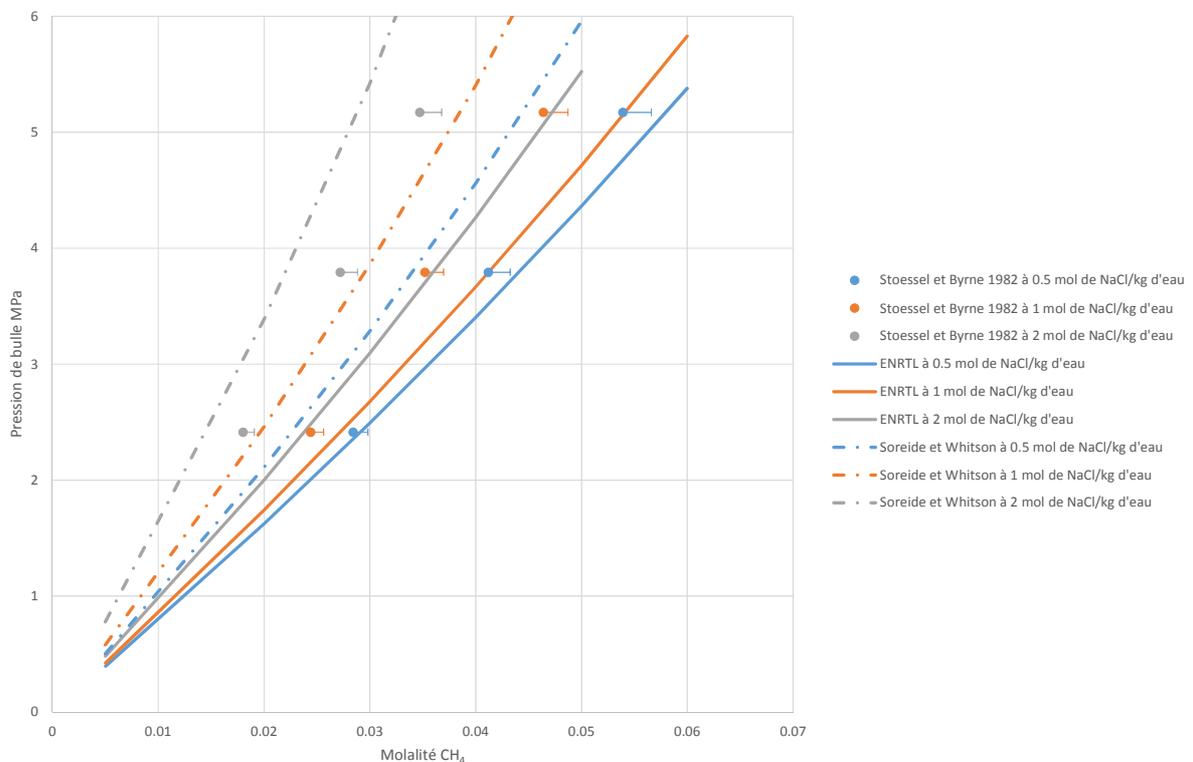
Il serait tout de même possible d'atteindre les valeurs de pression de bulle de la littérature avec le modèle E-NRTL, en ajustant les paramètres d'interaction binaire $\tau_{H_2O,(Na^+,Cl^-)}$ et $\tau_{(Na^+,Cl^-),H_2O}$. Cependant, les coefficients d'activité moyens de NaCl dans l'eau ne seraient plus représentés correctement.

L'analyse des méthodes expérimentales de détermination de la solubilité du méthane dans des solutions aqueuses de NaCl montre que les résultats expérimentaux ne sont pas obtenus par analyse des compositions de la phase liquide à l'équilibre, mais par des mesures de volume. En effet, dans les trois publications d'intérêt (Duffy et al. 1961, O'Sullivan et Smith 1970, Stoessel et Byrne 1982), lorsque l'équilibre liquide-vapeur du système ternaire $\{CH_4, NaCl, H_2O\}$ est atteint à la température et à la pression souhaitées, un prélèvement de la phase liquide est effectué. Cet échantillon est détendu à la pression atmosphérique et ramené à la température ambiante, une phase gaz apparaissait lors de cette détente. Les volumes des phases liquide et vapeur de l'échantillon sont alors mesurés. Les nombres de moles de méthane et d'eau de l'échantillon sont ensuite calculés à l'aide de la mesure de ces volumes et des hypothèses suivantes :

- la phase gaz est composée uniquement de méthane ;
- il n'y a pas de méthane dans la phase liquide ;
- utilisation de la loi des gaz parfaits et d'un facteur de compressibilité ;
- utilisation de table de masse volumique de l'eau.

De même, la molalité en sel de la phase liquide au point d'équilibre est considérée comme égale à la molalité en sel de la solution placée dans la cellule d'équilibre. Ceci implique l'hypothèse que lors de l'atteinte de l'équilibre à la température et à la pression souhaitées il n'y a pas d'eau en phase gaz.

Ces hypothèses conduisent à des sous-estimations de la solubilité du méthane dans la solution aqueuse de NaCl. Les publications ne présentent pas de calcul d'erreur. Cependant l'erreur engendrée par l'hypothèse qu'il n'y a pas de méthane dans la phase liquide de l'échantillon à pression atmosphérique et température ambiante a pu être estimée par le modèle E-NRTL. Elle est représentée par les barres d'erreur sur les figures suivantes, comparant la modélisation de la solubilité du méthane dans des solutions aqueuses de NaCl aux valeurs expérimentales.



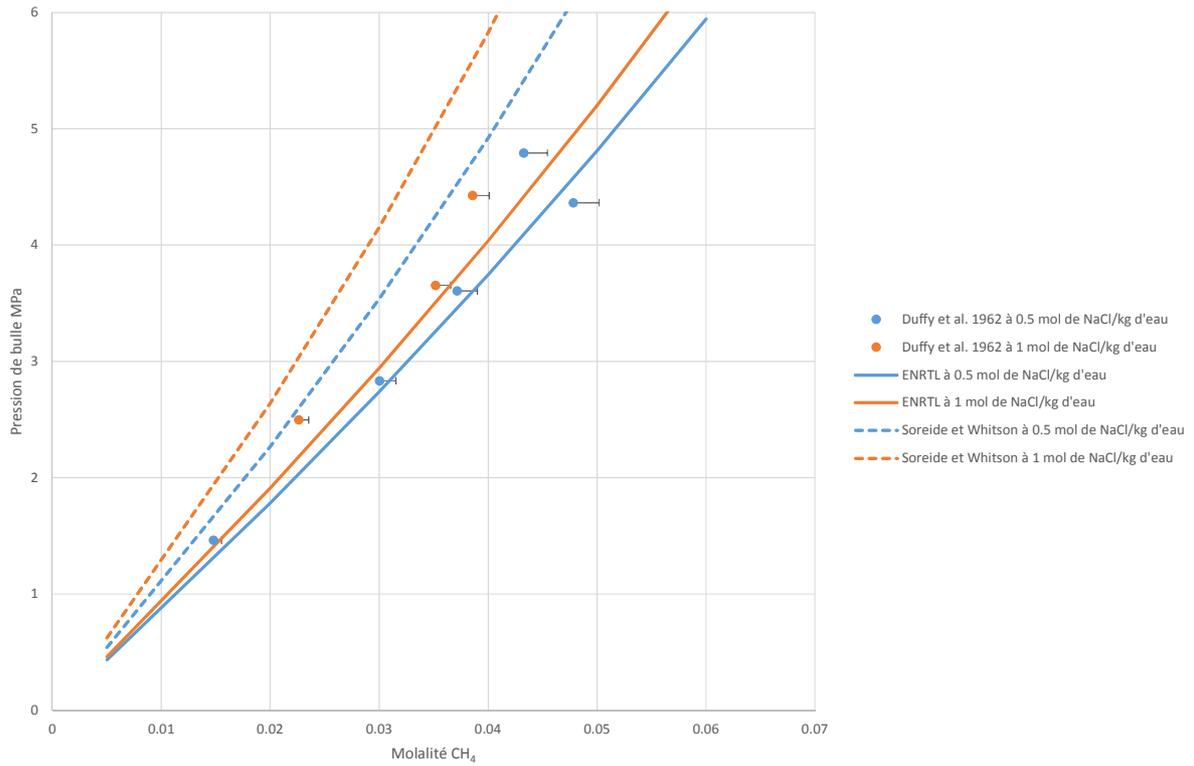


Figure III - 44 : Modélisation de la solubilité du méthane dans une solution de NaCl de 0.5 et 1 mol.kg⁻¹ d'eau à 30°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

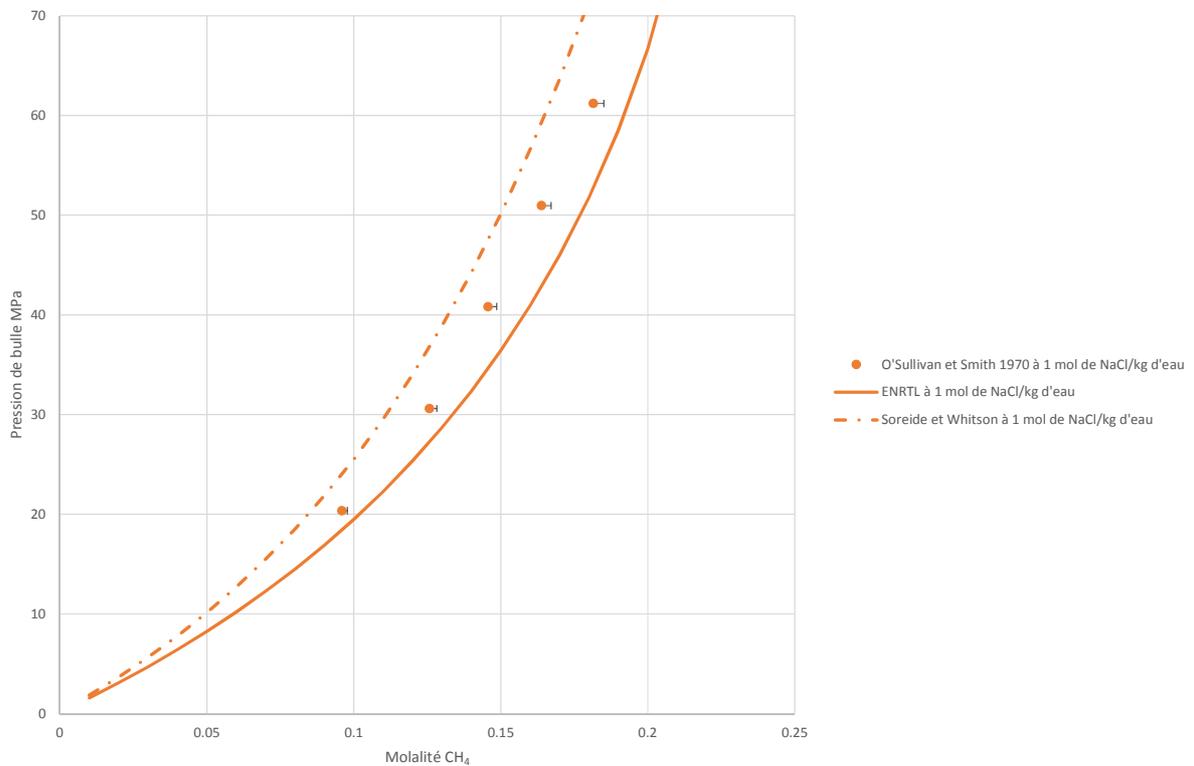


Figure III - 45 : Modélisation de la solubilité du méthane dans une solution de NaCl de 1 mol.kg⁻¹ d'eau à 102.5°C par le modèle Soreide et Whitson et le modèle E-NRTL après optimisation des paramètres d'interaction binaire

Les erreurs dues aux autres hypothèses n'ont pas pu être estimées, les mesures de volumes à partir desquels les fractions molaires sont calculées n'étant pas fournies dans les publications.

Il est alors intéressant de tester la sensibilité du calcul de la pression de bulle à la quantité de méthane. Cela permet de calculer l'augmentation des compositions expérimentales permettant de retrouver les pressions de bulle avec le modèle E-NRTL, et de vérifier l'influence de cette augmentation sur l'optimisation des paramètres du modèle.

Pour cela, nous nous sommes concentrés sur les points expérimentaux du domaine de concentration en sel de l'étude (jusqu'à 2.13 mol.kg^{-1} d'eau). L'étude de sensibilité, réalisée sur ces points, a alors permis de montrer qu'augmenter de 13.48% les mesures de solubilités du méthane en entrée du flash permettait d'améliorer nettement le calcul des pressions de bulle comme le montre la Figure III - 46. L'erreur moyenne sur le domaine d'étude est alors ramenée à 6.83%.

L'augmentation de 13.48% des solubilités de méthane représente une faible variation moyenne de $1.46E-4$ des fractions molaires en méthane dissout à l'équilibre. Cette faible variation peut alors représenter les sous-estimations des solubilités en méthane.

De plus, l'optimisation des paramètres est peu influencée par cette faible augmentation des fractions molaires en méthane.

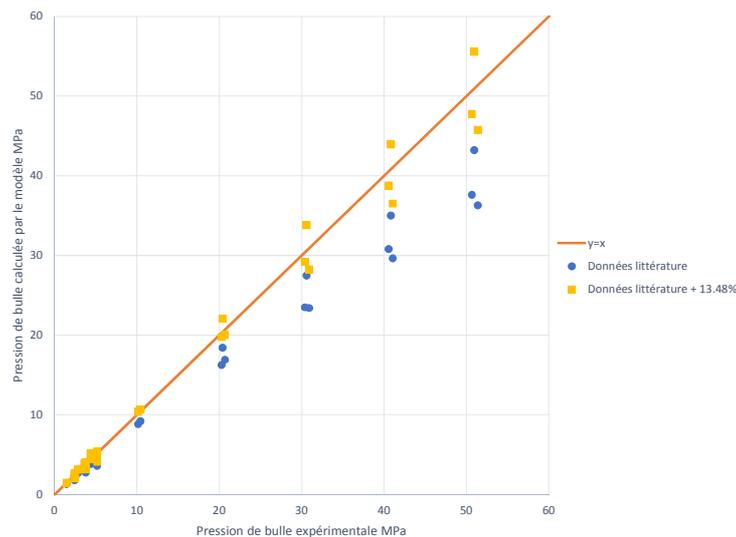


Figure III - 46 : Courbe de parité de la pression de bulle calculée en fonction de la pression de bulle expérimentale du système ternaire $\{\text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ avec un flash initialisé aux solubilités en méthane de la littérature et aux solubilités en méthane augmentée de 13.48%

1.4. Etude de sensibilité

Le modèle et les paramètres choisis pour modéliser les équilibres liquide-vapeur relatifs à la géothermie profonde, ont été validés par les représentations des équilibres des différents sous-systèmes binaires et ternaires étudiés précédemment. De plus, des paramètres d'interaction binaire ont été régressés pour permettre une bonne représentation des courbes de bulle et de rosée. Enfin, les modélisations des différents sous-systèmes par le modèle E-NRTL présentent de meilleurs résultats que les modélisations obtenues par le modèle Soreide et Whitson.

La littérature ne fournit pas les compositions en gaz des eaux souterraines, cependant leur molalité moyenne en sel est de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau. De plus, le puits de production peut être considéré comme isotherme sous l'hypothèse d'un débit important, la température peut ainsi être fixée à la valeur moyenne de 180°C . Enfin, la pression dans le puits variant de 60 MPa à 3 MPa, il est alors possible de calculer les compositions d'atteinte de la saturation en gaz du système.

Une étude de sensibilité, à 180°C et avec une molalité moyenne en sel de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau, est réalisée permettant de caractériser l'influence de ces compositions sur la pression de bulle du système. Pour cela, les pressions de bulle sont calculées pour différentes compositions en méthane et en dioxyde de carbone. La Figure III - 47 présente les résultats de cette étude.

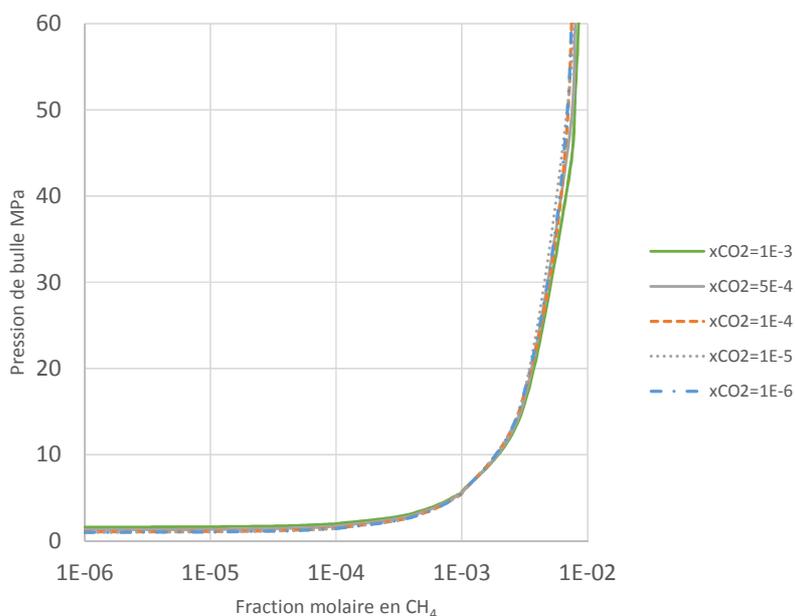


Figure III - 47 : Etude de sensibilité de la pression de bulle d'une eau géothermale à 180°C et pour une molalité moyenne en NaCl de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau en fonction de sa composition en méthane

Plus il y a de gaz dissous dans le système, plus la pression de bulle est élevée. Cependant, on remarque que le méthane, gaz le plus volatil de l'étude, influence particulièrement la saturation du système. En effet, quelle que soit la fraction molaire en dioxyde de carbone, la pression de bulle du système augmente fortement avec la fraction molaire en méthane à partir de $1\text{E-}4$. De plus, une petite variation de composition engendre une variation importante de la pression de bulle. Par exemple, pour une composition en méthane de $1\text{E-}3$, la pression de bulle calculée est de 5.6 MPa alors qu'elle passe à 10.3 MPa pour une composition de $2\text{E-}3$. Ce résultat confirme l'importance d'une grande précision lors des mesures de solubilité du méthane à haute pression.

La Figure III - 47 nous permet aussi de mettre en évidence la saturation en gaz dans le puits de production dans les conditions du réservoir. En effet, en se plaçant à 60 MPa, c'est-à-dire au fond du puits de production, la solution sera potentiellement saturée en méthane pour une composition de $7.7E-3$.

La modélisation du puits de production à 180°C avec une molalité moyenne en sel de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau est ici un exemple d'utilisation du modèle. En effet le modèle développé est général, et il peut s'appliquer à un large domaine de température et de composition.

L'étude présentée ici porte sur les deux principaux gaz présents dans les saumures : le dioxyde de carbone et le méthane. Cependant, la présence dans certains puits de diazote peut jouer un rôle important dans l'apparition de la phase gaz. Elargir le domaine d'étude en prenant en compte le diazote serait alors intéressant.

Les tendances permettant de caractériser l'influence de ces compositions sur la pression de bulle du système à 180°C et avec une molalité moyenne en sel de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau sont évaluées dans la Figure III - 48. Pour cela, les pressions de bulle sont calculées pour différentes compositions en méthane, dioxyde de carbone et diazote.

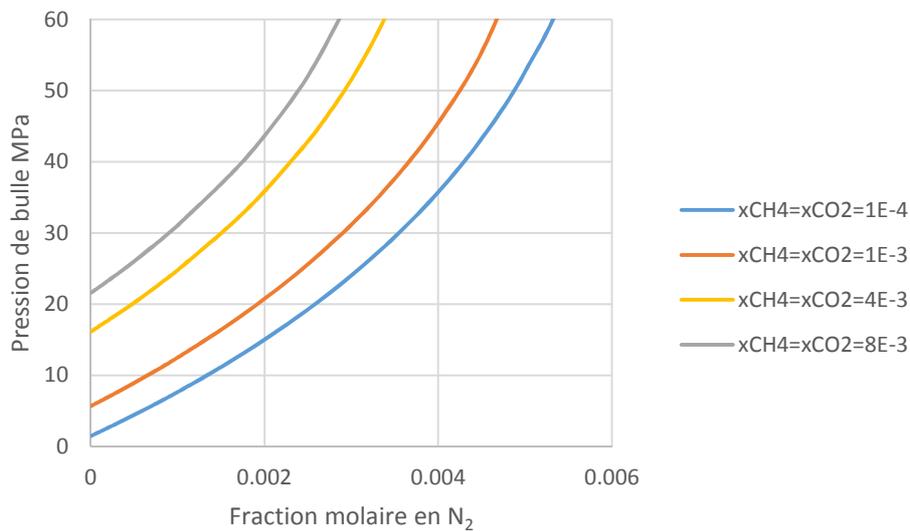


Figure III - 48 : Influence de la présence de diazote sur la pression de bulle du système à 180°C et pour une molalité moyenne en NaCl de 0.39 mol.kg^{-1} d'eau

La Figure III - 48 obtenu sans paramètres d'interaction binaire pour N_2 montre que, quand il est présent, le diazote a une importance non négligeable sur l'apparition d'une phase gaz dans les puits de production.

Ce modèle permet alors dans un premier temps d'obtenir des tendances et d'orienter les conditions des futures expériences en laboratoire concernant le diazote. Il sera ensuite nécessaire d'optimiser les paramètres d'interaction binaire pour fiabiliser les calculs.

1.5. Conclusion

L'étude appliquée à la géothermie profonde porte sur la représentation des équilibres de phases du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ à haute température (de 60°C à 230°C), à haute pression (jusqu'à 60 MPa) et pour des molalités en sel allant jusqu'à 2.13 mol.kg⁻¹ d'eau. La connaissance des enveloppes de phase des systèmes $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-saumure}$ est important pour les opérateurs d'installations géothermiques, qui souhaitent savoir si et quand la saumure atteint la saturation en gaz pendant la production.

Le modèle E-NRTL et les paramètres choisis pour modéliser les équilibres liquide-vapeur relatifs à la géothermie profonde, sont validés via les études successives des trois sous-systèmes binaires :

- $\{\text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$;
- $\{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$;
- $\{\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}\}$.

Puis des trois sous-systèmes ternaires :

- $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}\}$;
- $\{\text{CO}_2, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$;
- $\{\text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$.

Dans la mesure du possible, les paramètres du modèle issus de la littérature, permettant la représentation des différents sous-systèmes sur le domaine d'étude, ont été utilisés. Dans les cas où les paramètres du modèle n'étaient pas fournis dans la littérature, ou s'ils n'étaient valides que sur un domaine d'étude restreint, ils ont alors été régressés pour améliorer la prédiction du modèle.

Enfin, la modélisation des différents sous-systèmes par le modèle E-NRTL présente de meilleurs résultats que le modèle Soreide et Whitson.

Il est possible d'estimer les pressions de bulle et de rosée du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ à haute température et à haute pression à l'aide du serveur de calculs Simulis® Thermodynamics via le modèle E-NRTL développé. Pour améliorer encore la prédiction des équilibres de phases relatifs à la géothermie profonde, il serait alors intéressant de prendre également en compte les compositions en CaCl_2 des eaux géothermales.

2. Application au traitement de gaz acides

2.1. Positionnement de l'étude

Lors d'une combustion à l'air, la concentration en CO_2 dans les fumées varie entre 3% et 20%, les procédés mis en œuvre pour la séparation du CO_2 et du N_2 entraînent des surcoûts énergétiques importants. Une alternative à ce problème est l'oxy-combustion, ou la combustion à l'oxygène, qui permet d'obtenir des fumées riches en CO_2 , dont la récupération est plus aisée. L'oxy-combustion est donc un procédé très prometteur, car il affiche un bon compromis entre coût du captage et efficacité énergétique. Cependant, il est nécessaire de piéger les gaz acides présents dans les fumées, tels que SO_3 , SO_2 et NO_x (NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4) et des oxyacides (HNO_2 et HNO_3) qui sont des sous-produits de la combustion. Le but de l'étude est de modéliser le piégeage de polluants issus de fumées de combustion pour produire un flux concentré de CO_2 à haute pression, afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage.

Dans ce contexte, Air Liquide a développé une unité de captage et de stockage de CO_2 de taille pilote dans la centrale électrique d'une capacité nominale de 100 MW, du groupement australien Callide Oxyfuel Services, fournisseur d'électricité. Une campagne de mesures a été effectuée sur la section d'absorption des gaz d'oxy-combustion du pilote de Air Liquide. Ces gaz sont traités à travers deux colonnes d'absorption en série avec de la soude caustique NaOH . Pour des raisons de confidentialité, les mesures issues de cette campagne ne seront pas présentées. Cependant, ces deux absorptions successives permettent d'atteindre respectivement des taux d'abattage de 0.16% et 99.29% pour NO_x et SO_x , avec une faible perte en CO_2 de 0.137%. La fraction molaire en SO_2 en sortie des absorptions est inférieure à 1 ppm. De plus, en sortie de ces colonnes, le pH des solutions est supérieur à 6.26.

Dans ce cadre, Air Liquide et le LaTEP ont lancé un contrat de recherche sur la caractérisation thermochimique du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{SO}_2\}$ sous pression dans le but d'obtenir des mesures cinétiques et d'équilibre.

La modélisation du procédé de traitement de gaz acides, post oxy-combustion, d'Air Liquide et la modélisation des mesures d'équilibres obtenues au LaTEP sont possibles dans le logiciel de simulations de procédés continus en régime permanent ProSimPlus® à l'aide du serveur de calculs Simulis® Thermodynamics via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water qui comprend déjà les dissociations du CO_2 , du SO_2 et de HNO_3 dans l'eau. Cependant, des écarts entre la modélisation et les résultats de la campagne de mesures de Air Liquide ont été observés.

L'objectif de cette étude est donc d'améliorer la modélisation du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{SO}_2\}$ sous pression avec le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water de Simulis® Thermodynamics. Pour cela, il est nécessaire de mieux appréhender le mécanisme réactionnel complexe qui se déroule lors de l'absorption de gaz acides dans l'eau après l'oxy-combustion d'une centrale à charbon. Une recherche bibliographique a donc été réalisée permettant d'aboutir à des propositions d'amélioration de la modélisation avec le modèle Sour Water. Dans le but de valider ces modifications, le modèle « amélioré » est successivement comparé aux mesures d'équilibres obtenues au LaTEP, et aux résultats de la campagne de mesures de Air Liquide.

2.2. Bibliographie sur le système relatif au traitement de gaz acides

Afin de comprendre les réactions chimiques qui ont lieu lors de l'absorption de gaz acides azotés et soufrés, ce paragraphe présente successivement, les études bibliographiques de :

- l'absorption des gaz azotés NO_x : système {NO_x, H₂O} ;
- l'absorption des gaz soufrés SO_x : système {SO_x, H₂O} ;
- l'absorption simultanée des gaz NO_x et SO_x.

2.2.1. Absorption des gaz azotés NO_x : système {NO_x, H₂O}

L'absorption des gaz NO_x (NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄) et des oxyacides (HNO₂ et HNO₃) est l'une des absorptions les plus complexes du fait d'un nombre important de cinétiques de réaction et d'équilibres en phase gaz et en phase aqueuse. L'objectif de ce paragraphe est d'établir un schéma réactionnel de l'absorption de ces gaz prenant en compte les différentes réactions, équilibrées ou cinétiquement contrôlées, mises en jeu dans le système : {H₂O, O₂, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, HNO₂, HNO₃}.

a. Equilibres du système {NO_x, H₂O}

Les différents équilibres du système {NO_x, H₂O} sont présentés en suivant la démarche proposée par Schwartz et White (1981) et reprise par Joshi *et al.* (1985) en présentant :

- les équilibres chimiques en phase gaz, qui forment des oxyacides à partir des NO_x ;
- les équilibres chimiques en phase aqueuse ;
- les équilibres liquide-vapeur déterminés à partir des constantes de Henry de gaz acides.

i. Equilibres chimiques en phase gaz

Il existe onze équilibres en phase gaz dont les constantes sont calculées à partir des énergies libres de formation des gaz (Schwartz et White 1981, Joshi *et al.* 1985). Ils sont présentés dans le Tableau III - 6.

Tableau III - 6 : Équilibres en phase gaz impliquant des oxydes d'azote et des oxyacides

No. Equilibre	Equilibre	Equivalence	Valeur à 298K	Unité
(G1)	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	$(K_{G2}K_{G3})^{\frac{1}{2}}$	0.11	atm ⁻¹
(G2)	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$		1.41	atm ⁻¹
(G3)	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$		9.27E-3	atm ⁻¹
(G4)	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	$(K_{G2}K_{G3})^{\frac{1}{2}}/K_{G7}$	1.74E-2	-
(G5)	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	K_{G2}/K_{G8}	2.71	-
(G6)	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3$	K_{G3}/K_{G9}	2.17E+6	-
(G7)	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$		6.57	atm ⁻¹
(G8)	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$		0.52	atm ⁻¹
(G9)	$3\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}$		4.26E-9	atm ⁻¹
(G10)	$3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	$(K_{G2}K_{G3})^{\frac{1}{2}}/K_{G2}^2$	5.75E-2	-
(G11)	$\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NO}$	$(K_{G2}K_{G3})^{\frac{1}{2}}/K_{G2}$	8.11E-2	-

Seulement cinq équilibres sont indépendants et permettent de représenter le système, comme le montre la colonne « Equivalence » du Tableau III - 6. Le choix des cinq équilibres à prendre en compte est arbitraire, mais le plus souvent, le composé N₂O₅ n'est pas considéré ce qui descend à quatre le nombre d'équilibres indépendants. Les quatre équilibres majoritairement utilisés pour décrire la phase gaz sont (G2), (G3), (G7) et (G8).

Leurs constantes d'équilibre sont issues de la littérature (Suchak *et al.* 1990, Bronsted 1922, Janaf 1971, Beatti 1963) et présentées par les relations suivantes :

$$\log_{10}(K_{G2}) = \frac{2051.17}{T} - 6.7328 \quad (III - 15)$$

$$\log_{10}(K_{G3}) = \frac{2003.8}{T} - 8.757 \quad (III - 16)$$

$$\log_{10}(K_{G7}) = \frac{2993}{T} - 9.226 \quad (III - 17)$$

$$\log_{10}(K_{G8}) = \frac{2072}{T} - 7.234 \quad (III - 18)$$

ii. **Equilibres chimiques en phase aqueuse**

En phase aqueuse, les équilibres de dissociation des deux acides, nitrique et nitreux, présentés dans le Tableau III - 7 sont à prendre en compte.

Tableau III - 7 : Equilibres de dissociation des acides nitrique et nitreux

No. Equilibre	Equilibre de dissociation
(1)	$\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
(2)	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$

L'équilibre de dissociation de l'acide nitreux en solution aqueuse a été examiné en détail par Davis et De Bruin (1964). Leur étude conclut que la valeur la plus probable de K_{12} est 15.4 ± 2.1 pour des activités exprimées dans l'échelle molaire. Contrairement à l'acide nitrique, l'acide nitreux est un acide relativement faible, avec $\text{p}K_a = -\log_{10}(K_{12}) = 3.3$ à 25°C, correspondant à une valeur de la constante de dissociation de l'acide $K_{12} = 5.4 \times 10^{-4}$ pour des activités exprimées dans l'échelle molaire (Schwartz et White 1981).

Pour chaque équilibre considéré en phase gaz, il existe un équilibre en phase aqueuse. Schwartz et White (1981) ont analysé les données expérimentales des équilibres en phase liquide et les résultats qu'ils obtiennent sont résumés dans le Tableau III - 8. D'autre part, certains équilibres faisant intervenir de l'acide nitrique ou nitreux sont exprimés en termes d'acide non dissocié et en termes d'acide dissocié (cette dernière expression est identifiée par un prime).

Tableau III - 8 : Équilibres en phase liquide impliquant des oxydes d'azote et des oxyacides

No. Equilibre	Equilibre	Valeur de K
(A1)	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	
(A1')	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	3.8E+9
(A2)	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	
(A3)	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	
(A4)	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$	
(A5)	$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$	3.3E+2
(A7)	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	6.54E+4
(A8)	$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$	1.37E+4
(A10)	$3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.12E-4
(A10')	$2\text{H}^+ + 3\text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	8.46E+5
(A11)	$\text{NO}_2 + \text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NO}$	

iii. Equilibres liquide-vapeur

Les équilibres liquide-vapeur sont décrits par la loi de Henry pour les oxydes d'azotes. Les valeurs des constantes d'équilibres obtenues grâce à différents chemins thermodynamiques par Schwartz et White (1981), sont résumées dans le Tableau III - 9.

Tableau III - 9: Constantes de Henry des oxydes d'azote calculées par Schwartz et White (1981)

Constante	Valeur à 298K	Unité
H_{NO}	1.93E-3	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹
H_{NO_2}	1E-2 à 1.4E-2	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹
$H_{\text{N}_2\text{O}_4}$	1.15 à 3.1	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹
$H_{\text{N}_2\text{O}_3}$	0.4 à 0.89	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹
H_{HNO_2}	49	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹
H_{HNO_3}	2.1E+5	mol.kg ⁻¹ d'eau.atm ⁻¹

Sanders (1999) présente des expressions de constante de Henry dépendantes de la température pour des espèces NOx issues de différents auteurs. Ces expressions sont de la forme :

$$H = H(298.15 \text{ K}) * \exp\left(A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (\text{III} - 19)$$

avec :

- H, la constante de Henry, en mol.kg⁻¹ d'eau.atm⁻¹;
- T, la température en K ;
- H(298.15 K), la valeur de la constante de Henry à 298.15 K.

Le Tableau III - 10 résume les valeurs de constante de Henry à 298.15 K et les valeurs de A présentées par Sanders.

Tableau III - 10 : Constantes de Henry issues de Sanders (1999)

Composé	H(298.15 K)	A	Référence
NO	7.9E-7	3800	Whilhelm <i>et al.</i> , 1977
	1.9E-3	1500	Schwartz et White, 1981
	1.9E-3	1700	Dean, 1992
	1.9E-3	1400	Lide et Frederikse, 1995
NO ₂	3.4E-2	1800	Berdnikov et Bazhin, 1970
	1.2E-2	2500	Chameides, 1984
HNO ₂	4.9E+1	4800	Schwartz et White, 1981
	4.8E+1	4700	Martin, 1984
	4.9E+1	4900	Park et Lee, 1988
	5.0E+1	4900	Beker <i>et al.</i> , 1996
HNO ₃	2.6E+6	8700	Chameides, 1984
	2.1E+5	8700	Lelieveld and Crutzen, 1991

Siddiqi *et al.* (2001) présente une expression de la constante de Henry de NO en fonction de la température issue du Handbook of Chemistry and Physics (1991) :

$$\ln(H_{NO}) = -58.8050 + \frac{82.342}{\left(\frac{T}{100}\right)} + 22.8155 \ln\left(\frac{T}{100}\right) \quad (III - 20)$$

avec T la température en K.

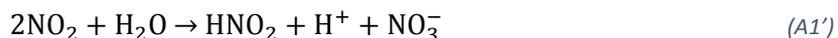
b. Cinétiques des réactions du système {NO_x, H₂O}

Dans la partie précédente, les équilibres de ce système ont été passés en revue aboutissant à une image cohérente de ces équilibres. Ces oxydes présentent des constantes de Henry faibles, mais en subissant des oxydations ou des réductions en anions nitrites et nitrates, leur solubilité globale réactive est sensiblement plus grande. La cinétique de ces réactions va être présentée dans cette partie.

i. Expression des vitesses de réaction : adoption d'une nouvelle notation

Les études cinétiques des réactions en phase aqueuse sont, pour la plupart, des études de l'absorption réactive des oxydes d'azote. Les différents régimes de transfert qui sont approchés lors de mesures expérimentales permettent alors d'exprimer les mesures de vitesse d'absorption en fonction des grandeurs à déterminer : les constantes de Henry H, et les constantes de vitesse k. Ces études de transfert sont compliquées du fait de la conversion rapide (dans les deux phases, gaz et aqueuse) des oxydes dits « simples » (NO et NO₂) en oxydes dits « composés » (N₂O₃ et N₂O₄). Ces équilibres sont établis rapidement en phase aqueuse comparés à la vitesse des réactions d'hydrolyse qui s'en suivent (pour former de l'acide nitrique et/ou nitreux). Les études cinétiques de ces dernières réactions ne permettent donc pas de déterminer si le réactif de la réaction est une molécule d'oxyde composé ou deux molécules d'oxydes simples. Ainsi, le choix d'exprimer la cinétique des réactions soit en fonction de la concentration en oxydes composés (N₂O₃ et N₂O₄), ou bien en fonction de la concentration en oxydes simples (NO et NO₂) est arbitraire. Cependant, l'ordre de la réaction a une importance toute particulière quant à la description de la cinétique de réaction via une étude de transfert. Il est donc préférable de pouvoir exprimer les concentrations soit en termes d'oxydes simples soit en termes d'oxydes composés, selon sa forme prédominante.

