

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES
ET LEURS APPLICATIONS

par

Floriane LUCILE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE- VAPEUR DES SYSTÈMES COMPLEXES CO₂-EAU-IMPURETÉS A HAUTE PRESSION. EXPERIMENTATION ET MODELISATION

Soutenue le **31 octobre 2012**

Après avis de :

Rapporteurs :

M. Coquelet Christophe
M. de Hemptine Jean-Charles

Maître de Conférences, HDR - Mines Paristech
Professeur - IFP School

Examineurs :

M. Arpentinier Philippe
M. Baudoin Olivier
M. Cézac Pierre
M. Contamine François
M. Heyen George
Mme. Houssin Deborah

Expert Thermodynamique - Air Liquide CRCDD
Directeur Procédés Prosim
Professeur - LaTEP - ENSGTI - UPPA
Maître de Conférence - LaTEP - ENSGTI - UPPA
Professeur - LASSC - Université de Liège
Ingénieur de Recherche - Air Liquide CRCDD

- 2012 -

Je tiens dans un premier temps à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail. Je remercie Monsieur George Heyen, professeur à l'université de Liège d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie les rapporteurs, Monsieur Jean-Charles de Hemptine, professeur à l'IFP School, et Monsieur Christophe Coquelet, maître de conférence HDR aux Mines Paristech d'avoir jugé mon travail.

Je remercie Monsieur Olivier Baudoin d'avoir participé au jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Arpentinier Philippe et Madame Deborah Houssin de m'avoir permis d'effectuer ces trois années de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je tiens à remercier vivement Pierre et François de m'avoir accueilli au sein de leur équipe, pour leur encadrement, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et surtout le soutiens et la sympathie qu'ils m'ont témoigné au cours de ces trois années.

Je remercie tous les membres du laboratoire LaTÉP qui ont participé de près ou de loin à mes travaux ainsi que ceux avec qui j'ai partagé les moments de détente. Merci à tous pour votre bonne humeur et toutes ces discussions autour d'un café ou thé.

Je remercie tout particulièrement mes deux acolytes, Charlotte et Carolé, pour leur amitié et surtout pour m'avoir accompagné quotidiennement dans cette expérience.

J'exprime toute mon affection aux membres de ma famille pour leur soutien sans faille depuis toujours.

Je finirai ces remerciement par mon conjoint Romain qui a subit les aléas de ces trois années. Merci pour ta patience, ta disponibilité, ton soutien...

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
LISTE DES TABLEAUX	8
LISTE DES FIGURES	10
INTRODUCTION	13
I. CONTEXTE INDUSTRIEL	17
I.1. Captage du CO₂ en post-combustion	18
<i>I.1.1. Absorption aux solvants</i>	<i>18</i>
<i>I.1.2. Adsorption</i>	<i>19</i>
<i>I.1.3. Séparation membranaire</i>	<i>20</i>
<i>I.1.1. Cryogénie</i>	<i>20</i>
I.2. Captage du CO₂ en Pre combustion	21
<i>I.2.1. Production de gaz de synthèse</i>	<i>21</i>
<i>I.2.2. Capture du CO₂</i>	<i>22</i>
I.3. Captage du CO₂ en oxy-combustion	22
<i>I.3.1. Principe de l'oxy-combustion</i>	<i>22</i>
<i>I.3.2. Composition des fumées</i>	<i>23</i>
<i>I.3.3. Impacts des impuretés sur le transport et le stockage</i>	<i>24</i>
<i>I.3.4. Procédé de purification du CO₂</i>	<i>25</i>
II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	27
II.1. Classification des méthodes expérimentales pour la mesure de solubilité des gaz dans des solutions aqueuses	27
<i>II.1.1. Détermination de la solubilité</i>	<i>27</i>
<i>II.1.2. Choix de l'appareil expérimental</i>	<i>27</i>
II.2. Méthodes d'analyses	32
<i>II.2.1. Analyse de la phase aqueuse</i>	<i>32</i>
<i>II.2.2. Analyse de la phase gaz</i>	<i>33</i>
II.3. Données de la littérature sur les différents gaz susceptibles d'être étudiés (CO₂, O₂, NO, NO₂, SO₂ en solution)	34
<i>II.3.1. Etude de l'équilibre LV du système CO₂/eau et CO₂/eau/NaOH</i>	<i>34</i>
<i>II.3.2. Etude de l'équilibre LV du système O₂/eau et O₂/eau/NaOH</i>	<i>40</i>
<i>II.3.3. Etude des équilibres LV des systèmes NO_x/eau et NO_x/eau/NaOH</i>	<i>42</i>
<i>II.3.4. Etude de l'équilibre LV du système SO₂/eau et SO₂/eau/NaOH)</i>	<i>46</i>
<i>II.3.5. Interactions entre les espèces</i>	<i>48</i>

II.4.	Conclusions de l'étude bibliographique.....	49
III.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	51
III.1.	Description de l'appareillage.....	51
III.1.1.	<i>Caractéristiques (la cellule, entrée sortie gaz, sortie liquide,méetrologie).....</i>	<i>51</i>
III.1.2.	<i>Choix du volume de la cellule.....</i>	<i>53</i>
III.2.	Mesure de la solubilité des gaz	54
III.2.1.	<i>Analyse de la phase liquide</i>	<i>54</i>
III.2.2.	<i>Analyse de la phase gaz.....</i>	<i>70</i>
III.3.	Protocole experimental	72
III.3.1.	<i>Produits gaz et liquide utilisés.....</i>	<i>72</i>
III.3.2.	<i>Protocole opératoire.....</i>	<i>72</i>
III.4.	Conclusions	73
IV.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	75
IV.1.	Validation du dispositif expérimental	75
IV.1.1.	<i>Obtention de l'équilibre thermodynamique.....</i>	<i>75</i>
IV.1.2.	<i>Qualité du protocole expérimental</i>	<i>77</i>
IV.1.3.	<i>Comparaison des méthodes analytique et synthétique</i>	<i>79</i>
IV.1.4.	<i>Système CO₂-eau</i>	<i>84</i>
IV.1.5.	<i>Conclusion sur la validation de l'appareil expérimental.....</i>	<i>87</i>
IV.2.	Etude du système CO₂-eau-soude	88
IV.2.1.	<i>Comparaison avec les données de Rumpf et al. (1998).....</i>	<i>88</i>
IV.2.2.	<i>Comparaison de la méthode analytique et synthétique</i>	<i>89</i>
IV.2.3.	<i>Extension au domaine de l'étude.....</i>	<i>90</i>
IV.2.4.	<i>Limites de l'appareil expérimental.....</i>	<i>93</i>
IV.2.5.	<i>Conclusion.....</i>	<i>95</i>
IV.3.	Etude du système CO₂-NO₂-eau.....	95
IV.3.1.	<i>Méthode de détermination</i>	<i>96</i>
IV.3.2.	<i>Résultat de chromatographie ionique.....</i>	<i>97</i>
IV.3.3.	<i>Détermination par bilans.....</i>	<i>100</i>
IV.3.4.	<i>Perspective expérimentale.....</i>	<i>100</i>
IV.4.	Conclusions	100
V.	MODELISATION.....	103
V.1.	Formulation du modèle	103
V.1.1.	<i>Solutions électrolytiques.....</i>	<i>104</i>
V.1.2.	<i>Dénombrement des variables</i>	<i>105</i>

V.1.3.	<i>Dénombrement des équations</i>	105
V.1.4.	<i>Constante de Henry</i>	109
V.1.5.	<i>Analyse du degré de liberté</i>	110
V.1.6.	<i>Méthode de résolution</i>	110
V.1.7.	<i>Application au système CO₂/eau/NaOH</i>	111
V.2.	Choix du modèle de coefficient d'activité	114
V.2.1.	<i>Grandeurs d'excès et coefficient d'activité</i>	114
V.2.2.	<i>Théorie de Debye-Hückel</i>	115
V.2.3.	<i>Le modèle d'Edwards 1975</i>	117
V.2.4.	<i>Le modèle de Pitzer</i>	118
V.2.5.	<i>Le modèle NRTL (Non Random Two Liquid) - électrolytique</i>	120
V.2.6.	<i>Les paramètres du système</i>	123
V.3.	Choix de l'équation d'état pour représenter la phase vapeur	128
V.3.1.	<i>L'équation de Van der Waals</i>	128
V.3.2.	<i>Soave Redlich Kwong (1972)</i>	128
V.3.3.	<i>Règles de mélanges</i>	129
V.3.4.	<i>Les paramètres du système</i>	130
V.4.	Sour Water	130
V.5.	Résultats de modélisation	131
V.5.1.	<i>Comparaison des modèles de constante de Henry</i>	131
V.5.2.	<i>Système CO₂-eau</i>	137
V.5.3.	<i>Système CO₂-eau-soude</i>	141
V.5.4.	<i>Identification des paramètres pour NRTL</i>	144
V.6.	Conclusions de l'étude de modélisation	147
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	149
	NOMENCLATURE	152
	REFERENCES	155
	ANNEXES	167

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I-1 : domaines de concentration des gaz contenus dans les fumées d'oxy- combustion	23
Tableau II-1 : Classement des techniques expérimentales pour l'étude du système CO ₂ /eau .	28
Tableau II-2 : Classement des méthodes statiques en fonction de la cellule d'équilibre.....	29
Tableau II-3 : Volume des cellules d'équilibre utilisées dans l'étude des ELV par méthode statique	31
Tableau II-4 : Valeurs des constantes de dissociation du CO ₂ à 20°C.....	34
Tableau II-5 : Données expérimentales de la littérature du système CO ₂ -eau.....	35
Tableau II-6 : Données de la littérature du système O ₂ -eau.....	40
Tableau II-7 : Valeurs moyennes des constantes de Henry à 298 K des NO _x d'après Sander (1999)	45
Tableau II-8 : Valeurs des constantes de dissociation du SO ₂ à 298°K.....	46
Tableau II-9 : Données expérimentales de la littérature du système SO ₂ -eau	47
Tableau III-1 : résultat de l'analyse des échantillons	62
Tableau III-2 : Comparaison du facteur de compressibilité du CO ₂ pur et du mélange CO ₂ eau calculé par le modèle.....	64
Tableau III-3 : Grandeurs physiques mesurées et incertitudes associées.....	68
Tableau III-4 : Tableau d'ANOVA	69
Tableau III-5 : Domaine de concentration des différents gaz à analyser	70
Tableau III-6 : Caractéristique de la mesure Proceas.....	72
Tableau IV-1 : Résultats de l'étude de reproductibilité par chromatographie ionique	78
Tableau IV-2 : Résultats de l'étude de reproductibilité par la méthode synthétique	78
Tableau IV-3 : Comparaison des méthodes synthétique et analytique	80
Tableau IV-4 : Calcul de l'incertitude composé de la solubilité du CO ₂ à 0,99 MPa et 298,15 K pour la chromatographie ionique.....	81
Tableau IV-5 : Récapitulatif des trois expériences	81
Tableau IV-6 : Exemple de calcul de l'incertitude de mesure par la méthode ANOVA.....	82
Tableau IV-7 : Résultats d'analyses de la phase liquide à T = 333,15 K, P = 0,49 MPa et m _{NaOH} = 2 mol.kg ⁻¹	93
Tableau V-1 : Dénombrement des variables	105
Tableau V-2 : Dénombrement des équations du flash	110
Tableau V-3 : Paramètres pour la corrélation de la constante de dissociation des réactions V-2, V-4 et V-5 (Johnson et al. 1992).....	113
Tableau V-4 : coefficients de l'équation V-32 (Saul et Wagner 1987)	113
Tableau V-5 : paramètres d'interaction pour une solution de NaOH	124
Tableau V-6 : paramètres d'interaction pour NaHCO ₃	124
Tableau V-7 : paramètres d'interaction pour Na ₂ CO ₃	125
Tableau V-8 : paramètres d'interaction pour Na ⁺ CO ₂	125

Tableau V-9 : Valeurs par défaut des paramètres d'interaction molécule-paire d'ion (Dash et al. 2011).....	126
Tableau V-10 : paramètres d'interaction de NRTL électrolytique (Knuutila et al. 2010).....	126
Tableau V-11 : Propriétés des espèces phase gaz	130
Tableau V-12 : coefficients d'interaction binaire	130
Tableau V-13: Comparaison de la molalité de CO ₂ (total et aqueux) calculée par le modèle de réacteur avec celle calculée par Danckwerts	135
Tableau V-14 : Déviations entre les différents modèles et les données expérimentales.....	139
Tableau V-15 : Déviation moyenne de chaque isotherme des trois modèles par rapport aux données expérimentales.....	143
Tableau V-16 : Paramètres de NRTL électrolytique après optimisation	144
Tableau V-17 : Déviation moyenne par température pour le modèle NRTL électrolytique avant et après optimisation des paramètres	147

LISTE DES FIGURES :

Figure 0-1 : Emission de CO ₂ dans le monde en 2009 par secteur (Agence internationale de l'énergie 2010).	14
Figure I-1 : les principales options de captage du CO ₂	17
Figure I-2 : Schéma bloc du procédé CO ₂ CPU	25
Figure II-1 : Principe de la mesure avec une cellule à volume variable et méthode synthétique	31
Figure II-2 : Comparaison des différentes données de la littérature de solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 298 K	36
Figure II-3 : Comparaison des différentes données de solubilité de la littérature à 373 K.....	37
Figure II-4 : Evolution de la solubilité du CO ₂ en fonction de la température à 25 MPa (Wiebe et Gaddy 1939).....	38
Figure II-5 : Effet de la soude (0,9613 mol.kg ⁻¹) sur la solubilité du CO ₂ à 333 K.....	39
Figure II-6 : Evolution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau avec la pression à différentes températures	41
Figure II-7 : Evolution de la concentration en O ₂ dans l'eau en fonction de la température et à différentes pressions	41
Figure II-8 : Solubilité de l'oxygène dans la soude à 0,01 (gauche) et 0,1 mol/kg ⁻¹ (droite) ...	42
Figure II-9 : Solubilités du SO ₂ en fonction de la pression partielle collectées par Sherwood (1925)	48
Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental : FT01, FT02 : débitmètre massique; RD : disque de rupture; EC : cellule d'équilibre; TB : bain thermostaté; P : capteur de pression ou manomètre; T : sondes de température.	51
Figure II-2 : photo du pilote expérimental	53
Figure II-3 : Gradient de température sans (à gauche) et avec (à droite) la résistance chauffante	54
Figure II-4 : Appareil de chromatographie ionique ICS-900	55
Figure II-5: schématisation du montage pour l'injection d'échantillon haute pression pour l'analyse en chromatographie ionique.....	57
Figure II-6 : Courbe d'étalonnage entre 1 et 50 mg/kg d'eau de NO ₂ ⁻	58
Figure II-7 : Courbe d'étalonnage entre 20 et 200 mg.kg ⁻¹ d'eau pour les carbonates.....	58
Figure II-8 : Evolution du pic avec la diminution du volume de la boucle d'injection	59
Figure II-9 : Répartition des espèces en fonction du pH.....	60
Figure II-10 : résultat d'étalonnage à partir de NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃	61
Figure II-11 : 3 chromatogrammes superposés : 0,1 mol/kg ⁻¹ (gauche) ; 1 mol.kg ⁻¹ (droite)..	61
Figure II-12 : Chromatogrammes superposés des deux analyses (dilué+eau, dilué +soude) ..	62
Figure II-13 : Procédure de la mesure par chromatographie ionique.....	66
Figure II-14 : Procédure de la mesure par bilan.....	67
Figure II-15 : Arbre des causes de la méthode synthétique	68

Figure III-1 : Concentration du CO ₂ dans l'eau pure en fonction du temps à 313,15 K et 2,5 MPa	76
Figure III-2 : Concentration du CO ₂ dans une solution aqueuse à 1 mol.kg ⁻¹ d'eau de NaOH en fonction du temps à 313 K et 2,5 MPa.....	76
Figure III-3 : Comparaison des deux méthodes de détermination de la solubilité.....	80
Figure III-4 : Evolution de l'incertitude en fonction de la pression.....	83
Figure III-5 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 298,15 K	85
Figure III-6 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 323,15 K	85
Figure III-7 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 348,15 K	86
Figure III-8 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 373,15 K	86
Figure III-9 : Solubilité du CO ₂ dans l'eau pure à 393,15 K	87
Figure III-10 : Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse à 1 mol.kg ⁻¹ de NaOH à 313,15K	88
Figure III-11 : Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse à 1mol.kg ⁻¹ en NaOH à 333,15 K	89
Figure III-12 : Solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de NaOH à 1 mol.kg ⁻¹ : comparaison des méthodes analytique et synthétique.....	90
Figure III-13 : Isotherme à 293,15 K ; m _{NaOH} =1 mol.kg ⁻¹	91
Figure III-14 : Isothermes à 333,15, 313,15, 303,15 K ; m _{NaOH} =0,5 mol.kg ⁻¹	92
Figure III-15 : Isothermes à 333,15, 313,15, 303,15 K ; m _{NaOH} =0,25 mol.kg ⁻¹	92
Figure III-16 : Isotherme à 333,15 K ; m _{NaOH} =1,5 mol.kg ⁻¹	94
Figure III-17 : Isotherme à 313,15 K ; m _{NaOH} =1,5 mol.kg ⁻¹	95
Figure III-18 : Concentration en NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ et CO ₂ en fonction de l'échantillon.....	97
Figure III-19 : Chromatogramme de l'analyse de la phase liquide à 298,15 K et 1 MPa.....	98
Figure III-20 : Chromatogramme d'une solution contenant NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ et SO ₄ ²⁻	98
Figure III-21 : Chromatogramme d'une solution contenant NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ et HCO ₃ ⁻	99
Figure III-22 : Chromatogramme à 298,15 K et 1 MPa : système CO ₂ /eau	99
Figure IV-1 : Equilibres physiques et chimiques du système CO ₂ /eau/NaOH.....	104
Figure IV-2 : Comparaison de la molalité de CO ₂ (total et aqueux) calculée par le modèle de réacteur avec celle calculée par Danckwerts	136
Figure IV-3 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 298 K	137
Figure IV-4 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 323,15 K et 348,15 K	138
Figure IV-5 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 373,15 K	138
Figure IV-6 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 393,15 K	139
Figure IV-7 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 333,15 K	141
Figure IV-8 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 313,15 K	141
Figure IV-9 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 303,15 K	142
Figure IV-10 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 293,15 K	142

Figure IV-11 : Isothermes à 333,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés	145
Figure IV-12 : Isothermes à 313,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés	145
Figure IV-13 : Isothermes à 303,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés	146
Figure IV-14 : Isothermes à 293,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés	146

INTRODUCTION

Les observations climatiques montrent une hausse des températures moyennes de l'atmosphère. Le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC), créé en 1988, étudie les conséquences des rejets de gaz à effet de serre (GES) liés à l'activité de l'homme. A ce jour le GIEC a publié quatre rapports (1990, 1995, 2001 et 2007) ; alors que le troisième rapport (2001) prévoyait une hausse moyenne de la température de 0,6°C entre 1901 et 2000, le quatrième rapport fait état d'une augmentation de 0,74°C entre 1906 et 2005.

Le dioxyde de carbone est reconnu aujourd'hui comme le plus important gaz à effet de serre anthropique. Alors que sa concentration moyenne est restée entre 180 et 280 ppm durant 400 000 ans, elle n'a cessé d'augmenter depuis 1850 pour atteindre aujourd'hui 387 ppm. L'objectif des experts est de réduire puis de stabiliser la concentration en CO₂ à environ 450 ppm à l'horizon 2100. En prenant en compte une augmentation de la population mondiale de 1,7 milliards d'habitant d'ici 2035, l'Agence internationale de l'Energie projette une augmentation de 30% de la demande en énergie entre 2010 et 2035. Bien qu'en constante augmentation, la part des énergies renouvelables reste trop faible pour faire face à cette consommation croissante en énergie. Ce sont donc les énergies fossiles qui doivent répondre à la plus grande part de la demande en énergie. Un rapport exceptionnel du GIEC en 2000 prévoit alors une augmentation des émissions de gaz à effet de serre de 25 à 90% entre 2000 et 2030 si aucune mesure additionnelle n'est prise.

La production d'énergie, les industries et les transports constituent les principales sources d'émissions anthropiques (Rapport GIEC 2007) (Figure 0-1). Outre les énergies renouvelables, pour limiter les émissions de dioxyde de carbone plusieurs solutions sont envisageables :

- ✓ Réduire les consommations d'énergie en améliorant l'efficacité énergétique des installations ;
- ✓ Jouer sur la nature des combustibles et des carburants pour diminuer les émissions de CO₂ par unité d'énergie produite ;
- ✓ Capturer et stocker le CO₂ dans des réservoirs souterrains.

Cette dernière solution est applicable à des installations fixes émettant le CO₂ en grandes quantités. Le stockage doit impérativement être envisagé de façon pérenne afin de permettre de dépasser l'ère d'utilisation généralisée des énergies fossiles. Le but est d'atteindre une stabilisation de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère en attendant que des nouvelles solutions soient trouvées. La capture et le stockage présente alors une solution de transition.

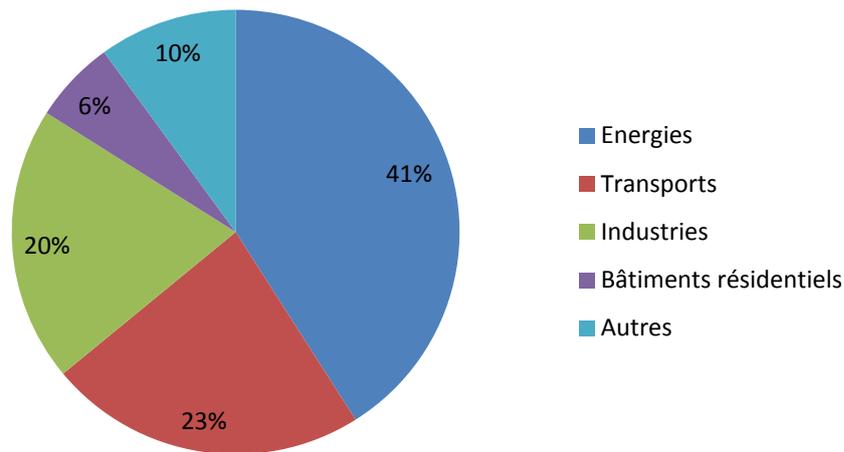


Figure 0-1 : Emission de CO₂ dans le monde en 2009 par secteur (Agence internationale de l'énergie 2010).