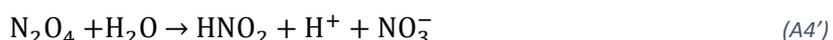
Schwartz et White (1983) proposent alors une notation permettant de comparer les différentes valeurs obtenues. Par exemple, la réaction d'hydrolyse (A1') :



permet de décrire la loi de vitesse de formation d'ion nitrate associée suivante :

$$\frac{d_{\text{A1}'}}{dt} [\text{NO}_3^-] \equiv R_{\text{A1}'} = k_{\text{A1}'} [\text{NO}_2]^2 \quad (\text{III} - 21)$$

D'autre part, la formation d'ion nitrate peut aussi avoir lieu à partir de l'intermédiaire N_2O_4 selon le mécanisme suivant :



On obtient alors la vitesse de formation d'ion nitrate suivante :

$$\frac{d_{\text{A4}'}}{dt} [\text{NO}_3^-] \equiv R_{\text{A4}'} = k_{\text{A4}'} [\text{N}_2\text{O}_4] \quad (\text{III} - 22)$$

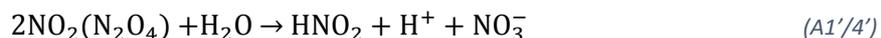
De plus, sous l'hypothèse que l'équilibre (A7) est établi, on peut écrire :

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = K_{\text{A7}} [\text{NO}_2]^2 \quad (\text{III} - 23)$$

ainsi, la vitesse de la réaction (A4') peut aussi être exprimée en fonction de la concentration en NO_2 , telle que :

$$R_{\text{A4}'} = k_{\text{A4}'} K_{\text{A7}} [\text{NO}_2]^2 \quad (\text{III} - 24)$$

Expérimentalement, il est impossible de distinguer la contribution de chacun des chemins réactionnels. Il convient alors d'adopter une notation permettant de prendre en compte les deux mécanismes simultanément en définissant la pseudo-réaction suivante :



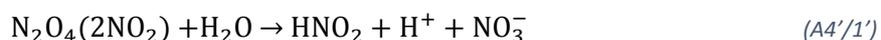
La vitesse de cette réaction est alors la somme des vitesses des deux mécanismes précédents, soit :

$$R_{\text{A1}'/4'} \equiv R_{\text{A1}'} + R_{\text{A4}'} = k_{\text{A1}'/4'} [\text{NO}_2]^2 \quad (\text{III} - 25)$$

Avec,

$$k_{\text{A1}'/4'} = k_{\text{A1}'} + k_{\text{A4}'} K_{\text{A7}} \quad (\text{III} - 26)$$

De la même manière, il est possible d'exprimer la vitesse de réaction (A4'/1') en fonction de la concentration en N_2O_4 , en posant :



Ainsi :

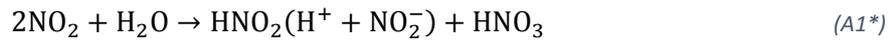
$$R_{\text{A4}'/1'} = k_{\text{A4}'/1'} [\text{N}_2\text{O}_4] \quad (\text{III} - 27)$$

Avec,

$$k_{\text{A4}'/1'} = \frac{k_{\text{A1}'/4'}}{K_{\text{A7}}} = \frac{k_{\text{A1}'}}{K_{\text{A7}}} + k_{\text{A4}'} \quad (\text{III} - 28)$$

De la même manière, les réactions produisant de l'acide nitreux et celles produisant l'ion nitrite (distinguées dans cette étude par la présence ou l'absence respective de primes dans le numéro de la réaction) ne sont pas différenciables cinétiquement.

Pour la réaction (A1) par exemple, il est pratique de considérer la pseudo-réaction (A1*) telle que :



dont la vitesse de réaction est :

$$R_{\text{A1}^*} = k_{\text{A1}^*}[\text{NO}_{2(\text{a})}]^2 \quad (\text{III} - 29)$$

avec la constante de vitesse :

$$k_{\text{A1}^*} = k_{\text{A1}} + k_{\text{A1}'}$$

Les notations adoptées précédemment permettent d'exprimer les résultats des différentes études cinétiques expérimentales de manière homogène en considérant les pseudo-réactions suivantes :



ii. Valeurs des constantes cinétiques

Différents auteurs ont étudié la cinétique des réactions sous différents régimes de transfert permettant d'exprimer les mesures de vitesse d'absorption en fonction des grandeurs à déterminer : les constantes de Henry H, et les constantes de vitesse k. Ce paragraphe regroupe les différentes études en adoptant les notations précédemment établies.

Des cinétiques de réaction sont aussi obtenues par mesures directes. Le principe est de préparer rapidement la solution d'oxyde d'azote désirée et de suivre l'évolution des espèces dissoutes sur une échelle de temps courte afin d'éviter le dégazage. Les oxydes d'azote sont produits en phase aqueuse par pulse radiolysis ou flash photolysis.

Enfin, des mesures indirectes de constantes cinétiques peuvent être effectuées. Il s'agit d'études de réactions globales en phase aqueuse, dont la décomposition du mécanisme fait intervenir une réaction élémentaire, cinétiquement déterminante et d'intérêt pour cette étude. La mesure de la cinétique de la réaction globale permet alors de déduire la cinétique de cette réaction cinétiquement déterminante.

Schwartz et White (1983) ont comparé les différentes valeurs de constantes intervenant dans l'absorption réactive des oxydes d'azote dans des solutions aqueuses diluées. Leur étude leur a permis d'émettre des recommandations quant aux valeurs de ces constantes. Les recommandations de Schwartz et White (1983) sont résumées dans le Tableau III - 11.

Tableau III - 11 : Recommandations de Schwartz et White (1983)

Constante	Minimum	Recommandation	Maximum	Unités
H_{NO_2}	0.7	1.0	1.3	$10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1} \text{ d'eau.atm}^{-1}$
$H_{N_2O_4}$	0.45	1.0	2	$\text{mol.kg}^{-1} \text{ d'eau.atm}^{-1}$
$H_{N_2O_3}$	0.6	1.0	2.3	$\text{mol.kg}^{-1} \text{ d'eau.atm}^{-1}$
K_{A7}	6	7	9	$10^4 \text{ kg d'eau.mol}^{-1}$
K_{A8}	1.4	3	5	$10^4 \text{ kg d'eau.mol}^{-1}$
$k_{A1*/4*}$	0.35	0.7	1.0	$10^8 \text{ kg d'eau.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k_{A4*/1*}$	0.6	1.0	1.6	10^3 s^{-1}
$k_{A2*/5*}$	0.1	0.3	1	$10^8 \text{ kg d'eau.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k_{A5*/2*}$	0.4	1.0	2	10^3 s^{-1}

iii. Oxydation du monoxyde d'azote : système {NO, O₂}

La réaction d'oxydation de NO par l'oxygène en phase gaz (G0), est la réaction qui se trouve en amont de toutes celles présentées précédemment, car elle est à l'origine de la production de NO₂ :



Cette réaction est d'ordre deux par rapport à NO et d'ordre un par rapport à O₂. De plus, sa réaction inverse est négligeable pour une température inférieure à 350°C.

Hüpen et Kenig (2005) ont modélisé l'absorption de NO_x, dans une colonne garnie et dans une colonne à plateaux perforés, et ils ont réalisé une analyse de sensibilité des vitesses de réaction : les différentes approches permettant d'évaluer la constante cinétique de la réaction (G0) qu'ils ont testées engendrent une variation de 12% de l'absorption globale des NO_x. Cependant, des analyses similaires, réalisées pour les autres réactions ont abouti à des variations de moins de 1%. Il en ressort l'importance de la valeur de la constante cinétique de (G0).

L'expression de la constante cinétique la plus utilisée est celle recommandée par Joshi *et al.* (1985) exprimée en $\text{atm}^{-2}\text{s}^{-1}$:

$$\log_{10}(k) = \frac{652.1}{T} - 0.7356 \quad (III - 31)$$

avec T la température en K.

Les paramètres de la loi d'Arrhenius de la réaction (G0), déduits de mesures ou de l'expression de la constante cinétique, de différents auteurs, sont résumés dans le Tableau III - 12.

Tableau III - 12 : Paramètres de la loi d'Arrhenius pour la réaction (G0)

Sources	Ea (J.mol ⁻¹)	k ₀ (L ² .mol ⁻² .s ⁻¹)
Joshi 1985	-7353	936
Miller 1987 [Bodenstein 1922]	-7074	961
Koukolik et Marek	-5588	1560
England et Corcoran 1975	-5008	1936
Greig et Hall 1967	-3975	3915
Ashmore 1962	-3358	3400
Hasche et Patrick 1925	-6713	2251
Hasche et Patrick 1925 [Bodenstein 1922]	-4735	4325
Hisatsune et Zafonte 1969	-1548	7590
Atkinson 2004	-4406	2394

Les évolutions de la constante cinétique de la réaction (G0), obtenues pour les différents auteurs, sont tracées sur la Figure III - 49, en fonction de la température sur la plage 250-620 K.

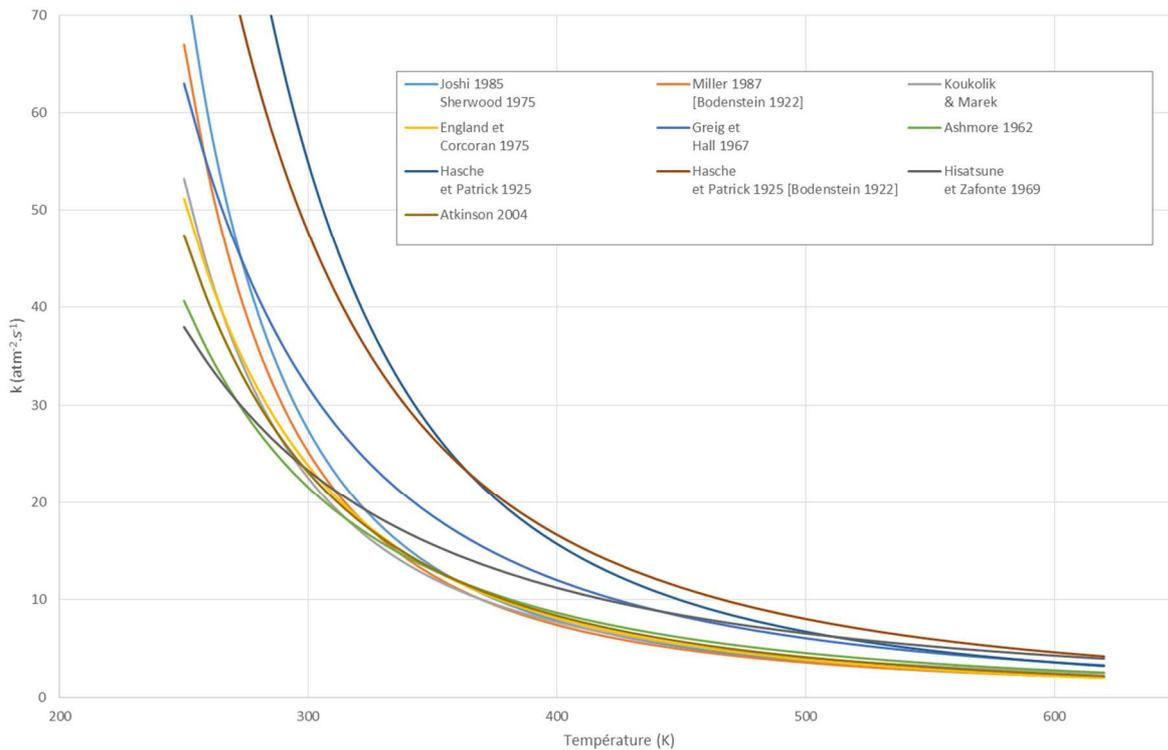


Figure III - 49 : Evolution de la constante de vitesse de la réaction (G0) en fonction de la température

c. Conclusions du mécanisme réactionnel du système {NOx, O₂, H₂O}

En vue de la modélisation de ce système : {H₂O, O₂, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, HNO₂ et HNO₃}, il est nécessaire de prendre en compte en phase gaz :

- La réaction (G0) qui est à l'origine de la production de NO₂ : $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$;
- Quatre équilibres indépendants, par exemple : (G2), (G3), (G7) et (G8).

En phase liquide, il est possible de considérer (A7) et (A8) à l'équilibre, car ces réactions sont très rapides comparées aux autres réactions du système, et donc de tenir compte :

- Des réactions simultanées (A1) et (A4) ;
- Des réactions simultanées (A2) et (A5) ;
- Des équilibres de dissociations des acides HNO₂ et HNO₃.

Les réactions (A3), (A10) et (A11) ne sont pas à prendre en compte, car en réalité, il s'agit de réactions globales qui se décomposent en réactions élémentaires à partir des équilibres et des cinétiques précédents. On obtient alors le schéma global suivant :

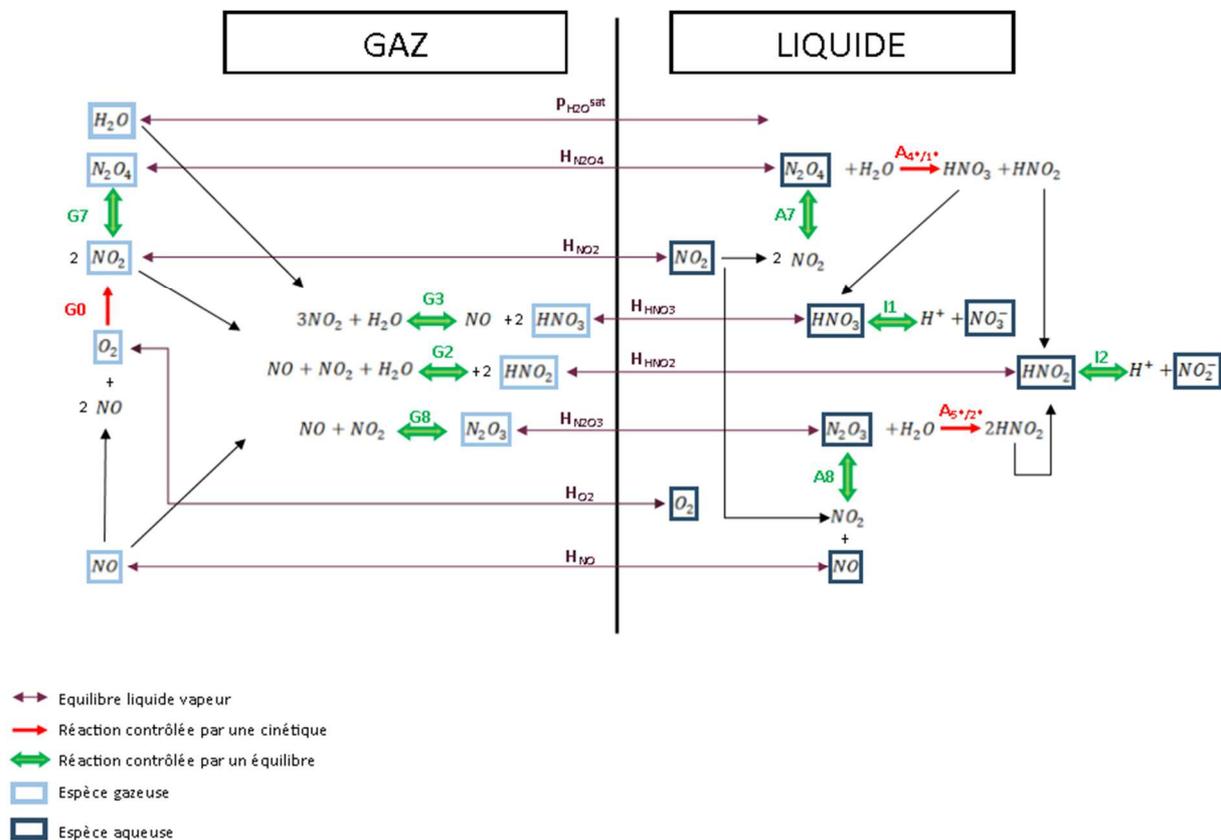


Figure III - 50 : Schéma global de la dissolution des NOx dans l'eau

Les variables du système sont les compositions des espèces aqueuses dans la phase liquide et les pressions partielles des espèces de la phase gaz. En posant $n_{\text{espèces_aq}}$ et $n_{\text{espèces_gaz}}$, les nombres respectifs de variables en phase liquide et en phase gaz, on obtient :

- $n_{\text{espèces_gaz}} = \{H_2O, O_2, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, HNO_2, HNO_3\}$ soit huit espèces en phase gaz ;
- $n_{\text{espèces_aq}} = \{O_2, NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4, HNO_2, HNO_3, H^+, NO^-, NO^-\}$ soit dix espèces vraies aqueuses.

Donc le nombre de variables du système réactionnel est : 18.

Pour éviter les matrices singulières, il est nécessaire d'éliminer quatre équilibres :

- la conversion rapide des oxydes dits « simples » (NO et NO₂) en oxydes dits « composés » (N₂O₃ et N₂O₄) sera alors considérée en phase gaz par les réactions (G7) et (G8), et non en phase aqueuse par les réactions (A7) et (A8) ;
- il est alors possible de considérer la formation des acides HNO₂ et HNO₃ en phase liquide par les réactions cinétiquement contrôlées (A4*/1*) et (A5*/2*), ou bien en phase gaz par les équilibres (G2) et (G3).

Deux mécanismes réactionnels sont donc envisageables prenant en compte la formation des acides :

- en phase gaz : Figure III - 51 ;
- en phase liquide : Figure III - 52.

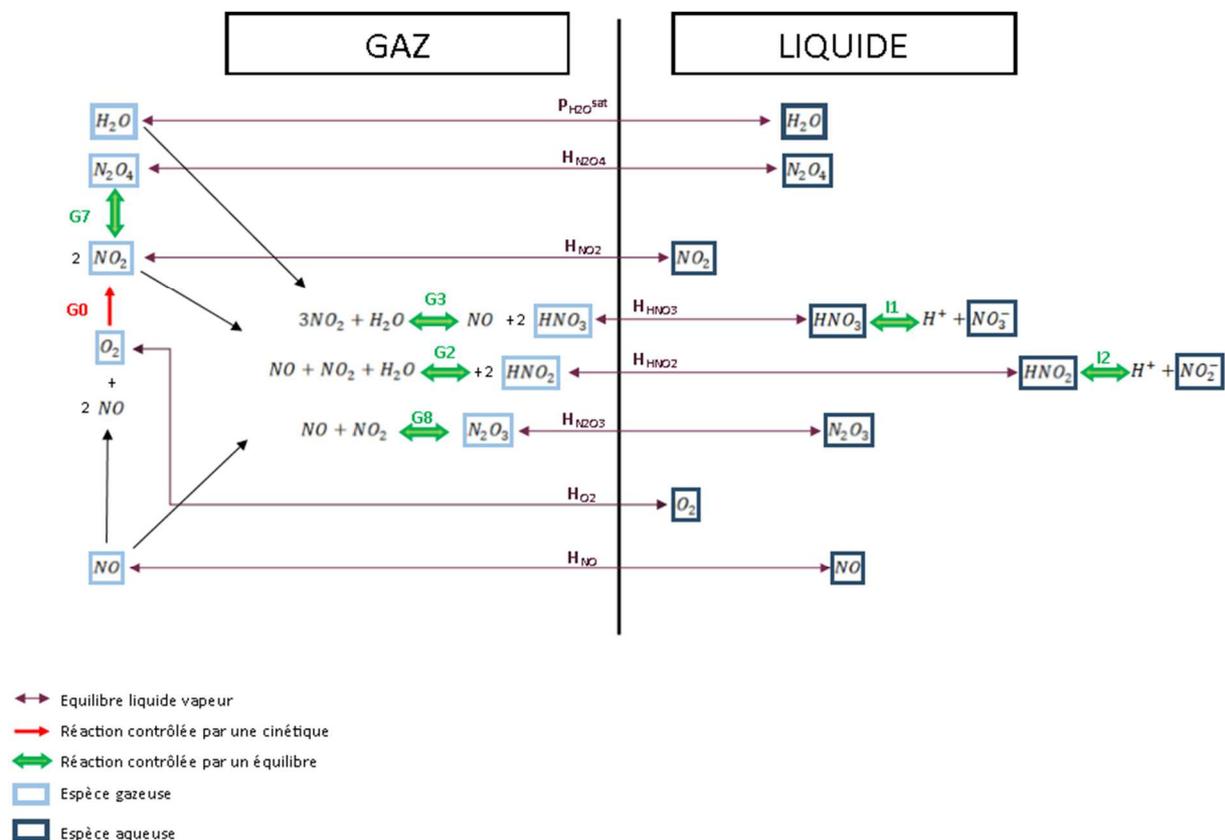


Figure III - 51 : Schéma réactionnel de la dissolution des NO_x dans l'eau prenant en compte la formation d'acide en phase gaz

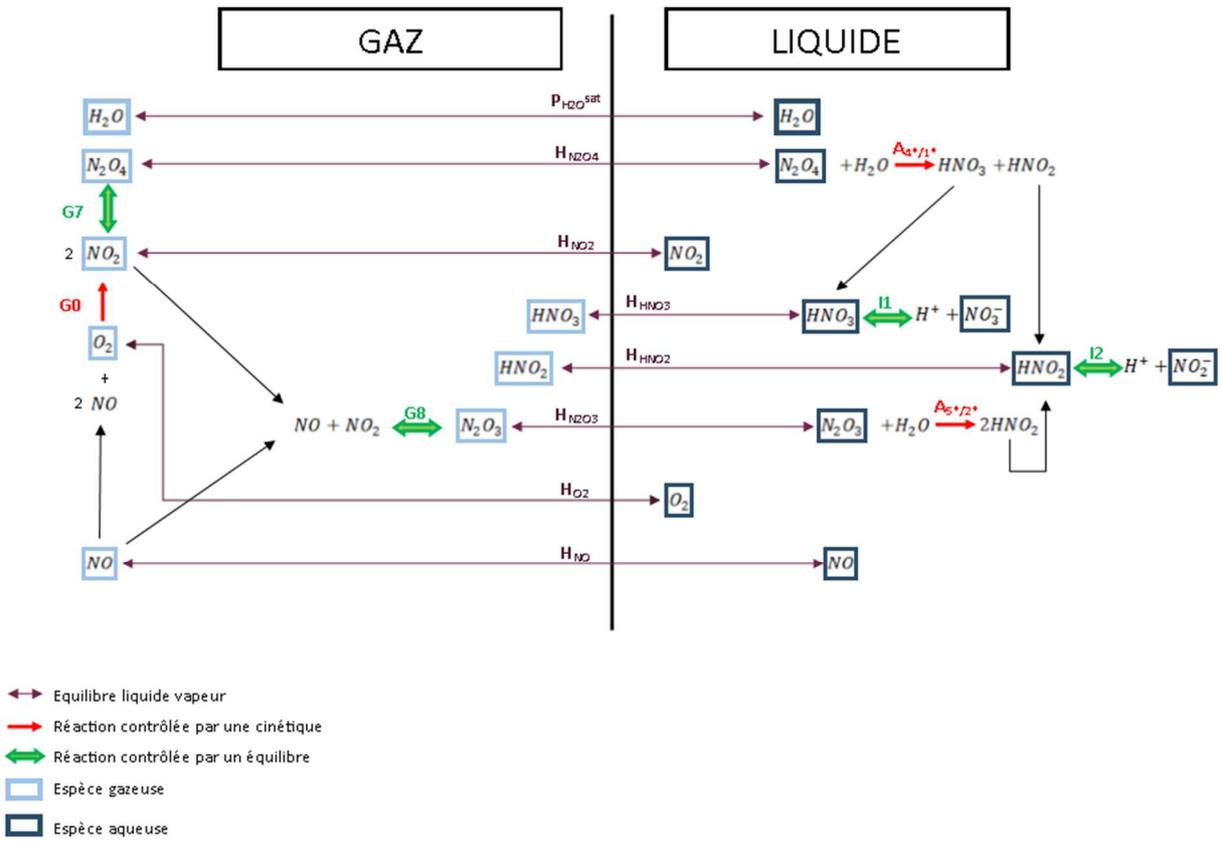


Figure III - 52 : Schéma réactionnel de la dissolution des NOx dans l'eau prenant en compte la formation d'acide en phase liquide

2.2.2. Absorption des gaz soufrés SO_x : système {SO_x, H₂O}

L'absorption des gaz SO_x (SO₂, SO₃ et H₂SO₄) est étudiée dans ce paragraphe, dont l'objectif est d'établir un schéma réactionnel de l'absorption de ces gaz prenant en compte les différentes réactions équilibrées mises en jeu dans le système : {H₂O, SO₂, SO₃, H₂SO₄}.

a. Equilibres chimiques en phase gaz

i. Formation de SO₃

Le trioxyde de soufre, SO₃, est formé lors de la combustion de combustibles contenant du soufre. Sa formation est influencée par les différentes conditions de la combustion (Fleig *et al.* 2011). La formation de SO₃ dans une chaudière alimentée au charbon se produit pendant le refroidissement du gaz de combustion dans la région post-flamme où de l'oxygène (O₂) est en excès, ces réactions complexes font intervenir des radicaux, principalement par l'oxydation du SO₂ :



et de manière secondaire, via HOSO₂, par le mécanisme suivant :



Les cinétiques des réactions (S1), (S2) et (S3) ont été étudiées (Mueller et al, 2000, Atkinson et al, 2004 et Naidoo et al, 2005). De plus, SO₃ peut également participer à des réactions hétérogènes. En effet, la formation de SO₃ est favorisée par les cendres volantes contenant de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) (Shi et Fan, 2007) ou du pentoxyde de vanadium (V₂O₅) (Jacubowicz, 2000).

Cependant, les réactions de production de SO₃ ont lieu en présence de radicaux lors de la combustion et elles ne font pas partie de cette étude. Elles permettent de comprendre l'origine du SO₃ dans les fumées et surtout l'origine de l'acide sulfurique qui est produit par contact de SO₃ avec l'eau.

ii. Formation de H₂SO₄

Au contact avec de la vapeur d'eau, le SO₃ gaz réagit pour former de l'acide sulfurique selon la réaction (G12) :



D'après Fleig *et al.* (2011, 2013), pour une température inférieure à 200°C, la quasi-totalité du SO₃ est présente sous forme de H₂SO₄ gaz.

Cependant, Gmitro et Vermeulen (1964), déterminent l'expression suivante de la constante d'équilibre K_{G12} (en atm⁻¹) en fonction de la température (T en K) à partir de données thermodynamiques :

$$K_{G12} = \frac{P_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{SO}_3}} = \exp\left(-J \ln \frac{298}{T} - \frac{K}{T^2} - \frac{L}{T} - M - NT - QT^2\right) \quad (III - 32)$$

Où J=-6.71464 ; K=-8.10161x10⁴ ; L=-9643.04 ; M=14.74965 ; N=-9.4577x10⁻³ et Q=2.19062x10⁻⁶.

b. *Equilibres chimiques en phase aqueuse*

i. Réactions de dissociation du SO₂

La dissolution du SO₂ dans l'eau est accompagnée des équilibres de dissociation suivants (Colle 2006) :



L'acide sulfureux H₂SO₃ n'apparaît pas dans le schéma réactionnel. En effet, Falk et Guigere (1958) montrent par spectroscopie infrarouge que les solutions aqueuses de SO₂ ne contiennent pas de H₂SO₃. Le soufre(IV) est alors présent en solution sous forme de SO₂ moléculaire et sous forme ionisée :

- ion bisulfite, HSO₃⁻ ;
- ion sulfite, SO₃²⁻ ;
- ion pyrosulfite, S₂O₅²⁻.

De plus, Siddiqi *et al.* (1996) étudient la répartition des différentes espèces de soufre(IV) en fonction du pH à 20°C (étude théorique). Il en résulte la Figure III - 53, montrant que la formation d'ion sulfite est négligeable pour un pH inférieur à 4, à 20°C.

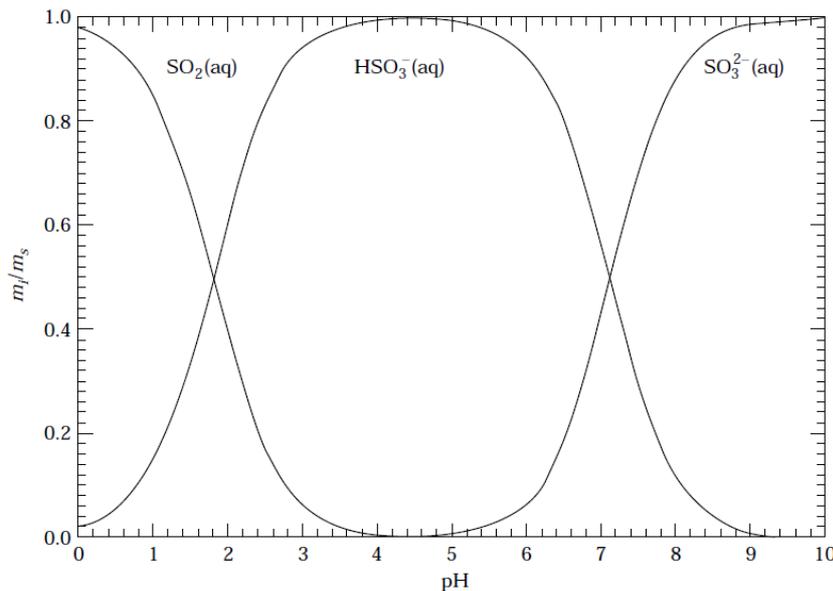


Figure III - 53 : Répartition des espèces de soufre(IV) en solution aqueuse en fonction du pH à 20°C (Siddiqi *et al.*, 1996)

L'étude par spectroscopie U.V. de Huss et Eckert (1977) montre également que la formation d'ion pyrosulfite par la réaction (A14) n'a lieu que pour de très fortes concentrations en soufre(IV). Dans leur étude, la concentration en soufre(IV) atteint 0.2135 mol.L⁻¹ et la formation de S₂O₅²⁻ reste négligeable.

ii. Réactions de dissociation de H_2SO_4

Dans l'eau, l'acide sulfurique se décompose selon les deux équilibres de dissociation suivants :



Des études spectrales de Raman ont montré que la première dissociation de l'acide sulfurique (A15), est totale pour des teneurs en H_2SO_4 inférieures à 40 kg.mol^{-1} soit 14 mol.L^{-1} à 25°C (Clegg *et al.*, 1994). H_2SO_4 est donc souvent considéré comme un acide fort dont la première dissociation est totale.

c. Conclusions du mécanisme réactionnel du système $\{SO_x, H_2O\}$

En vue de la modélisation de ce système : $\{H_2O, SO_2, SO_3, H_2SO_4\}$, il est nécessaire de prendre en compte en phase gaz, la réaction (G12) qui est à l'origine de la production de H_2SO_4 ;

En phase liquide, il est nécessaire de tenir compte :

- des réactions de dissociations du SO_2 dans l'eau (A12) et (A13);
- des réactions de dissociations du H_2SO_4 dans l'eau (A15) et (A16).

On obtient alors le schéma réactionnel suivant :

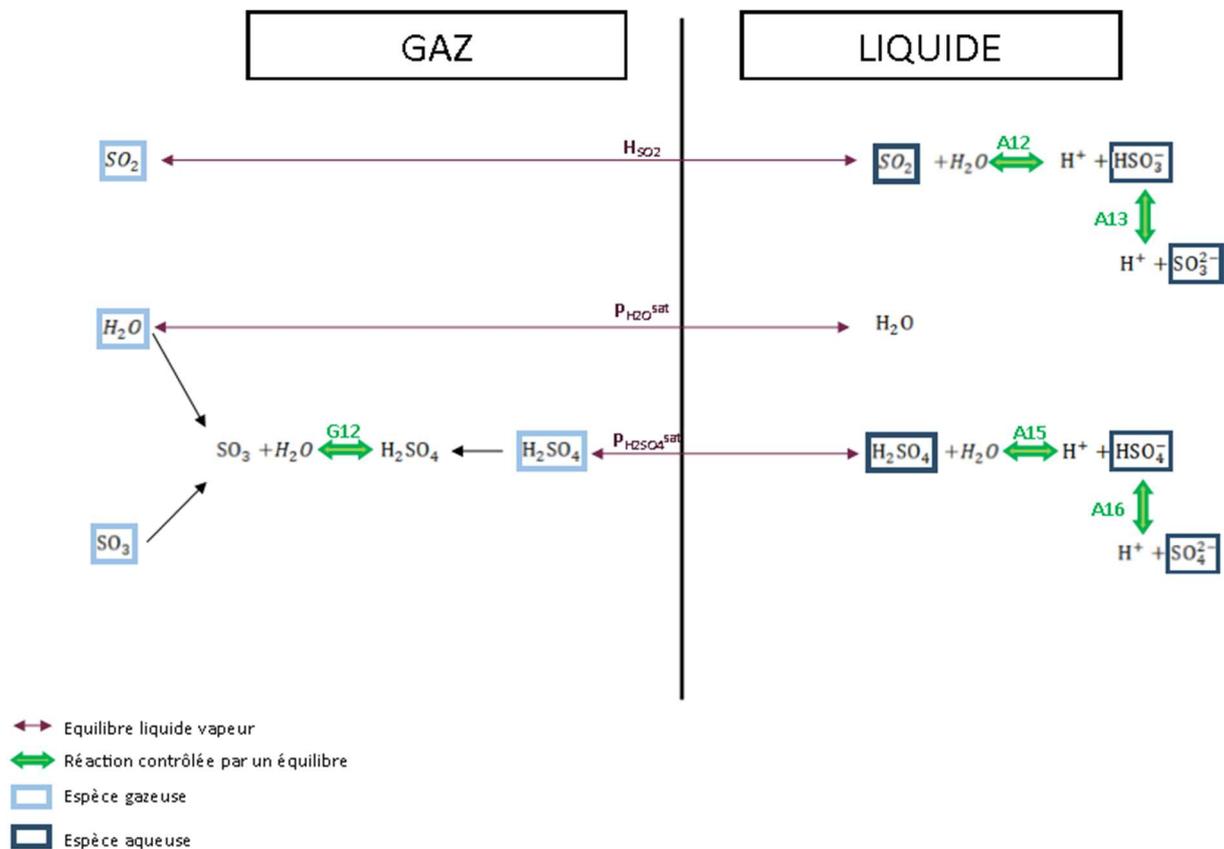


Figure III - 54 : Schéma réactionnel de la dissolution des SO_x dans l'eau

2.2.3. Absorption simultanée des gaz NO_x et SO_x

Ce paragraphe porte sur l'absorption simultanée des gaz de type SO_x, des gaz de type NO_x et des oxyacides (HNO₂ et HNO₃) dans l'eau. Son objectif est, plus précisément, de comprendre les interactions qu'il peut y avoir entre SO_x et NO_x lors de leur absorption simultanée dans des solutions aqueuses.

a. Equilibre chimique en phase gaz

L'unique réaction d'interaction en phase gaz entre les oxydes d'azote et les oxydes de soufre trouvée dans la littérature est l'oxydation du SO₂ par NO₂ :



Ce paragraphe énumère des publications faisant référence à cette réaction. On remarquera que les températures étudiées sont bien supérieures à notre domaine d'étude qui a priori ne sera pas supérieur à 120°C.