Les procédés de capture et de stockage du CO₂ (CCS) ont un rôle important à jouer dans la lutte contre le réchauffement climatique. En effet sachant que les émissions totales liées à l'activité humaine sont évaluées à 30 Giga Tonnes, les capacités de stockage à l'échelle mondiale sont :

- ✓ Les réservoirs d'hydrocarbures (pétrole, gaz) en cours d'épuisement : 1000 Giga Tonnes (Gt) ;
- ✓ Les veines de charbons inaccessibles ou inexploitable : 50 Gt ;
- ✓ Les aquifères profonds (au moins 800 m) : entre 1000 et 10 000 Gt.

L'agence internationale de l'énergie estime qu'avec le développement de cette technique 20% de réductions des émissions sont envisageables d'ici 2050. De plus le CCS est aujourd'hui une des seules technologies permettant une réduction importante des émissions de GES sans exiger de nombreuses modifications des procédés actuellement utilisés dans la production d'énergie. Les centrales thermiques au charbon sont les principales cibles concernées par le captage.

Les deux principales difficultés du CCS sont sur la fiabilité du procédé et d'ordre économique. En effet, le coût du captage est encore relativement élevé. Une tonne de CO₂ évitée coûte entre 50 et 100 euro, c'est le captage qui représente la plus importante partie du coût. Le CO₂ étant stocké en sous sol pour des durées importantes il est nécessaire, pour assurer la pérennité et la sécurité du stockage, d'avoir une bonne connaissance des interactions entre le CO₂, la roche et les saumures.

Actuellement il existe trois voies de captage du CO₂. Le captage en post combustion du CO₂ est la technique la plus développée industriellement, il s'agit d'un lavage des fumées de

combustion par absorption chimique dans un solvant de type amine. L'oxy-combustion consiste à réaliser la combustion en remplaçant l'air par de l'oxygène. Cela permet d'augmenter la concentration de CO₂ dans les fumées et ainsi d'en faciliter la récupération. La troisième technique est la pré-combustion qui vise à extraire le CO₂ à la source en transformant le combustible en un gaz de synthèse riche en CO et H₂. Le CO est ensuite converti en CO₂ puis séparé de l'hydrogène, lequel est utilisé pour la production d'énergie sans émissions de CO₂.

Le captage du CO₂ est devenu primordial d'un point de vue environnemental, cela motive de nombreuses recherches visant à optimiser et à montrer la faisabilité des procédés en cours de développement ainsi qu'à en réduire les coûts.

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire s'inscrit pleinement dans cette optique. Il s'agit d'obtenir dans un premier temps des données expérimentales de solubilité d'un gaz complexe CO₂-impurifiés dans des solutions aqueuses afin de renseigner un modèle de simulation de procédé de captage. Un travail de modélisation de l'équilibre thermodynamique des différents systèmes étudiés expérimentalement représente la deuxième partie de ce travail. Plus précisément les différents points développés dans ce manuscrit sont les suivants :

- ✓ La présentation du contexte industriel où seront décrites les trois voies CCS, en particulier l'oxy-combustion qui est au cœur du sujet de l'étude ;
- ✓ Une étude bibliographique sur les méthodes expérimentales (types de cellules d'équilibre, technique d'analyse des composés) ainsi qu'un état de l'art des études sur le sujet seront réalisés ;
- ✓ L'appareil expérimental et le protocole opératoire seront présentés dans une troisième partie avec la validation des méthodes d'analyse ;
- ✓ La validation du protocole et les résultats expérimentaux sur les différents systèmes étudiés feront l'objet d'une quatrième partie ;
- ✓ Et enfin la présentation du travail de modélisation clôturera le manuscrit.

I. CONTEXTE INDUSTRIEL

Le but du piégeage est de produire un flux concentré de CO₂ à haute pression afin qu'il soit facilement acheminé vers un lieu de stockage. La séparation du dioxyde de carbone se pratique déjà dans certaines industries comme la production d'ammoniac ou le traitement de gaz naturel. En général le procédé vise à purifier d'autres gaz et non au stockage du CO₂, cependant il est une base pour les procédés dédiés au captage puis au stockage de CO₂. Comme il a déjà été dit, il existe trois voies de captage du dioxyde de carbone selon le type de centrale en cause.

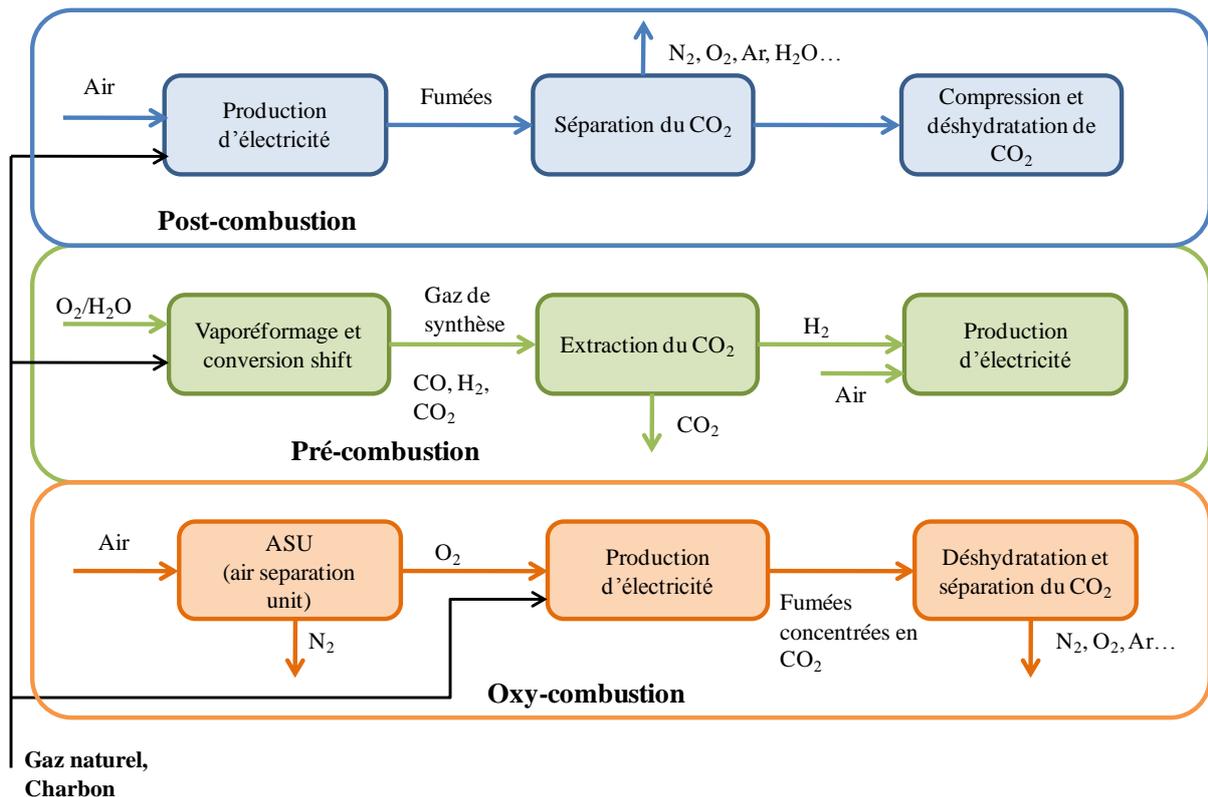


Figure I-1 : Les principales options de captage du CO₂

Air Liquide est engagé dans de nombreux projets de CCS, notamment dans le domaine de l'oxy combustion.

- ✓ En France, Air Liquide est partenaire du projet de Lacq visant à démontrer la faisabilité de la chaîne complète captage et stockage du CO₂ par oxy combustion.
- ✓ En Amérique du Nord Air Liquide est partenaire de Babcock & Wilcox Power Generation Group (B&W PGG) dans l'exploitation d'une unité utilisant la combustion à l'oxygène du charbon.

- ✓ En Australie, Air Liquide a signé un contrat avec un fournisseur d'électricité Callide oxyfuel services. Le projet prévoit de convertir une centrale à charbon à l'oxy combustion et de construire une unité de compression et de purification du CO₂ (CO₂ CPU)

Dans cette première partie, les trois options de captage sont développées. Une description succincte des procédés en post combustion et pré combustion sera faite. L'oxy combustion et en particulier le procédé de purification du CO₂ développé par Air Liquide dans le projet Callide seront détaillés.

I.1. CAPTAGE DU CO₂ EN POST-COMBUSTION

Le captage en post combustion est la technique dont l'industrialisation est la plus avancée. Cela s'explique par le fait que, dans ce cas, le captage de CO₂ peut faire appel à des techniques connues et déjà utilisées en industrie. De plus, les procédés de captage post combustion peuvent être mis en place sur des centrales existantes sans modifications majeures de l'installation de combustion. Plusieurs techniques de séparation peuvent être envisagées en post combustion :

- ✓ L'absorption aux solvants (physique ou chimique) ;
- ✓ L'adsorption ;
- ✓ La séparation membranaire ;
- ✓ La cryogénie.

1.1.1. Absorption aux solvants

Le principe du captage en post combustion par l'absorption repose généralement sur l'utilisation de deux colonnes, une colonne d'absorption pour séparer le CO₂ des autres constituants contenus dans les fumées de combustion et une colonne de régénération du solvant. Une étape d'élimination des poussières ainsi que des impuretés (SO_x, NO_x) est nécessaire avant l'entrée du flux de gaz dans la colonne d'absorption afin d'éviter les problèmes de corrosion dans les compresseurs. La séparation peut s'effectuer à partir de solvants chimiques ou physiques.

- ✓ Les solvants physiques

Les solvants physiques absorbent le dioxyde de carbone par absorption dans le liquide sans réaction chimique. Les liquides organiques tels que le méthanol sont généralement utilisés dans ces applications. L'avantage principal de ces solvants est qu'ils sont très faciles à régénérer en diminuant la pression du système. L'absorption est d'autant meilleure que la pression partielle du CO₂ est élevée et la température basse.

En général les fumées de combustion ne correspondent pas aux conditions favorables à l'absorption par solvants physiques, la pression du gaz est proche de la pression atmosphérique, la concentration en CO₂ est faible et la température est relativement élevée. Une compression et un refroidissement du gaz permettent une augmentation du taux d'absorption du CO₂ mais augmentent énormément le coût du procédé.

✓ Les solvants chimiques

La concentration en CO₂ dans les fumées de combustion peut varier entre 3 et 20% volumique selon le combustible utilisé (Tocqué et Rojey 2011). Les solvants chimiques utilisés dans ces applications sont généralement des amines, ils assurent la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec le CO₂ (gaz acide). Cette réaction est réversible, le solvant peut être régénéré par déplacement de l'équilibre chimique en chauffant à haute température et en baissant la pression, ainsi il libère le CO₂ gaz. Il existe différents types d'amines (primaire, secondaire et tertiaire) classés selon le degré de substitution de l'atome d'azote qui n'ont pas la même réactivité avec le CO₂.