Armitage et Cullis (1971) mesurent par spectrophotométrie UV la concentration de NO₂ dans des mélanges de gaz en présence d'un excès de SO₂. Ils déterminent alors la constante de vitesse de la réaction précédente du second ordre valable dans un domaine de température de 430°C à 920°C et donnée en cm³.mole⁻¹.s⁻¹ par :

$$k = 10^{12.8} \exp(-27000/RT) \quad (\text{III} - 34)$$

avec R la constante des gaz parfait en cal.mol⁻¹.K⁻¹, et T la température en K.

Torrente-Murciano et al. (2011a, 2011b) mettent en contact les espèces suivantes en phase gaz : SO₂ (775 ppm à 800 ppm), NO (0 ppm à 25 ppm), NO₂ (294 ppm à 400 ppm). Ils suivent l'évolution du système pour un domaine de pression de 3 à 9.5 bar et un domaine de température de 20 à 400°C.

Les résultats de leurs expériences montrent que pour des températures inférieures à 350°C, il n'y a pas de réaction entre SO₂ et NO₂.

De plus, pour des températures supérieures à 350°C, ils observent la réaction (III - 33). Le taux de conversion augmente avec la température, et ni la pression ni le temps de séjour n'ont d'influence sur le taux de conversion.

Certains auteurs utilisent cette réaction pour proposer des procédés de purification de gaz d'oxy-combustion, mais toujours dans des gammes de températures supérieures à 120°C.

Walitt et Gruber (1971) affirment que, pour une concentration volumique de 3%, 90% du SO₂ peut être oxydé en présence d'un excès de NO₂ en moins de 5 secondes à 120°C par la réaction (III - 33).

b. Equilibres chimiques en phase aqueuse

En phase liquide, la littérature fait part de deux grands mécanismes réactionnels différents faisant intervenir SO_x et NO_x. Il s'agit du mécanisme dit « de la chambre de plomb » et du mécanisme dit « de Raschig ».

i. Mécanisme « de la chambre de plomb »

Le procédé des chambres de plomb est un procédé de production d'acide sulfurique. Son nom provient à l'origine de l'utilisation de capacités parallélépipédiques en plomb. Désormais, ces capacités sont remplacées par des tours d'absorption (pas toujours construites en plomb) et on peut trouver ce procédé sous le nom de procédé des chambres, ou procédé aux oxydes d'azote.

La production d'acide sulfurique se fait par oxydation du SO₂ au moyen de l'oxygène de l'air, en milieu aqueux et en présence d'oxydes d'azotes. Le rôle des oxydes d'azote, de nature catalytique, réside dans la formation de produits nitrosés intermédiaires, régénérables, considérés comme des vecteurs d'oxygène ne sortant pas du circuit de fabrication.

Le principe des chambres de plomb est extrêmement compliqué et fait appel à un nombre important de réactions chimiques dont les mécanismes ne sont pas tous bien connus. On peut cependant le décomposer en plusieurs étapes :

- Dissolution du SO₂ dans l'acide sulfurique mouillant le garnissage des tours ;
- Oxydation de SO₂ en solution sous l'action de HNO₂ qui le transforme en acide sulfurique et libère NO qui se dégage du liquide ;
- Oxydation de NO par l'oxygène de l'air et transformation en N₂O₃ en phase gaz ;
- Absorption de N₂O₃ par l'acide d'arrosage sous forme d'acide nitrosyl sulfurique, NOSO₄H.

L'ensemble de ce cycle se décompose en :

- une réaction homogène en phase gaz ;
- deux réactions d'absorption ;
- une réaction en phase liquide.

Le mécanisme réactionnel de la chambre de plomb étant encore assez discuté, il existe de nombreuses discordances entre les différents auteurs qui y font référence (Etienne 1968, White *et al.* 2010, Walitt et Gruber 1971, Normann *et al.* 2013). Une analyse bibliographique du mécanisme « de la chambre de plomb » est réalisée dans l'Annexe 4. Elle conclut que, bien qu'elle soit écrite de manière différente selon les publications, la réaction qui ressort de ce mécanisme est la réaction de formation d'acide nitrosyl sulfurique, HNSO₅ ou NOSO₄H. C'est cette réaction qui permet de justifier la plus grande absorption de composé NO_x dans des solutions en acide sulfurique très concentrées. Cependant, ces solutions très concentrées en acide sulfurique sortent de notre domaine d'étude. En effet, d'après Normann *et al.* (2013), ce mécanisme nécessite une grande concentration en H₂SO₄ (70-80 wt%) pour être le mécanisme dominant en phase liquide. Si ce n'est pas le cas, il est plus probable que HNO₂ réagisse avec H₂SO₃ selon le mécanisme de Raschig.

ii. Mécanisme « de Raschig »

Le mécanisme de Raschig est très complexe, et il n'est pas décrit de la même manière dans toutes les publications trouvées. Ce mécanisme décrit les réactions possibles en phase liquide, entre des molécules de type N(III) (HNO_2 , NO_2^-) et S(IV) (SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) qui traduisent l'accélération de l'absorption simultanée des gaz SO_x et NO_x . Ces réactions, qui aboutissent à la formation d'acide sulfurique et de HNO_3 , de N_2O ou de NO , passent par une série d'intermédiaires réactionnels : des acides sulfoniques d'ammoniac et des acides sulfoniques d'hydroxylamine.

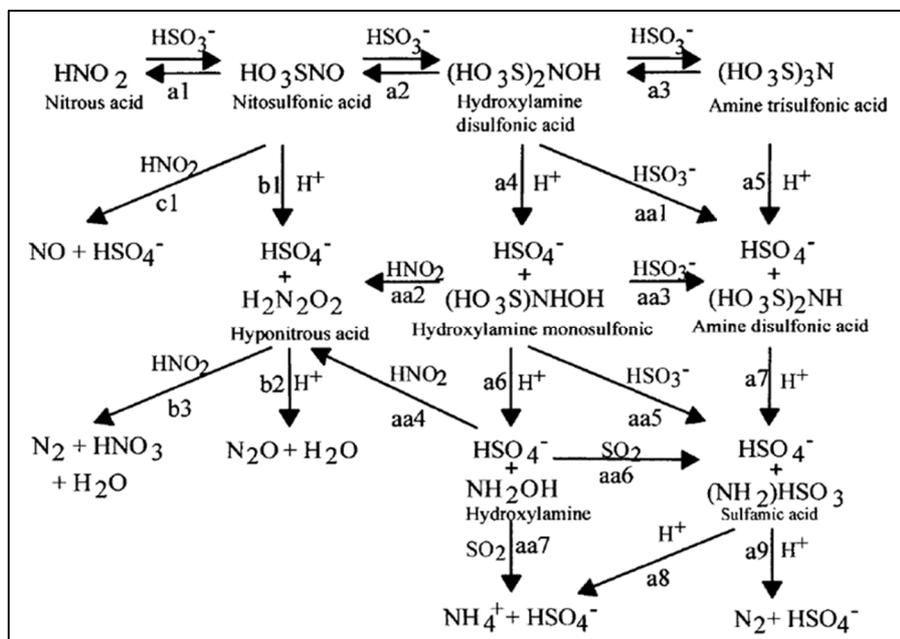


Figure III - 55 : Mécanisme de Raschig présenté par Susianto et al. 2001

Les différentes publications portant sur le sujet ont été étudiées dans l'Annexe 5. Elles décrivent le mécanisme réactionnel de Raschig différemment, cependant, des points communs ont été trouvés. Il faut notamment que NO_2 , SO_2 soient en présence d'une phase liquide pour que des interactions SO_x - NO_x aient lieu. Il faut aussi que le pH de la solution soit au moins inférieur à 7. De plus, ce mécanisme aboutit à la formation d'acide sulfurique et de N_2O .

c. Conclusions du mécanisme réactionnel des interactions SO_x - NO_x lors de leur absorption

Au vu des domaines de température et de concentration en acide sulfurique du procédé développé par Air Liquide, seules les réactions du mécanisme de Raschig pourraient avoir lieu.

Par ailleurs, dans le procédé Air Liquide, les interactions SO_x - NO_x ne peuvent avoir lieu que lors de l'abattage du SO_2 par une solution de soude caustique, car dans la suite du procédé de Air Liquide, il reste moins de 1 ppm de SO_2 . A ce niveau du procédé, les gaz NO_x présents sont quasiment exclusivement composés de NO , qui n'a pas encore eu le temps de s'oxyder en NO_2 , et qui est donc peu soluble. Cela limite la présence simultanée de molécules de type N(III) (HNO_2 , NO_2^-) et S(IV) (SO_2 , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-}) en phase aqueuse. D'autre part, la production possible du polluant N_2O par le mécanisme de Raschig qui se produit pour des pH acides est à éviter (caractéristiques polluantes et point de fusion élevé) et l'abattage du SO_2 par la soude caustique permet de garder un pH minimum entre 6 et 7 en sortie de colonne. Par conséquent, les interactions entre SO_x et NO_x doivent pouvoir être évitées également dans cette étape du procédé.

2.2.4. Conclusion sur le mécanisme réactionnel

En vue de la modélisation de ce système : {SO_x, NO_x, O₂, H₂O}, il est nécessaire de prendre en compte :

- le schéma réactionnel d'absorption des NO_x dans l'eau : Figure III - 51 ou Figure III - 52 ;
- le schéma réactionnel d'absorption des SO_x dans l'eau : Figure III - 54.

Le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics, via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water, permet déjà de prendre en compte un certain nombre d'équilibres notamment les équilibres de dissociation suivants :

- Dissociation de HNO₃ (I1) ;
- Dissociation de SO₂ (A12) ;
- Dissociation de HSO₃⁻ (A13) ;
- Dissociation de H₂SO₄ (A15) ;
- Dissociation de HSO₄⁻ (A16) ;
- Autoprotolyse de l'eau.

De plus, les équilibres de phases suivants sont aussi pris en compte par le serveur de calculs :

- Equilibre liquide vapeur de H₂O ;
- Equilibre liquide vapeur de SO₂ ;
- Equilibre liquide vapeur de HNO₃ ;
- Equilibre liquide vapeur de O₂ ;
- Equilibre liquide vapeur de H₂SO₄.

Ainsi, pour pouvoir modéliser l'absorption simultanée des gaz NO_x-SO_x dans le logiciel de simulation de procédés continus en régime permanent ProSimPlus® via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water, il convient :

- de compléter au niveau thermodynamique le modèle Sour Water en ajoutant l'équilibre de dissociation de HNO₂ (I2), ainsi que de prendre en compte les constantes de Henry des espèces NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₃, HNO₂, le SO₃ étant considéré comme incondensable ;
- de prendre en compte plusieurs réactions au niveau des opérations unitaires. En phase gaz, il est nécessaire de tenir compte des réactions équilibrées suivantes : (G12), (G7) et (G8) ainsi que la réaction contrôlée cinétiquement (G0). Il convient également de considérer la formation des acides HNO₂ et HNO₃ en phase liquide par les réactions cinétiquement contrôlées (A5*/2*) et (A5*/2*), ou bien en phase gaz par les équilibres (G2) et (G3).

Après implémentation du modèle amélioré dans Simulis® Thermodynamics, les résultats de simulation sont comparés à des résultats expérimentaux issus de la recherche bibliographique ou d'expériences menées au laboratoire.

2.3. Modélisation des équilibres des sous-systèmes relatifs au traitement de gaz acides

Les résultats de simulation sont comparés à des résultats expérimentaux d'équilibre issus de la recherche bibliographique ou d'expériences menées au laboratoire pour les systèmes :

- {NO_x, O₂, CO₂, H₂O} ;
- {SO_x, H₂O}.

2.3.1. Les sous-systèmes {NO_x, O₂, CO₂, H₂O}

L'étude bibliographique de l'absorption des NO_x dans l'eau a permis de recenser des mesures de vitesses d'absorption permettant l'estimation de constantes cinétiques. Aucune mesure d'équilibre n'a été trouvée. Les seules mesures d'équilibre liquide-vapeur du système NO_x-H₂O à notre disposition sont donc celles réalisées par le LaTEP issues du rapport « Etude expérimentale des équilibres liquide-vapeur du système H₂O-CO₂-O₂-NO_x sous pression » de Georgio Bassil. Cette étude consiste à obtenir des données de solubilités sur les systèmes CO₂-O₂-NO_x dans l'eau sous pression en étudiant les équilibres thermodynamiques liquide-vapeur entre une phase liquide (initialement eau pure) et une phase gaz qui est initialement composée de CO₂, NO₂, O₂ et de NO. Lorsque l'équilibre est atteint, la phase liquide est traitée avec un éluant basique. Puis une chromatographie ionique permet d'obtenir les concentrations en nitrites et nitrates globales du système. L'analyse de la phase liquide permet alors de mesurer la somme des espèces azotées à l'équilibre qui peuvent être transformées en nitrites et nitrates par contact avec l'éluant basique selon les réactions suivantes :

- $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$;
- $N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$;
- $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$;
- $NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$.

Ce travail présente les mesures de deux systèmes différents à l'équilibre et à 25°C : {NO, NO₂, CO₂, H₂O} et {NO, O₂, CO₂, H₂O}.

Ces expériences ont été modélisées dans ProSimPlus® à l'aide d'un flash réactif (Figure III - 56) à température et pression constantes, en prenant en compte :

- les réactions suivantes au niveau de l'opération unitaire :
 - o (G7) et (G8) ;
 - o (A5*/2*) et (A5*/2*) lorsque la production d'acide est considérée en phase liquide ;
 - o (G2) et (G3) lorsque la production d'acide est considérée en phase gaz ;
 - o (G0) pour le système d'étude CO₂-O₂-NO.
- les équilibres entre phases ;
- les équilibres ioniques pris en compte par le modèle Sour Water.

Les constantes de Henry manquantes dans Sour Water et le caractère incondensable du SO₃ ont été directement rentrées dans les propriétés de corps purs pour les constituants du calculator (pas de modification du code de calcul).

Les données d'équilibres nécessaires à la résolution du flash sont présentées dans l'Annexe 6.

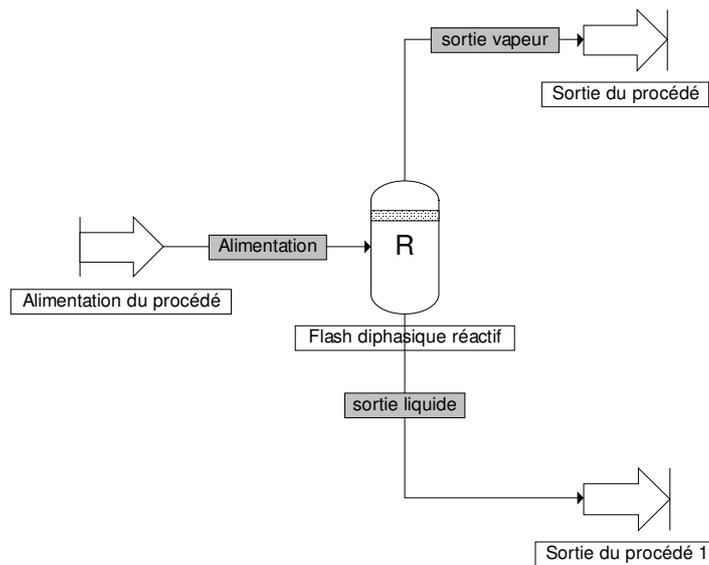


Figure III - 56 : Schéma du flash réactif

a. Le système $\{NO, NO_2, CO_2, H_2O\}$

Le système de mesures étudié a donc été modélisé par deux modèles réactionnels différents :

- le premier considérant la production d'acide en phase liquide via les réactions cinétiquement contrôlées $(A4^*/1^*)$ et $(A5^*/2^*)$;
- le second considérant la production d'acide en phase gaz via les réactions équilibrées $(G2)$ et $(G3)$.

i. Production d'acide en phase liquide

Une étude de sensibilité portant sur l'influence du temps de séjour dans le flash réactif a permis de montrer que, même si les réactions $(A4^*/1^*)$ et $(A5^*/2^*)$ sont cinétiquement contrôlées, le système atteint l'équilibre à partir de 2 jours de temps de séjour. Donc, pour comparer les simulations aux mesures d'équilibre, il est nécessaire de considérer un temps de séjour d'au moins 2 jours dans le flash réactif.

La comparaison de la molalité du CO_2 dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement (Figure III - 57), montre que le modèle thermodynamique Sour Water permet de modéliser convenablement la solubilité du CO_2 dans l'eau.

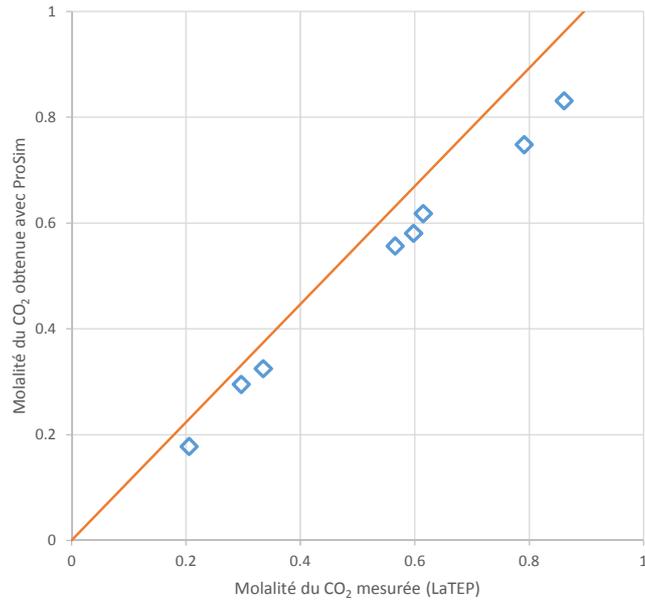


Figure III - 57 : Comparaison de la molalité du CO₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement

Les expériences nous fournissent le nombre de moles total de composés azotés contenus en phase liquide à l'équilibre. La comparaison de ces mesures avec les résultats de simulation est présentée dans la Figure III - 58.

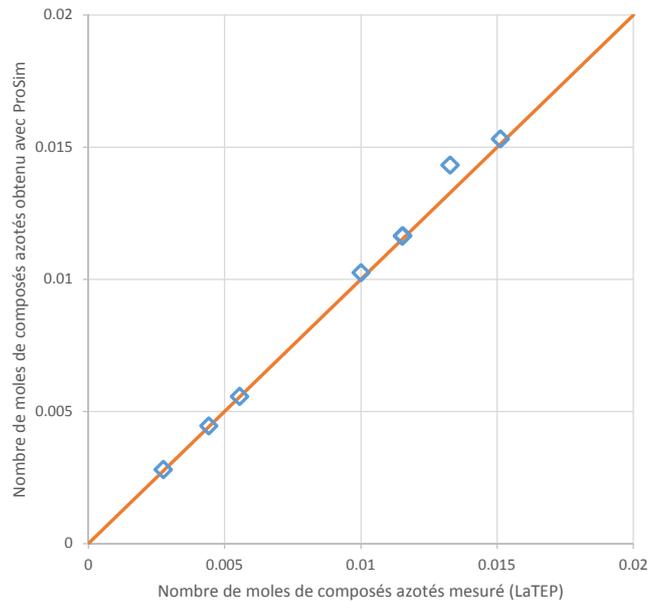


Figure III - 58 : Comparaison du nombre de moles total de composés azotés dans l'eau à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement

De plus, les débits molaires des espèces NO_x à l'équilibre sont présentés dans le Tableau III - 13 :

Tableau III - 13 : Débits molaires partiels des espèces NO_x à l'équilibre en phase liquide

Pression bar	Débits molaires partiels obtenus par modélisation en mol.s^{-1}						Mesures LaTEP	
	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	N ₂ O ₄	HNO ₂	HNO ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
5.5	4.25E-10	5.41E-09	1.03E-13	2.61E-12	0.0015	0.0014	0.00001	0.0027
9.3	3.47E-10	7.22E-09	1.02E-13	4.21E-12	0.0023	0.0022	0.00003	0.0044
10.3	1.72E-10	7.74E-09	5.94E-14	5.33E-12	0.0028	0.0028	0.00003	0.0055
18.5	1.43E-09	1.01E-08	6.58E-13	9.33E-12	0.0055	0.0048	0.00006	0.0099
19.4	5.83E-10	1.17E-08	3.18E-13	1.10E-11	0.0060	0.0057	0.00007	0.0114
20.8	6.63E-10	1.10E-08	3.30E-13	1.10E-11	0.0060	0.0057	0.00007	0.0115
26	5.28E-09	1.13E-08	2.66E-12	1.15E-11	0.0087	0.0060	0.00010	0.0132
29.5	7.63E-10	1.33E-08	4.86E-13	1.43E-11	0.0079	0.0074	0.00013	0.0149

On remarque alors que les espèces majoritaires calculées par le modèle sont les acides nitreux et nitrique, et qu'il y a, à l'équilibre, plus de HNO₂ que de HNO₃ en phase liquide. Cependant, les mesures effectuées au LaTEP montrent que les ions nitrates sont majoritairement présents en phase liquide à l'équilibre et qu'il y a peu d'ions nitrites. La quantité de HNO₃ à l'équilibre devrait donc être supérieure à celle de HNO₂.

Remarque : Avec ce modèle il n'est pas possible de retrouver la répartition nitrate/nitrite des mesures effectuées au LaTEP. En effet, en considérant la production des acides nitrique et nitreux en phase liquide via les réactions contrôlées par cinétique ($A4^*/1^*$) et ($A5^*/2^*$), la consommation d'une mole de N₂O₄ produit une mole de HNO₂ et une mole de HNO₃, et la consommation d'une mole de N₂O₃ produit deux moles de HNO₂, il y aura donc toujours plus de HNO₂ que de HNO₃.

ii. Production d'acide en phase gaz

Sous l'hypothèse de production d'acide nitrique et d'acide nitreux en phase gaz via les réactions équilibrées (G2) et (G3), le système considéré ne comporte alors plus de cinétique réactionnelle et le temps de séjour dans le flash réactif n'a plus d'intérêt.

La comparaison de la molalité du CO₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement montre que le modèle thermodynamique Sour Water permet de modéliser convenablement la solubilité du CO₂ dans l'eau puisque les résultats sont identiques aux résultats du paragraphe précédent (cf. Figure III - 57).

Les expériences nous fournissent le nombre de moles total de composés azotés contenus en phase liquide à l'équilibre. La comparaison de ces mesures avec les résultats de simulation est présentée dans la Figure III - 59 :

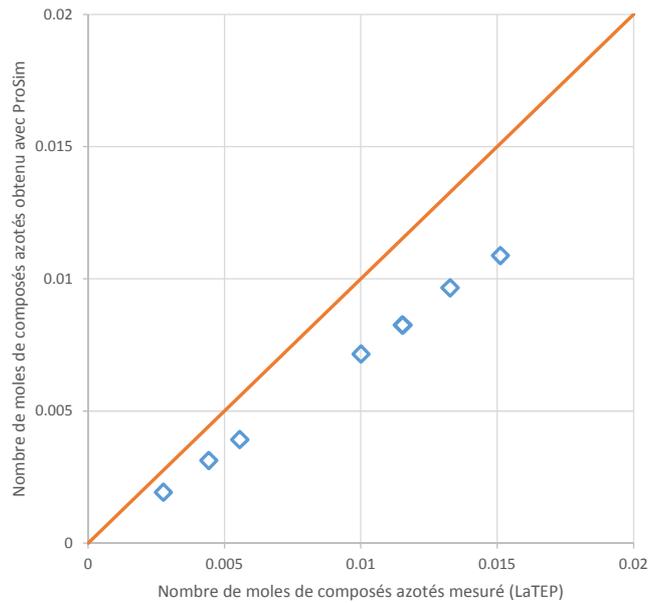


Figure III - 59 : Comparaison du nombre de moles total de composés azotés contenus en phase liquide à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement

De plus, les débits molaires des espèces NO_x à l'équilibre sont présentés dans le Tableau III - 14.

Tableau III - 14 : Débits molaires partiels des espèces NO_x à l'équilibre en phase liquide

Pression bar	Débits molaires partiels en mol.s⁻¹						Mesures LaTEP	
	NO	NO₂	N₂O₃	N₂O₄	HNO₂	HNO₃	NO₂⁻	NO₃⁻
5.5	8.93E-06	2.60E-09	1.05E-09	6.06E-13	0.0003	0.0017	0.00001	0.0027
9.3	1.59E-05	5.35E-09	3.46E-09	2.32E-12	0.0006	0.0027	0.00003	0.0044
10.3	1.66E-05	7.74E-09	5.72E-09	5.33E-12	0.0008	0.0034	0.00003	0.0055
18.5	3.08E-05	2.00E-08	2.80E-08	3.64E-11	0.0017	0.0061	0.00006	0.0099
19.4	3.46E-05	2.41E-08	3.62E-08	5.06E-11	0.0020	0.0070	0.00007	0.0114
20.8	3.32E-05	2.45E-08	3.69E-08	5.47E-11	0.0020	0.0070	0.00007	0.0115
26	4.98E-05	3.24E-08	7.20E-08	9.45E-11	0.0028	0.0079	0.00010	0.0132
29.5	4.47E-05	3.69E-08	7.23E-08	1.21E-10	0.0029	0.0091	0.00013	0.0149

On remarque alors que les espèces majoritaires calculées par le modèle sont les acides nitreux et nitrique, et qu'il y a, à l'équilibre, moins de HNO_2 que de HNO_3 en phase liquide. Cette tendance se rapproche des mesures effectuées au LaTEP pour lesquelles les ions nitrates sont majoritairement présents en phase liquide à l'équilibre et il y a peu d'ions nitrites. Cependant, la quantité de nitrites est surestimée et la quantité de nitrate est sous-estimée par le modèle.

b. Le système {NO, O₂, CO₂, H₂O}

Ce système diffère du premier par la prise en compte de la réaction d'oxydation du NO en NO₂ (G0). Cette réaction, qui a lieu en phase gaz, est cinétiquement contrôlée.

Le système de mesures étudié a donc été modélisé par deux modèles réactionnels différents :

- le premier considérant la production d'acide en phase liquide via les réactions cinétiquement contrôlées (A5*/2*) et (A5*/2*) ;
- le second considérant la production d'acide en phase gaz via les réactions équilibrées (G2) et (G3).

Lorsque la production des acides nitrique et nitreux est considérée en phase liquide via les réactions (A5*/2*) et (A5*/2*), un écart majeur aux mesures expérimentales apparaît : le nombre de moles de HNO₂ à l'équilibre dans la phase liquide est supérieur de deux ordres de grandeur au nombre de moles de HNO₃.

Cette discordance est améliorée en considérant la production des acides nitrique et nitreux en phase gaz via les réactions (G2) et (G3).

Une étude de sensibilité portant sur l'influence du temps de séjour dans le flash réactif a permis de montrer que, même si la réaction (G0) est cinétiquement contrôlée, le système atteint l'équilibre à partir de 2 jours de temps de séjour.

La comparaison de la molalité du CO₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement (Figure III - 60), montre que le modèle thermodynamique Sour Water permet de modéliser convenablement la solubilité du CO₂ dans l'eau.

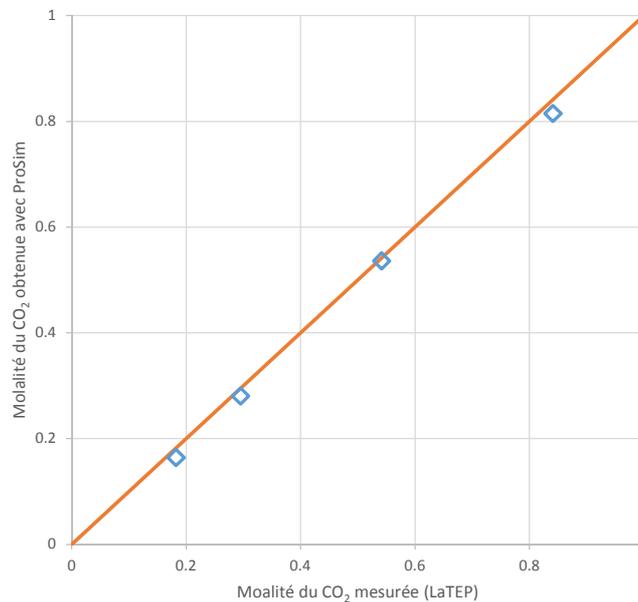


Figure III - 60 : Comparaison de la molalité du CO₂ dans l'eau à l'équilibre calculée et obtenue expérimentalement

Les expériences nous fournissent le nombre de moles total de composés azotés contenus en phase liquide à l'équilibre. La comparaison de ces mesures avec les résultats de simulation est présentée dans la Figure III - 61.

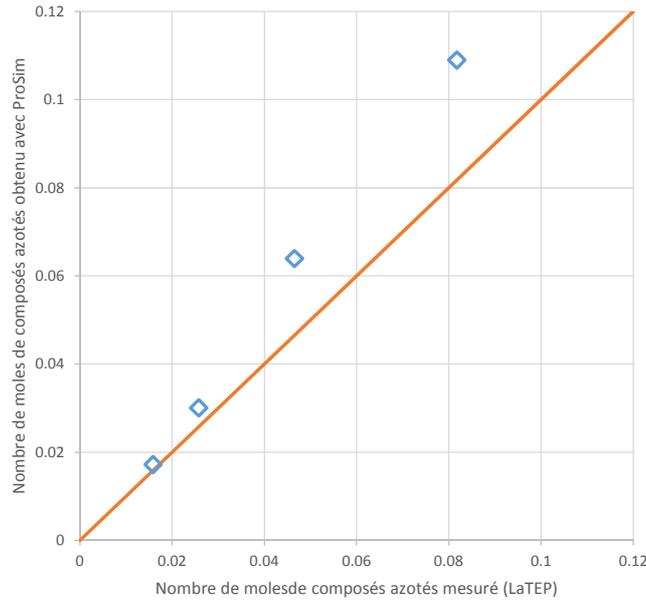


Figure III - 61: Comparaison du nombre de mole total de composés azotés dans l'eau à l'équilibre calculé et obtenu expérimentalement

De plus, les débits molaires des espèces NO_x à l'équilibre sont présentés dans le Tableau III - 15 :

Tableau III - 15 : Débits molaires partiels des espèces NO_x à l'équilibre en phase liquide

Pression bar	Débits molaires partiels obtenus par modélisation en mol.s^{-1}						Mesures LaTEP	
	NO	NO ₂	N ₂ O ₃	N ₂ O ₄	HNO ₂	HNO ₃	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
5.1	4.70E-05	4.37E-08	9.04E-08	1.67E-10	0.0031	0.0103	0.00037	0.0155
8.9	8.09E-05	1.02E-07	3.61E-07	9.08E-10	0.0062	0.0175	0.00255	0.0232
17.9	1.47E-04	3.23E-07	2.12E-06	9.35E-09	0.0151	0.0369	0.00713	0.0394
29.1	2.32E-04	7.13E-07	7.00E-06	4.34E-08	0.0287	0.0631	0.0139	0.0678

On remarque alors que les espèces majoritaires calculées par le modèle sont les acides nitreux et nitrique, et qu'il y a, à l'équilibre, moins de HNO₂ que de HNO₃ en phase liquide. Ces résultats se rapprochent des mesures effectuées au LaTEP pour lesquelles les ions nitrates sont majoritairement présents en phase liquide à l'équilibre et il y a peu d'ions nitrites. Cependant, la quantité de nitrites est surestimée et la quantité de nitrate est sous-estimée par le modèle.

c. Etude de sensibilité

Des études de sensibilité des constantes d'équilibre sur la solubilité des NOx ont été réalisées. Les paramètres ayant une influence sur la répartition nitrate/nitrite de la solution à l'équilibre et sur les fractions en NO et en NO₂ de la phase gaz sont les constantes d'équilibre des réactions (G2), (G3) et la constante de Henry de HNO₂.

i. Equilibre (G2)

La réaction (G2) est responsable de la production d'acide nitreux. Cette espèce étant surestimée par le modèle, il est intéressant de savoir dans quelle mesure la variation de la constante d'équilibre de (G2) permet de faire varier la quantité de HNO₂ en phase liquide.

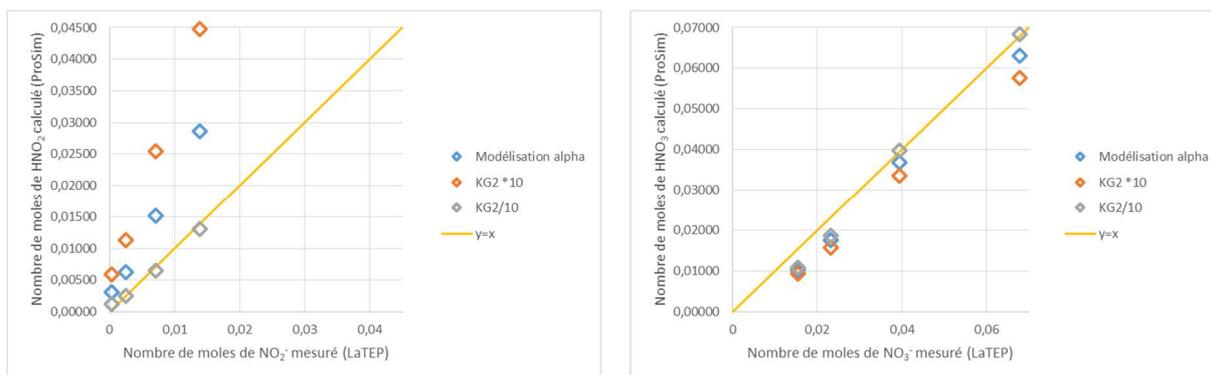


Figure III - 62 : Etude de l'influence de la constante d'équilibre de la réaction (G2)

La diminution de la constante d'équilibre de la réaction (G2) d'un facteur dix permet de se rapprocher de la répartition nitrite/nitrate en phase liquide en augmentant légèrement la quantité de HNO₃ et en diminuant la quantité de HNO₂ à l'équilibre.

ii. Equilibre (G3)

La réaction (G3) est responsable de la production d'acide nitrique. Cette espèce étant sous-estimée par le modèle, il est intéressant de savoir dans quelle mesure la variation de la constante d'équilibre de (G3) permet de faire varier la quantité de HNO₃ en phase liquide.

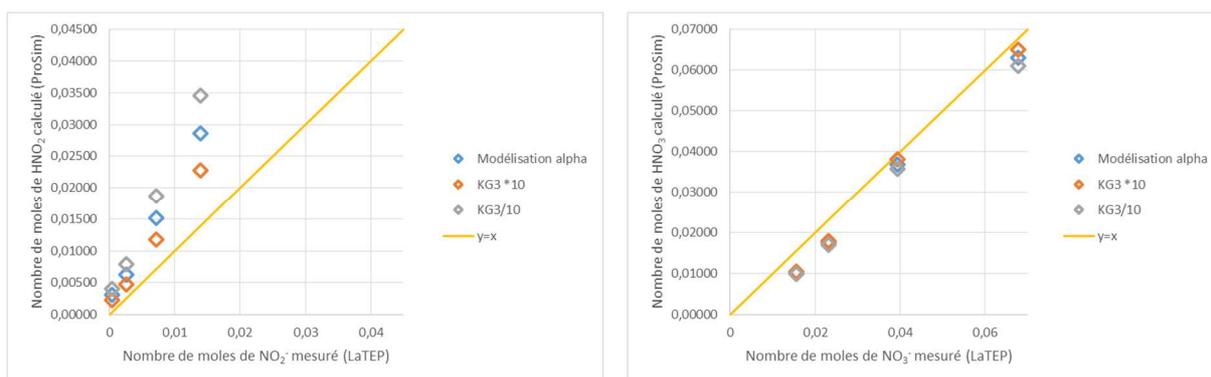


Figure III - 63 : Etude de l'influence de la constante d'équilibre de la réaction (G3)

L'augmentation de la constante d'équilibre de la réaction (G3) d'un facteur dix permet de se rapprocher de la répartition nitrite/nitrate en phase liquide en augmentant légèrement la quantité de HNO₃ et en diminuant légèrement aussi la quantité de HNO₂ à l'équilibre.

iii. Constante de Henry de HNO_2

La diminution de la constante de Henry de HNO_2 d'un facteur dix permet de se rapprocher de la répartition nitrite/nitrate en phase liquide en augmentant légèrement la quantité de HNO_3 et en diminuant la quantité de HNO_2 à l'équilibre.

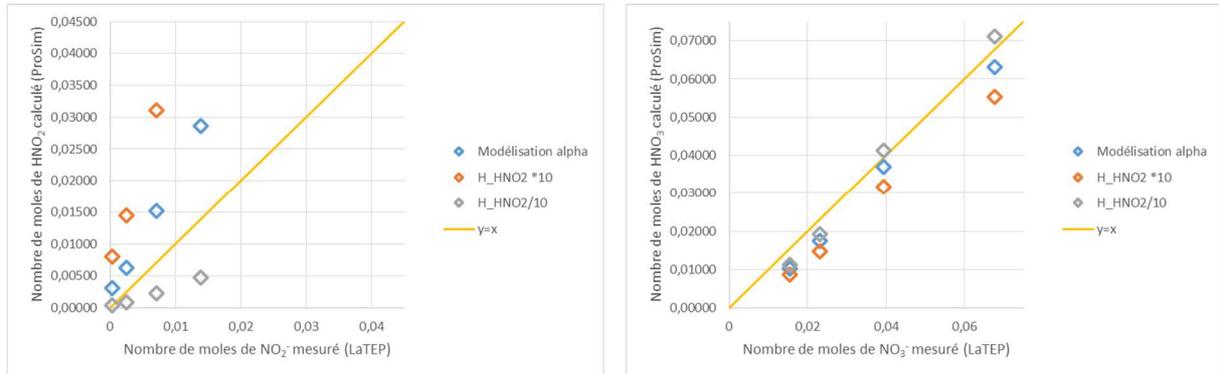


Figure III - 64 : Etude de l'influence de la constante de Henry de HNO_2

2.3.2. Le sous-système $\{\text{SO}_x, \text{H}_2\text{O}\}$

Simulis Thermodynamics via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water, permet de modéliser l'absorption de SO_2 dans des solutions d'acide sulfurique diluées et concentrées (Figure III - 65). Cependant aucune donnée de mesures de SO_3 n'a été trouvée. En effet, pour une température inférieure à 200°C (qui correspond à notre domaine d'étude), la totalité du SO_3 est présente sous forme de H_2SO_4 gaz (Fleig *et al.* 2011, 2013), la réaction (G12) étant totale.

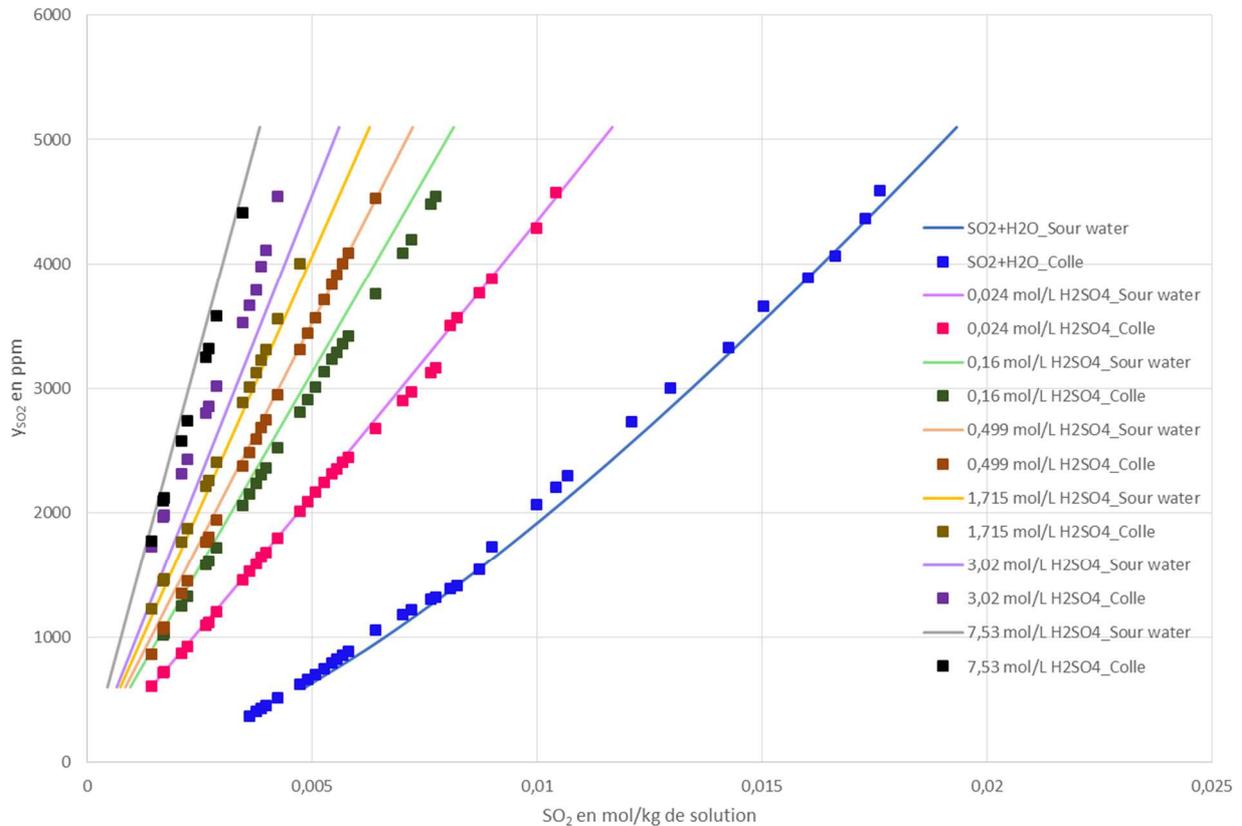


Figure III - 65 : Comparaison des valeurs de solubilités du SO_2 dans l'acide sulfurique mesurées par Colle (2006) et obtenues par le modèle Sour Water (Simulis® Thermodynamics) à 293.45 K

2.3.3. Conclusion de la modélisation des sous-systèmes

Dans le but de valider les modifications thermodynamiques prévues dans Simulis® Thermodynamics, les mesures d'équilibre des systèmes SO_x et NO_x dans l'eau sont comparées aux résultats obtenus par le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics dans le logiciel de simulations de procédés continus en régime permanent ProSimPlus®.

Des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur de NO_x et de CO_2 dans l'eau ont été comparées aux résultats obtenus par le logiciel ProSimPlus®. Cette étude a montré que le modèle thermodynamique Sour Water permet de modéliser convenablement la solubilité du CO_2 dans l'eau.

Lorsque la production des acides nitrique et nitreux est considérée en phase liquide via les réactions ($A5^*/2^*$) et ($A5^*/2^*$), un écart majeur aux mesures expérimentales apparaît : le nombre de moles de HNO_2 à l'équilibre dans la phase liquide est supérieur de deux ordres de grandeur au nombre de moles de HNO_3 . Or, considérer la production des acides nitrique et nitreux en phase gaz via les réactions ($G2$) et ($G3$) permet de s'approcher des quantités de NO_2^- et NO_3^- mesurées.

Enfin, des données expérimentales de solubilité du SO_2 dans des solutions d'acide sulfurique ont aussi été comparées aux résultats obtenus par le logiciel ProSimPlus®. Cette étude a permis de montrer que le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water permet de modéliser les équilibres thermodynamiques de SO_2 dans des solutions d'acide sulfurique diluées et concentrées.

2.4. Amélioration de la modélisation prédictive du procédé de Air Liquide

La modélisation originale du procédé d'abattage des NOx de l'unité pilote de Air Liquide à Callide est présentée dans la suite. Elle sera suivie par la modélisation du procédé en prenant en compte les modifications issues de l'analyse bibliographique. Enfin, une étude de sensibilité des constantes d'équilibre de réactions et la modélisation du procédé avec l'hypothèse que les réactions de productions d'acide ne sont pas à l'équilibre chimique seront réalisées.

2.4.1. Modélisation originale du procédé

Les gaz issus de l'oxy-combustion sont d'abord lavés à la soude pour éliminer les résidus de soufre. Ils sont ensuite comprimés et refroidis (entre 30°C et 40°C, et entre 1 bar et 25 bar) pour permettre l'apparition d'une phase liquide riche en eau et comprenant des NOx et d'enrichir les fumées en CO₂. La Figure III - 66 présente la modélisation du traitement des NOx des fumées d'oxy-combustion dans le pilote d'Air Liquide à Callide. Pour des raisons de confidentialité, les paramètres de fonctionnement des différentes opérations unitaires ne sont pas communiqués.

Lors d'une campagne de mesures, les compositions en NOx des trois courants suivants ont été mesurées :

- 127, courant vapeur avant le traitement des NOx ;
- 180, courant vapeur sortant du premier séparateur gaz-liquide ;
- 200, courant vapeur sortant du second séparateur gaz-liquide.

Ainsi que les pH des deux courants : le courant liquide 956, sortant du premier séparateur gaz-liquide, et, le courant liquide 958, sortant du second séparateur gaz-liquide.

Dans la modélisation originale du procédé, l'hypothèse est faite que tous les NOx possédant un degré d'oxydation supérieur ou égal à 2 (N₂O₃, N₂O₄, NO₂, HNO₂) sont considérés comme des « équivalents en NO₂ ». La partie du procédé modélisée par Air Liquide se situe après le lavage des gaz soufrés, les constituants sélectionnés dans le modèle sont donc : N₂, Ar, O₂, H₂O, CO₂, NO, NO₂, et H₂NO₃.

Ainsi, seules deux réactions faisant intervenir les NOx sont prises en compte au niveau des opérations unitaires :

- la réaction d'oxydation du NO en NO₂ (G0), contrôlée cinétiquement. La cinétique de la réaction (G0) est renseignée dans ProSimPlus® à l'aide de son énergie d'activation Ea (4406 J.mol⁻¹) et du facteur pré-exponentiel k⁰ (1196.784 L².mol⁻².s⁻¹ Atkinson *et al.* 2004) ;
- la réaction de formation de l'acide nitrique en phase gaz (G3).

Simulis® Thermodynamics via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water, permet déjà de calculer les coefficients d'activité et de prendre en compte un certain nombre d'équilibres, notamment les équilibres de dissociation suivants :

- Dissociation de HNO₃ (I1) ;
- Dissociation de CO₂ ;
- Autoprotolyse de l'eau.

De plus, Simulis® Thermodynamics modélise aussi les équilibres de phases suivants :

- Equilibre liquide vapeur de H₂O ;
- Equilibre liquide vapeur de CO₂ ;
- Equilibre liquide vapeur de HNO₃ ;
- Equilibre liquide vapeur de O₂.

Enfin, sur la Figure III - 66, des réacteurs équilibrés fictifs sont présents sur les courants 116A, 130A et 183A. Ils permettent alors de prendre en compte la cinétique de la réaction (G0) en fournissant un volume de réacteur correspondant aux volumes des opérations unitaires et des canalisations du procédé, et de prendre compte la réaction équilibrée (G3).

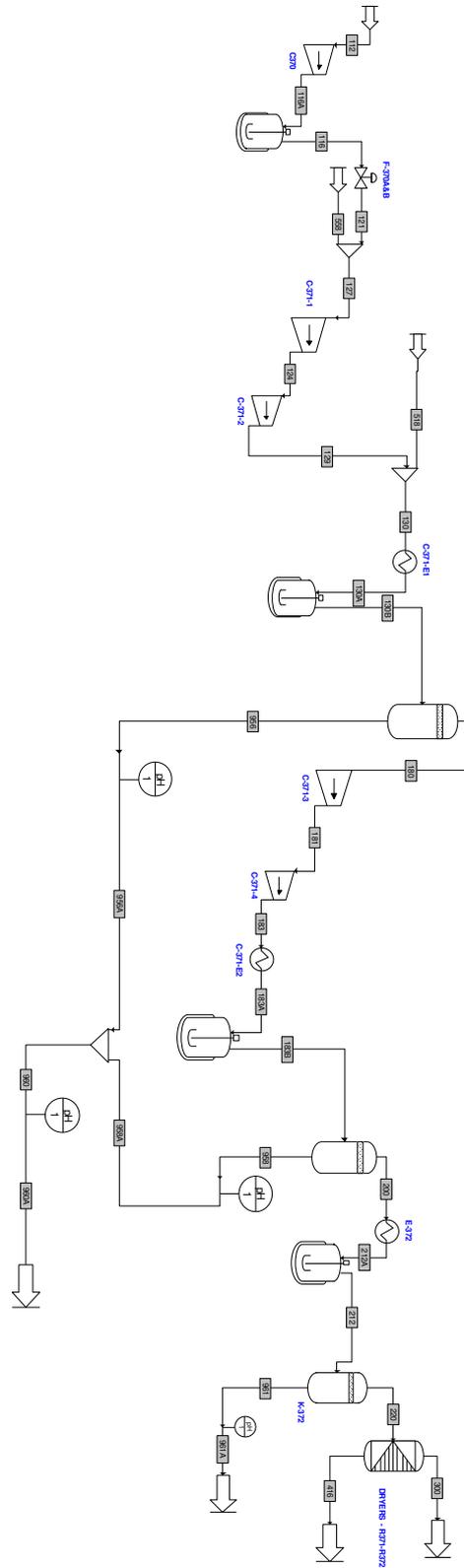


Figure III - 66 : Modélisation du traitement des NOx des fumées d'oxy-combustion

2.4.2. Modification de la modélisation du procédé

Pour la modélisation, le schéma réactionnel a été modifié les constituants suivants ayant été ajoutés :

- N_2O_3 ;
- N_2O_4 ;
- HNO_2 .

Les réactions prises en compte en phase gaz sont celles validées par comparaison aux mesures d'équilibre réalisées au LaTEP : (G0), (G2), (G3), (G7) et (G8).

De plus, la réaction de dissociation de l'acide nitreux (I2) a été ajoutée dans la liste des réactions de spéciation du modèle Sour Water, avec : $K_{I2}=5.3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (Park et Lee, 1988), la constante de dissociation de HNO_2 .

Enfin, l'ajout d'un réacteur équilibré fictif sur le courant 127, après le mélangeur, a permis de prendre en compte les équilibres réactionnels après l'ajout de l'alimentation du courant 558. Le réacteur ainsi ajouté est monophasique gaz et comprend les réactions (G2), (G3), (G7) et (G8).

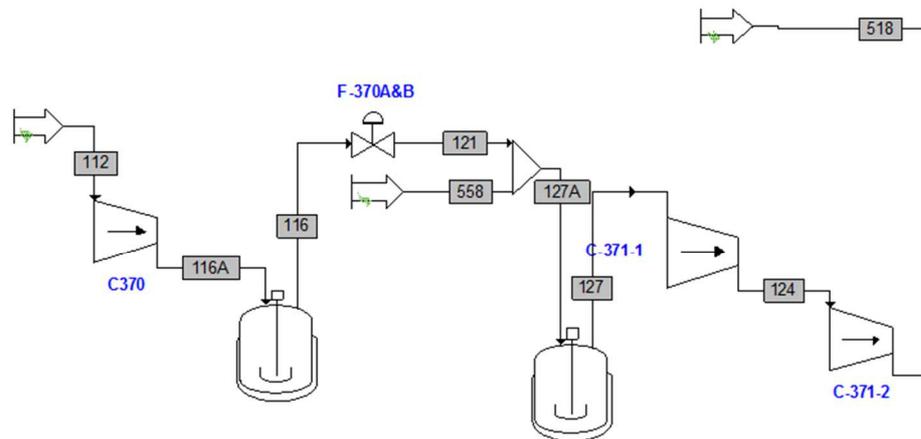


Figure III - 67 : Schéma du réacteur équilibré fictif 127 ajouté

Pour chacune des compositions en NO et en NO₂ mesurée dans les courants 127, 180 et 200 ainsi que pour les deux mesures de pH des courants 956 et 958, la Figure III - 68 présente l'amélioration, des écarts relatifs absolus entre les mesures et les résultats de simulation, obtenue lors de l'évolution du modèle.

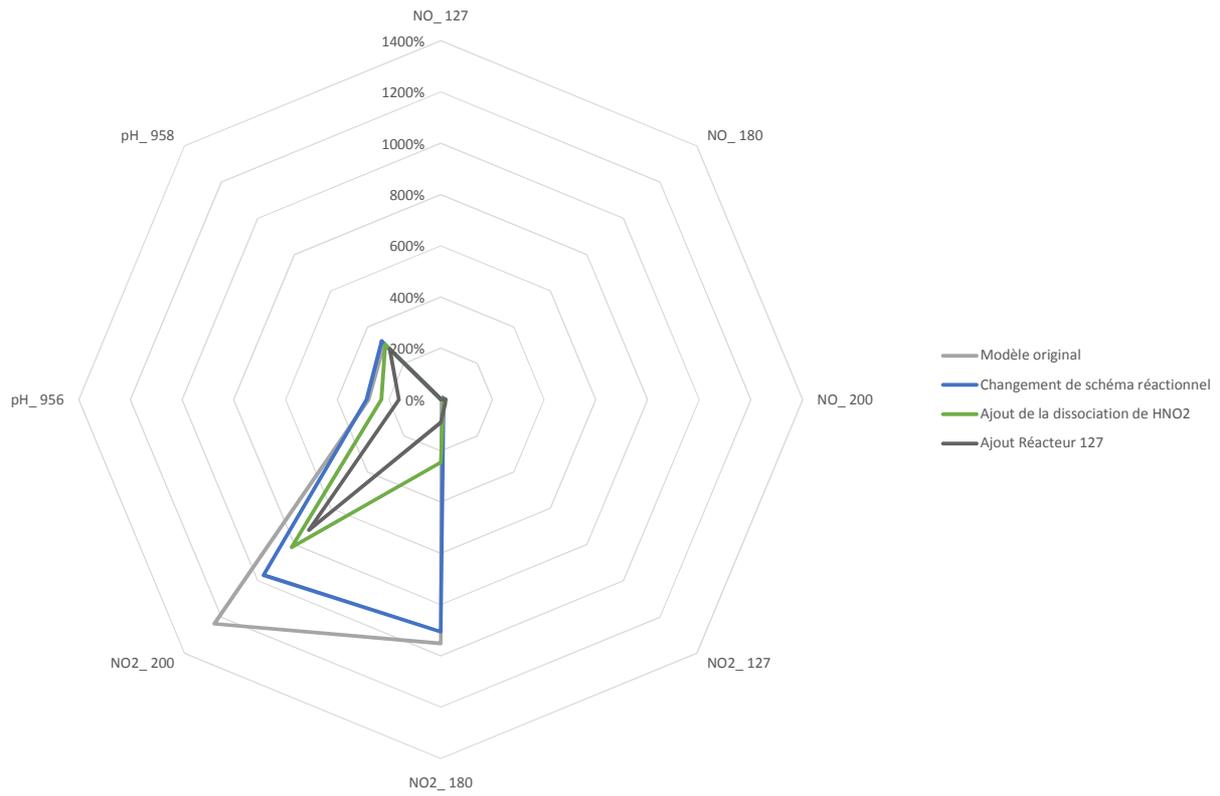


Figure III - 68 : Amélioration, des écarts relatifs absolus entre les mesures et les résultats de simulation, obtenue lors de l'évolution du modèle

L'évolution du modèle permet de diminuer les écarts relatifs entre les mesures et les résultats de simulations. On remarque cependant que les pH et les quantités de NO₂ en phase gaz sont trop faibles. La production d'acide est donc trop importante dans les résultats de simulation.

2.4.3. Etude de sensibilité

La production d'acide et la consommation de NO₂ étant trop importantes dans les résultats de simulations précédents, une étude de sensibilité des constantes d'équilibre des réactions (G2) et (G3) a été réalisée.

a. Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G2)

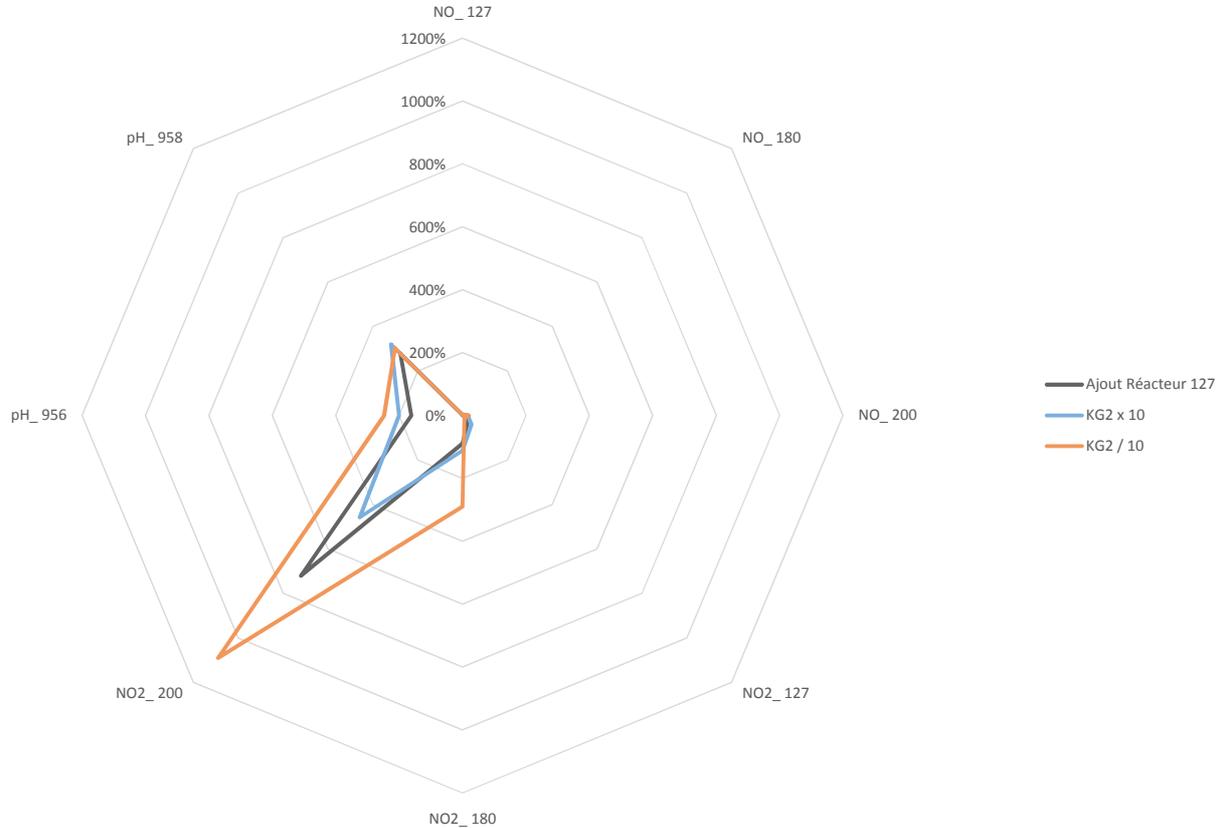


Figure III - 69 : Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G2)

L'augmentation de la constante d'équilibre de la réaction (G2) d'un facteur dix permet de se rapprocher de la composition en NO₂ du courant 200. Cependant, l'amélioration de la représentation de la phase gaz ne permet pas d'améliorer le pH en phase liquide.

b. Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G3)

La réaction (G3) est responsable de la production d'acide nitrique. Cette espèce étant surestimée par le modèle (pH trop faible), il est intéressant de savoir dans quelle mesure la variation de la constante d'équilibre de (G3) permet de faire varier le pH en phase liquide.

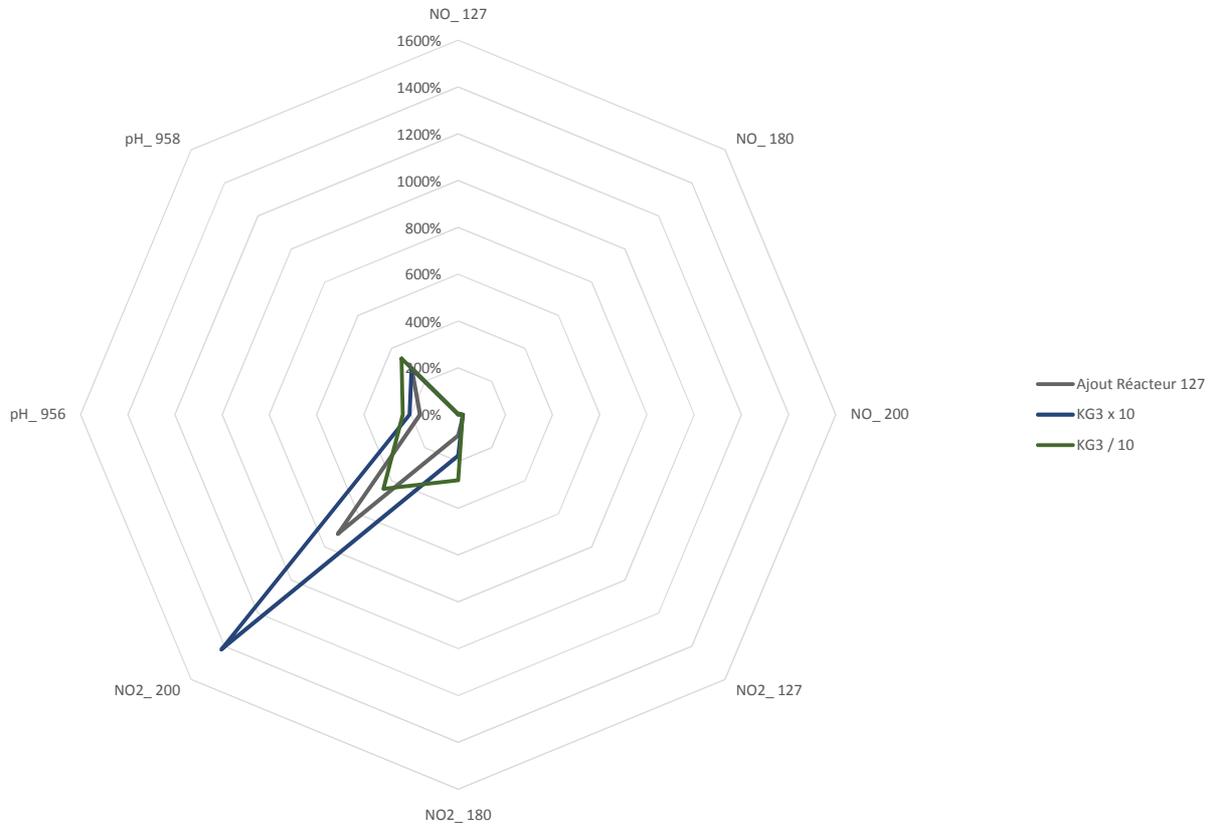


Figure III - 70 : Etude de sensibilité de la constante d'équilibre de la réaction (G3)

La diminution de la constante d'équilibre de la réaction (G3) d'un facteur dix permet de se rapprocher de la composition en NO₂ du courant 200. Cependant, l'amélioration de la représentation du pH de la phase liquide n'est pas visible.

c. Conclusion de l'étude de sensibilité

L'étude de sensibilité des constantes d'équilibre des réactions du modèle a permis de montrer que pour améliorer la modélisation, il serait nécessaire de déplacer significativement les équilibres des réactions (G3) et (G2). Il est donc possible que le système dans le procédé ne soit pas à l'équilibre. Il est alors intéressant de modéliser le procédé avec les réactions cinétiques en phase liquide (A5*/2*) et (A5*/2*) au lieu des équilibres en phase gaz (G3) et (G2) pour la production des acides.

2.4.4. Production des acides nitrique et nitreux en phase liquide via les réactions contrôlées par cinétique ($A4^*/1^*$) et ($A5^*/2^*$)

Le premier réacteur fictif équilibré est monophasique gaz, il possède un volume estimé par Air Liquide et les réactions considérées dans ce réacteur sont :

- la réaction cinétiquement contrôlée ($G0$) ;
- la réaction équilibrée ($G7$) ;
- la réaction équilibrée ($G8$).

Le second réacteur fictif équilibré est aussi monophasique gaz, il a été ajouté pour prendre en compte les réactions équilibrées après l'alimentation 558 qui ne comprend pas de NO. Les réactions qui y sont considérées sont donc :

- la réaction équilibrée ($G7$) ;
- la réaction équilibrée ($G8$).

Tous les autres réacteurs fictifs équilibrés sont diphasiques et possèdent des volumes estimés par Air Liquide. Les réactions prises en compte dans ces réacteurs sont :

- la réaction cinétiquement contrôlée ($A5^*/2^*$) ;
- la réaction cinétiquement contrôlée ($A5^*/2^*$) ;
- la réaction cinétiquement contrôlée ($G0$) ;
- la réaction équilibrée ($G7$) ;
- la réaction équilibrée ($G8$).

La prise en compte des réactions cinétiques en phase liquide ($A5^*/2^*$) et ($A5^*/2^*$) au lieu des équilibres en phase gaz ($G3$) et ($G2$) pour la production des acides nitrique et nitreux permet d'améliorer significativement et de manière prédictive la modélisation du procédé de Callide comme le montrent les résultats présentés dans la Figure III - 71. Les compositions des différents courants sont proches de celles relevées expérimentalement. Concernant les pH, des écarts sont cependant observés entre le modèle et les relevés.

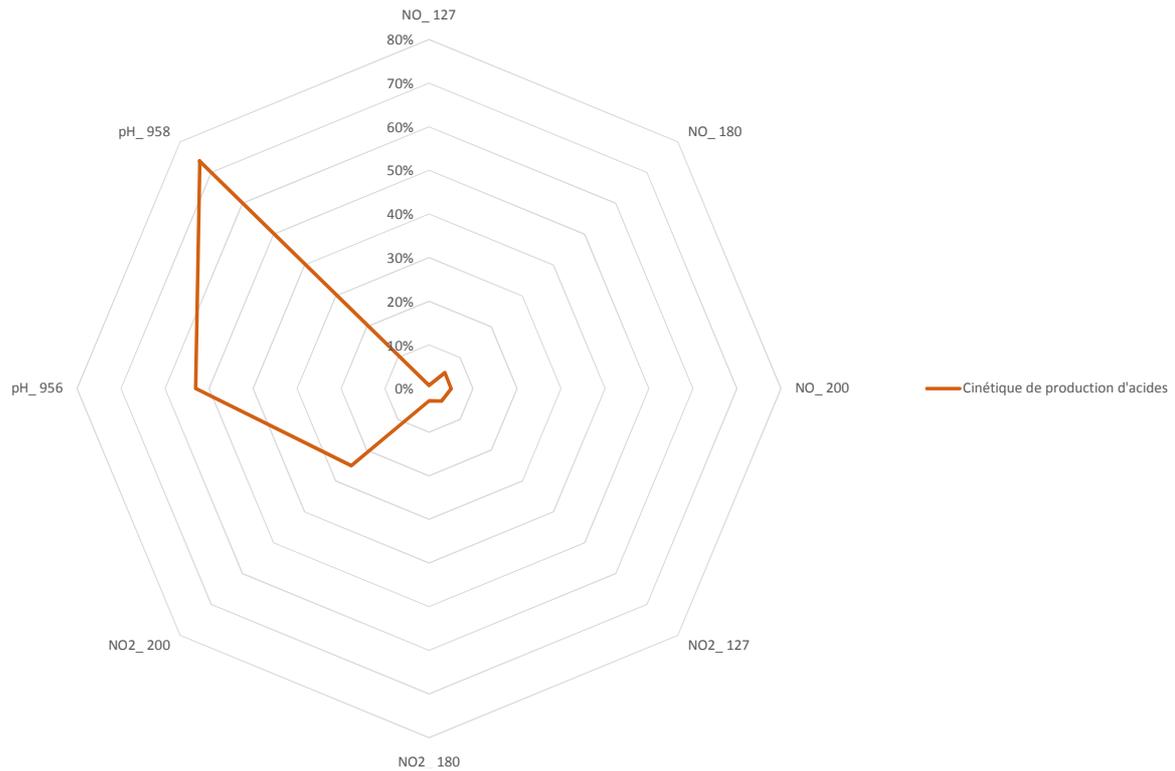


Figure III - 71 : Production des acides nitrique et nitreux en phase liquide via les réactions contrôlées par cinétique (A4*/1*) et (A5*/2*)

2.4.5. Conclusion sur l'amélioration de la modélisation du procédé de Air Liquide

Dans le but d'améliorer la modélisation prédictive du procédé de Callide, les résultats de la campagne de mesures du procédé de Callide sont comparés aux résultats de simulation du logiciel ProSimPlus® avec le modèle réactionnel d'absorption des NOx mis en place dans le cadre de cette étude.

La modélisation originale du procédé de Callide a été présentée. Puis cette modélisation a été améliorée en suivant les étapes suivantes :

- Changement du modèle réactionnel d'absorption des NOx ;
- Prise en compte de la dissociation de l'acide nitreux dans le modèle Sour Water ;
- Ajout d'un réacteur équilibré fictif pour prendre en compte les équilibres chimiques en phase gaz qui ont lieu dans les canalisations du procédé.

Cependant, les quantités en NO₂ de la phase gaz étaient sous-estimées et la production d'acide surestimée (pH trop faible). Une étude de sensibilité des constantes d'équilibre des réactions a alors été réalisée pour évaluer les écarts à l'équilibre. Cette étude a révélé qu'il serait nécessaire de déplacer significativement les équilibres des réactions de production d'acide (G3) et (G2) pour espérer améliorer la modélisation. Les réactions équilibrées de production d'acide (G3) et (G2) ont donc été supprimées au profit des réactions cinétiquement contrôlées de production d'acide (A5*/2*) et (A5*/2*). Cette dernière modification a permis d'améliorer significativement la modélisation prédictive du procédé de Callide. Les compositions des différents courants sont alors proches de celles relevées.

2.5. Conclusion

Dans le but d'améliorer les performances du modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water du serveur de calculs Simulis® Thermodynamics et donc parfaire la description de l'absorption des NOx et SOx, une étude bibliographique a été réalisée. Cette étude a permis de mieux appréhender le mécanisme réactionnel complexe qui se déroule lors de l'absorption des gaz acides dans l'eau après l'oxy-combustion d'une centrale à charbon. Elle a abouti à la définition de deux mécanismes réactionnels différents possibles : l'un considérant la formation équilibrée d'acide en phase gaz, et l'autre considérant la formation cinétiquement contrôlée d'acide en phase liquide. De plus, l'étude bibliographique a permis de proposer des améliorations en complétant au niveau thermodynamique le modèle Sour Water en prenant en compte la dissociation de l'acide nitreux.

Le modèle alors « amélioré » a été comparé aux mesures d'équilibre obtenues au LaTEP. Ces comparaisons ont montré que le modèle thermodynamique Sour Water permet de modéliser convenablement la solubilité du CO₂ dans l'eau en présence de NOx. De plus, lorsque la production des acides nitrique et nitreux est considérée en phase liquide via les réactions cinétiques, un écart majeur aux mesures expérimentales apparaissait : le nombre de moles de HNO₂ à l'équilibre dans la phase liquide était alors supérieur de deux ordres de grandeur au nombre de moles de HNO₃. Or, considérer la production des acides nitrique et nitreux en phase gaz via les réactions équilibrées permet de s'approcher des quantités de NO₂⁻ et NO₃⁻ mesurées. Enfin, des données expérimentales de solubilité du SO₂ dans des solutions d'acide sulfurique ont aussi été comparées aux résultats obtenus par le logiciel ProSimPlus®. Cette étude a permis de montrer que le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics via le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water, permet de modéliser les équilibres thermodynamiques de SO₂ dans des solutions d'acide sulfurique diluées et concentrées.

Ce modèle a aussi permis de renforcer la description du procédé de Callide de Air Liquide. En effet, la modélisation originale du pilote d'absorption de NOx de Air Liquide a été améliorée en suivant les étapes suivantes :

- Changement du modèle réactionnel d'absorption des NOx ;
- Prise en compte de la dissociation de l'acide nitreux dans le modèle Sour Water;
- Ajout d'un réacteur équilibré fictif pour prendre en compte les équilibres chimiques en phase gaz qui ont lieu dans les canalisations du procédé.