Parmi les amines primaires le MEA (monoethanolamine) est très réactif avec les gaz acides mais il l'est également avec les impuretés présentes dans les fumées (SO_x, NO_x, O₂). Les réactions avec les oxydes d'azote et de soufre sont rapides et irréversibles et entraînent donc une dégradation d'une partie du solvant qui ne pourra pas être régénérée (Lecomte et al. 2010). C'est pourquoi il est important de prévoir une unité de désulfuration et dénitrification en amont de la colonne d'absorption. Les amines secondaire et tertiaire sont moins sensibles à la dégradation et sont plus faciles à régénérer mais en contre partie leur réactivité vis-à-vis du CO₂ est moindre. Le choix du solvant dépend donc des spécifications à atteindre. Une amine très réactive avec le CO₂ permettra d'extraire jusqu'à 95% de CO₂ présent dans les fumées, mais sera plus difficilement régénérable ce qui peut entraîner un surcoût de fonctionnement.

Cette technique de captage en post combustion est actuellement la plus utilisée et la plus étudiée.

1.1.2. Adsorption

Les procédés d'adsorption sont très utilisés pour éliminer certains composants d'une phase gaz de façon sélective. Dans le cas du captage de CO₂, les adsorbants doivent avoir une distribution de pores permettant une adsorption sélective (Le Cloirec 2008), les plus utilisés sont les zéolithes ou les charbons actifs. Comme pour les solvants physiques c'est à basse température et haute pression partielle en CO₂ que l'adsorption est favorisée. La diffusion du gaz dans l'adsorbant est également un critère important à prendre en compte dans le dimensionnement d'un adsorbant.

Le procédé de captage par adsorption consiste en deux adsorbants en parallèle qui travaillent alternativement. Lorsque l'adsorbant est saturé en CO₂ dans l'un des deux, le second adsorbant prend le relai pendant que le premier est en régénération. Celle-ci peut se faire par

augmentation de la température (TSA : temperature swing adsorption) ou diminution de la pression (PSA : pressure swing adsorption).

Le principal avantage de cette technique est que le système travaille en continu avec le même adsorbant pour de très nombreux cycles. L'inconvénient majeur est qu'elle est difficilement applicable pour des fumées peu concentrées en CO₂. De plus les adsorbants habituels du CO₂ ne sont pas assez sélectifs, ils sont susceptibles d'adsorber également l'eau et le N₂. De nombreuses études sur de nouveaux adsorbants du CO₂ sont actuellement en cours (Choi et al. 2009), parmi eux les solides hybrides poreux (ou MOFs : metal organic frameworks) ainsi que les amines immobilisées sur un solide semblent être des voies intéressantes.

I.1.3. Séparation membranaire

Les membranes sont traditionnellement utilisées en industrie pour la séparation des gaz. Elles peuvent jouer le rôle de tamis moléculaire pour séparer le CO₂ des autres molécules. A faible pression les membranes présentent l'inconvénient d'avoir des taux de séparation faibles, il est donc nécessaire d'installer plusieurs membranes en série avec des compressions intermédiaires du gaz pour rendre le procédé intéressant en terme de captage du CO₂. Cela implique une augmentation de la consommation d'énergie et des coûts. De ce fait, le procédé n'est plus compétitif avec le procédé d'absorption aux amines. Des recherches sont menées sur de nouvelles membranes plus sélectives ainsi que les contacteurs à membranes où la membrane est associée à un solvant (souvent des amines). Brunetti et al. (2010) réalise une revue des différentes membranes très sélectives au CO₂ étudiées.

I.1.4. Cryogénie

Deux voies sont en développement : la capture par antisublimation (ou cryocondensation) et par la formation d'hydrate.

✓ Capture par antisublimation

Il s'agit de refroidir le flux de gaz à une température où le CO₂ passe directement de l'état gaz à l'état solide. La température requise dépend de la concentration en CO₂ dans le mélange de gaz et doit donc évoluer à mesure que le gaz s'appauvrit en CO₂. Le taux de CO₂ éliminé peut être très important (>99%) et impose la température finale du procédé. La déshydratation préalable du gaz est nécessaire pour prévenir la formation de givre dans les installations. Cette technique fonctionne avec deux unités, lorsqu'une est utilisée pour former le CO₂ solide la seconde est chauffée pour récupérer le CO₂ à l'état liquide. La consommation énergétique est directement liée au taux de récupération du CO₂ requis, il faut donc trouver un compromis entre l'efficacité du procédé et le coût.

✓ Capture par formation d'hydrate

Les hydrates sont des structures cristallines de molécules d'eau formant des cavités où le CO₂ gaz peut être piégé. La capacité des hydrates à emprisonner certains gaz est équivalente à

celle d'adsorption des meilleurs charbons actifs (Davidson 1973). A partir d'un mélange de gaz CO₂ (17%)-N₂ (83%) à 274 K, Lee et al. (2001) montre la prédominance du CO₂ dans la phase hydrate avec 96% de CO₂. Cette technique de captage est en cours de développement.

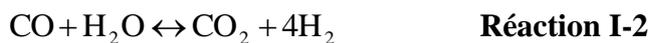
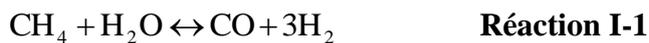
I.2. CAPTAGE DU CO₂ EN PRE-COMBUSTION

Le principe de cette technique consiste à éliminer le CO₂ après avoir converti le combustible en un mélange de gaz composé de H₂, CO et CO₂. Ce gaz de synthèse peut être produit soit par oxydation partielle en présence d'oxygène à partir de charbon, soit dans des fours de reformage si le gaz naturel est le combustible choisi.

I.2.1. Production de gaz de synthèse

- ✓ Reformage catalytique du gaz naturel

Le reformage à la vapeur est utilisé pour convertir des hydrocarbures légers en gaz de synthèse composé de H₂ et de CO. Lorsque le reformage est appliqué à la capture du CO₂, le CO est également converti en H₂ et CO₂. Les principales réactions mises en œuvre sont :



La réaction du méthane et de l'eau est fortement endothermique c'est pourquoi la production du syngaz par reformage à la vapeur se fait dans des fours catalytiques à la température de 700-900 °C.

- ✓ Oxydation partielle

Le principe de l'oxydation partielle ou gazéification consiste à convertir un solide, un liquide ou un gaz en un gaz de synthèse par réaction avec un l'oxygène. A des températures élevées (600-1000°C), la matière première réagit avec une quantité contrôlée d'oxygène. La gazéification du charbon se fait en plusieurs étapes, dans un premier temps la pyrolyse produit par agitation thermique essentiellement du H₂, du CH₄ et un solide appelé char. Ensuite la combustion de la phase solide produit du CO d'après la réaction suivante:



Le CH₄ formé par pyrolyse réagit avec la vapeur d'eau et produit du H₂ et du CO qui à son tour réagit avec l'eau pour former le CO₂.

✓ Reformage autothermique

Le procédé de reformage autothermique est une évolution très intéressante des procédés de production d'hydrogène. L'originalité de ce procédé est de compenser les réactions endothermiques du vaporeformage par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle.

1.2.2. Capture du CO₂

De même que pour la post combustion plusieurs méthodes peuvent être considérées pour séparer le dioxyde de carbone de l'hydrogène (absorption aux solvants, membrane, adsorption). Etant donné que la concentration en CO₂ et la pression du gaz sont plus élevées après le production du syngaz que pour les fumées de combustion classique, la récupération du CO₂ est plus facile et donc moins coûteuse qu'en post combustion. La technologie de référence dans le cas de la capture en pré combustion est l'absorption aux solvants physiques tel que le diméthylether polyethylene glycol (procédé Selexol d'UOP).

I.3. CAPTAGE DU CO₂ EN OXY-COMBUSTION

L'oxy combustion consiste à réaliser une combustion en absence d'azote afin que les fumées de combustion soient riches en CO₂. Ce concept a été proposé par Abraham en 1982 (Abraham et al. 1982) dans le but d'obtenir un flux de gaz riche en CO₂ pour améliorer la récupération assistée du pétrole. Au début des années 90, avec l'émergence des problématiques environnementales, ce procédé est appliqué à la capture et la séquestration du CO₂.

Avec une combustion à l'air, la concentration en CO₂ dans les fumées varie entre 3 et 20%, les procédés mis en œuvre pour la séparation du CO₂ et du N₂ entraînent des surcoûts énergétiques importants. La combustion à l'oxygène permet d'obtenir des fumées riches en CO₂, la récupération en est donc plus aisée. L'oxy-combustion est donc un procédé très prometteur car il affiche un bon compromis entre coût du captage et efficacité énergétique.

1.3.1. Principe de l'oxy-combustion

La combustion à l'oxygène augmente considérablement la température de combustion car la température de flamme augmente avec la concentration en oxygène. C'est pourquoi l'oxy-combustion en vue du captage de CO₂ se fait généralement en diluant l'oxygène par du CO₂ recyclé permettant ainsi de contrôler la température de combustion. L'oxygène est séparé de l'azote par distillation cryogénique de l'air dans une ASU (Air Separation Unit). Cette voie de production de l'oxygène augmente la consommation d'énergie du système. De nouvelles options comme la combustion en boucle chimique (chemical looping) sont à l'étude. Elle permet de s'affranchir de l'étape de séparation de l'oxygène de l'air, l'apport d'oxygène est réalisé via un oxyde métallique, alternativement oxydé à l'air et réduit par le combustible.

I.3.2. Composition des fumées

Le gaz obtenu par oxy-combustion contient 80 à 95% de CO₂ ainsi que des impuretés comme la vapeur d'eau, l'oxygène, l'azote et l'argon provenant de l'excès d'O₂ pour la combustion et du reste d'azote qui n'a pas été séparé de l'oxygène dans l'ASU. Des coproduits de la réaction de combustion tels que les oxydes d'azote, le dioxyde et le trioxyde de soufre, le mercure et des poussières sont contenus dans les fumées. La composition du gaz d'oxy-combustion dépend de plusieurs facteurs dont les plus influents sont le type de charbon utilisé, la pureté de l'O₂ produit par l'ASU, la concentration de l'O₂ et donc le taux de recyclage des fumées permettant la dilution de l'oxygène (Liu et Shao, 2010), les domaines de concentration de chaque espèce sont donnés par le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Domaines de concentration des gaz contenus dans les fumées d'oxy-combustion

composition	
CO ₂	80-95% mol
O ₂	3-4% mol
H ₂ O	2-3% mol
Ar	2-3% mol
N ₂	1-2% mol
NO	250-1000 ppm
NO ₂	10-500 ppm
SO ₂	50-1000 ppm
SO ₃	5-10 ppm

Des études sur les paramètres influençant la composition du gaz en sortie d'oxy-combustion ont été menées (Liu et Shao, 2010 ; Kather et Kownatzki, 2011). Ces études montrent que le recyclage des fumées entraîne une augmentation non négligeable de la concentration en NO_x et SO_x en comparaison avec les concentrations obtenues par combustion à l'air. Kather et Kownatzki estiment qu'avec un flux recyclé non traité, les concentrations en NO_x et SO_x devraient être quasiment six fois plus importantes. Cependant, des tests de combustion à l'oxygène avec recyclage montrent que la concentration en NO_x n'est que deux fois plus élevée. A partir de ces constatations, Toftegaard et al. (2010) ont proposé un nouveau modèle cinétique de réduction des NO_x.