De plus, une étude de sensibilité des constantes d'équilibre des réactions a alors été réalisée pour évaluer les écarts à l'équilibre, et cette étude a révélé qu'il serait nécessaire de déplacer significativement les équilibres des réactions équilibrées de production d'acide pour espérer améliorer la modélisation. Ces dernières ont donc été supprimées au profit des réactions cinétiquement contrôlées de production d'acide. Cette dernière modification a permis d'améliorer significativement la modélisation prédictive du procédé de Callide. Les compositions des différents courants sont alors proches de celles relevées.

3. Application à la récupération du Lithium

3.1. Positionnement de l'étude

Le lithium fait partie des métaux stratégiques, car il est aujourd'hui considéré comme indispensable pour l'industrie, les technologies de pointe et la high-tech. En effet, le lithium trouve sa place dans diverses applications comme :

- les graisses lubrifiantes : l'hydroxyde de lithium est l'agent épaississant le plus utilisé dans les graisses polyvalentes pour les lubrifications automobiles et industrielles ;
- les batteries : les batteries rechargeables au lithium-ion et au lithium-polymère sont la source d'alimentation la plus efficace pour les téléphones mobiles, les ordinateurs portables et autres appareils portables électroniques. Les batteries pour les nouveaux modèles de véhicules électriques sont également à base de composés de lithium ;
- le verre céramique : le carbonate de lithium est un composant clé dans la formulation du verre céramique utilisé dans les cuisinières plates, rendant le verre résistant aux hautes températures.

La production de lithium est en partie assurée par l'exploitation de saumures de lacs salés partiellement asséchés, appelés « salars ». En 2014, la production obtenue à partir de salars a été de 98 000 t en équivalent de carbonate de lithium, soit 61% de la production mondiale (Vignes 2017).

Dans les saumures exploitées pour le lithium, le bore constitue une impureté majeure, mais aussi un sous-produit valorisable (Blazy et Jdid, 2011a). Dans le cas des saumures chiliennes, le salar de Carmen (Antofagasta, Chili) reçoit des saumures du salar d'Atacama, après qu'elles aient été épurées sur place par élimination des sels de sodium, de potassium et de magnésium. La séparation Bore/Lithium est ensuite réalisée par extraction. À partir des solutions de réextraction du bore, l'acide borique est récupéré par évaporation/cristallisation puis centrifugation (Blazy et Jdid, 2011b). L'acide borique est alors principalement utilisé dans les industries du verre, de la céramique, de l'affichage à cristaux liquides et de la fibre de verre (sqm.com).

Ces composés d'intérêt, bore et lithium, sont aussi tous les deux utilisés dans l'industrie nucléaire (Nordmann et Pinard Legry, 2013), au sein du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression. En effet, le bore est introduit dans le circuit primaire sous forme d'acide borique pour le contrôle de la réactivité du réacteur. Le lithium est introduit dans le fluide primaire sous forme d'hydroxyde de lithium pour contrôler le pH et minimiser les risques de corrosion des structures internes du réacteur.

Que ce soit pour la récupération du bore et du lithium issus de salars ou pour le traitement et le recyclage du bore et du lithium des eaux du circuit primaire des réacteurs nucléaires, il est nécessaire de comprendre et de modéliser le comportement des solutions composées d'eau, de bore et de lithium. Cette pré-étude, traitant de la récupération du lithium, a donc pour objectif de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$.

3.2. Modélisation du système d'intérêt {H₃BO₃, H₂O, LiOH}

L'étude bibliographique a permis de mettre en avant le modèle de coefficient d'activité MSE (cf. Chapitre II) pour lequel Wang *et al.* 2013 fournissent les paramètres d'interaction adaptés au système d'intérêt {H₃BO₃, H₂O, LiOH}. Ce modèle a donc été implémenté dans le serveur de calculs Simulis® Thermodynamics et a été utilisé pour représenter les équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt.

Les constantes d'équilibre chimique et solide-liquide, à prendre en compte dans l'étude du système {H₃BO₃, H₂O, LiOH}, sont obtenues par le modèle HKF (cf. Chapitre II) qui est aussi utilisé par Wang *et al.* 2013.

Les divers paramètres utilisés pour modéliser le système {H₃BO₃, H₂O, LiOH} sont présentés dans l'Annexe 7.

Dans la suite de ce paragraphe, les modélisations des différents sous-systèmes suivants sont présentées :

- {H₃BO₃, H₂O} ;
- {LiOH, H₂O} ;
- {H₃BO₃, H₂O, LiOH}.

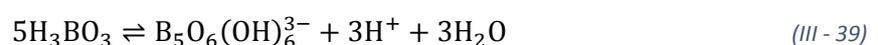
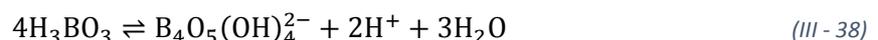
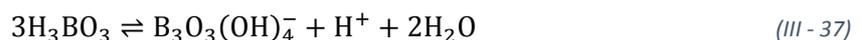
3.2.1. Etude du sous-système {H₃BO₃, H₂O}

L'étude du sous-système {H₃BO₃, H₂O} se décompose en quatre parties. La première recense les équilibres de formation des ions borate à considérer. La deuxième partie présente le diagramme de phase du binaire considéré. La représentation des équilibres liquide-vapeur et solide-liquide du sous-système {H₃BO₃, H₂O} par le modèle MSE feront respectivement l'objet de la troisième et de la quatrième partie.

Il est à noter que les fractions en bore des systèmes étudiés sont souvent exprimées en B₂O₃ équivalent ou en H₃BO₃ équivalent dans les graphiques présentés. Par exemple, la fraction de l'acide borique pur, H₃BO₃, est de 0.25 en B₂O₃. Il s'agit alors d'une quantité de B₂O₃ « équivalente » (représentant tous les composés borés présents : H₃BO₃ + B(OH)₄⁻ + B₂O₃ + etc...). Un tableau présentant les équivalences de concentration est présenté dans l'Annexe 8.

a. Formation des ions borates

Il existe des écarts entre les ions borates qui ont été identifiés par différents auteurs et/ou par différentes méthodes expérimentales (Wang *et al.* 2013). Wang *et al.* 2013 sélectionnent un schéma d'équilibres réactionnels entre l'acide borique et les ions borates pour inclure les espèces suivantes : H₃BO₃, B(OH)₄⁻, B₂O(OH)₅⁻, B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄²⁻ et B₅O₆(OH)₆³⁻, c'est-à-dire :



L'analyse du système $\{H_3BO_3, H_2O\}$ indique qu'une quantité marginale d'espèces ioniques est présente dans la solution, en raison des faibles propriétés acides de H_3BO_3 . Ainsi, lorsque la concentration en bore augmente, la non-idéalité de la solution de $\{H_3BO_3, H_2O\}$ peut être principalement attribuée à l'effet des interactions entre les molécules neutres prédominantes, à savoir, H_2O et H_3BO_3 .

b. Diagramme de phase du sous-système $\{H_3BO_3, H_2O\}$

La figure suivante présente les données expérimentales issues de la littérature pour le diagramme de phase du système $\{H_3BO_3, H_2O\}$ à pression atmosphérique :

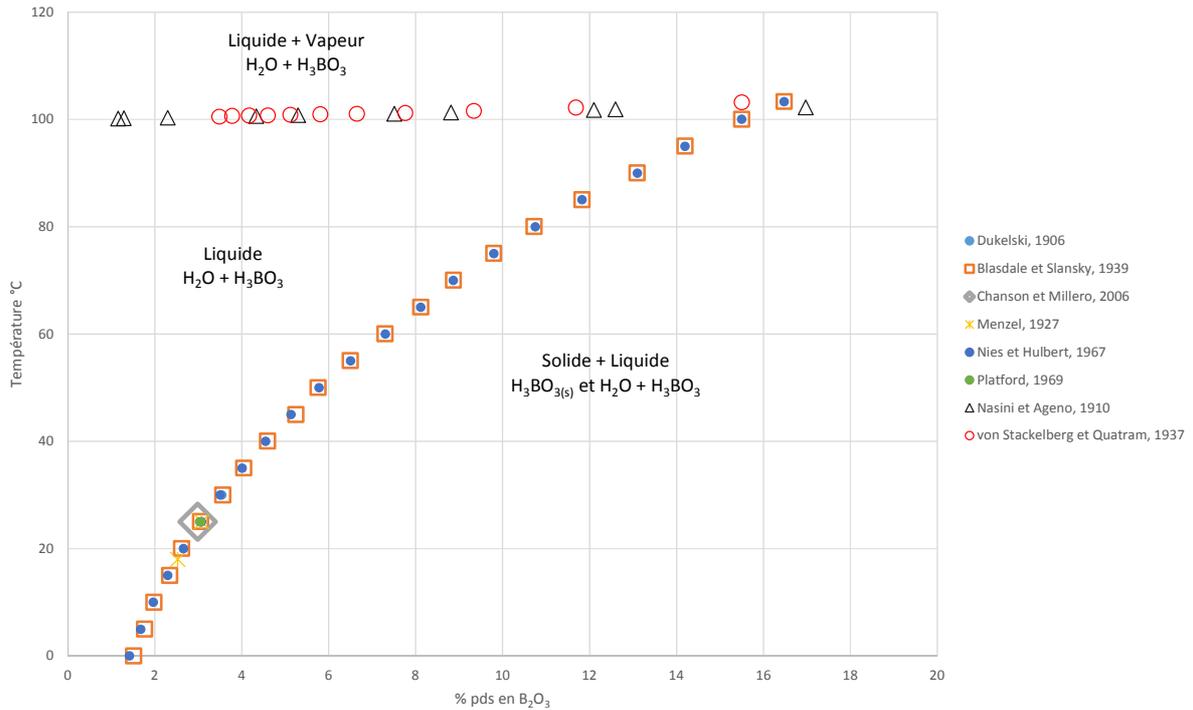


Figure III - 72 : Diagramme de phase du système $\{H_3BO_3, H_2O\}$

La courbe de bulle et la courbe d'équilibre solide-liquide se rejoignent pour une composition limite de 16.9% pds en B_2O_3 , soit une fraction molaire globale en H_3BO_3 de 0.11 (cf. Annexe 8).

c. *Equilibre liquide-vapeur du sous-système {H₃BO₃, H₂O}*

La Figure III - 73 et la Figure III - 74 représentent respectivement les températures de bulle et les pressions de bulle du sous-système {H₃BO₃, H₂O} par le modèle MSE.

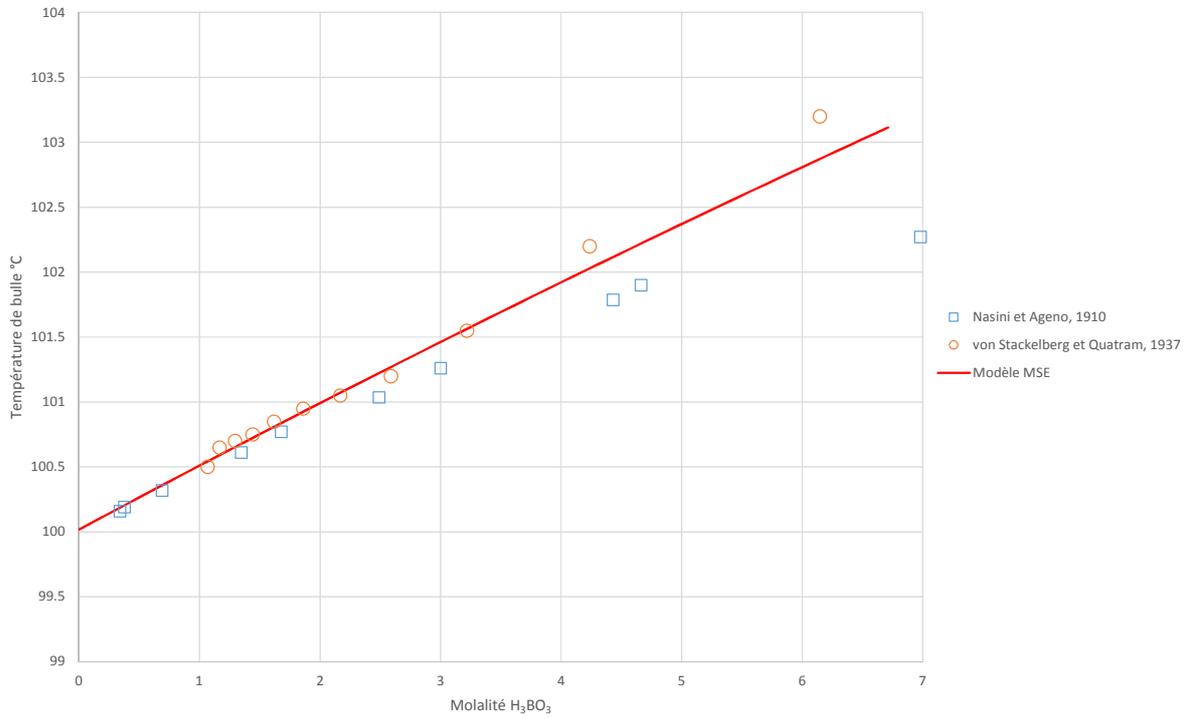


Figure III - 73 : Température de bulle du système {H₃BO₃, H₂O} à pression atmosphérique

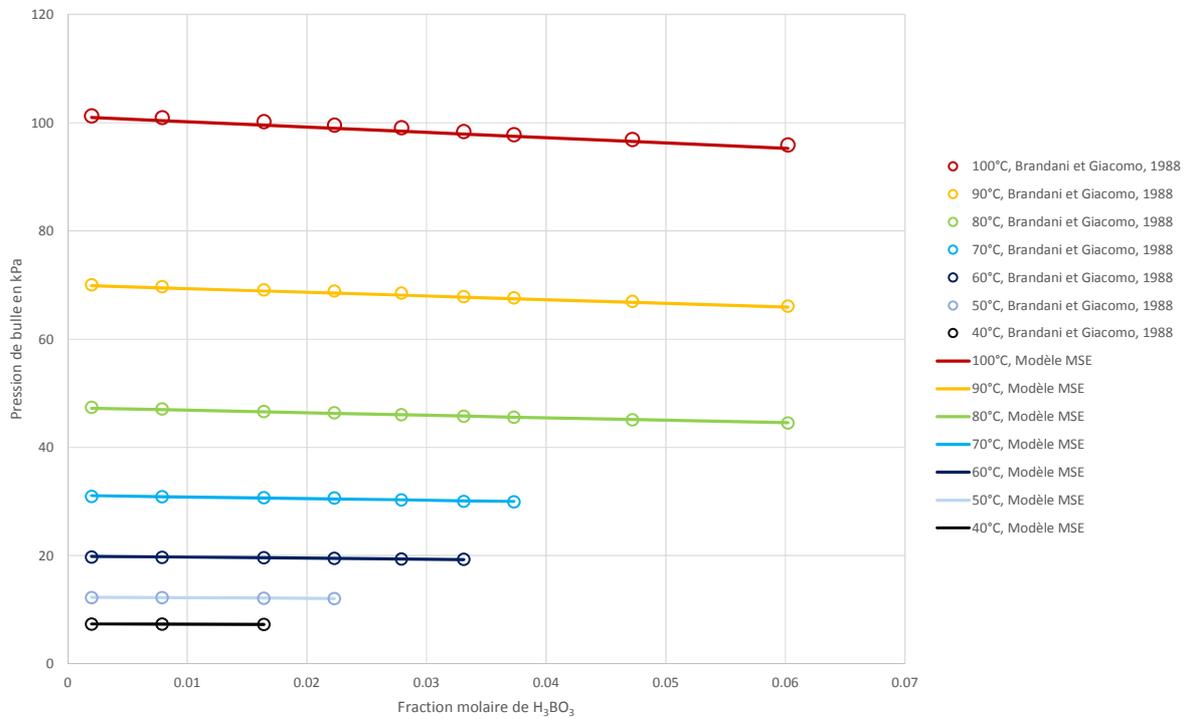


Figure III - 74 : Pression de bulle du système {H₃BO₃, H₂O}

d. *Equilibre solide-liquide du sous-système {H₃BO₃, H₂O}*

Lorsqu'il est chauffé lentement et en système ouvert, l'acide borique se décompose en perdant progressivement des molécules d'eau et en se transformant en acide métaborique HBO₂ ; à des températures plus élevées, il se forme de l'oxyde borique B₂O₃ dont la forme cristalline fond à 450°C. Il est alors nécessaire d'introduire les deux espèces neutres, HBO₂ et B₂O₃, via les réactions suivantes :



Les températures de fusion respectives considérées par Wang *et al.* 2013 pour H₃BO₃ et HBO₂ sont 170°C et 203°C.

Les équilibres solide-liquide du système {H₃BO₃, H₂O} obtenus par le modèle MSE dans le cadre de la présente étude sont comparés aux mesures expérimentales et aux résultats présentés dans Wang *et al.*, 2013 :

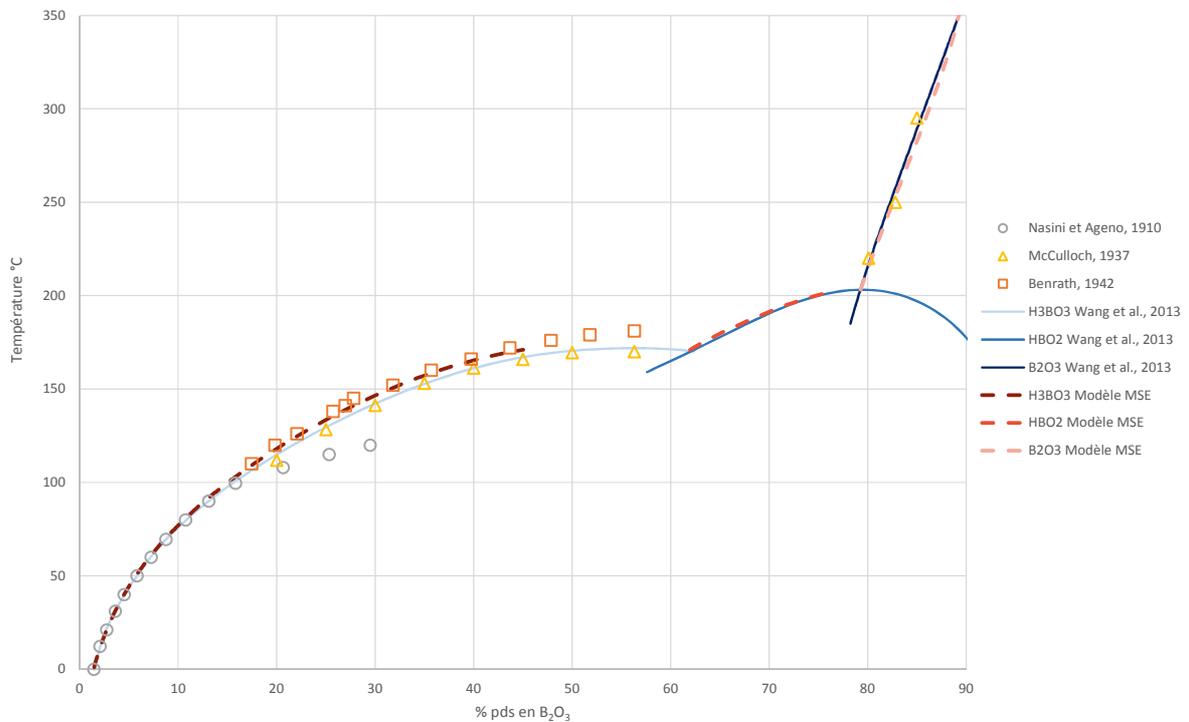


Figure III - 75 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système {H₃BO₃, H₂O} à la pression de bulle

Le modèle développé permet alors de représenter les solubilités successives des différents sels H₃BO₃, HBO₂ et B₂O₃.

3.2.2. Etude du sous-système {LiOH, H₂O}

La dissociation de LiOH dans l'eau est à considérer :



L'étude du sous-système {LiOH, H₂O} se décompose en deux parties. La représentation des équilibres liquide-vapeur et la représentation des équilibres solide-liquide du sous-système {LiOH, H₂O} par le modèle MSE sont présentées successivement.

a. Equilibre liquide-vapeur du sous-système {LiOH, H₂O}

Les pressions de bulle du système {LiOH, H₂O} obtenues par le modèle MSE sont comparées aux mesures expérimentales de Nasirzadeh *et al.* 2005 :

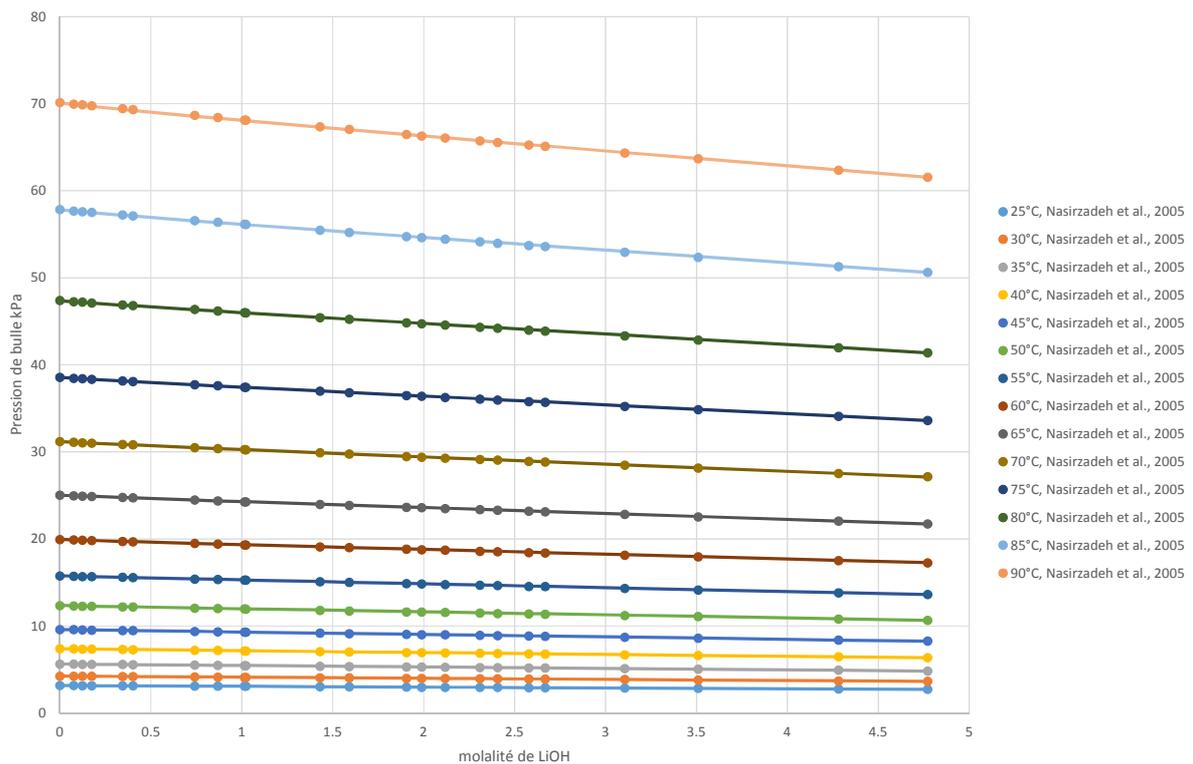


Figure III - 76 : Pression de bulle du système {LiOH, H₂O}

On remarque que l'équilibre liquide-vapeur de LiOH est bien représenté.

b. Equilibre solide-liquide du sous-système {LiOH, H₂O}

Les résultats de simulation obtenus avec le modèle MSE calculant les équilibres solide-liquide successifs de LiOH,H₂O et LiOH sont comparés aux données de la littérature (Urusova et Valyashko, 2015) sur la figure suivante :

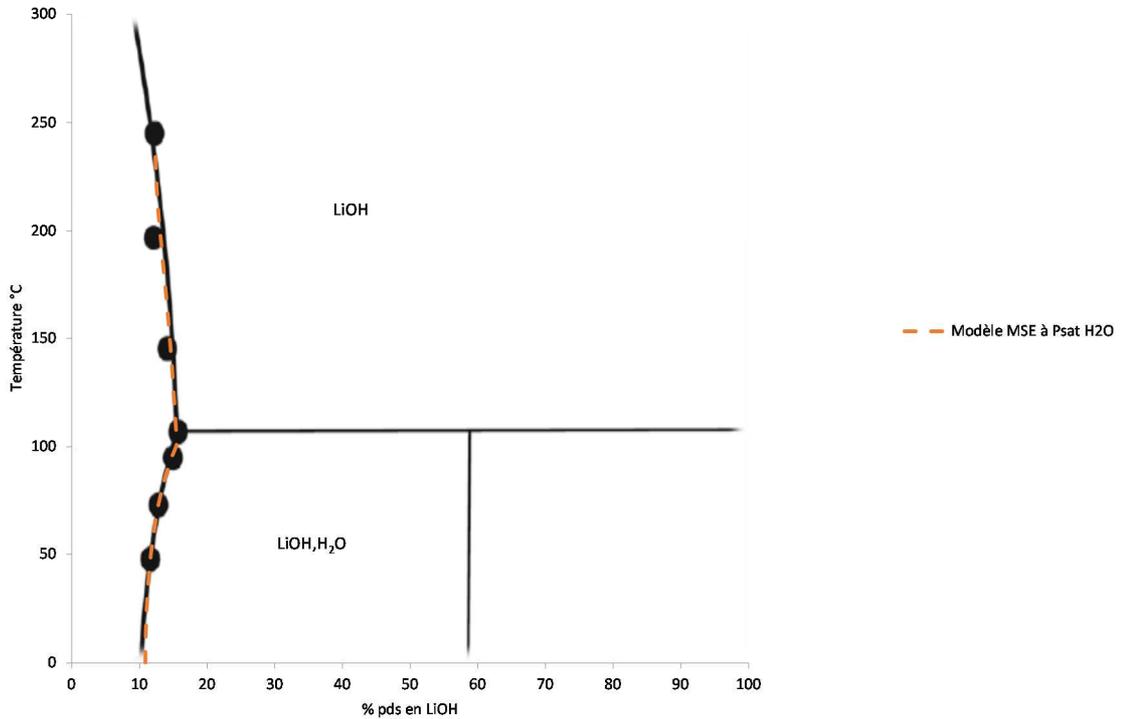


Figure III - 77 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système {LiOH, H₂O}

On remarque que les équilibres solide-liquide successifs de LiOH,H₂O et LiOH sont bien représentés jusqu'à 250°C.

3.2.3. Etude du système d'intérêt {H₃BO₃, H₂O, LiOH}

En plus des divers équilibres présentés dans les sous-systèmes précédents, il est aussi nécessaire de considérer les équilibres solide-liquide des espèces suivantes : LiB(OH)₄ ; LiBO₂ ; Li₂B₄O₇,3H₂O ; LiB₅O₈,5H₂O et LiBO₂,8H₂O.

Les résultats de simulation du modèle MSE calculant les équilibres solide-liquide successifs du système {H₃BO₃, H₂O, LiOH} à 100°C, sont comparés aux données de la littérature (Bouaziz, 1961) sur la figure suivante :

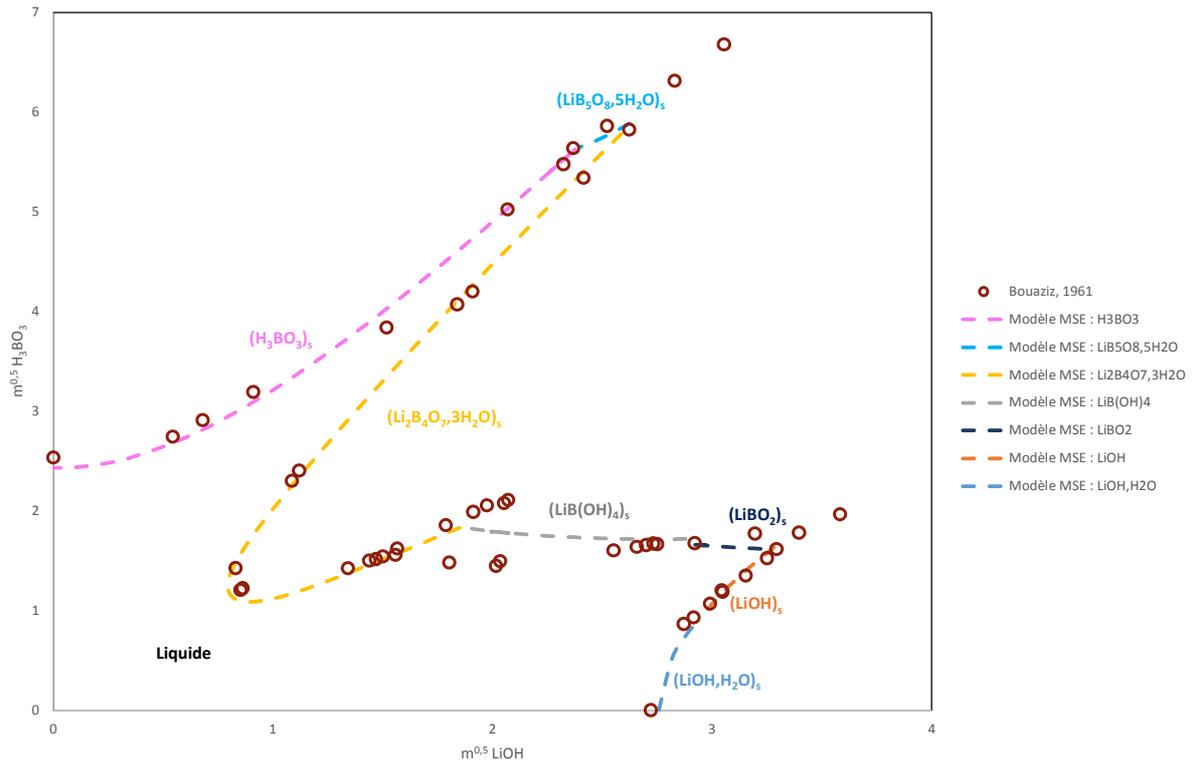


Figure III - 78 : Courbes d'équilibre solide-liquide du système $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$ à $100^\circ C$

3.3. Conclusion

L'étude du sous-système $\{H_3BO_3, H_2O\}$ a permis de valider les calculs d'équilibre liquide-vapeur du sous-système $\{H_3BO_3, H_2O\}$. De plus, les calculs d'équilibres solide-liquide du sous-système $\{H_3BO_3, H_2O\}$ ont été validés sur les données expérimentales.

L'étude du sous-système $\{LiOH, H_2O\}$ a permis de valider les calculs d'équilibre liquide-vapeur et les calculs d'équilibres solide-liquide de ce binaire en les comparant à des données expérimentales issues de la littérature.

Enfin, l'étude du système $\{H_3BO_3, LiOH, H_2O\}$ a permis de valider les calculs d'équilibre solide-liquide en les comparant à des données bibliographiques.

Cette pré-étude, a donc permis de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{H_3BO_3, H_2O, LiOH\}$ par le modèle MSE. Elle est le point de départ de la modélisation des procédés de récupération du bore et du lithium issus de salars. Une étude complémentaire, élargissant le système d'intérêt à d'autres sels : NaCl, CaCl₂, KCl et aux carbonates permettrait alors d'utiliser le modèle développé pour la représentation des solutions électrolytiques issues de salars.

4. Conclusion

Ce troisième et dernier chapitre présente les trois applications aux géo-ressources de la modélisation et de la simulation de systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs étudiés pendant cette thèse.

A savoir :

- la géothermie profonde ;
- le traitement de gaz acides, issus de fumées de l'oxy-combustion d'une centrale à charbon ;
- la récupération du lithium.

Pour chacune des applications étudiées, la littérature a permis de sélectionner un modèle thermodynamique adapté aux systèmes étudiés avec ses paramètres d'interaction. Les résultats de simulation ont ensuite été comparés aux mesures expérimentales issues de la littérature, ou d'études menées au LaTEP.

L'étude appliquée à la géothermie profonde porte sur la représentation des équilibres de phases du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ à haute température (de 60°C à 230°C) et à haute pression (jusqu'à 60 MPa). Le comportement de phases des systèmes $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-saumure}$ est important pour les opérateurs d'installations géothermiques, qui souhaitent savoir si et quand la saumure atteint la saturation pendant la production. Dans les cas où les paramètres du modèle n'étaient pas fournis dans la littérature, ou s'ils n'étaient valides que sur un domaine d'étude restreint, ils ont été régressés pour améliorer la prédiction du modèle. Enfin, la modélisation des différents sous-systèmes par le modèle E-NRTL présente de meilleurs résultats que le modèle Soreide et Whitson. Il est désormais possible d'estimer les pressions de bulle et de rosée du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ à haute température et à haute pression dans Simulis® Thermodynamics via le modèle E-NRTL développé. Pour améliorer encore la prédiction des équilibres de phases relatifs à la géothermie profonde, il serait alors intéressant de prendre en compte les compositions en CaCl_2 et en N_2 des eaux géothermales.

La deuxième étude porte sur le traitement de gaz acides issus de fumées de l'oxy-combustion d'une centrale à charbon. Le traitement des fumées est réalisé pour produire un flux concentré de dioxyde de carbone à haute pression, afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage. Dans le but d'améliorer la modélisation du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{SO}_2\}$ sous pression avec le modèle thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water de Simulis® Thermodynamics, une étude bibliographique a été réalisée. Cette dernière, portant sur le mécanisme réactionnel complexe qui se déroule lors de l'absorption de gaz acides dans l'eau, a permis de définir deux mécanismes réactionnels différents possibles, et de proposer des améliorations en complétant au niveau thermodynamique le modèle Sour Water. Le modèle « amélioré » a été comparé aux mesures d'équilibres obtenues au LaTEP, et il a permis de renforcer la description du procédé de Callide de Air Liquide.

Enfin, le troisième et dernier cas d'étude traite de la récupération du lithium, un métal dit stratégique. Dans les procédés de récupération du lithium par l'exploitation des saumures de lacs salés, le bore constitue une impureté majeure, mais aussi un sous-produit valorisable. Cette pré-étude, a donc permis de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{LiOH}\}$ par le modèle MSE. Elle est le point de départ de la modélisation des procédés de récupération du bore et du lithium issus de salars. Une étude complémentaire, élargissant le système d'intérêt à d'autres sels : NaCl , CaCl_2 , KCl et aux carbonates permettrait alors d'utiliser le modèle développé pour la représentation des solutions électrolytiques issues de salars.

Conclusion et perspectives

Les logiciels proposés par ProSim® sont utilisés pour améliorer la conception des procédés, accroître l'efficacité des usines ou réduire leur impact environnemental. Grâce à un investissement permanent en recherche et développement, ProSim® développe des solutions logicielles innovantes et est devenu un acteur majeur du domaine au niveau international. Il s'appuie pour cela sur le LaTEP, Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés. Ce laboratoire fait partie de l'Institut Carnot ISIFoR et de l'ITE INEF4 et rayonne non seulement au niveau national, mais également international. La caractérisation des systèmes électrolytiques est une de ses compétences fortes. Il est ainsi porteur de projets publics (ANR, Ademe...) ou privés sur cette thématique avec comme partenaires des laboratoires publics (Mines ParisTech, ICCF de Clermont-Ferrand, Georessources, LRGP de Nancy...), des EPIC (BRGM) ou des sociétés privées nationales ou internationales (TOTAL, AIR LIQUIDE, ProSim...). L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse a ainsi pour objectif d'enrichir les modèles thermodynamiques adaptés aux solutions électrolytiques du serveur de calculs thermodynamiques Simulis® Thermodynamics, avec les compétences du LaTEP, dans le cadre d'applications aux géo-ressources tout en profitant de la modélisation des opérations unitaires déjà présentes dans les logiciels de ProSim®.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Le premier présentant la thermodynamique générale des systèmes électrolytiques multiphasiques permet de rappeler les conventions utilisées et montre l'importance de la connaissance des équilibres et des espèces du système. Il met aussi en évidence la nécessité d'utiliser des modèles thermodynamiques adaptés pour résoudre les équilibres de phases des solutions électrolytiques. Le deuxième chapitre décrit alors les différents modèles thermodynamiques choisis pour représenter des systèmes électrolytiques multiphasiques. Enfin, dans le troisième et dernier chapitre, ces modèles sont appliqués aux systèmes d'intérêts, à savoir : la géothermie profonde, le traitement de gaz acides, et la récupération du lithium.