I.3.3. Impacts des impuretés sur le transport et le stockage

Aujourd'hui, il n'existe pas de normes concernant la pureté du CO₂ après captage pour le transport et le stockage. Cependant, les différentes impuretés présentes dans le gaz peuvent avoir un impact important sur le dimensionnement et le choix des matériaux des canalisations permettant le transport du gaz vers le lieu de stockage. Des réactions chimiques entre les impuretés et les constituants du sous sol peuvent détériorer l'intégrité de la roche. Sass et al. (2009) détaillent toutes les opérations où les impuretés ont une influence sur le dimensionnement et la performance de la capture par oxy-combustion. Stanger et Wall (2011) ont effectué une étude sur l'influence des composés soufrés présents dans les fumées d'oxy-combustion à chaque étape du procédé.

En général, le transport du CO₂ vers le stockage se fait à des pressions supérieures à 8 MPa, la puissance de compression nécessaire pour amener le gaz à la pression de transport souhaitée dépend de la quantité d'impuretés et en particulier en gaz inerte. Une augmentation de 1% en O₂ implique une augmentation d'environ 2,5% du travail de la compression (Visser et al. 2008). La présence d'eau avec le CO₂, l'O₂, les SO_x et les NO_x peut entraîner la corrosion des canalisations et des compresseurs et donc des problèmes de sécurité (risque de rupture de la canalisation et de fuite du gaz).

Pour l'injection du gaz en sous-sol quelques difficultés liées aux impuretés sont recensées par Sass et al. (2009). Le volume de gaz à injecter augmente avec les impuretés en comparaison à du CO₂ pur, ce qui induit un dimensionnement différent des installations nécessaires à l'injection (diamètre de canalisation plus important par exemple). De plus les impuretés telles que N₂ et l'Ar entraînent une diminution de la densité du gaz. La densité du fluide est un facteur important dans le procédé du puit d'injection en complément de la pression d'injection. Selon les quantités d'impuretés présentes dans le gaz, une compression plus importante peut alors être requise.

Dans le cas de l'utilisation du flux de CO₂ pour la récupération de pétrole, les impuretés telles que les oxydes d'azote et l'oxygène peuvent amoindrir l'efficacité du procédé (Sass et al. 2009).

Lors du stockage, le gaz peut être en contact avec des saumures, la solubilisation du SO₂ et des NO_x forme de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique qui diminuent le pH des saumures. Cette augmentation de l'acidité peut engendrer la dissolution de certaines roches et changer la porosité du réservoir (Koenen et al. 2011).

Les fumées d'oxy-combustion nécessitent donc une étape de purification du CO₂ où un maximum d'impuretés est éliminé. Le procédé entraîne un surcoût de la filière de captage et stockage par oxy-combustion mais comme il a été dit précédemment les impuretés peuvent également entraîner un surcoût pour assurer la sûreté des installations de transport (canalisations) et du stockage (diminution du pH de la saumure). Il s'agit donc de trouver un compromis entre la pureté du gaz et le coût du procédé.

I.3.4. Procédé de purification du CO₂

Pour le projet Callide en Australie, Air Liquide développe un procédé de purification et de compression du CO₂ en sortie d'oxy-combustion. La Figure I-2 représente un schéma simplifié de ce process.

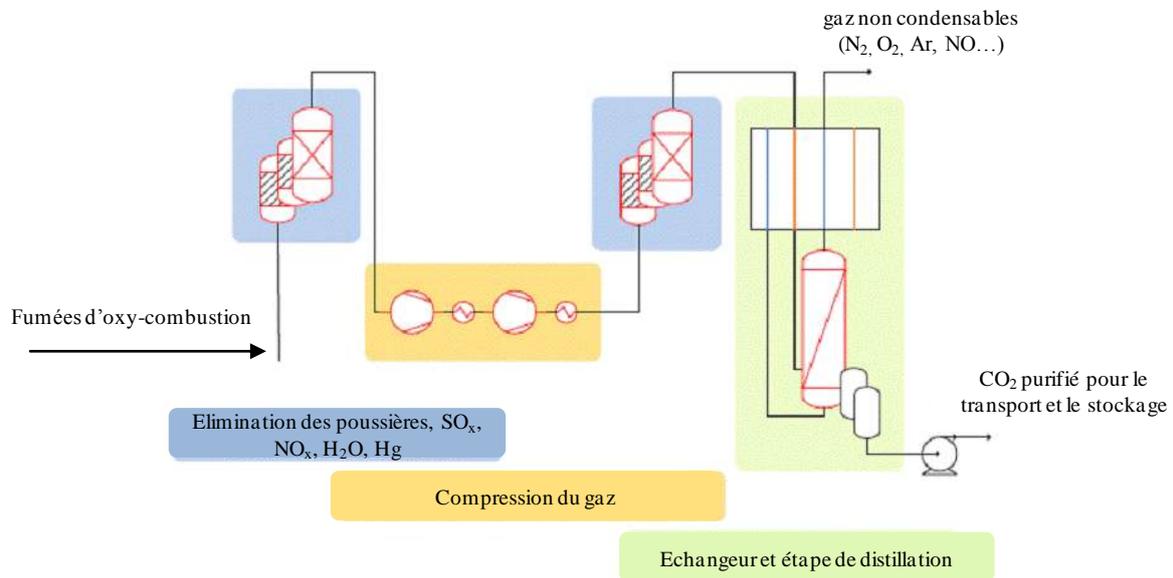


Figure I-2 : Schéma bloc du procédé CO₂ CPU

En sortie du four de combustion, la composition du gaz est celle donnée par le Tableau I-1 du paragraphe I.3.2. Les NO_x sont essentiellement composés de NO dont l'absorption dans les solutions aqueuses envisagées est plus difficile que pour le NO₂.

Une première étape d'élimination des poussières se fait dans un filtre électrostatique. Ensuite, une première absorption à basse pression permet de réduire les concentrations en SO_x et NO_x. Il est important d'avoir cette étape en amont des compresseurs car ces composés peuvent former des acides forts et endommager les matériaux par corrosion.

Puis, la compression amène le gaz à une pression d'environ 3 MPa ce qui permet de convertir une partie des NO en NO₂. En présence d'oxygène le NO peut être converti en NO₂, cette réaction est favorisée à haute pression (Liemans et al. 2011). Une seconde colonne d'absorption fonctionnant à haute pression permet donc l'élimination d'une grande quantité des NO_x convertis en NO₂.

Avant la distillation cryogénique le gaz est séché, l'adsorption est une technologie bien adaptée pour la séparation de l'eau mais il faut être vigilant dans le choix de l'adsorbant qui doit résister aux acides tels que le HNO₃ et H₂SO₄ (Tranier et al. 2011). Selon les quantités de mercure contenues dans le gaz, il peut être nécessaire de l'éliminer avant les échangeurs de chaleur en aluminium. Cette opération se fait par adsorption du mercure sur du charbon actif.

La dernière étape de purification du CO₂ consiste en une distillation cryogénique (-50°C) permettant de séparer les gaz incondensables (N₂, O₂, Ar, NO) du CO₂. En fin de procédé, il est possible d'atteindre une pureté en CO₂ de 99,99%.

Les étapes de lavage en vue d'éliminer les SO_x et NO_x peuvent se faire avec différentes solutions aqueuses, parmi elles, Air Liquide envisage des solutions alcalines à base de soude, des solutions acides (acide nitrique, acide sulfurique) et, éventuellement, des solutions de peroxyde d'hydrogène.

Pour le dimensionnement des différentes étapes du procédé CO₂ CPU, la connaissance des propriétés thermodynamiques (Pression, Volume, Température, fraction molaire liquide et gaz PVT_{xy}, équilibre liquide vapeur ELV) est essentielle. Li et al. (2011) recense les données expérimentales et les modèles thermodynamiques disponibles dans la littérature sur les propriétés thermodynamiques du CO₂ en présence d'impuretés. Ce travail montre qu'il existe des études sur des mélanges CO₂/gaz inertes (N₂, Ar, O₂) ainsi que CO₂/SO₂ mais aucune sur des mélanges de CO₂ avec des oxydes d'azotes. De plus, la plupart des études recensées sont assez anciennes (1901-1992). L'objet du travail présenté dans ce manuscrit est d'étudier les équilibres liquide-vapeur d'un gaz d'oxy-combustion avec les solutions aqueuses prévues dans le cadre du procédé CO₂ CPU afin d'améliorer l'outil de modélisation du procédé. A cette fin, un nouvel outil expérimental a été dimensionné et construit.

II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans cette partie, une étude bibliographique sur la solubilité des gaz présents dans les fumées d'oxy-combustion (CO_2 , O_2 , NO , NO_2 , SO_2) et des moyens expérimentaux mis en œuvre est réalisée.

II.1. CLASSIFICATION DES METHODES EXPERIMENTALES POUR LA MESURE DE SOLUBILITE DES GAZ DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES

Le choix d'une technique expérimentale pour l'étude des équilibres liquide-vapeur dépend des domaines de pression et de température, ainsi que des moyens d'analyses envisageables pour les composés du système.

Pour classer les méthodes expérimentales, il est nécessaire de spécifier les deux critères qui doivent être pris en considération. Le premier est la façon de déterminer la solubilité et le second est le dispositif pour obtenir l'équilibre thermodynamique (Bogatu et al. 2005).

II.1.1. Détermination de la solubilité

Il existe deux catégories de méthodes pour déterminer les compositions des différentes phases :

- ✓ Les méthodes analytiques : elles se définissent par une prise d'échantillons des phases et l'analyse de ceux-ci. L'analyse peut se faire *in situ* (lorsque les phases sont visibles) ou en dehors de la cellule d'équilibre.
- ✓ Les méthodes synthétiques : dans ce cas aucune prise d'échantillons n'est nécessaire, la composition initiale du système est connue, la solubilité est déterminée par bilan à partir des grandeurs mesurées (pression, température,...).

II.1.2. Choix de l'appareil expérimental

Les types d'appareils expérimentaux choisis pour l'étude des équilibres liquide-gaz peuvent être divisés en deux catégories : les méthodes dynamiques et les méthodes statiques.

Le Tableau II-1 classe les méthodes expérimentales des auteurs ayant étudié la solubilité du CO_2 dans l'eau et dans des solutions aqueuses de soude dans les quatre catégories énoncées (Dynamique/Statique ; Analytique/Synthétique).

Tableau II-1 : Classement des techniques expérimentales pour l'étude du système CO₂/eau

Appareillage	Méthode	Auteurs
Dynamique	Analytique	Coan et King 1971 Jarne et al. 2004 Matous et al. 1969 Wiebe et Gaddy 1939, 1940, 1941 Kritschewsky et al. 1935 Malinin et Kurovskaya 1975 Malinin et Savelyeva 1972 Zel'vinskii 1937
Statique	Analytique	Bamberger et al. 2000 Müller et al. 1988 Nighswander et al. 1989 Stewart et Munjal 1970 Valtz et al. 2004 Vilcu et Gainar 1967
	Synthétique	Bermejo et al. 2005 Campos et al. 2009 Chapoy et al. 2004 Dalmolin et al. 2006 Han et al. 2009 Kiepe et al. 2002 Rumpf et al. 1998 Zawisza et Malesinska 1981

Aucune méthode de détermination synthétique n'a été trouvée lorsque l'appareil expérimental repose sur une méthode dynamique.

II.1.2.1. Méthodes dynamiques

Elles consistent à faire circuler une ou plusieurs phases du mélange (en circuit ouvert ou fermé) jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique.

Les méthodes dynamiques sont avantageuses lorsque le matériel d'analyse nécessite une quantité importante d'échantillon, c'est souvent les cas des analyseurs en phase gaz. La prise d'échantillon a peu d'impact sur l'équilibre. La difficulté est de bien maîtriser le débit

d'entrée et de sortie des phases pour éviter les variations de pression et de température dans la cellule par modification du volume, ou par ajout de gaz.

II.1.2.2. Méthodes statiques

Elles consistent à mettre en contact une phase gaz avec une phase liquide dans une enceinte fermée sous agitation. Après un certain temps, dépendant de la taille de la cellule, du type d'agitation et des conditions opératoires, l'équilibre thermodynamique est atteint.

La difficulté principale des appareillages statiques réside dans les échantillonnages des phases qui ne doivent pas modifier les conditions d'équilibre. Celle ci peut être évitée par le prélèvement d'une quantité négligeable devant le volume du mélange ou par une analyse in situ. Il est également possible d'imaginer un système de compensation de la diminution de la pression lors de l'échantillonnage.

Parmi les méthodes statiques, les cellules d'équilibre peuvent avoir un volume constant ou variable (cf Tableau II-2) :

Tableau II-2 : Classement des méthodes statiques en fonction de la cellule d'équilibre

Volume de la cellule	Auteurs
constant	Kiepe et al. 2002
	Valtz et al. 2004
	Vilcu et Gainar 1967
	Bamberger et al. 2000
	Dalmolin et al. 2006
	Campos et al. 2009
variable	Bermejo et al.
	Chapoy et al. 2004
	Han et Shin 2009
	Nighswander et al. 1989
	Rumpf et al.
	Zawisza et Malesinska 1981

✓ Cellules d'équilibre à volume constant

Kiepe et al. (2002), Dalmolin et al. (2006) et Campos et al. (2009) utilisent une méthode synthétique pour caractériser les équilibres liquide vapeur avec une cellule à volume constant. La pression et la température sont mesurées, puis les compositions liquides et vapeurs sont déterminées à partir des bilans matières et des équations représentant les équilibres thermodynamiques. Ces méthodes synthétiques à volume constant sont principalement utilisées lorsque les phases sont difficilement séparables car les densités entre les deux phases

sont voisines ou, lorsque la pression n'excède pas quelques dizaines de bar (c'est le cas de Dalmolin et al. 2006) (Bogatu et al. 2005).

L'appareillage de Rumpf et al. (1998) est également constitué d'une cellule à volume constant avec une méthode synthétique mais qui diffère de celle des trois précédents auteurs. Une quantité de CO₂ connue est introduite dans la cellule d'équilibre, puis le solvant est injecté jusqu'à ce que tout le gaz soit dissous. Il n'y a donc qu'une seule phase liquide dans la cellule. Ensuite de petites quantités de liquide sont prélevées jusqu'à l'apparition de la première bulle de vapeur.

Les cellules à volume constant sont en général choisies lorsque la détermination des compositions des phases se fait par méthode analytique. Le système d'échantillonnage doit alors être bien pensé pour éviter de perturber l'équilibre thermodynamique. Les échantillonneurs ROLSITM dont se servent Valtz et al. (2004) assurent un volume prélevé négligeable devant le volume de la cellule.

✓ Cellules d'équilibre à volume variable

Dans ces cellules les variations de volume se font par un piston. Ce type d'installation peut être utilisé pour deux applications. Dans un cas, le protocole opératoire est le même que pour une cellule à volume constant, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint des échantillons d'une ou des deux phases (liquide et vapeur) sont prélevés pour l'analyse. Le piston permet de compenser la perte de pression causée par l'échantillonnage et évite donc de déséquilibrer le système.

L'étude bibliographique a montré que, dans la plupart des cas, la technique de la cellule à volume variable s'utilise sans analyse. Elle permet alors de déterminer le point de bulle ou de rosée des mélanges ainsi que les volumes molaires liquides à saturation. Le piston permet de détendre le liquide (ou de comprimer le gaz) jusqu'à l'apparition de la première bulle de vapeur (ou première goutte de liquide). La Figure II-1 montre le principe de cette méthode.

Bermejo et al. (2005), Chapoy et al. (2004), Han et al. (2009), ainsi que Zawisza et Malesinska (1981) utilisent une cellule d'équilibre à volume variable et déterminent la solubilité du CO₂ par la méthode synthétique (détection du point de bulle). Nighswander et al. (1989) utilisent une méthode analytique associée à une cellule à volume variable.

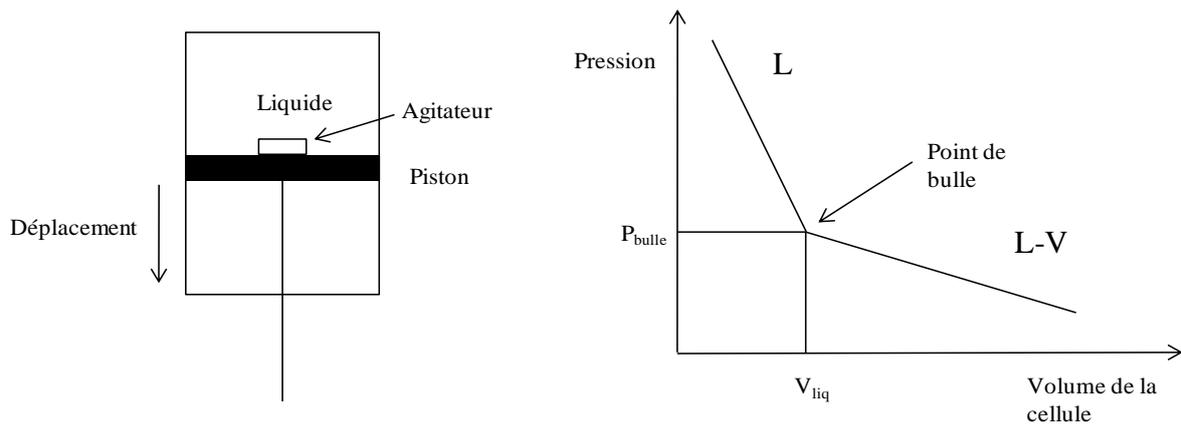


Figure II-1 : Principe de la mesure avec une cellule à volume variable et méthode synthétique

✓ Volume des cellules d'équilibre

Le volume des cellules d'équilibre est en général de quelques dizaines de cm^3 . Le Tableau II-3 donne les volumes des cellules d'équilibre utilisées pour l'étude des équilibres liquide vapeur (CO_2/eau) par méthode statique. A part dans l'étude de Nighswander et al. (1989), toutes les cellules d'équilibre utilisées ont des volumes inférieurs à 100 cm^3 .

Tableau II-3 : Volume des cellules d'équilibre utilisées dans l'étude des ELV par méthode statique

Auteurs	volume de la cellule / cm^3
Nighswander et al. 1989	1000
Rumpf et al. 1998	30
Bamberger et al. 2000	38
Valtz et al. 2004	28
Chapoy et al. 2004	60
Bermejo et al. 2005	4
Dalmolin et al. 2006	30
Campos et al. 2009	30
Han et Shin 2009	70

II.2. METHODES D'ANALYSES

II.2.1. Analyse de la phase aqueuse

✓ CO₂ (CO₂ aqueux, HCO₃⁻, CO₃²⁻)

Lorsqu'il s'agit de déterminer la solubilité du CO₂ pur dans une phase aqueuse, un grand nombre d'auteurs effectuent une prise d'échantillon dans la phase liquide à la température et la pression de la cellule et dégazent le CO₂ contenu dans l'échantillon. Le volume de gaz dégagé permet de déterminer la solubilité.

Valtz et al. (2004) et Vilcu et Gainar (1967) utilisent la chromatographie en phase gaz pour déterminer la quantité de CO₂ contenue dans l'échantillon de liquide.

En phase aqueuse, le CO₂ peut se retrouver sous trois formes CO₂ aqueux, HCO₃⁻, CO₃²⁻. L'espèce prédominante dépend de la valeur du pH. L'échantillon peut être dilué par une base et ainsi le CO₂ total se retrouve sous la forme CO₃²⁻. Un titrage à l'acide de cette solution permet d'obtenir la quantité de CO₂ de l'échantillon (Tontiwachuthikul et al. 1992).

✓ O₂

L'oxygène peut être déterminé par chromatographie en phase gaz (Tan et al. 2001). Le titrage Winkler (Taylor 1978 ; Parkill et Gulliver 1997) permet la mesure de la quantité d'oxygène dissous via une réaction de précipitation de l'hydroxyde de manganèse qui réagit avec l'oxygène pour former l'hydroxyde manganique.

Il existe également des capteurs optiques d'oxygène dissous ou des membranes électrochimiques (Kaskiala 2002), cependant ils fonctionnent à pression atmosphérique.

✓ NO_x (HNO₂, HNO₃, NO₂⁻, NO₃⁻)

Comme indiqué dans la partie I.3.3, l'absorption des NO_x dans l'eau pure entraîne une acidification de la phase aqueuse (Thomas et Vanderschuren 1999). L'augmentation de cette acidité, correspondant à l'absorption des NO_x, peut être estimée de façon classique par titrage à la soude (Thomas et Vanderschuren 1999).

Une seconde solution est l'analyse par chromatographie ionique des ions NO₃⁻ et NO₂⁻. En phase aqueuse, l'acide nitrique (HNO₃) est complètement dissocié en H⁺ et NO₃⁻, contrairement à l'acide nitreux (HNO₂) qui est un acide faible. En ajoutant de la soude à l'échantillon, le HNO₂ réagit et la quantité de NO₂⁻ dosée par chromatographie ionique correspond alors à la somme NO₂⁻+HNO₂ (Thomas et Vanderschuren 1999).

✓ SO₂ (SO₂ aqueux, HSO₃⁻, SO₃²⁻)

Classiquement, la détermination de la quantité en dioxyde de soufre en phase aqueuse peut se faire par titrage iodométrique (Johnstone et Leppla 1934, Beuschlein et Simenson 1940, Parkinson 1956 et Tokunaga 1974).

Siddiqi et al. (1996) analysent la phase aqueuse par chromatographie ionique et lui permettent de déterminer le SO₂ total dans le liquide sous les formes sulfite (SO₃²⁻) et sulfate (SO₄²⁻).