Les concepts et les définitions de base de la thermodynamique des solutions, notamment dans le cas particulier des solutions électrolytiques, ont été présentés dans le Chapitre I. La description thermodynamique du système électrolytique multiphasique est formalisée par deux fonctions thermodynamiques : le potentiel chimique et la fugacité. Leur calcul nécessite de définir les conventions utilisées. Dans ce travail, les conventions très classiquement utilisées ont été reprises :

- la convention dissymétrique est utilisée pour la description de la solution électrolytique, définissant l'état de référence corps pur pour le solvant et dilution infinie pour les solutés ; il en découle également une dissymétrie dans le traitement de l'échelle de composition (fraction molaire pour le solvant et molalité pour les solutés) ;
- l'approche dissymétrique γ/ϕ est adoptée pour la formalisation des équilibres liquide-vapeur. Ainsi, la description de la phase liquide requiert le choix d'un modèle de coefficient d'activité et la phase gaz est décrite à l'aide d'un modèle de calcul de coefficient de fugacité.

De plus, la connaissance du système d'intérêt, pouvant s'avérer complexe dans le cas des solutions électrolytiques, est essentielle à sa modélisation, car il est nécessaire de connaître l'ensemble des espèces du système ainsi que l'ensemble des équilibres à prendre en compte. En effet, les équations des équilibres de phases et des équilibres chimiques font partie du système d'équations à écrire pour définir l'opération unitaire de flash solide-liquide-vapeur, déjà intégrée dans Simulis® Thermodynamics. La résolution de ce système d'équations permet de calculer les compositions vapeur à l'équilibre, les spéciations liquides de la solution électrolytique, et les phases solides à l'équilibre.

Les équations d'équilibre écrites dans le flash font alors apparaître d'autres grandeurs thermodynamiques :

- le coefficient de fugacité pour la description de la phase gaz ;
- le coefficient d'activité pour la description de la phase liquide ;
- la constante d'équilibre ou le potentiel chimique pour l'écriture des équilibres chimiques et solide-liquide ;
- la constante de Henry pour chacun des gaz du système électrolytique considéré.

Chacune de ces grandeurs doit être calculée par un modèle thermodynamique.

Le Chapitre II s'est alors attaché à décrire les modèles thermodynamiques d'intérêt pour le calcul de ces grandeurs et la résolution des flashes. Il met particulièrement l'accent sur les coefficients d'activité qui traduisent la non-idéalité d'une phase liquide et qui se calculent grâce à un modèle d'enthalpie libre d'excès. En solution électrolytique, la théorie de Debye-Hückel permet de décrire les solutions salées diluées. Le travail de Pitzer a ensuite permis d'étendre le modèle permettant de modéliser les propriétés des solutions salines concentrées. De plus, des modèles d'enthalpie libre d'excès des solutions non-électrolytiques ont été adaptés aux solutions ioniques en intégrant dans leur écriture les travaux de Pitzer, Debye et Hückel. Ainsi, les modèles suivants ont été présentés :

- E-NRTL, qui comme son nom l'indique est une extension du modèle de composition locale Non Random Two Liquid ;
- MSE, qui utilise le modèle UNIQUAC pour la description des interactions de courte portée.

Ces modèles de coefficient d'activité (Pitzer, E-NRTL et MSE) ont fait l'objet de développements dans le serveur de calculs thermodynamiques Simulis® Thermodynamics durant cette thèse.

Ils ont ensuite été utilisés lors de simulations appliquées aux géo-ressources dans le Chapitre III. En effet, ce troisième et dernier chapitre présente les trois applications aux géo-ressources de la modélisation et de la simulation de systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs étudiés pendant cette thèse. A savoir :

- la géothermie profonde ;
- le traitement de gaz acides, issus de fumées d'oxy-combustion d'une centrale à charbon ;
- la récupération du lithium.

Pour chacune des applications étudiées, la littérature a permis de sélectionner un modèle thermodynamique avec ses paramètres d'interaction. Puis les résultats de simulation ont été comparés aux mesures expérimentales issues de la littérature, ou bien d'autres études menées au LaTEP. Si les paramètres des modèles initialement pris dans la littérature ne permettaient pas de représenter correctement les systèmes électrolytiques sur le domaine d'application considéré, des régressions de paramètres ont été effectuées pour améliorer les performances des modèles et donc parfaire la description du comportement des systèmes réels.

L'étude appliquée à la géothermie profonde porte sur la représentation des équilibres de phases du système $\{CO_2, CH_4, NaCl, H_2O\}$ à haute température (de 60°C à 230°C), à haute pression (jusqu'à 60 MPa). En effet, le comportement de phase des systèmes CO_2-CH_4 -saumure est important pour les opérateurs d'installations géothermiques, qui souhaitent savoir si et quand la saumure atteint la saturation en gaz pendant la production. Le modèle de coefficient d'activité E-NRTL a été choisi pour modéliser ce système.

Pour aboutir à un modèle général pouvant s'appliquer à un large domaine de température et de pression, cette étude a nécessité l'optimisation de paramètres d'interaction binaire de cinq sous-systèmes sur un total de 2847 points expérimentaux. Chacune de ces optimisations a demandé au préalable des études de sensibilité permettant de sélectionner les paramètres d'interaction à

optimiser et de tester divers paramètres d'optimisation tels que la fonction objectif, la méthode de résolution, l'initialisation des paramètres et la distribution des points expérimentaux régressés.

Il est désormais possible d'estimer les pressions de bulle du système $\{\text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{NaCl}, \text{H}_2\text{O}\}$ à haute température et à haute pression dans Simulis® Thermodynamics via le modèle E-NRTL développé. L'exploitation de ce modèle pour le puits géothermique de production permet alors de calculer la potentielle solubilité en gaz dans le réservoir du puits. De plus, les calculs d'équilibre liquide-vapeur réalisés pointent le rôle important du méthane sur la pression de bulle du système. En effet, ce dernier a une faible solubilité dont la variation entraîne une forte variation de la pression de bulle.

La deuxième étude porte sur le traitement de gaz acides, issus de fumées d'oxy-combustion d'une centrale à charbon. Le traitement des fumées est réalisé pour produire un flux concentré de dioxyde de carbone à haute pression, afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage. L'objectif de l'étude est d'améliorer la modélisation du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{SO}_2\}$ sous pression avec le profil thermodynamique des solutions électrolytiques Sour Water de Simulis® Thermodynamics qui utilise le modèle de Pitzer modifié par Edwards pour le calcul des coefficients d'activité.

Or, la recherche bibliographique du système d'intérêt, essentielle à sa modélisation, et regroupant l'ensemble des espèces du système et des équilibres à prendre en compte s'est avérée compliquée. La complexité du mécanisme réactionnel qui se déroule lors de l'absorption des gaz SO_x et NO_x se traduit dans cette étude par le fait que les mécanismes réactionnels ne sont pas clairement identifiés, et que les mesures d'équilibres sont quasiment inexistantes. L'étude détaillée de la littérature a cependant permis de proposer deux schémas réactionnels de l'absorption des gaz SO_x et NO_x accompagnés des constantes d'équilibres et des constantes cinétiques appropriées, l'un prenant en compte la formation d'acides nitrique et nitreux équilibrée en phase gaz, et l'autre contrôlée par une cinétique en phase liquide.

Les modélisations obtenues avec ces schémas réactionnels et le modèle Sour Water ont été comparées :

- aux mesures d'équilibre du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{O}_2\}$ réalisées au LaTEP ;
- aux résultats de la campagne de mesures effectuée sur la section d'absorption des gaz d'oxy-combustion de l'unité pilote de captage et de stockage de CO_2 de Air Liquide dans la centrale électrique du groupement australien Callide Oxyfuel Services.

La prise en compte du modèle réactionnel avec formation d'acides en phase liquide, l'ajout de la dissociation de l'acide nitreux dans le modèle Sour Water et l'ajout d'un réacteur pour la modélisation des conduites dans la simulation du procédé de Air Liquide a permis d'améliorer significativement la modélisation prédictive du procédé de Callide.

Enfin, le troisième et dernier cas d'étude traite de la récupération du lithium, un métal dit stratégique. Dans les procédés de récupération du lithium par exploitation des saumures de lacs salés, le bore constitue une impureté majeure, mais aussi un sous-produit valorisable. L'objectif de cette pré-étude, est de modéliser les équilibres solide-liquide des co-précipités de bore et de lithium pouvant apparaître lors du raffinage des saumures. La formation de ces co-précipités est à éviter pour séparer le lithium du bore.

La complexité de la mise en place d'un modèle spécifique aux solutions borées et au lithium réside dans la chimie particulière du bore. En effet, l'acide borique se décomposant en acide métaborique et en oxyde borique après l'atteinte de sa température de fusion, le nombre important de dissociations et d'ions borates, ainsi que la prise en compte des divers co-précipités de bore et de lithium a nécessité la modification de la résolution des calculs d'équilibres dans le serveur de calcul Simulis® Thermodynamics. Cette pré-étude a donc permis de comprendre et de valider la représentation des équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{LiOH}\}$ par le modèle MSE.

Les perspectives de ces travaux sont nombreuses, car les différents systèmes étudiés peuvent être complexifiés de manière croissante en y considérant d'autres gaz dissous, ou en prenant en compte d'autres électrolytes.

Pour le cas d'étude appliqué à la géothermie profonde, la prise en compte du diazote, gaz très volatil, permettrait dans un premier temps d'obtenir des tendances et d'orienter les conditions des futures expériences en laboratoire, ensuite une optimisation des paramètres d'interaction binaire fiabiliserait les calculs. De plus, d'autres électrolytes présents dans les saumures géothermales peuvent être considérés (CaCl_2 , KCl , carbonates). La considération des équilibres solide-liquide des différents sels présents dans les saumures est aussi une perspective intéressante qui permettrait de prédire les conditions d'apparition de précipité lors de la diminution de température dans l'échangeur. Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence le manque de données expérimentales de certains sous-systèmes étudiés. Pour enrichir ses bases de données, le LaTEP mène des études expérimentales sur la caractérisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes {eaux salées, CO_2 , impuretés} dans des conditions de hautes températures et hautes pressions des fluides géothermaux.

De la même manière, le manque de données expérimentales fiables sur l'absorption de gaz acides dans la littérature a permis de mettre en avant l'importance de l'acquisition de données pour consolider les mécanismes réactionnels de ce système. Dans ce cadre et dans le but d'obtenir des mesures cinétiques et d'équilibre, Air Liquide et le LaTEP ont lancé un contrat de recherche sur la caractérisation thermochimique du système $\{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{NO}_x, \text{SO}_2\}$ sous pression.

Enfin, la dernière étude représentant les équilibres solide-liquide et liquide-vapeur du système d'intérêt $\{\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{LiOH}\}$ par le modèle MSE est le point de départ de la modélisation des procédés de récupération du bore et du lithium issus de salars. Cette modélisation est particulièrement importante car, lors du raffinage des saumures, il est nécessaire de d'éviter les apparitions des co-précipités modélisées par le modèle développé pour séparer le lithium du bore. Une étude complémentaire, élargissant le système d'intérêt à d'autres sels : NaCl , CaCl_2 , KCl et aux carbonates permettrait alors d'utiliser le modèle développé pour la représentation des solutions électrolytiques issues de salars.

Nomenclature

a	activité	(-)
b	covolume	(m ³)
d _p	diamètre des ions	(m)
e	charge élémentaire d'un électron	(1.6021x10 ⁻¹⁹ C)
f	fugacité	(Pa)
G	enthalpie libre	(J)
H	constant de Henry	(Pa.(kg de solvant).mol ⁻¹)
I	force ionique de la solution	(mol.kg ⁻¹)
K	constante d'équilibre chimique	(-)
k	constante de Boltzmann	(1.3806x10 ⁻²³ J.K ⁻¹)
K _s	constante d'équilibre solide-liquide	(-)
M	masse molaire	(kg.mol ⁻¹)
m	molalité	(mol.(kg de solvant) ⁻¹)
n	composition	(-)
N _A	nombre d'Avogadro	(6.0225x10 ²³ molécules.mol ⁻¹)
P	pression	(Pa)
R	constante des gaz parfaits	(8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	température	(K)
v	volume molaire	(m ³ .mol ⁻¹)
x	fraction molaire liquide	(-)
y	fraction molaire gaz	(-)
Z	facteur de compressibilité	(-)
z	fraction molaire	(-)
ε	la constante diélectrique du solvant	(-)
Φ	coefficient osmotique de la solution	(-)
ψ	énergie potentielle électrostatique	(J)
z	charge	(-)
γ	coefficient d'activité	(-)

μ	potentiel chimique	(J.mol ⁻¹)
π	correction de Poynting	(-)
ϕ	coefficient de fugacité	(-)

Indices :

f	formation
s	solvant
Solide	solide
C	critique
i	constituant

Exposants :

*	corps pur
\pm	moyen
∞	dilution infinie
A, a	anion
C, c	cation
CP	courte portée
E	excès
GP	gaz parfait
id	idéal
LC	composition locale
LP	longue portée
m	échelle de molalité
MP	moyenne portée
PDH	Pitzer Debye Hückel
r	réaction r
ref	état, composition et pression de référence
sat	saturation
x	échelle de fraction molaire

Références bibliographiques

Abdi M. A., Hussai, A., Hawboldt K., Beronich E., Experimental Study of Solubility of Natural Gas Components in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol at Low-Temperature and High-Pressure Conditions, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52, 1741-1746.

Abrams E. S., Prausnitz J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21, 1, 1975, 116-128.

Achard C., Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs, Contribution à la mise en place d'un logiciel de simulation des procédés biotechnologiques, Thèse de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand III, 1992.

Addicks J., Owren G.A., Fredheim A.O., Tangvik K., Solubility of Carbon Dioxide and Methane in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47, 855-860.

Ai N., Li B., Chen J., Fei W. -Y., Measurement of CO₂ solubilities in dimethyl carbonate, *Huaxue Gongcheng*, 2005, 33(3), 4, 51.

Amirijafari B., Campbell J., Solubility of gaseous hydrocarbon mixtures in water, *Soc. Pet. Eng. J.*, 1972, 21-27.

Armitage J.W., Cullis C.F., Studies of the Reaction Between Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. *Combustion & Flame*, 1971, 16, 125-130.

Ashmore P.G., Burnett M.G., Tyler, B.J., Reaction of nitric oxide and oxygen. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 685-691.

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I- gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, 4, 1461-1738.

Austgen D., Rochelle G., Peng X., Chen C., Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1989, 28, 1060-1073.

Awan J.A., Thomsen K., Coquelet C., Fosbol P.L., Richon D., Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling of the Propyl Mercaptan + Methane + Water System, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55(2), 842-846.

Bamberger A., Sieder G., Maurer G., High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K, *J. Supercrit. Fluids*, 2000, 17, 97-110.

Bando S., Takemura F., Nishio M., Hihara E., Akat M., Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48, 576-579.

BASSIL G, Etude expérimentale des équilibres liquide-vapeur du système H₂O-CO₂-O₂-NO_x-SO_x sous pression, 2015.

Beattie I.R., Dinitrogen Trioxide, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol.5, Wiley, New York, 1963.

Ben Gaïda L., Gros J-B., Dussap C.G., Activity coefficients of concentrated strong and weak electrolytes by a hydration equilibrium and group contribution model, *Fluid Phase Equilibria*, 289, 2010, 40-48.

Ben Gaïda L., Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces, Thèse de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, 2007.

Bermejo M.D., Martin A., Florusse L.J., Peters C.J., Cocero M.J., The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure, *Fluid Phase Equilib.*, 2005, 238, 220–228.

Beutier D., Renon H., Corrections. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1980, 19, 4, 722.

Beutier D., Renon H., Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O, and NH₃-SO₂-H₂O Vapor-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978, 17, 3, 220-230.

Beutier D., Renon H., Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O, and NH₃-SO₂-H₂O Vapor-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1978, 17, 3, 220-230.

Blasdale W.C., Slansky C.M., The solubility curves of boric acid and the borates of sodium, *Journal of the American Chemical Society*, 1939, 61 (4), 917-924.

Blazy P., Jdid E.A., Bore, *Techniques de l'ingénieur*, 2011b, Réf : J6170 v1.

Blazy P., Jdid E.A., Métallurgie du lithium, *Techniques de l'ingénieur*, 2011a, Réf : M2500 v1.

Bodenstein, M., Bildung und Zersetzung der höheren Stickoxyde. *Z. Physik. Chem.* 1922, 100, 68-123.

Bollas G.M., Chen C., Barton P.I., Refined Electrolyte-NRTL Model: Activity Coefficient Expressions for Application to Multi-Electrolyte Systems, *AIChE Journal*, 2008, 54 (6), 1608-1624.

Bouaziz R., *Ann. Chim.*, 1961, 6, 345-393.

Bouillot B., Introduction aux Méthodes Thermodynamiques pour le Génie des Procédés, Choix d'un modèle thermodynamique et simulation, Mines Saint-Etienne, Version 2015-2016

Brandani V., Re G.D., Giacomo G.D., Thermodynamics of Aqueous Solutions of Boric Acid, *J. Solution Chem.*, 1988, 17(5), 429-434.

Brelvi S.W., O'Connell J.P., Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molar Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids. *AIChE J.*, 1972, 18, 6, 1239-1243.

Briones J.A., Mullins J.C., Thies M.C., Kim B.U., *Fluid Phase Equilib.*, 1987, 36, 235

Bronsted J.N., Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, *Z. Phys. Chem.*, 1922, 102, 169-207.

Cai Z., Wu Z., Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium with CO₂ Systems at High Pressure, *Huaxue Gongcheng*, 1996, 24(4), 71-73.

Campos C., Villardi H., Pessoa F., Uller A., Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling, *Journal of Chemical Engineering*, 2009, 54, 2881-2886.

Carvalho P.J., Pereira L.M.C., Goncalves N.P.F., Queimada A.J., Coutinho J.A.P., Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state, *Fluid Phase Equilib.*, 2015, 388, 100–106.

Chanson M., Millero F.J., The solubility of boric acid in electrolyte solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 2006, 35 (5), 689-703.

Chapoy A., Phase Behaviour in Water/Hydrocarbon Mixtures Involved in Gas Production Systems. Ph.D. Thesis, ENSM de Paris, 2005, 206207.

Chapoy A., Mohammadi A.H., Chareton A., Tohidi B., Richon D., Measurement and modeling of gas solubility for the carbon dioxide- water system, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 1794–1802.

Chen C.-C., Britt H. I., Boston J. F., Evans L. B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1982, 28, 588-596.

Chen C.-C., Evans L. B., A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.* 1986, 32, 444-454.

Chen C.-C., Simoni L. D., Brennecke J. F., Stadtherr M. A., Correlation and Prediction of Phase Behavior of Organic Compounds in Ionic Liquids Using the Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 7081-7093.

Chen C.-C., Song Y., Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. *AIChE J.* 2004, 50, 1928-1941

Clegg S.L., Rad J.A., Pitzer K.S., Thermodynamic Properties of 0-6 mol kg⁻¹ Aqueous Sulfuric Acid from 273.15 to 328.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90 (13), 1875-1894.

Coan C. R., King A. D., Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 1857.

Colle S., Etude thermodynamique et cinétique de l'absorption du dioxyde de soufre dans des solutions d'acide sulfurique de moyennes et fortes concentrations contenant du peroxyde d'hydrogène, 2006.

Cosgrove B. A., Walkley J., Solubilities of Gases in H₂O and 2H₂O, *J. Chromatogr.*, 1981, 216, 161-167.

Cramer S. D., Solubility of methane, carbon dioxide, and oxygen in brines from 0°C to 300°C, *Bur. Mines Rep. Invest. U.S. RI*, 1982, 8706, 1–14

CRC. Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

Crovetto R., Fernández-Prini R., Japas M.L., Solubilities of inert gases and methane in H₂O and in D₂O in the temperature range of 300 to 600 K, *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(2), 1077-1086.

Crovetto R., Wood A.H., Solubility of CO₂ in water and density of aqueous CO₂ near the solvent critical temperature, *Fluid Phase Equilibria*, 1992, 74, 271-288.

Culberson O.L., McKetta J.J., Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. II The solubility of ethane in water at pressure to 10 000 psi, *Transactions AIME*, 1950, 189, 319.

Culberson O.L., McKetta J.J., PHASE EQUILIBRIA IN HYDROCARBON-WATER SYSTEMS III-The Solubility of Methane in Water at Pressures to 10,000 PSIA, *Petroleum transactions AIME*, 1951, 192, 223-226.

D'Souza R., Patrick J. R., Teja A. S., High pressure phase equilibria in the carbon dioxide - n-hexadecane and carbon dioxide- water systems, *Can. J. Chem. Eng.*, 1988, 66, 319-323.

Dalmolin I., Skovroinski E., Biasi A., Corazza M.L., Dariva C., Oliveira J.V., Solubility of Carbon Dioxide in Binary and Ternary Mixtures with Ethanol and Water, *Fluid Phase Equilib.*, 2006, 245, 193-200.

Dang D., Tassios D.P., Prediction of enthalpies of mixing with a UNIFAC model, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25 (1), 1986, 22-31.

de Hemptinne J-C., Ledanois J-M., Mougin P., Barreau A., *Select thermodynamic models for process simulation*, Editions Technip, Paris, 2012.

Debye P., Huckel E, Zur Theory der Electrolyte. *Phys. Z.* 1923, 24, 185.

Dhima A., De Hemptinne J.-C., Jose J., Solubility of hydrocarbons and CO₂ mixtures in water under high pressure, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(8), 3144-316.

Dhima A., de Hemptinne J.C., Moracchini G., Solubility of light hydrocarbons and their mixtures in pure water under high pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 145, 129-150.

Dohrn R., Bunz A. P., Devlieghere F., Thelen D., Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus, *Fluid Phase Equilib.*, 1993, 83, 149-158.

Drummond S. E., *Boiling and Mixing of Hydrothermal Fluids: Chemical Effects on Mineral Precipitation*, Ph.D Thesis, Pennsylvania State University, 1981, 365-380.

Duffy J.R., Smith N.O., Nagy B., Liquidus surfaces in the system CH₄-H₂O-NaCl-CaCl₂ at room temperatures and at pressures below 1000 psia, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 24, 23-31.

Dukelski M.P., Über Borate, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1906, 50 (1), 38-48.

Edwards T. J., Maurer G., NEWMAN J., PRAUSNITZ J. M., *AIChE Journal*, 1978, 24, 6, 966-976.

Ellis, A. J., The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures, *Am. J. Sci.*, 1959, 257, 217-234.

England C., Corcoran W.H., The rate and mechanism of the air oxidation of parts-per million concentrations of nitric oxide in the presence of water vapor, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1975, 14, 55-63.

Etienne A., *Cours du Conservatoire National des Arts et Métiers, Chimie Industrielle - Procédés fondamentaux de l'industrie chimique - Oxydation : Acide sulfurique, acide nitrique, composés minéraux divers*, Editions Scientifiques Riber, 1968, Paris, France.

Falk M., Giguère P. A., On the nature of sulphurous acid. *Can. J. Chem.*, 1958, 36, 1121-1125.

Fenghour A., Wakeham W.A., Watson J.T.R., Densities of water+carbon dioxide" in the temperature range 415 K to 700 K and pressures up to 35 MPa, *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, 28, 433-446.

Fleig D., Alzueta M.U., Normann F., Abián M., Andersson K., Johnsson, F., Measurement and modeling of sulfur trioxide formation in a flow reactor under post-flame conditions, *Combustion and Flame*, 2013, 160, 1142-1151.

Fleig D., Andersson K., Normann F., Johnsson, F., SO₃ formation under oxyfuel combustion conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 8505-8514.

Fonseca J., von Solms N., Development and testing of a new apparatus for the measurement of high-pressure low-temperature phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 329, 55-62.

Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE Journal*, 21 (6), 1975, 1086-1099.

Gao J., Zheng D., Guo T.-M., Solubilities of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and a Natural Gas Mixture in Aqueous Sodium Bicarbonate Solutions under High Pressure and Elevated Temperature, *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 1997(42), 69-73.

Ghadri S., Forte E., Maiteland G., Rodriguez-Henriquez J., Trusler, J.P., Experimental and Modeling Study of the Phase Behavior of (Methane + CO₂ + Water) Mixtures, *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118, 14461-14478.

Gillepsie P. C., Wilson G. M., Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-nPentane, Water-Methane-nPentane, Research Report RR48, Gas Processors Association: Tulsa, 1982.

Gmehling J., Kolbe B., Kleiber M., Rarey J., *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Weiheim, Germany 2012.

Gmehling J., Weidlich U., Results of a modified UNIFAC method for alkane-alcohol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 27, 1986, 171-180.

Gmitro J.I., Vermeulen T., Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid, *AIChE Journal*, 1964, 10 (5), 740-746.

Greig J.D., Hall P.G., Thermal oxidation of nitric oxide at low concentrations, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 655-661.

Gruskiewicz M. S., Palmer D. A., Springer R. D., Wang P., Anderko A., Phase behavior of aqueous Na-K-Mg-Ca-Cl-NO₃ mixtures: isopiestic measurements and thermodynamic modeling, *J Solution Chem*, 36, 2007, 723-765.

Gu F., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Sodium Chloride Solution under High Pressure, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 1998, 12(2), 118-123.

Guggenheim E.A., Stokes R.H., *Equilibrium properties of aqueous solutions of single strong electrolytes*, Pergamon Press, 1969.

Guo H., Chen Y., Hu Q., Lu W., Ou W., Geng L., Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO₂ solubility in water from 273.15 to 573.15K and from 10 to 120 MPa, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, 382, 70-79.

Guo H., Huang Y., Chen Y., Zhou Q., Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, 61, 466-474.

Haghtalab A., Peyvandi K., Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilibria*, 281, 2009, 163-171.

Han J. M., Shin H.Y., Min B.M., Han K.H., Cho A., Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2009, 15, 212–216.

Han J., Carey J., Zhang J., A coupled electrochemical-geochemical model of corrosion for mild steel in high-pressure CO₂-saline environments, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 777-787.

Hasche R.L., Patrick W.A., Studies on the rate of oxidation of nitric oxide. II. The velocity of the reaction between nitric oxide and oxygen at 0° and 30°, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1207-1215.

Hayashi Y., Direct Measurement of Solubility of Methane and Carbon Dioxide in High Pressure Water Using Gas Chromatography, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2014, 57(3), 125-132.

Hisatsune I.C., Zafonte L., A kinetic study of some third-order reactions of nitric oxide, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 2980-2989.

Hou S.X., Maitland G.C., Trusler J.P.M., Phase equilibria of (CO₂ + H₂O + NaCl) and (CO₂ + H₂O + KCl): Measurements and modeling, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, 78, 78–88.

Hou S.X., Maitland G.C., Trusler, J.P.M., Measurement and modelling of the phase behaviour of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 to 448.15 K, *J. Supercrit. Fluids*, 2013, 73, 87–96.

<http://www.sqm.com/en-us/productos/litio/aplicacionesdelitio.aspx>

Hupen B., Kenig E.Y., Rigorous Modelling of NO_x Absorption in Tray and Packed Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 2005, 60, 6462-6471.

Huss A. J., Eckert C.A., Equilibria and ion activities in aqueous sulphur dioxide solutions, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 2268-2270.

Jacobowicz I., Désulfuration des fumées. J3924. Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique, 2000, Techniques de l'ingénieur.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 ° to 1000°C. *Computers and Geosciences*, 1992, 18, 899-947.

Joshi J.B., Mahajani V.V., Juvekar V.A., Absorption of NO_x Gases, *Chemical Engineering Communications*, 1985, 33, 1-90.

Kan, A., Tomson, M., Scale Prediction for oil and gas production, *SPE Journal*, 2012,. 17 (2), 362-378.

Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J., Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO₂ + H₂O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 10 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 4393– 4398.

Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J., Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for Methane + Water Solutions Containing Different Monovalent Electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 5392-5398.

Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling, J., Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO₂ + H₂O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 10 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 4393–4398.

Kikic I., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund A., On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 58 (2), 1980, 253-258.

Kim Y.S., Ryu S.K., Yang S.O., Lee C.S., Liquid water– hydrate equilibrium measurements and unified predictions of hydrate-containing phase equilibria for methane, ethane, propane, and their mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 2409–2414.

Klamt A., Conductor-like screening model for real solvents - a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 2224-2235.

Klamt A., Jonas V., Burger T., Lohrenz J.C.W. Refinement and parametrization of cosmo-rs. *Journal Of Physical Chemistry A*, 1998, 102, 26, 5074-5085.

Knuutila H., Hessen E.T., Kim I., Haug-Warberg T., Svendsen H.F., Vapor-liquid equilibrium in the sodium carbonate-sodium bicarbonate-water-CO₂-system. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65, 2218-2226.

Koschel D., Coxam J.Y., Rodier L., Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration, *Fluid Phase Equilib.*, 2006, 247, 107–120.

Koukolik M., Marek J., *Proceedings of the 4th European Symposium on Chemical Reaction Engineering*. Pergamon, 1968, Oxford, pp. 347-359.

Lannung A., Gjaldbæk J.C., The Solubility of Methane in Hydrocarbons, Alcohols, Water and Other Solvents, *Acta Chemica Scandinavica*, 1960, 14, 1124-1128.

Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund A., A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 26, 1987, 2274-2286.

Lekvam K., Bishnoi P. R., Dissolution of methane in water at low temperatures and intermediate pressures, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 131, 297–309.

Lewis G.N., Randall, M., The activity coefficient of strong electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43 (5), 1112-1154.

Li H., Solubility of Dilute CO₂ in Dimethyl Sulfoxide and its Henry's Constant, *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, 2006, 20(6), 4, 860.

Li H., Yan J., Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor-liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixtures for CO₂ capture and storage processes. *Applied Energy*, 2009, 86, 826-836.

Liddell K.N., Thermodynamic models for liquid-liquid extraction of electrolytes, *Hydrometallurgy*, 76, 2005, 181-192.

Lin S.T., Sandler S.I., A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41, 5, 899-913.

Liu H., Shao Y., Predictions of the impurities in the CO₂ stream of an oxy-coal combustion plant, *Applied Energy*, 2017, 87, 3162-3170.

Liu, Y., Hou, M., Yang, G., Han, B., Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures, *J. Supercrit. Fluids*, 2011, 56, 125–129.

Lucile F., Cézac P., Contamine F., Serin J.-P., Houssin D., Arpentinier P., Solubility of carbon dioxide in water and aqueous solution containing sodium hydroxide at temperatures from (293.15 to 393.15) K and pressure up to 5 MPa: experimental measurements, *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57, 784–78.

Malinin S.D., Saveleva N.I., The solubility of CO₂ in NaCl and CaCl₂ solutions at 25, 50 and 75 °C under elevated CO₂ pressures, *Geochem. Int.*, 1972, 9, 410–418.

Markovits G.Y., Schwartz S.E., Newman L., Hydrolysis equilibrium of dinitrogen trioxide in dilute acid solution, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 445-450.

Martín Á., Pham H.M., Kilzer A., Kareth S., Weidner E., Phase equilibria of carbon dioxide, poly ethylene glycol and water mixtures at high pressure: Measurements and modelling, *Fluid Phase Equilib.*, 2009, 286, 162–169.

Matous J., Sobr J., Novak J. P., Pick J., Solubilities of carbon dioxide in water at pressure up to 40 atm, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1969, 34, 3982–3985.

Menzel H., Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze. I. Die freien Borsäuren, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1927, 164 (1), 1-21.

Messabeb H., Contamine F., Cézac P., Serin J.P., Gaucher E., Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl 2 Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 3 to 20 MPa, *J. Chem. Eng. Dat*, 2016, XXX, XXX–XXX

Miller D.N., Mass transfer in nitric acid absorption, *AIChE J.*, 1987, 8, 1351-1358.

Mohammadi A H., Chapoy A., Richon D., Tohidi B., Experimental measurement and thermodynamic modeling of water content in methane and ethane systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 7148–7162.

Mohammadian E., Hamidi H., Asadullah M., Azdarpour A., Motamedi S., Junin R., Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 2042–2049.

Mueller G., Bender E., Maurer G., *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1988, 92, 148.

Mueller, Y., Kinetic modeling of the CO/H₂O/O₂/NO/SO₂ system: Implications for high-pressure fall-off in the SO₂+O(+M) = SO₃(+M) reaction, *International Journal of Chemical Kinetics*, 2000, 32 (6), 317-339.

Naidoo J., Goumri A., Marshall P., A kinetic study of the reaction of atomic oxygen with SO₂, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30, 1219-1225.

Nasini R., Ageno J., Solubilità e idrati dell'acido borico, *Z. Phys. Chem.*, 1910, 69, 482-485.

Nasirzadeh K., Neueder R., Kunz W., Vapor Pressures and Osmotic Coefficients of Aqueous LiOH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 3807-3814.

Nicolaisen H., Rasmussen P. et Sorensen J., Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system (Na⁺, K⁺) (Cl⁻, SO₄²⁻)-H₂O at 0-100°C, *Chemical Engineering Science*, 48 (18), 1993, 3149-3158.

Nies N.P., Hulbert R.W., Solubility isotherms in the system sodium oxide-boric oxide-water. Revised solubility-temperature curves of boric acid, borax, sodium pentaborate, and sodium metaborate, *Journal of the Chemical and Engineering Data*, 1967, 12 (3), 303-313.

- Nighswander J.A., Kalogerakis N., Mehrotra A.K., Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt % NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200°C, *J. Chem. Eng. Data*, 1989, 34, 355–360.
- Nordmann F., Pinard Legry G., *Chimie de l'eau et corrosion dans les réacteurs à eau sous pression (REP)*, Techniques de l'ingénieur, 2013, Réf : COR650 v1.
- Normann F., Jansson E., Petersson T., Andersson, K., Nitrogen and sulphur chemistry in pressurised flue gas systems: A comparison of modelling and experiments, 2013, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 26-34.
- Novak J., Fried V., Pick J., Solubility of carbon dioxide in water at varying pressures and temperatures, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1961, 26, 2266-70.
- Oblath S.B., Markowitz S.S., Novakov T., Chang S.G., Kinetics of the Initial Reaction of Nitrite Ion in Bisulfite Solutions, 1982, *J. Phys. Chem.*, 86, 4853-4857.
- Oblath S.B., Markowitz S.S., Novakov T., Chang S.G., Kinetics of the Formation of Hydroxylamine Disulfonate by Reaction of Nitrite with Sulfites, *J. Phys. Chem.*, 1981, 85, 1017-1021.
- Oblath S.B., Markowitz S.S., Novakov T., Chang S.G., Reaction of Nitrite Ion with Hydroxylamine-N-sulfonate in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.*, 1983, 22, 579-583.
- Olds R.H., Sage B.H., Lacey W.N., Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems, Composition of the Dew-Point Gas of the Methane-Water System, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1942, 34, 10, 1223-1227.
- O'sullivan T., Smith N., The Solubility and Partial Molar Volume of Nitrogen and Methane in Water and in Aqueous Sodium Chloride from 50 to 125°C and 100 to 600 Atm, *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74, 7, 1460-1466.
- Peng D.Y., Robinson D.B., Two and three phase equilibrium calculations for coal gasification and related processes, *A.C.S. symposium series*, 1980, 133, 393-414.
- Peng Y.D., Robinson D.B., A new two constant equation of state, *I.E.C. Fundam*, 1976, 15, 1, 59-64.
- Pires M., Rossi M.J., The Heterogeneous Formation of N₂O in the Presence of Acidic Solutions: Experiments and Modeling, *International Journal of chemical Kinetics*, 1997, 29, 869-891.
- Pitzer K.S., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions: 2nd Edition*, K.S Pitzer ed., CRC Press, Boca Raton, 1991.
- Pitzer K.S., Thermodynamics of Unsymmetrical Electrolyte Mixtures. Enthalpy and Heat Capacity, *J. Phys. Chem.*, 1963, 87, 2360-2364.
- Pitzer K.S., Mayorga G., Thermodynamics of electrolytes, II. Activity and osmotic coefficients with one or both ions univalent, *Journal of Physical Chemistry*, 77, 1973, 2300-2308.
- Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H., Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13, 1984, 1-102.
- Pitzer K.S., Silvester L.F., Thermodynamics of electrolytes, X. Enthalpy and the effect of temperature on the activity coefficients. *Journal of Solution Chemistry*, 7, 1978, 327-337.
- Pitzer K.S., Silvester L.F., Thermodynamics of geothermal brines, I. Thermodynamics properties of vapor-saturated NaCl(aq) solutions from 0-300°C, LBL-4456, University of California, Berkeley, 1976.