II.2.2. Analyse de la phase gaz

Pour l'étude d'un mélange de gaz, l'analyse du gaz introduit dans la cellule d'équilibre et à l'équilibre thermodynamique est essentiel pour effectuer des bilans matières sur les espèces et pour construire les lois d'équilibres.

Pour les gaz d'intérêts de cette étude, les méthodes spectrométriques sont les plus souvent utilisées, hormis pour l'oxygène. C'est une analyse en continu des gaz se basant sur l'absorption dans le visible, l'ultra violet (UV) ou l'infra rouge (IR) du rayonnement dans une cuve. Chaque molécule absorbe le rayonnement à des longueurs d'ondes bien précises.

La spectrométrie IR est couramment utilisée pour doser le CO₂ (Tontiwachwuthikul et al. 1992, Petrolekas et al. 2007), le NO (Newman et Carta 1988) ainsi que le SO₂. Cependant des composés peuvent absorber à la même longueur d'onde et créer des interférences. C'est le cas en particulier de la vapeur d'eau dont le spectre d'absorption est très large. La spectrométrie UV permet d'avoir une meilleure caractérisation de SO₂ car la vapeur d'eau n'interfère pas. C'est pourquoi l'analyse du SO₂ se fait généralement par absorption UV (Thomas et al. 2003, Siddiqi et al. 1996). Le NO₂ peut également être dosé par UV (Newman et Carta 1988).

Pour l'analyse de NO et NO₂ en phase gaz, une méthode couramment utilisée est la chimiluminescence (Zacharia et Deen 2005). Elle consiste en une émission d'énergie lumineuse résultant d'une réaction chimique de NO avec l'ozone. Lorsque le gaz est composé de NO et NO₂, le dioxyde d'azote doit préalablement être réduit en NO pour être dosé, la totalité des oxydes d'azote est alors quantifiée. Deux mesures successives sont faites, avant et après réduction de NO₂, et la différence entre les deux donne la quantité de NO₂ dans le gaz. Cette méthode convient en particulier pour de faibles teneurs en NO_x.

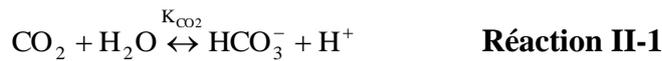
L'analyse par chromatographie en phase gazeuse peut également être utilisée, en particulier pour le CO₂ (Valtz et al. 2004) et pour l'oxygène, mais elle n'est pas adaptée aux NO_x.

II.3. DONNEES DE LA LITTERATURE SUR LES DIFFERENTS GAZ SUSCEPTIBLES D'ETRE ETUDIES (CO₂, O₂, NO, NO₂, SO₂ EN SOLUTION)

II.3.1. Etude de l'équilibre LV du système CO₂/eau et CO₂/eau/NaOH

II.3.1.1. Réactions dans la phase liquide

Les espèces considérées présentes lors de la dissolution du dioxyde de carbone en solution aqueuse sont le CO₂ sous sa forme moléculaire, les ions bicarbonate HCO₃⁻ et carbonate CO₃²⁻, et les ions H⁺ et OH⁻. Les équilibres suivants sont mis en jeu :



Lorsque la solution aqueuse contient de la soude un quatrième équilibre doit être pris en compte :



Les constantes de dissociation K_{CO₂}, K_{HCO₃⁻}, K_w et K_{NaOH} sont des fonctions de la température. La forme que l'on trouve généralement dans la littérature est donnée par l'équation II-1 :

$$\ln(K_i) = \frac{A}{T} + B \cdot \ln(T) + CT + D \quad \text{Équation II-1}$$

D'autres relations peuvent être également utilisées, le Tableau II-4 montre une comparaison à 20°C des constantes K_{CO₂} et K_{HCO₃⁻}. (base molalité) selon les auteurs et met en évidence une variation de ces valeurs en particulier pour la constante K_{HCO₃⁻}.

Tableau II-4 : Valeurs des constantes de dissociation du CO₂ à 20°C

Auteurs	K _{CO₂} (réaction II-1)	K _{HCO₃⁻} (réaction II-2)
Ryzhenko 1963	/	4,218E-11
Edwards et al. 1975	4,231E-07	/
Patterson et al. 1982	4,178E-07	/
Kawazuishi et Prausnitz 1987	4,171E-07	4,145E-11
Bieling et al. 1989	3,826E-07	7,425E-11

II.3.1.2. Données de solubilité

✓ Solubilité dans l'eau pure

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure a été étudiée sur de larges gammes de pression et de température par de nombreux auteurs. Les premières données de solubilité commencent à apparaître à la moitié du 19^{ème} siècle (1855) avec le travail de Bunsen. Des études sur ce système sont encore aujourd'hui menées, en particulier dans les domaines de pression et de température des voies de captage et de stockage du CO₂. Le Tableau II-5 recense les articles contenant des données expérimentales du système CO₂-eau dans les domaines d'intérêt (T = [293,15-393,15] K et P = [0,1-6 MPa]).

Tableau II-5 : Données expérimentales de la littérature du système CO₂-eau

auteurs	P / MPa	T / K
Kritschewsky et al. 1935	0,5 - 3	293 - 303
Zel'vinskii 1937	1,1 - 9,4	273 - 373
Wiebe et Gaddy 1939, 1940, 1941	0,1 - 70,9	285 - 373
Bartholomé et Fritz 1956	0,1 - 2	283 - 303
Vilcu et Gainar 1967	2,5 - 7,6	293 - 308
Matous et al. 1969	1 - 3,9	303 - 353
Stewart et Munjal 1970	1 - 4,6	273 - 298
Coan et King 1971	1,73 - 5,11	298 - 373
Malinin et Savelyeva 1972	4,96	298 - 348
Malinin et Kurovskaya 1975	4,96	298 - 373
Zawisza et Malesinska 1981	0,2 - 4,6	323 - 473
Gillespie et Wilson 1982	0,7 - 20	289 - 366
Song et Kobayashi 1987	0,69 - 13,79	285 - 304,2
Müller et al. 1988	0,3 - 2,3	373
Nighswander et al. 1989	2,04 - 10,2	353 - 471
Bamberger et al. 2000	4,05 - 14,11	313 - 353
Kiepe et al. 2002	0,01 - 9,26	313,2 - 393,2
Chapoy et al. 2004	0,228 - 9,33	273,2 - 373,2
Jarne et al. 2004	0,12 - 4,11	251,9 - 288,2
Valtz et al. 2004	0,5 - 8	278,2 - 318,2
Bermejo et al. 2005	1,55 - 8,34	296,7 - 369,7
Dalmolin et al. 2006	0,092 - 0,473	288 - 323
Koschel et al. 2006	2 - 20	323,1 - 373,1
Campos et al. 2009	0,5 - 5	303 - 323
Han et al. 2009	0,433 - 1,834	313,2 - 343,2

Afin de déterminer les valeurs fiables de ces travaux, une comparaison de toutes les données est effectuée. Les Figures II-2 et II-3 représentent deux isothermes, à 298,15 et 373,15 K, permettant la comparaison des données de plusieurs auteurs.

En 2003, Diamond et Akinfiiev ont effectué une comparaison de 25 études du système CO₂-eau à partir de laquelle ils ont affecté un facteur de confiance compris entre 0 et 1 (1 représentant les études les plus fiables). Selon eux les données de Vilcu et Gainar (1967), Kritschewsky et al. (1935), et Gillespie et Wilson (1982) dévient systématiquement des valeurs des autres études.

La Figure II-2 montre bien que les données de Vilcu et Gainar (1967) s'écartent des autres études. A 4,56 MPa, la valeur de Stewart et al. (1970) est également éloignée de l'isotherme déterminée par la majorité des auteurs.

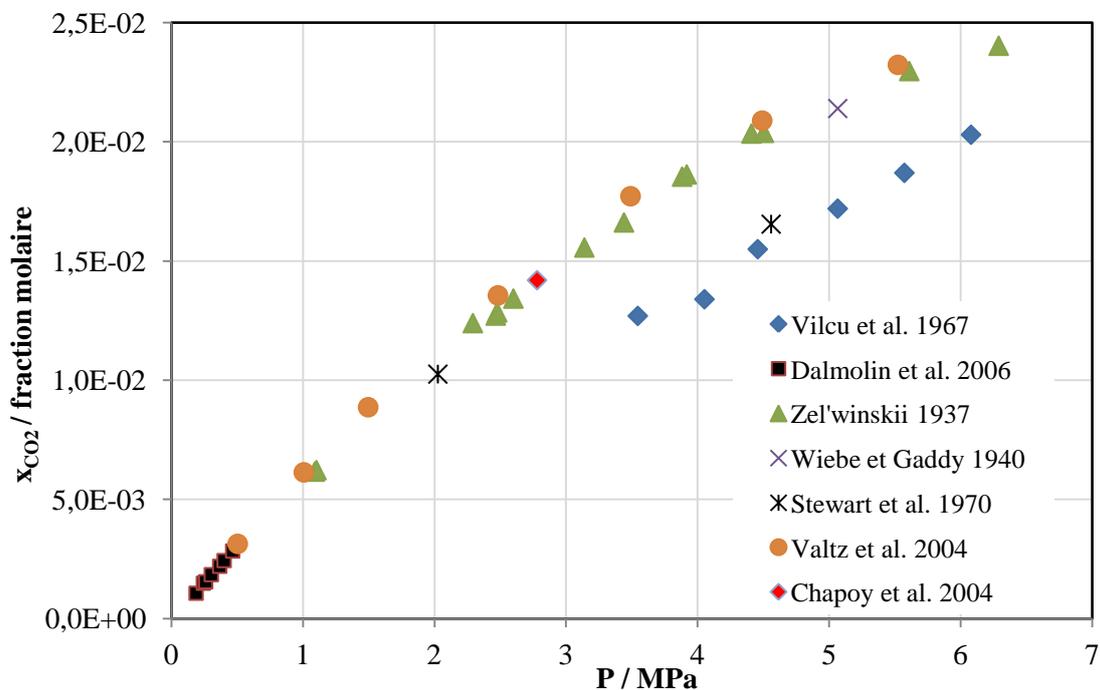


Figure II-2 : Comparaison des différentes données de la littérature de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 298 K

Les données de Zel'winskii (1937) et de Malinin et Saleyeva (1972) et Malinin et Kurovska (1975) sont créditées d'un facteur 0,5 par Diamond et Akinfiiev (2003). D'après eux, les données de Zel'winskii (1937) ne seraient pas fiables aux températures supérieures à 323 K et à 273 K. Cependant la comparaison des données de la littérature (cf Figure II-2 et Figure II-3) montre que les mesures de Zel'winskii (1937) à 298 et 373 K sont en accord avec les autres études.

Les auteurs présentent rarement leurs données avec l'incertitude de la mesure. En général ce sont uniquement les précisions des appareils de mesure (pression, température) qui sont données.