Platford R.F., Osmotic and activity coefficients of some simple borates in aqueous solutions at 25°C, *Canadian Journal of Chemistry*, 1969, 47, 2271-2273.

Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., De Azevedo E.G., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2e éd., 1986, Prentice Hall, NJ.

Qin J., Rosenbauer R.J., Duan Z., Experimental measurements of vapor-liquid equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ ternary system, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, 53, 1246-1249.

Que H., Song Y., Chen C., Thermodynamic Modeling of the Sulfuric Acid-Water-Sulfur Trioxide System with the Symmetric Electrolyte NRTL Model, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56, 963-977.

Rabe A. E., Harris J.F., Vapor liquid Equilibrium Data for the Binary System, Sulfur Dioxide and Water, *J. Chem. Eng. Data*, 1963, 8, 3, 333-336.

Redlich O., Kwong I.N.S., *Chem. Rev.*, 1949, 44, 233.

Renon H., Prausnitz J.M., Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 1968, 14, 1, 135-144.

Rigby M., Prausnitz J. M., Solubility of water in compressed nitrogen, argon, and methane., *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 330-4.

Rumpf B., Maurer G., An experimental and theoretical investigation on the solubility of carbon dioxide solutions of strong electrolytes, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, 1993, 97, 85-97.

Rumpf B., Maurer G., Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 1992, 81, 241-260.

Rumpf B., Nicolaisen H., Ocal C., Maurer G., Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: experimental results and correlation, *J. Solution Chem.*, 1994, 23, 431-448.

Sako T., Sugeta T., Nakazawa N., Okubo T., Sato M., Taguchi T., Hiaki T., Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1991, 24, 449-455.

Sandengen, K., Prediction of Mineral Scale Formation in Wet Gas Condensate Pipelines and in MEG (mono Ethylene Glycol) Regeneration Plants, Doctoral thesis, Trondheim, 2006, 209.

Sander R., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Version 3, 1999; <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html> (accessed Dec 29).

Sander, W. On the solubility of carbon acid in water and some other solutions under high pressure, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschafts*, 1912, 78, 513-549.

Sanjuan B., Millot R., Innocent Ch., Dezayes Ch., Scheiber J., Brach M., Major geochemical characteristics of geothermal brines from the Upper Rhine Graben granitic basement with constraints on temperature and circulation, *Chemical Geology*, 2016, 428, 27-47.

Savary V., Dubois M., Lachapagne J.C., Pages A., Thibeau S., Lescanne M., The solubility of CO₂ + H₂S mixtures in water and 2 M NaCl at 120°C and pressures up to 35 MPa., *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2012, 10, 123-133

Schuler N., Hecht K.T., Kraut M., Dittmeyer R., On the Solubility of Carbon Dioxide in Binary Water Methanol Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57(8), 2304-2308.

Schwartz S.E., White W.H. Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution, *Advances in Environmental Science and Technology*, 1983, 12. 1-116.

Schwartz S.E., White W.H., Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution, *Advances in Environmental Science and Engineering*, 4. J. R. Pfafflin et E. N. Ziegler, Eds., Gordon and Breach, 1981, New York, 1-45.

Serra M.C.C., Pessoa F.L.P., Palavra A.M.F., Solubility of methane in water and in a medium for the cultivation of methanotrophs bacteria, *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38, 1629-1633.

Servio P., Englezos P., Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate, *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 190, 127-134.

Servio P., Englezos P., Effect of Temperature and Pressure on the Solubility of Carbon Dioxide in Water in the Presence of Gas Hydrate, *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 190, 127-134.

Shagiakhmetov R.A., Tarzimanov A.A., Measurements of CO₂ solubility in water up to 60 MPa, Deposited Document, 1981, SPSTL 200 khp - D 81, 1982.

Shi Y., Fan M., Reaction kinetics for the catalytic oxidation of sulfur dioxide with microscale and nanoscale iron oxides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 80-86.

Shock E. L., Helgeson H. C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1988, 2009-2036.

Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., Sverjensky D. A., Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 5, 1997, 907-950.

Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53, 2157-2183.

Siddiqi M.A., Krissmann J, Luckas K., A novel fibre-optic based technique for the spectrophotometric measurement of phase and chemical equilibrium of (sulfur dioxide + water) at elevated temperatures, *J. Chem. Thermodynamics*, 1997, 29, 395-400.

Siddiqi M.A., Krissmann J., Peters-Gerth P., Luckas M., Luckas, K., Spectrophotometric measurement of the vapour-liquid equilibria of (sulphur dioxide + water), *J. Chem. Thermodynamics*, 1996, 28, 685-700.

Siddiqi M.A., Petersen J., Lucas K., A Study of the Effect of Nitrogen Dioxide on the Absorption of Sulfur Dioxide in Wet Flue Gas Cleaning Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 2116-2127.

Siddiqi, M.A., Petersen, J., Lucas, K., Influence of Nitrogen Monoxide on the Complex Phase and Chemical Equilibria in Wet Flue Gas Cleaning Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 1406-1413.

Sidorov I.P., Kazarnovskii Y.S., Goldman A.M., Solubility of water in compressed gases, *Trudy GIAP*, 1952, No. 1, 48-67.

Simulis® Thermodynamics, Serveur de calculs de propriétés thermodynamiques et d'équilibres entre phases, Modèles Thermodynamiques, Version 2.0

Siqueira Campos C.E.P., Penello J.R., Pellegrini P., Cohen U., Experimental measurement and thermodynamic modeling for the solubility of methane in water and hexadecane, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 2576–2580.

Sloan E.D., 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2nd Ed. Marcel Decker, New York.

Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27, 6, 1197-1203.

Song Y, Chen C.-C., Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 7788-7797.

Soreide I., Whitson C.H., Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂S with pure water and NaCl brine, *Fluid Phase Equilibria*, 1992, 77, 217-240.

Springer R. D., Wang P., Anderko A., A Thermodynamic Model for Predicting Mineral Reactivity in Supercritical Carbon Dioxide: I. Phase Behavior of Carbon Dioxide-Water-Chloride Salt Systems Across the H₂O-Riche to the CO₂-Rich Regions, *Chemical Geology*, 2012, 151-171.

Stoessel R.K., Byrne P.A., Salting-out of methane in single-salt solutions at 25°C and below 800 psia, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46, 1327-1352.

Stumm F., Heintz A., Lichtenthaler R. N., Experimental data and modeling of vapor-liquid equilibria of the ternary system carbon dioxide + water + methylamine at 313, 333 and 353 K and pressures up to 0.4 MPa, *Fluid Phase Equilib.*, 1993, 91, 331-48.

Suchak N.J., Jethani K.R., Joshi J.B., Absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions: Selective manufacture of sodium nitrite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, 29, 1492.

Susianto, Pétrissans M., Pétrissans A., Zoulalian A., Experimental study and modelling of mass transfer during simultaneous absorption of SO₂ and NO₂ with chemical reaction, *Chemical Engineering and Processing*, 2005, 44, 1075-1081.

Susianto, Pétrissans M., Zoulalian A., Influence of the pH on the interactions between nitrite and sulfite ions. Kinetic of the reaction at pH 4 and 5, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 6068-6072.

Takenouchi S., Kennedy G.C., The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, 1964, 262, 1055–1074.

Tavares E.C., Marcelino S.I.S., Chiavone-Filho O., Souza C.P., Determination of salt solubility data for ternary aqueous systems with a quasiisothermic thermometric technique, *Thermochimica Acta*, 328, 1999, 253-258

Tödheide K., Franck E.U., Das Zweiphasengebiet und die Kritische Kurve im System Kohlendioxid - Wasser bis zu Drucken von 3500 bar, *Z. Phys. Chem.*, 1963, 37, 387–401.

Tong D., Trusler J.P.M., Vega-Maza D., Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 2116–2124.

Torrente Murciano L., White V., Petrocelli F., Chadwick D., Sour compression process for the removal of SO_x and NO_x from oxyfuel-derived CO₂, *Energy Procedia*, 2001a, 4, 908-916.

Torrente Murciano L., White V., Petrocelli F., Chadwick D., Study of individual reactions of the sour compression process for the purification of oxyfuel-derived CO₂, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2001b, 5, S224-S230.

Traub P., Stephan K., High-pressure phase equilibria of the system carbon dioxide-water-acetone measured with a new apparatus, *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 751-758.

U.S. Department of Energy Geothermal Technologies Program. [An Evaluation of Enhanced Geothermal Systems Technology](#), 2008.

Urusova M.A., Valyashko V.M., Phase Equilibria in the System LiOH-H₂O at 350–425°C, *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 9, 8, 1148-1152.

Valtz A., Chapoy A., Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K, *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 226, 333–344.

Van der Waals, J. D., *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*. Thesis. Leiden, 1873.

Vignes J.L., <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/metaux/Li/cadli.htm>, Mis à jour en avril 2017

von Stackelberg M., Quatram F., Dressel, Jutta Die Flüchtigkeit der Borsäuren mit Wasserdampf. Das System B₂O₃-Wasser, *Zeitschrift fuer Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische Chemie*, 1937, 43, 14.

Walitt A., Grubber A., A PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF SULFURIC AND NITRIC ACIDS FROM WASTE FLUE GASES, *Second International Clean Air Congress*, 1971, 945-948.

Wang L.K., Chen G.J., Han G.H., Guo X.Q., Guo T.M., Experimental study on the solubility of natural gas components in water with or without hydrate inhibitor, *Fluid Phase Equilib.*, 2003, 207, 143-154.

Wang P., Anderko A., Springer R. D., Young R. D., Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems: II. Liquid-liquid equilibria and properties of associating electrolyte solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 125, 37-44.

Wang P., Anderko A., Young R. D., A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte system", *Fluid Phase Equilibria*, 203, 2002, 141-176.

Wang P., Kosinski J. J., Lencka M. M., Anderko A., Springer R. D., Thermodynamic modeling of boric acid and selected metal borate systems, *Pure Appl. Chem.*, 2013, 85, 11, 2117-2144.

Wang P., Springer R. D., Anderko A., Young R. D., Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 222-223, 11-17.

Wang Y., Han B., Yan H., Liu R., Solubility of CH₄ in the mixed solvent t-butyl alcohol and water, *Thermochim. Acta*, 1995, 253, 327-34.

White A., Torrente Murciano L., Sturgeon D., Chadwick D., Purification of oxyfuel-derived CO₂, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4, 137-142.

Wiebe R., Gaddy V. L., The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100 °C, at pressures to 700 atm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 315–318.

Wiebe R., Gaddy V. L., Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 55, 947-953.

- Wilson G.M., Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *Journal of the American Chemical Society*, 86, 1964, 127-130.
- Yan W., Huang S., Stenby E. H., Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 1460–1477.
- Yan Y., Chen C., Thermodynamic representation of the NaCl +Na₂SO₄+H₂O system with electrolyte NRTL model, *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 306, 149-161.
- Yang S.O., Cho S.H., Lee H., Lee C.S., Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions, *Fluid Phase Equilib.*, 2001, 185, 53–63.
- Yarrison M., Cox K.R., Chapman W.G., Measurement and modeling of the solubility of water in supercritical methane and ethane from 310 to 477 K and pressures from 3.4 to 110 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 6770–6777.
- Yarym-Agaev N.L., Sinyavskaya R.P., Koliushko I.I., Levinton L.Y., Phase equilibria in the water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 1985, 58, 165.
- Yokoyama C., Wakana S., Kaminishi G.I., Takahashi S., Vapor-liquid equilibria in the methane-diethylene glycol-water system at 298.15 and 323.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1988, 33, 274.
- Zawisza A., Malesinska B., Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2–5 MPa and at temperatures up to 473 K, *J. Chem. Eng. Data*, 1981, 26, 388–391.
- Zelwinskii Y.D., *Zhurm. Khim. Prom.*, 1937, 14, 1250–1257 in Russian, cited in the IUPAC NIST Solubility Database.)
- Zemaitis J.F., Clark D.M., Rafal M., Scrivner N. C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, AIChE, 1986.
- Zhao H., Fedkin M.V., Dilmore R.M., Lvov S.N., Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 bar and modeling up to 573.15 K and 2000 bar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, 149, 165–189.
- Zheng D.Q., Guo T.M., Knapp H., Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHCl₃, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 129, 197–209.
- Zhou J., Wang C., Solubilities of Carbon Dioxide in Ethanol-Water Mixed Solvents, *Huaxue Gongcheng*, 1996, 24(1), 63-67, 75.

Annexes

Annexe 1 : Description du modèle thermodynamique de Soreide et Whitson

Soreide et Whitson (1992) proposent une approche ϕ/ϕ pour la prédiction des équilibres entre phases de systèmes {gaz - solutions salines} à hautes température et pression. Le modèle est donc basé sur une approche par équation d'état, les auteurs utilisant l'équation d'état cubique de Peng et Robinson (1976) en y appliquant deux modifications :

- une fonction alpha du terme attractif de l'équation d'état a été spécifiquement développée pour l'eau. Cette fonction dépend de la salinité de la solution (teneur en NaCl) et de la température réduite de l'eau ;
- deux jeux de paramètres d'interaction binaire ont été déterminés en utilisant les règles de mélange classiques pour le terme attractif. Ces paramètres dépendent du facteur acentrique, de la température et de la salinité.

Le paramétrage du modèle a été effectué sur des données de pression de vapeur saturante et de solubilités.

Annexe 2 : Paramètres d'interaction binaire utilisés dans le modèle E-NRTL

Pour rappel, le modèle E-NRTL fait intervenir deux paramètres d'interaction binaire : un paramètre symétrique, α , appelé facteur non aléatoire et un paramètre dissymétrique, τ , appelé paramètre énergétique. Trois grands types d'interaction sont représentés par ces paramètres d'interaction binaire :

- les interactions binaires molécule neutre/molécule neutre, notées m,m' ;
- les interactions binaires molécule neutre/couple cation-anion, notées m,ca;
- les interactions binaires couple cation-anion/couple cation-anion, notées ca,c'a ou ca,ca'.

Les binaires symétriques $\alpha_{i,j}$ sont pris par convention égaux à 0.2, sauf pour les binaires suivants (Austgen *et al.*, 1989 ; Que *et al.*, 2011 ; Bollas *et al.*, 2008) :

Tableau A2 - 1 : Coefficients des paramètres d'interaction binaire $\alpha_{i,j} \neq 0.2$

i	j	$f_{i,j}$	$g_{i,j}$
CH ₄	H ₂ O	0.3	0
CO ₂	(H ⁺ ; HO ⁻)	0.1	0
CO ₂	(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	0.1	0
CO ₂	(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	0.1	0

Les paramètres énergétiques d'interaction binaire τ du type (ca,c'a) ou (ca,ca'), sont par convention égaux à zéro (Austgen *et al.*, 1989).

La littérature n'offre pas de valeur pour les binaires : τ_{CH_4,H_2O} , τ_{H_2O,CH_4} , τ_{CH_4,CO_2} et τ_{CO_2,CH_4} .

Tous les binaires dissymétriques $\tau_{i,j}$ issus de la littérature (Knuutila *et al.*, 2010, Chen *et al.* 1986 et Yan et Chen 2011), sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau A2 - 2 : Coefficients des paramètres d'interaction binaire $\tau_{i,j}$ issus de la littérature

i	j	a_{i,j}	b_{i,j}	c_{i,j}	d_{i,j}	e_{i,j}
CH ₄	(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	10	0	0	0	0
(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	CH ₄	-2	0	0	0	0
CH ₄	(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	10	0	0	0	0
(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	CH ₄	-2	0	0	0	0
CH ₄	(H ⁺ ; HO ⁻)	10	0	0	0	0
(H ⁺ ; HO ⁻)	CH ₄	-2	0	0	0	0
H ₂ O	(H ⁺ ; HO ⁻)	8.045	0	0	0	0
(H ⁺ ; HO ⁻)	H ₂ O	-4.072	0	0	0	0
H ₂ O	(Na ⁺ ; HO ⁻)	-13.45	2318.84	0	3.01	0
(Na ⁺ ; HO ⁻)	H ₂ O	-18.08	215.19	0	2.14	0
H ₂ O	(H ⁺ ; Cl ⁻)	10.17	0	0	0	0
(H ⁺ ; Cl ⁻)	H ₂ O	-5.23	0	0	0	0
H ₂ O	(Na ⁺ ; Cl ⁻)	29.20	-540.29	0	-3.25	0
(Na ⁺ ; Cl ⁻)	H ₂ O	-25.18	870.35	0	3.11	0
CO ₂	H ₂ O	10.064	-3268.135	0	0	0
H ₂ O	CO ₂	10.064	-3268.135	0	0	0
CO ₂	(H ⁺ ; HO ⁻)	10	0	0	0	0
(H ⁺ ; HO ⁻)	CO ₂	-2	0	0	0	0
CO ₂	(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	15	0	0	0	0
(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	CO ₂	-8	0	0	0	0
CO ₂	(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	15	0	0	0	0

i	j	a_{i,j}	b_{i,j}	c_{i,j}	d_{i,j}	e_{i,j}
(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	CO ₂	-8	0	0	0	0
H ₂ O	(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	8.045	0	0	0	0
(H ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	H ₂ O	-4.072	0	0	0	0
H ₂ O	(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	8.045	0	0	0	0
(H ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	H ₂ O	-4.072	0	0	0	0
CO ₂	(Na ⁺ ; Cl ⁻)	5.14	0	0	0	0
(Na ⁺ ; Cl ⁻)	CO ₂	-2.50	0	0	0	0
CO ₂	(Na ⁺ ; HO ⁻)	10.00	0	0	0	0
(Na ⁺ ; HO ⁻)	CO ₂	-2.00	0	0	0	0
CO ₂	(Na ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	10.00	0	0	0	0
(Na ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	CO ₂	-2.00	0	0	0	0
CO ₂	(Na ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	10.00	0	0	0	0
(Na ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	CO ₂	-2.00	0	0	0	0
CO ₂	(H ⁺ ; Cl ⁻)	15.00	0	0	0	0
(H ⁺ ; Cl ⁻)	CO ₂	-8.00	0	0	0	0
H ₂ O	(Na ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	-674.69	33798.48	0	100.03	0
(Na ⁺ ; CO ₃ ²⁻)	H ₂ O	259.63	-13070.03	0	-38.62	0
H ₂ O	(Na ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	8.66	6.78	0	0	0
(Na ⁺ ; HCO ₃ ⁻)	H ₂ O	-4.08	-11.31	0	0	0
CH ₄	(Na ⁺ ; Cl ⁻)	10.00	0	0	0	0
(Na ⁺ ; Cl ⁻)	CH ₄	-2.00	0	0	0	0

i	j	a_{i,j}	b_{i,j}	c_{i,j}	d_{i,j}	e_{i,j}
CH ₄	(Na ⁺ ; HO ⁻)	10.00	0	0	0	0
(Na ⁺ ; HO ⁻)	CH ₄	-2.00	0	0	0	0
CH ₄	(H ⁺ ; Cl ⁻)	10.00	0	0	0	0
(H ⁺ ; Cl ⁻)	CH ₄	-2.00	0	0	0	0

Les binaires dissymétriques $\tau_{i,j}$ régressés lors de cette étude, sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau A2 - 3 : Coefficients des paramètres d'interaction binaire $\tau_{i,j}$ optimisés

i	j	a_{i,j}	b_{i,j}	c_{i,j}	d_{i,j}	e_{i,j}
CH ₄	H ₂ O	16.853	-2193.372	0	0.262	-0.019
H ₂ O	CH ₄	16.853	-2193.372	0	0.262	-0.019
CO ₂	H ₂ O	-13.301	-0.005	0	2.141	0.001
H ₂ O	CO ₂	-13.301	-0.005	0	2.141	0.001
CH ₄	CO ₂	0.978	5.095E-03	0	4.908	-7.802E-02
CO ₂	CH ₄	0.978	5.095E-03	0	4.908	-7.802E-02
CO ₂	(Na ⁺ ; Cl ⁻)	3.38	-1.16E-04	0	-0.44	0.02
(Na ⁺ ; Cl ⁻)	CO ₂	-3.56	-5.05E-04	0	-0.77	0.02
CH ₄	(Na ⁺ ; Cl ⁻)	10.95	5.04E-05	0.00	4.73E-02	1.37E-03
(Na ⁺ ; Cl ⁻)	CH ₄	-0.09	2.81E-03	0.00	2.31	-8.42E-03

Annexe 3 : Références bibliographiques des équilibres liquide-vapeur d'intérêt pour la géothermie profonde

Les tableaux suivants présentent, pour chaque système binaire et ternaire d'intérêt pour la géothermie profonde, le nombre de points d'équilibre recueillis sur les domaines de température et de pression de chaque source bibliographique.

Chacun de ces tableaux présente aussi les erreurs moyennes relatives entre les données bibliographiques et les calculs du modèle E-NRTL et du modèle de Soreide et Whitson.

Systeme binaire {CH₄, H₂O} :

Données bibliographiques de solubilité du méthane dans l'eau pure

<i>References</i>	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
<i>Culberson et al. (1950)</i>	25	3.62 - 66.74	11	21%	17%
<i>Culberson et al. (1951)</i>	25 - 171.11	2.23 - 68.91	73	6%	19%
<i>Lannung et Gjaldzbek (1960)</i>	18 - 37	0.1	3	5%	22%
<i>Duffy et al. (1961)</i>	25 - 30	1.1 - 5.17	17	25%	27%
<i>O'sullivan et Smith (1970)</i>	51.5 - 125	10.13 - 61.61	18	6%	18%
<i>Amirijafari et Campbell (1972)</i>	37.78 - 71.11	4.14 - 34.47	8	4%	23%
<i>Peng et Robinson (1980)</i>	250	10 - 97.22	10	15%	9%
<i>Cosgrove et Walkley (1981)</i>	5 - 44.99	0.1	9	4%	22%
<i>Crovetto et al. (1982)</i>	24.35 - 245.15	1.33 - 6.45	7	6%	11%
<i>Stoessel et Byrne (1982)</i>	25	2.41 - 5.17	6	2%	26%
<i>Gillespie and Wilson (1982)</i>	49.84 - 314.81	1.38 - 16.89	16	8%	8%
<i>Yarym-Agev et al. (1985)</i>	25.05 - 65.05	2.5 - 12.5	15	7%	29%
<i>Yokoyama et al. (1988)</i>	25 - 50	3 - 8	6	3%	23%
<i>Wang et al. (1995)</i>	10 - 25	1.13 - 5.18	21	4%	27%
<i>Lekvam et Bishnoi (1997)</i>	1.04 - 12.53	0.57 - 9.08	18	9%	27%
<i>Gao et al. (1997)</i>	51 - 102	5.6 - 58	14	8%	25%
<i>Dhima et al. (1998)</i>	71	20 - 100	4	7%	41%
<i>Yang et al. (2001)</i>	24.95 - 25.05	2.33 - 12.68	19	9%	32%

<i>Servio et Englezos (2002)</i>	5.5 - 11.2	3.5 - 6.5	6	7%	31%
<i>Addicks et al. (2002)</i>	24.85	7.36 - 17.82	4	3%	41%
<i>Kim et al. (2003)</i>	25	2.3 - 16.6	6	4%	36%
<i>Kiepe et al. (2003)</i>	40.2 - 100.14	0.34 - 9.26	26	13%	26%
<i>Wang et al. (2003)</i>	10.05 - 30.05	2 - 40.03	17	7%	43%
<i>Chapoy et al. (2004)</i>	1.96 - 39.96	0.97 - 18	16	5%	25%
<i>Serra et al. (2006)</i>	20 - 50	0.1	13	21%	37%
<i>Abdi et al. (2007)</i>	50.85	10 - 40	4	5%	34%
<i>Qin et al. (2008)</i>	51.05 - 102.95	10.9 - 49.9	7	13%	32%
<i>Awan et al. (2010)</i>	25.62 - 41.13	0.99 - 9.98	8	4%	20%
<i>Liu et al. (2010)</i>	0.05 - 12.05	2.65 - 9.1	13	7%	35%
<i>Fonseca et al. (2012)</i>	25.13 - 30.13	5.33 - 12.24	10	3%	27%

**Données bibliographiques de teneur en eau de la phase gaz à l'équilibre
du système binaire {CH₄, H₂O}**

<i>References</i>	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
<i>Olds et al. (1942)</i>	37.78 - 237.78	2.67 - 68.88	78	12%	11%
<i>Rigby et Prausnitz (1968)</i>	24.84 - 99.92	2.35 - 9.35	12	2%	4%
<i>Peng et Robinson (1980)</i>	250	10 - 97.22	10	10%	8%
<i>Gillespie et Wilson (1982)</i>	49.84 - 314.81	1.38 - 16.89	16	16%	16%
<i>Yarym-Agev et al. (1985)</i>	25.05 - 65.05	2.5 - 12.5	15	19%	22%
<i>Fenghour et al. (1996)</i>	153.75 - 322.95	7.43 - 22.5	9	4%	5%
<i>Mohammadi et al. (2004)</i>	9.83 - 39.97	0.51 - 2.85	17	2%	8%
<i>Chapoy et al. (2005)</i>	4.65 - 24.75	0.49 - 4.37	22	3%	12%
<i>Yarrison et al. (2006)</i>	37.75 - 204.35	3.45 - 110.32	37	10%	10%

Système binaire {CO₂, H₂O} :

Données bibliographiques de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure

References	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
<i>Sander (1912)</i>	35 - 102	2.94 - 14.71	24	35%	31%
<i>Zel'venskii (1937)</i>	49.85 - 99.85	1.91 - 9.45	43	13%	25%
<i>Wiebe et Gaddy (1939)</i>	50 - 100	2.53 - 70.93	29	11%	14%
<i>Wiebe et Gaddy (1940)</i>	35 - 40	2.53 - 50.66	17	18%	26%
<i>Novak et al. (1961)</i>	39.93 - 76.92	0.02 - 0.1	36	2%	14%
<i>Todheide et Franck (1963)</i>	50.03 - 350.09	20 - 100	59	30%	8%
<i>Takenouchi et Kennedy (1964)</i>	109.83 - 349.89	10 - 100	89	22%	7%
<i>Matous et al. (1969)</i>	50 - 80	0.88 - 3.9	9	7%	23%
<i>Malinin et Savelyeva (1972)</i>	50 - 80	4.8	2	9%	22%
<i>Zawisza et Malesinska (1981)</i>	49.99 - 199.96	0.15 - 5.39	33	5%	10%
<i>Gillespie and Wilson (1982)</i>	74.93 - 259.91	0.69 - 20.27	26	10%	10%
<i>Shagiakhmetov and Tarzimanov (1982)</i>	50 - 150	10 - 80	14	16%	21%
<i>Briones et al. (1987)</i>	49.99	6.82 - 17.68	7	18%	29%
<i>D'Souza et al. (1988)</i>	49.99 - 74.98	10.13 - 15.2	4	5%	12%
<i>Mueller et al. (1988)</i>	99.97 - 219.96	0.33 - 8.11	49	6%	12%
<i>Nighswander et al. (1989)</i>	78.83 - 198.01	2.04 - 10.21	33	7%	18%
<i>Traub et Stephan (1990)</i>	40.05	4 - 10	2	116%	163%
<i>Sako et al. (1991)</i>	74.95 - 148.25	10.18 - 19.72	7	16%	23%
<i>Crovetto et Wood (1992)</i>	349.85 - 369.55	17.63 - 22.48	21	2%	0%
<i>Dohrn et al. (1993)</i>	50	10.1 - 30.1	6	19%	36%
<i>Rumpf et al. (1994)</i>	50.01 - 50.03	1.06 - 5.8	7	5%	23%
<i>Zhou et Wang (1996)</i>	35 - 45	0.1	3	3%	20%
<i>Zheng et al. (1997)</i>	34.93 - 65	0.07 - 0.08	6	2%	21%
<i>Gu (1998)</i>	40	1.71 - 5.58	5	14%	29%

Bamberger et al. (2000)	50.05 - 79.95	4.05 - 14.11	29	17%	27%
Kiepe et al. (2002)	40.05 - 120.02	0.1 - 9.26	39	18%	33%
Bando et al. (2003)	40 - 60	10 - 20	9	10%	16%
Chapoy et al. (2004)	37.71 - 78.16	0.63 - 9.33	9	7%	22%
Valtz et al. (2004)	35.05 - 45.08	0.47 - 7.96	27	20%	36%
Ai et al. (2005)	35 - 45	0.1	3	4%	19%
Bermejo et al. (2005)	34.53 - 96.5	2.02 - 8.34	23	6%	12%
Dalmolin et al. (2006)	34.85 - 49.85	0.11 - 0.47	18	5%	30%
Koschel et al. (2006)	49.95 - 99.95	2.06 - 20.2	8	7%	16%
Li (2006)	40	0.1	1	1%	26%
Quin et al. (2008)	50.45 - 102.65	10.6 - 49.9	7	8%	15%
Campos et al. (2009)	40.05 - 50.05	0.07 - 0.54	12	11%	35%
Han et al. (2009)	40.05 - 70.05	4.33 - 18.34	28	20%	30%
Martin et al. (2009)	79.85 - 119.85	10 - 30	5	12%	17%
Han et al. (2011)	39.85 - 59.85	0.11 - 2.5	17	11%	32%
Liu et al. (2011)	35 - 50	2.08 - 15.99	23	13%	13%
Yan et al. (2011)	50.05 - 140.05	5 - 40	18	12%	16%
Lucile et al. (2012)	50 - 120	0.54 - 5.14	24	5%	19%
Bando et al. (2003)	40 - 60	10 - 20	9	10%	16%
Chapoy et al. (2004)	37.71 - 78.16	0.63 - 9.33	9	7%	22%
Valtz et al. (2004)	35.05 - 45.08	0.47 - 7.96	27	20%	36%
Ai et al. (2005)	35 - 45	0.1	3	4%	19%
Bermejo et al. (2005)	34.53 - 96.5	2.02 - 8.34	23	6%	12%
Dalmolin et al. (2006)	34.85 - 49.85	0.11 - 0.47	18	5%	30%
Koschel et al. (2006)	49.95 - 99.95	2.06 - 20.2	8	7%	16%
Li (2006)	40	0.1	1	1%	26%
Quin et al. (2008)	50.45 - 102.65	10.6 - 49.9	7	8%	15%
Campos et al. (2009)	40.05 - 50.05	0.07 - 0.54	12	11%	35%
Han et al. (2009)	40.05 - 70.05	4.33 - 18.34	28	20%	30%
Martin et al. (2009)	79.85 - 119.85	10 - 30	5	12%	17%

<i>Han et al. (2011)</i>	39.85 - 59.85	0.11 - 2.5	17	11%	32%
<i>Liu et al. (2011)</i>	35 - 50	2.08 - 15.99	23	13%	13%
<i>Yan et al. (2011)</i>	50.05 - 140.05	5 - 40	18	12%	16%
<i>Lucile et al. (2012)</i>	50 - 120	0.54 - 5.14	24	5%	19%
<i>Savary et al. (2012)</i>	120	11.3 - 33.7	3	23%	19%
<i>Schuler et al. (2012)</i>	34.85 - 59.85	0.1	6	27%	55%
<i>Hou et al. (2013)</i>	50 - 175	1.09 - 17.53	35	10%	10%
<i>Tong et al. (2013)</i>	101 - 101.84	7.21 - 27.26	5	3%	5%
<i>Guo et al. (2014)</i>	40 - 300	10 - 120	100	18%	20%
<i>Carvalho et al. (2015)</i>	40.01 - 90.27	0.67 - 12.08	46	13%	24%
<i>Mohammadian et al. (2015)</i>	60 - 80	0.1 - 21.3	20	5%	14%
<i>Zhao et al. (2015)</i>	50 - 150	15	3	10%	18%
<i>Messabeb et al. (2016)</i>	50	5.01 - 20	4	18%	31%

**Données bibliographiques de teneur en eau de la phase gaz à l'équilibre
du système binaire {CO₂, H₂O}**

References	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
Sidorov et al. (1952)	49.83 - 99.82	2.53 - 30.4	17	74%	10%
Todheide et Franck (1963)	50.03 - 260.07	20 - 50	12	60%	1096%
Takenouchi et Kennedy (1964)	109.83 - 259.87	10 - 80	40	11%	117%
Coan and King (1971)	99.82	3.68 - 5.15	6	16%	6%
Zawisza et Malesinska (1981)	99.97 - 199.96	0.47 - 3.35	14	4%	5%
Gillespie and Wilson (1982)	74.93 - 259.91	0.69 - 20.27	26	30%	7%
Briones et al. (1987)	49.99	6.82 - 17.68	7	110%	1%
D'Souza et al. (1988)	49.99 - 74.98	10.13 - 15.2	4	91%	20%
Mueller et al. (1988)	99.97 - 219.96	0.33 - 8.11	49	12%	11%
Traub et Stephan (1990)	40.05	4 - 10	2	70%	21%
Sako et al. (1991)	74.95 - 148.25	10.18 - 19.72	7	75%	25%
Dohrn et al. (1993)	50	10.1 - 30.1	6	173%	4134%
Stumm et al. (1993)	40 - 60	0.01 - 0.27	18	69%	63%
Cai and Wu (1996)	35.65	1.17 - 7.96	7	77%	78%
Bamberger et al. (2000)	50.05 - 79.95	4.05 - 14.11	29	61%	7%
Martin et al. (2009)	79.85 - 119.85	10 - 30	5	150%	31%
Hou et al. (2013)	50 - 175	1.09 - 17.53	35	41%	8%

Système ternaire {CO₂, CH₄, H₂O} :

Données bibliographiques de solubilité simultanée du dioxyde de carbone et du méthane dans l'eau pure

<i>References</i>	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
<i>Dhima et al. (1999)</i>	71	10 - 100	9	8%	27%
<i>Qin et al. (2008)</i>	50.85 - 103.05	10.5 - 50.6	21	11%	14%
<i>Ghadri et al. (2014)</i>	50 - 150	1.91 - 18	16	32%	60%
<i>Hayashi (2014)</i>	59.8 - 60.1	4.56 - 16.88	10	11%	23%

Données bibliographiques de teneur en eau de la phase gaz à l'équilibre du système ternaire {CO₂, CH₄, H₂O}

<i>References</i>	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
				E-NRTL	S&W
<i>Qin et al. (2008)</i>	10.5 - 50.6	10.5 - 0.76	21	19%	33%
<i>Ghadri et al. (2014)</i>	1.91 - 18	1.91 - 0.51	16	34%	33%

Système ternaire {CO₂, H₂O, NaCl} :

Données bibliographiques de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de NaCl

References	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Domaine de molalité en NaCl	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
					E-NRTL	S&W
<i>Nighswander et al. (1989)</i>	80 - 200.5	2.11 - 10.03	0.17	34	7%	10%
<i>Rumpf et al. (1994)</i>	39.99 - 159.93	0.47 - 9.64	4 - 6.05	63	5%	228%
<i>Zheng et al. (1997)</i>	35 - 64.98	0.07 - 0.09	0.68 - 3.32	12	15%	37%
<i>Kiepe et al. (2002)</i>	40 - 80	0.1 - 10.1	0.52 - 4.34	64	14%	60%
<i>Bando et al. (2003)</i>	40 - 60	10 - 20	0.17 - 0.53	27	10%	15%
<i>Koschel et al. (2006)</i>	49.95 - 99.95	5 - 20.24	1 - 3	14	11%	44%
<i>Liu et al. (2011)</i>	45	2.1 - 15.83	1.9	8	14%	7%
<i>Yan et al. (2011)</i>	50.05 - 140.05	5 - 40	1 - 5	36	12%	193%
<i>Savary et al. (2012)</i>	120	12.5 - 34.1	2	7	20%	20%
<i>Hou et al. (2013)</i>	50 - 150	2.61 - 18.21	2.5 - 4	36	11%	32%
<i>Carvalho et al. (2015)</i>	39.92 - 80.08	1.81 - 14.29	0.25 - 2	32	13%	13%
<i>Mohammadian et al. (2015)</i>	60 - 80	0.1 - 21.3	0.02 - 0.26	49	12%	13%
<i>Zhao et al. (2015)</i>	50 - 150	15	1 - 6	18	7%	172%
<i>Guo et al. (2016)</i>	40 - 200	10 - 40	1 - 5	107	11%	145%
<i>Messabeb et al. (2016)</i>	50 - 150	4.99 - 20.23	1 - 6	36	9%	250%

Système ternaire {CH₄, H₂O, NaCl} :

Données bibliographiques de solubilité du méthane dans des solutions de NaCl

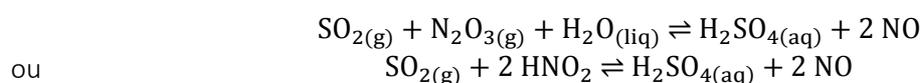
<i>References</i>	Domaine de température (°C)	Domaine de pression (MPa)	Domaine de molalité en NaCl	Nombre de points exp.	Erreur moyenne	
					E-NRTL	S&W
<i>Duffy et al. (1961)</i>	30	1.46 - 6.52	0.5 - 5.4	23	25%	65%
<i>O'Sullivan et Smith (1970)</i>	51.5 - 125	10.13 - 61.61	1 - 4	31	34%	30%
<i>Stoessell et Byrne (1982)</i>	25	2.41 - 5.17	0.5 - 4	12	24%	28%

Annexe 4 : Analyse bibliographique du mécanisme « de la chambre de plomb »

Le mécanisme réactionnel de la chambre de plomb étant encore assez discuté, il existe de nombreuses discordances entre les différents auteurs qui y font référence. Dans la suite, les écritures des réactions sont présentées comme elles ont été trouvées dans les différentes publications. Aucune justification n'ayant permis de trancher quant au choix de l'écriture des réactions.

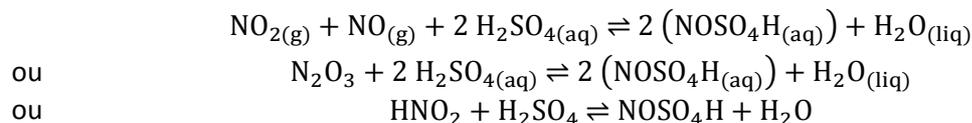
Etienne (1968) :

D'après Etienne (1968) la réaction simplifiée du procédé de la chambre de plomb est l'oxydation du dioxyde de soufre en acide sulfurique par le trioxyde d'azote en présence d'eau (ou par l'acide nitreux) avec régénération du monoxyde d'azote :

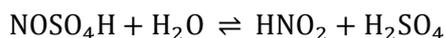


Il décrit ensuite un mécanisme plausible de la chambre de plomb, avec :

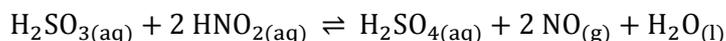
- en phase gaz, l'oxydation du monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et en trioxyde d'azote ;
- à l'interface gaz-liquide, les équilibres liquide-vapeur et l'hydratation de SO_2 et N_2O_3 en H_2SO_3 et HNO_2 ainsi que la première réaction d'interaction $\text{SO}_x\text{-NO}_x$, la réaction de production de l'acide nitrosyl sulfurique :



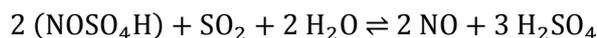
- en phase liquide, dans des solutions d'acide sulfurique diluées (57%), l'acide nitrosyl sulfurique NOSO_4H est complètement dissocié en acide nitreux HNO_2 via la réaction inverse :



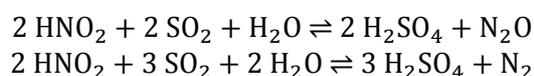
De plus, il admet la réaction d'oxydation de l'acide sulfureux en acide sulfurique par l'acide nitreux (dans le nitrose : solution d'acide sulfurique très riche en oxydes d'azote), avec formation de monoxyde d'azote :



D'après Etienne (1968), l'acide nitrosyl sulfurique pourrait aussi se décomposer avec le dioxyde de soufre et l'eau d'après le schéma :

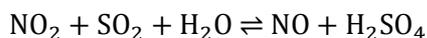


Etienne (1968) attire aussi l'attention sur l'existence de réactions dites parasites pour le procédé de la chambre de plomb :



White et al. (2010) :

Pour White *et al.* (2009) la réaction communément appelée « le procédé de la chambre de plomb » pour la production d'acide sulfurique est la suivante :



Ils font l'hypothèse que cette réaction est équilibrée.

Walitt et Gruber (1971) :

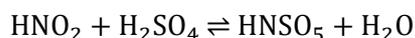
Walitt et Gruber (1971) affirment que, si NO et NO₂ sont présents en quantité équimolaire, ils se dissolvent plus facilement dans des solutions d'acide sulfurique par la formation d'acide nitrosyl sulfurique, HNSO₅ :



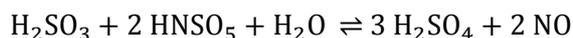
Walitt et Gruber (1971) admettent que le procédé de la chambre plomb qu'ils présentent est bref et concis. En effet, il y a beaucoup de controverses concernant le mécanisme réel des diverses réactions dans les différentes étapes du procédé. Ils admettent alors que les réactions qu'ils présentent sont simplifiées. Ils ne donnent pas le mécanisme détaillé du procédé de la chambre plomb, mais l'ensemble du processus à chaque étape.

Normann et al. (2013) :

Normann *et al.* (2013) affirment que HNO₂ peut réagir avec H₂SO₄ par le mécanisme de la chambre de plomb et dans ce cas former l'intermédiaire HNSO₅ :



HNSO₅ peut oxyder H₂SO₃ pour former H₂SO₄ et NO :



D'après Normann *et al.* (2013), ce mécanisme nécessite une grande concentration en H₂SO₄ (70-80 wt%) pour être le mécanisme dominant en phase liquide. Si ce n'est pas le cas, il est plus probable que HNO₂ réagisse avec H₂SO₃ selon le mécanisme de Raschig.

Annexe 5 : Analyse bibliographique du mécanisme « de Raschig »

Par soucis d'homogénéité, un schéma général représentant les constituants du mécanisme de Raschig a été établi. L'analyse des publications se fera sur ce schéma de la Figure A4 - 1 pour pouvoir comparer plus facilement les choix des réactions prises en compte par les différents auteurs. Par soucis de clarté, les réactions présentes sur la Figure A4 - 1 ne sont pas équilibrées, seuls les réactifs et les produits principaux étant présents. Cependant, ces réactions sont présentées de manière équilibrée et complète dans le tableau suivant.

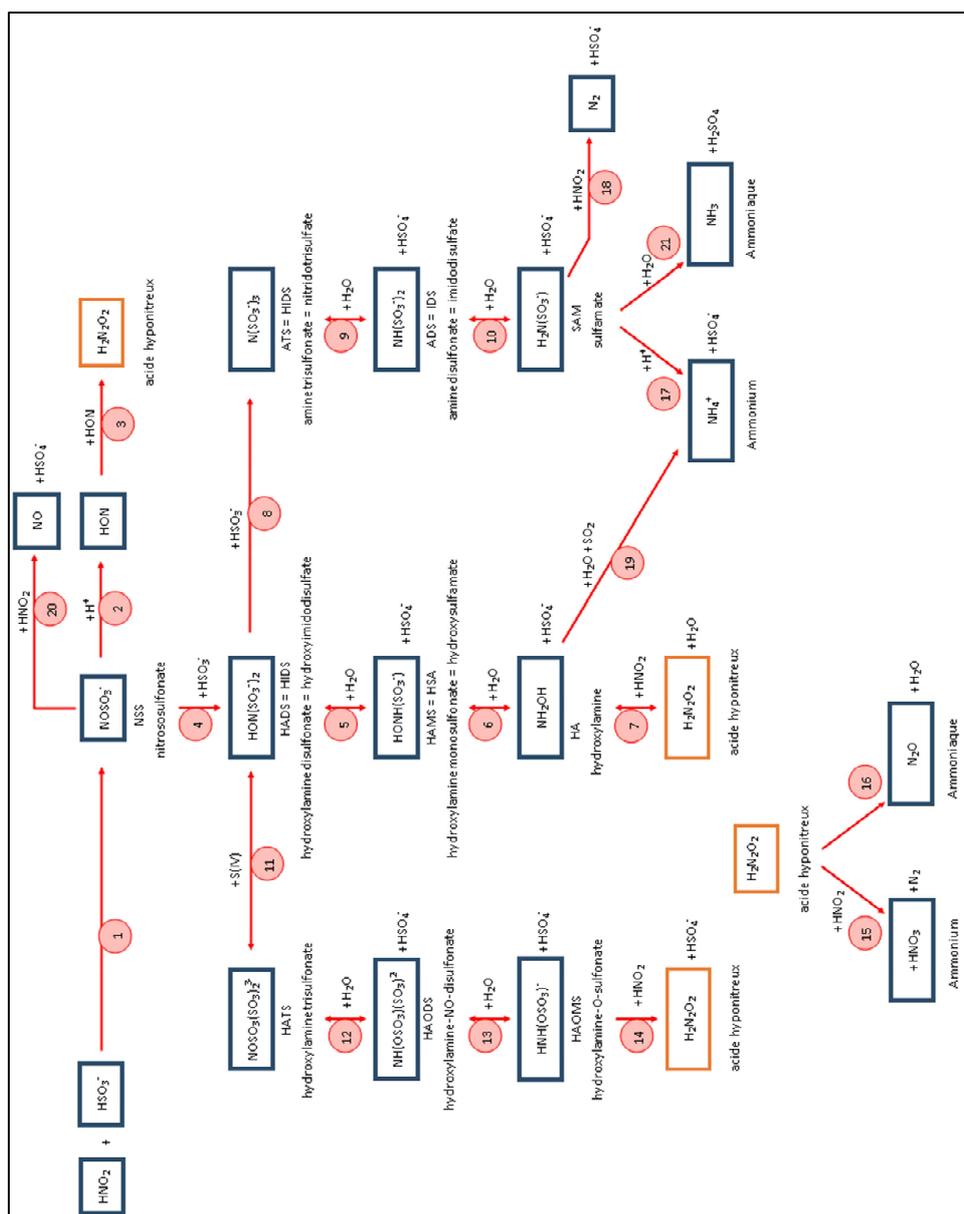


Figure A4 - 1 : Schéma général du mécanisme de Raschig

Tableau A4 - 1 : Réactions associées au schéma général d'interaction SOx-NOx

No. Réaction	Réaction
1	$\text{HNO}_2 + 2 \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$
1	$\text{HNO}_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NOSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{NOSO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HON} + \text{H}_2\text{SO}_4$
3	$2 \text{HON} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
4	$\text{NOSO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HON}(\text{SO}_3^-)_2$
5	$\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HONH}(\text{SO}_3^-) + \text{HSO}_4^-$
6	$\text{HONH}(\text{SO}_3^-) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} + \text{HSO}_4^-$
7	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{N}(\text{SO}_3^-)_3 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{N}(\text{SO}_3^-)_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HN}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{HSO}_4^-$
10	$\text{HNH}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3^-) + \text{HSO}_4^-$
11	$\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{HSO}_3^- + 2 \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NOSO}_3(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
11'	$\text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \text{S(IV)} \rightarrow \text{NO}(\text{SO}_3)_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
12	$\text{NOSO}_3(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNH}(\text{OSO}_3)_2^{2-} + \text{HSO}_4^-$
13	$\text{HNH}(\text{OSO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{ON}(\text{SO}_3^-) + \text{HSO}_4^-$
14	$\text{H}_2\text{ON}(\text{SO}_3^-) + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_4^-$
15	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
16	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3^-) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^-$
18	$\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3^-) + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_4^-$
19	$\text{NH}_2\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^-$
20	$\text{NOSO}_3^- + \text{HNO}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + \text{HSO}_4^-$
21	$\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{H}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
22	$2 \text{NO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HSO}_4^-$
23	$2 \text{NO}_2 + 2 \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HON}(\text{SO}_3^-)_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
24	$\text{ONSO}_3^- + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2\text{O} + \text{HSO}_4^-$
25	$\text{HONSO}_3^- + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
26	$\text{NO}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{HSO}_3^-$

Dans ce paragraphe, les publications portant sur le mécanisme de Raschig les plus pertinentes seront présentées.

Oblath et al. (1981, 1982, 1983) :

Oblath *et al.* (1981) étudient la formation d'hydroxylamine monosulfonate (HAMS) à partir de nitrite et de bisulfite dans des solutions acides (pH 4.5 à 7). Pour cela, les réactifs NaNO₂ et Na₂SO₃ sont dissous dans des solutions tampons appropriées (sulfite-bisulphite pour pH 6-7, phthalate-biphthalate pour pH 4.5-6).

La concentration en NO₂⁻ est suivie par spectrophotomètre (HNO₂ < 6% des nitrites totaux introduits) et complétée par une mesure du pH pour des acidités plus hautes. La concentration en S(IV) est mesurée par dosages iodométriques. La concentration en hydroxylamine disulfonate (HADS) est déterminé de la façon suivante : HADS est oxydé en nitrosodisulfonate, ON(SO₃)₂²⁻ (NDS) qui est mesurée par analyse colorimétrique (cette technique s'est avérée quantitative par l'analyse d'échantillons de HADS préparés selon la méthode de Rollefson et Oldershaw, 1932).

En 1982, Oblath *et al.* réalisent l'expérience dans des flacons fermés afin d'analyser les gaz par chromatographie gazeuse.

En 1983, ils étudient la réaction entre HAMS et l'ion nitrite. Ils déduisent de leurs diverses expériences que :

- ils ne peuvent pas déterminer si le réactif azoté qui réagit avec S(IV) est NO₂⁻ ou HNO₂ ;
- il existe un intermédiaire à la formation de HADS, le plus probable étant le nitrososulfonate (NSS) (sans preuves mais ce composé possède les liaisons O-N-S nécessaires à la réaction) ;
- cet intermédiaire peut soit former HADS, soit s'hydrolyser et former N₂O dans des solutions très acides ou faiblement acides lorsque la concentration en HSO₃⁻ est faible ;
- une réaction entre NO₂⁻ et HAMS formant N₂O à bien lieu dans des conditions acides, mais le mécanisme de cette réaction doit être représenté par plusieurs équations élémentaires (leurs études ne permettent pas de déterminer les étapes réelles) ;
- une loi de vitesse de formation de HADS, obtenue par l'étude des vitesses initiales où la contribution des processus secondaires (sulfonation et hydrolyse) est faible :

$$\frac{d[\text{HADS}]}{dt} = k_0[\text{H}^+]^2[\text{NO}_2^-] + k_I[\text{H}^+][\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-] + k_{II}[\text{NO}_2^-][\text{HSO}_3^-]^2$$

avec,

$$k_0 = 8 \times 10^5$$

$$k_I = 3.7 \times 10^{12} e^{-\frac{6100}{T}}$$

$$k_{II} = 9.0 \times 10^{-4} e^{2.1\sqrt{\mu}}$$

k₀, k_I et k_{II} en M⁻².s⁻¹, T en K et μ en M.

Susianto et al. (2001, 2005) :

En 2001, Susianto *et al.* réalisent la mise en contact de solutions aqueuses de sulfites et de nitrites de sodium à 25 °C pour étudier leur interaction sur une plage de pH de 0.77 à 9.

Les solutions sont préparées par dissolution de Na_2SO_3 et de NaNO_2 dans l'eau, et les sulfites sont introduits en excès (10^{-2} M) par rapport aux nitrites (10^{-3} M). Les expériences ont lieu dans un réacteur agité isotherme sans oxygène. Le pH est régulé par ajout de NaOH ou d'acide sulfurique.

Une chromatographie gazeuse permet de mesurer les pressions partielles de N_2 , NO et N_2O et une mesure de variation de pression relative permet de s'assurer que d'autres composés ne sont pas libérés en phase gaz. Côté liquide, les échantillons prélevés sont immédiatement dilués dans du mannitol qui empêche l'oxydation des sulfites, son pH basique bloquant également les interactions entre les ions nitrites et sulfites. Ensuite, une analyse capillaire des ions (électrophorèse) des échantillons permet de mesurer les concentrations des différents ions.

Ils obtiennent les résultats suivants, résumés dans le graphique de la Figure A4 - 3 :

- pour $\text{pH} > 7$, il n'y a pas d'interaction entre les sulfites et les nitrites ;
- pour $7 > \text{pH} > 4$, il y a production d'un produit X (la consommation des nitrites devient totale en 45 min pour $5 > \text{pH}$) ;
- le ratio entre le nombre de moles de sulfite et de nitrite consommées est proche de 2 (1.73 à $\text{pH} = 4$ et 1.94 à $\text{pH} = 5$) donc X est probablement HADS ;
- pour $4 > \text{pH} > 1$, il est nécessaire d'introduire un composé Y pour boucler le bilan sur l'azote ;
- pour $3 > \text{pH} > 1$, il y a relâchement de N_2O en phase gaz ;
- pour $1 > \text{pH}$, il n'y a plus que N_2O en phase gaz et tous les nitrites sont transformés.

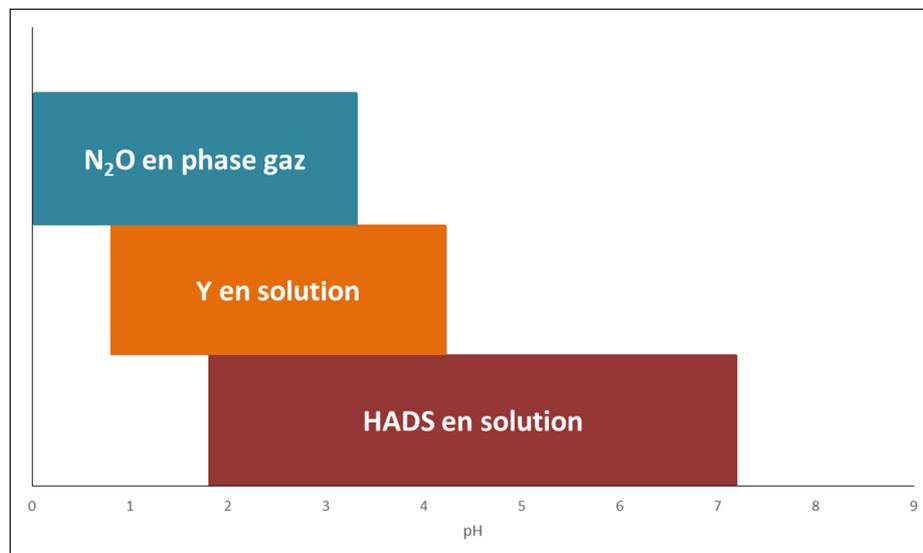


Figure A4 - 3 : Répartition des produits des réactions d'interaction $\text{SO}_x\text{-NO}_x$ en fonction du pH

Les réactions d'interaction $\text{SO}_x\text{-NO}_x$ que Susianto *et al.* mettent en avant sont résumées dans la Figure A4 - 4.

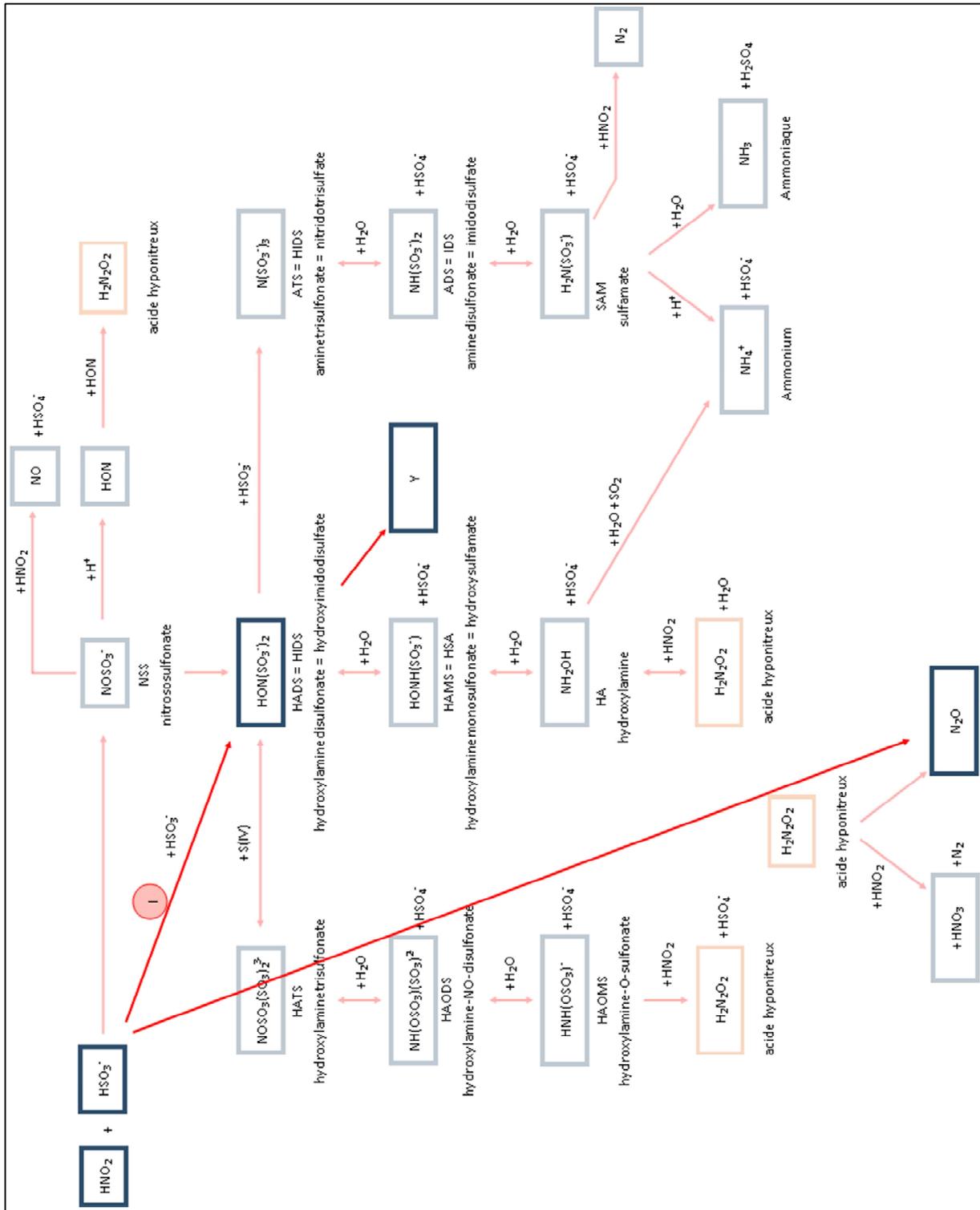


Figure A4 - 4 : Interactions SOx-NOx selon Susianto et al.(2001, 2005)

Siddiqi et al. (2001, 2003) :

L'objectif de Siddiqi *et al.* est de réaliser des expériences pour analyser et quantifier tous les composés qui peuvent être formés au cours du processus de désulfuration des gaz par voie humide afin d'obtenir une meilleure compréhension des processus physico-chimiques et de développer un modèle pour le système SO₂/NO/NO₂/N₂/H₂O donnant les profils de concentrations des espèces en fonction du temps.

Pour cela, ils mettent en contact un mélange de différents gaz (SO₂, NO, NO₂, N₂) et de l'eau. Côté gaz, ils mesurent la concentration en N₂O par infrarouge et les concentrations en SO₂ et NO avec un spectromètre UV-visible. Côté liquide, ils mesurent le pH, la concentration de SO₂ moléculaire avec un spectromètre et les concentrations des différents ions (NO₃⁻, NO₂⁻, S(IV), S(VI), HAMS, HADS, HAODS, HAOMS, HATS, IDS, AS et NTS) par chromatographie ionique.

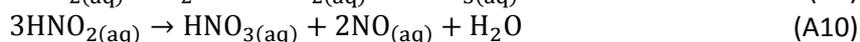
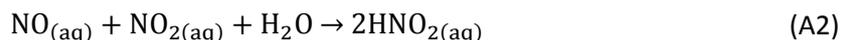
Pour étalonner la chromatographie ionique, HAMS, HADS, HAODS, HATS, IDS et NTS qui ne sont pas disponibles dans le commerce, sont synthétisés selon des méthodes de la littérature (Rollefson 1932, Sisler 1938). Ces publications sont des protocoles expérimentaux qui décrivent comment obtenir ces composés, mais qui ne fournissent aucune garantie quant à la qualité et à la pureté des produits obtenus.

A partir des résultats de leurs expériences, ils déterminent un modèle cinétique composé d'un certain nombre de réactions compétitives et consécutives qui ont lieu en phase liquide.

Les réactions issues du système SOx utilisées dans cette publication sont :



Les réactions issues du système NOx utilisées dans cette publication sont :



Les réactions d'interaction SOx-NOx du modèle cinétique de cette publication sont présentées dans la Figure A4 - 5.

Normann et al. (2013) :

Normann *et al.* (2013) ont étudié la chimie des NOx et des SOx en phase gaz et en phase liquide pour des pressions élevées en comparant l'état de l'art des mécanismes réactionnels (notamment en le modélisant avec le modèle de Pires et Rossi, 1997) avec les résultats de recherches expérimentales (basés sur les études de Torrente-Murciano *et al.*, 2011(a) et 2011(b) et de Susianto *et al.* 2005).

Ils mettent ainsi de côté le mécanisme de la chambre de plomb qui semble n'avoir lieu qu'en milieu très concentré en H₂SO₄ (70-80 wt%). De plus, pour simplifier les écritures, ils adoptent aussi une notation particulière : le terme H₂SO₃ est utilisé pour parler de tous les ions S(IV) (c'est-à-dire HSO₃⁻ et SO₃²⁻). Cette nomenclature est utilisée aussi pour les acides sulfurique, nitrique et nitreux.

Le modèle utilisé confirme des observations antérieures :

- l'absorption importante de NOx et de SOx et la formation d'acides qui s'en suit dans les systèmes de gaz de combustion sous pression ;
- l'oxydation de NO en NO₂ régit l'absorption des NOx ;
- la chimie complexe de la phase liquide, qui comprend les réactions entre HNO₂, H₂SO₃, et éventuellement, H₂SO₄, est cruciale pour la vitesse d'absorption de NOx et SOx des gaz dans la phase liquide ;
- ce processus est fortement dépendant du pH ;
- le N₂O est formé comme un produit stable dans les réactions en phase liquide.

Annexe 6 : Données nécessaires à la modélisation des sous-systèmes {NO_x, CO₂, H₂O}

Constantes de Henry :

Les paramètres des constantes de Henry de NO, NO₂ et HNO₂ utilisées dans ProSimPlus® via l'équation n°101 :

$$\ln(H) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E$$

sont présentés dans le suivant :

Tableau A5 - 1 : Paramètres des constantes de Henry des NO_x pour la formulation n°101

Composé	A	B	C	D	E
NO	-11.2969	1500	0	0	0
NO ₂	-12.8079	2500	0	0	0
HNO ₂	-12.2075	4800	0	0	0

Les paramètres des constantes de Henry de N₂O₃ et N₂O₄ utilisées dans ProSimPlus® via l'équation n°100 :

$$H = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

sont égaux et valent : A = 1.0 et B = C = D = E = 0.

Ces paramètres sont obtenus à partir des données bibliographiques de Schwartz et White 1981, Chameides 1984, Lelieveld et Crutzen 1991 et Schwartz et White, 1983.

Réactions prises en compte au niveau de l'opération unitaire :

Pour le système CO₂-NO₂-NO, les réactions à prendre en compte au niveau de l'opération unitaire sont les suivantes :

- (G7) avec $\log_{10}(K_{G7}) = \frac{2993}{T} - 9.226 \text{ atm}^{-1}$ (Bronsted 1922) ;
- (G8) avec $\log_{10}(K_{G8}) = \frac{2072}{T} - 7.234 \text{ atm}^{-1}$ (Beatti 1963).

Ainsi que (A4*/1*) et (A5*/2*) si on considère la production des acides nitrique et nitreux en phase liquide : avec $k_{4/1} = 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{5/2} = 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Schwartz et White, 1983).

Ou bien (G2) et (G3) si on considère la production des acides nitrique et nitreux en phase gaz : avec $\log_{10}(K_{G2}) = \frac{2051.17}{T} - 6.7328 \text{ atm}^{-1}$ et $\log_{10}(K_{G3}) = \frac{2003.8}{T} - 8.757 \text{ atm}^{-1}$ (Suchak *et al.* 1990).

Pour le système CO₂-O₂-NO, les réactions à prendre en compte sont les mêmes que précédemment en ajoutant la réaction contrôlée cinétiquement d'oxydation du NO en NO₂ (G0).

La cinétique de la réaction (G0) est renseignée dans ProSimPlus® à l'aide de son énergie d'activation Ea (-4406 J.mol⁻¹) et du facteur pré-exponentiel k° (1196.784 L².mol⁻².s⁻¹) pour calculer la constante cinétique selon la loi d'Arrhenius (Atkison *et al.* 2004) :

$$k = k^\circ \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Annexe 7 : Paramètres utilisés pour la modélisation du système {H₃BO₃, H₂O, LiOH} avec le modèle MSE

Paramètres d'interaction binaire pour le calcul des coefficients d'activité :

i	j	b _{0,ij}	b _{1,ij}	b _{2,ij}
HO ⁻	NaB(OH) ₄	133.4344	-1.206443	-19594.48
H ⁺	H ₃ BO ₃	8.331318	0	0
Li ⁺	B ₂ O(OH) ₅ ⁻	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	B ₅ O ₆ (OH) ₆ ³⁻	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	B(OH) ₄ ⁻	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	H ₃ BO ₃	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
Li ⁺	HBO ₂	-2.584525	-1.0559810E-3	2706.596
H ₃ BO ₃	H ₂ O	0.226903	0	-102.5526
HBO ₂	H ₂ O	0	0	-548.2939
LiOH	H ₂ O	0	0	-1088.296

i	j	c _{0,ij}	c _{1,ij}	c _{2,ij}
HO ⁻	NaB(OH) ₄	-160.2999	0.261048	19668.85
H ⁺	H ₃ BO ₃	0	0	0
Li ⁺	B ₂ O(OH) ₅ ⁻	0	0	0
Li ⁺	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	0	0	0
Li ⁺	B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	0	0	0
Li ⁺	B ₅ O ₆ (OH) ₆ ³⁻	0	0	0
Li ⁺	B(OH) ₄ ⁻	0	0	0
Li ⁺	H ₃ BO ₃	0	0	0
Li ⁺	HBO ₂	0	0	0
H ₃ BO ₃	H ₂ O	0	0	0
HBO ₂	H ₂ O	0	0	0
LiOH	H ₂ O	0	0	-1088.296

Il y a un paramètre de plus pour la description des interactions binaires ioniques du couple OH⁻/Li⁺.

i	j	b _{0,ij}	b _{1,ij}	b _{2,ij}	b _{3,ij}	c _{0,ij}	c _{1,ij}	c _{2,ij}
OH ⁻	Li ⁺	-6593330	0.289002	550.5028	-4.5257500E-4	-154.1532	0.320848	26183.13

Paramètres de HKF pour le calcul des constantes d'équilibre :

Electrolytes	$\Delta G^{\circ f}$ kJ.mol ⁻¹	S° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	a1 cal.mol ⁻¹ .bar ⁻¹	a2 cal.mol ⁻¹	a3 cal.K.mol ⁻¹ .bar ⁻¹	a4 cal.K.mol ⁻¹	c1 cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	c2 cal.K.mol ⁻¹	ω cal.mol ⁻¹
H ₃ BO ₃	-968.674	157.3548	1.594831	-1116.716	-55.30	108097	40.615	-98866.36	5372.18
B ₂ O ₃	-1193.63	77.91252	1.594831	-1116.716	-55.30	108097	40.615	-98866.36	5372.18
HBO ₂	-720.176	74.25244	1.594831	-1116.716	-55.30	108097	40.615	-98866.36	5372.18
LiB(OH) ₄	-1440.7	196.9522	-7.19857	21134.28	537.72	-1458080	58.789	-137181	125351
LiOH	-434.605	0.0178663	0.229507	-222.42	6.6181	-26870	-28.16	1207580	-4991.30
B ₂ O(OH) ₅ ⁻	-1882.59	216.4	-4.4	13226.8	34.8	0.0	11.0	48925.5	0.1
B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	-2389.85	182.1	0.3	0.0	107.2	0.0	8.7	74500.7	0.1
B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	-3070.49	79.7	1.2	0.0	0.0	0.0	-57.2	511476	0.1
B ₅ O ₆ (OH) ₆ ³⁻	-3978.53	86.8	1.8	0.0	0.0	0.0	-84.9	327528	0.1
B(OH) ₄ ⁻	-1153.15	92.9	-7.2	21141.2	526.1	-1430320	41.3	-131414	76730.9
OH ⁻	-157.3	-10.7	0.1	7.4	1.8	-27821	4.2	-103460	172460
H ⁺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Li ⁺	-292.6	11.3	0.0	-6.9	11.6	-27761	19.2	-2400	48620

Constante de Henry de H₃BO₃ :

La constante de Henry de H₃BO₃ n'étant pas précisée dans les différentes publications d'intérêt, une régression a été réalisée sur la constante d'équilibre liquide-vapeur de H₃BO₃. Cette régression, réalisée sur les points de Wang *et al.*, 2013 à la température de bulle du système et pour des pressions variant de 0.006 atm à 194.76 atm, a donné la formulation suivante :

$$\ln H_{H_3BO_3, H_2O}^{\text{sat},m} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E$$

Avec :

	A	B	C	D	E
Valeurs	-49.92	8759.16	5.85	-1.29E-25	9

Annexe 8 : Equivalence de composition du système {H₃BO₃, H₂O}

% massique B ₂ O ₃	x B ₂ O ₃	x H ₃ BO ₃	x HBO ₂	m H ₃ BO ₃
0.0001	2.59E-07	5.18E-07	5.18E-07	2.87E-05
0.001	2.59E-06	5.18E-06	5.18E-06	2.87E-04
0.01	2.59E-05	5.18E-05	5.18E-05	2.87E-03
0.1	2.59E-04	5.18E-04	5.18E-04	2.88E-02
1	2.61E-03	5.24E-03	5.21E-03	2.92E-01
3	7.94E-03	1.61E-02	1.59E-02	9.10E-01
5	1.34E-02	2.76E-02	2.69E-02	1.58E+00
10	2.79E-02	5.92E-02	5.59E-02	3.49E+00
15	4.37E-02	9.57E-02	8.73E-02	5.87E+00
16.97	5.02E-02	1.12E-01	1.00E-01	6.98E+00
20	6.08E-02	1.38E-01	1.22E-01	8.91E+00
25	7.94E-02	1.89E-01	1.59E-01	1.29E+01
30	9.98E-02	2.49E-01	2.00E-01	1.84E+01
35	1.22E-01	3.24E-01	2.45E-01	2.66E+01
40	1.47E-01	4.17E-01	2.94E-01	3.97E+01
45	1.75E-01	5.37E-01	3.49E-01	6.44E+01
50	2.06E-01	6.98E-01	4.11E-01	1.28E+02
55	2.40E-01	9.25E-01	4.81E-01	6.86E+02
60	2.80E-01		5.59E-01	
65	3.25E-01		6.49E-01	
70	3.76E-01		7.53E-01	
75	4.37E-01		8.74E-01	
80	5.09E-01		1.02E+00	
85	5.95E-01			
90	7.00E-01			
95	8.31E-01			
100	1.00E+00			

CONTACT

Université de Pau et des Pays de l'Adour
Avenue de l'Université
BP 576
64012 Pau Cedex
Tél. : 05 59 40 70 00