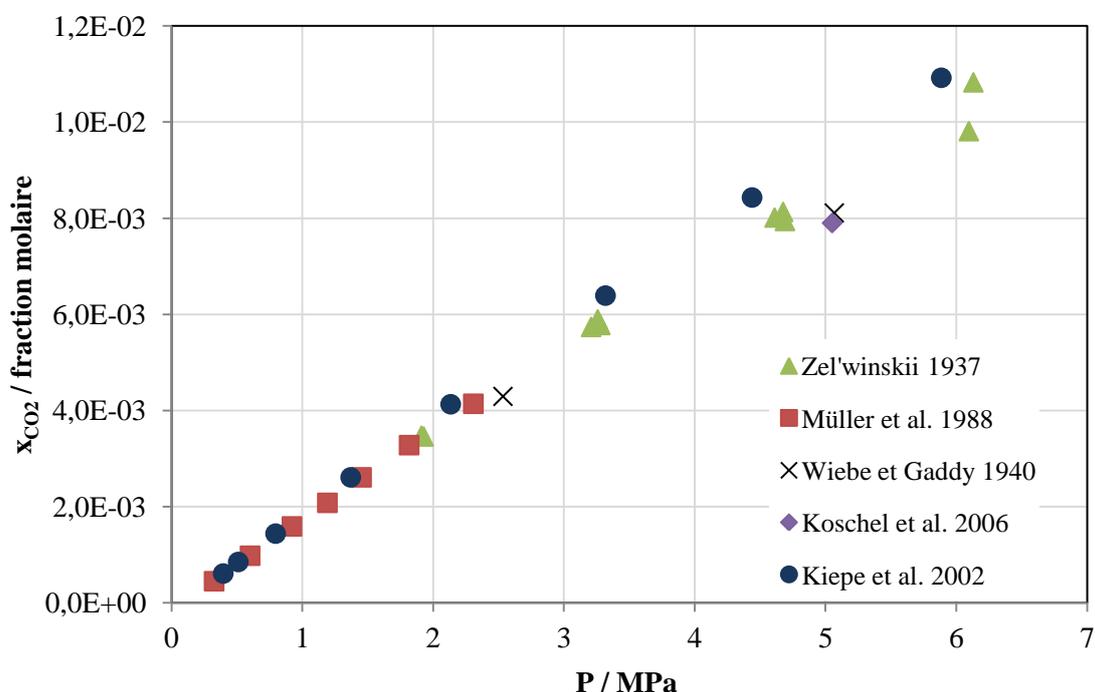


Figure II-3 : Comparaison des différentes données de solubilité de la littérature à 373 K

L'étude de Diamond et Akiniev (2003) montre que les mesures de solubilité de Malinin et co-auteur (1972, 1975) ont une bonne reproductibilité mais ne sont pas en accord avec la plupart des données expérimentales, eux même admettent que leurs données sont imprécises car l'appareillage expérimental est prévu pour effectuer des mesures de différence de solubilité du CO₂ dans l'eau pure et des solutions salées.

Les études dont les données ne semblent pas assez fiables ont été grisées dans le Tableau II-5.

Hormis ces quelques travaux, toutes les études énumérées dans le Tableau II-5 présentent des résultats cohérents. Neuf d'entre elles, évaluées par Diamond et Akiniev (2003), sont créditées d'un facteur de confiance de 1.

Les figures II-2 et II-3 montrent que la solubilité du CO₂ augmente avec l'augmentation de pression. La Figure II-4 représente la solubilité du CO₂ dans l'eau pure en fonction de la température et montre que la solubilité diminue avec l'augmentation de température.

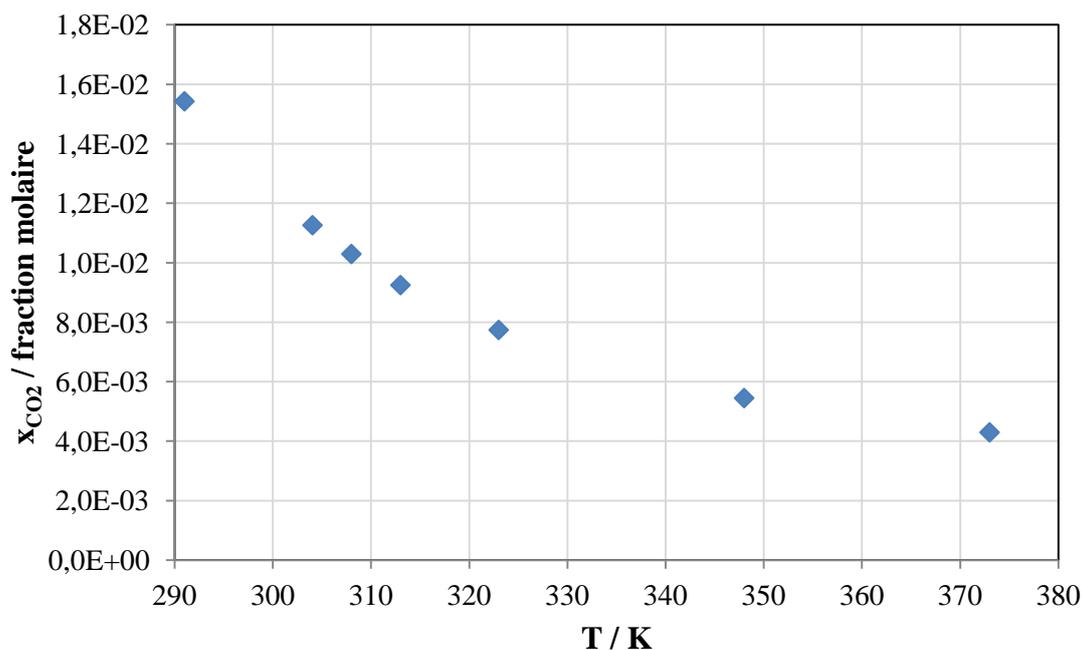


Figure II-4 : Evolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la température à 25 MPa (Wiebe et Gaddy 1939)

✓ Solubilité dans l'eau sodée

La recherche bibliographique a montré que peu d'études ont été menées sur la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de soude. Une seule publication sur le sujet a été trouvée dans la littérature scientifique, il s'agit des travaux de Rumpf et al. (1998). Ces auteurs travaillent sur la solubilité des électrolytes faibles tels que le CO₂ dans des solutions aqueuses avec un équipement expérimental statique à volume constant et une méthode de mesure synthétique décrite au paragraphe II.2. Leurs domaines d'investigation concernant la solubilité du CO₂ dans des solutions de soude sont [313,15-433,15 K] et [0,0137-10,16 MPa] pour trois concentrations en NaOH (0,9569 ; 0,9613 et 1,0441 mol.kg⁻¹).

Les résultats obtenus par Rumpf et al. (1998) à 333,18 K pour une concentration en soude de 0,9613 mol.kg⁻¹ sont présentés à la Figure II-5. Des données de solubilité du CO₂ dans l'eau à la même température y sont présentées également. Ce graphique montre que la solubilité du CO₂ augmente lorsque la solution aqueuse contient de l'hydroxyde de sodium.

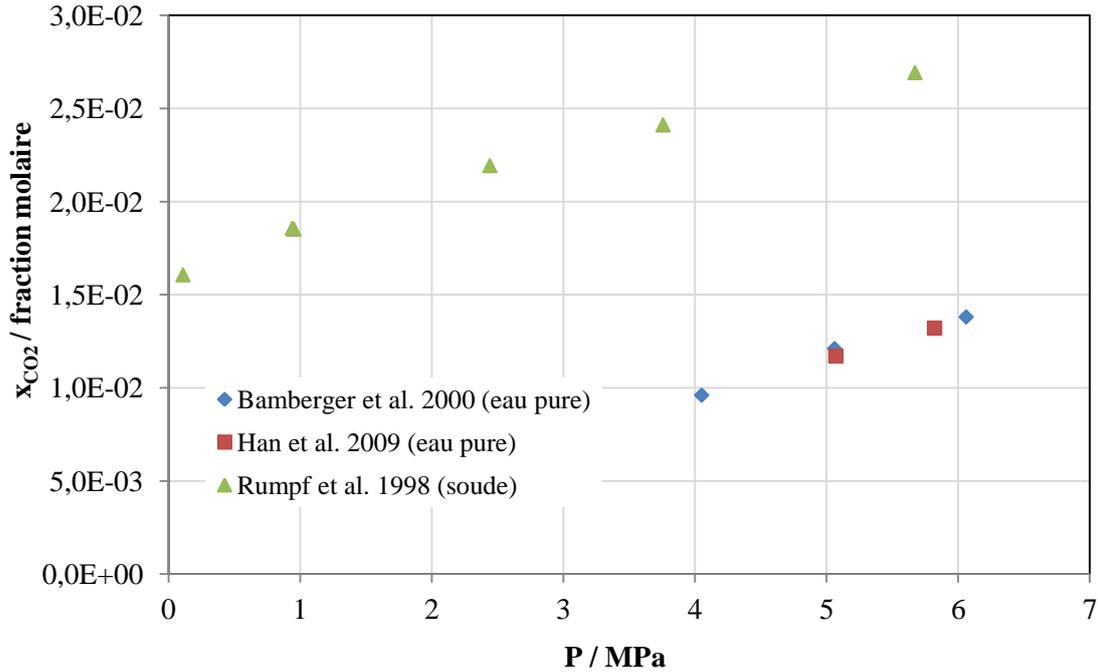


Figure II-5 : Effet de la soude (0,9613 mol.kg⁻¹) sur la solubilité du CO₂ à 333 K

Il peut sembler étonnant que le système CO₂-eau-NaOH fasse l'objet de si peu de recherches. En effet, l'absorption du CO₂ dans des colonnes de lavage à la soude est un procédé bien connu et étudié par de nombreux auteurs ; or le dimensionnement de colonne d'absorption nécessite des données de solubilité afin de décrire les phénomènes présents à l'interface gaz-liquide. Cependant, les données de la littérature sur l'absorption se réfèrent généralement à l'équation de van Krevelen et Hofjizer (1948) (Danckwerts et al. 1970) pour le calcul de la solubilité. Cette équation est donnée en suivant :

$$\log \frac{H_i}{H_{i,w}} = -hI \quad \text{Équation II-2}$$

Où H_i et $H_{i,w}$ représentent la constante de Henry d'un gaz i dans une solution électrolytique et dans l'eau respectivement.

I représente la force ionique telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{Équation II-3}$$

Avec m_i la molalité de l'ion i et z_i sa charge.

h représente la somme des contribution des ions et du gaz présent en phase aqueuse :

$$h = h_+ + h_- + h_g \quad \text{Équation II-4}$$

A partir de cette expression les auteurs calculent la solubilité du gaz. Cette équation dérive de l'équation de Sechenov (1892), la validité de celle-ci pour le cas d'une solution aqueuse de soude sera discutée dans la partie V du manuscrit.

II.3.2. Etude de l'équilibre LV du système O₂/eau et O₂/eau/NaOH

L'étude de la solubilité de l'oxygène dans des solutions aqueuses commence en 1889 avec les travaux de Winkler et, de Roscoe et Lunt. Ces premières études concernent la solubilité de l'oxygène de l'air dans l'eau, donc à pression atmosphérique. Tromans (1998) effectue une revue des données de solubilité de l'oxygène dans l'eau. Le Tableau II-6 recense les travaux ayant été menés dans les domaines de température et de pression de notre étude.

Tableau II-6 : Données de la littérature du système O₂-eau

Auteurs	P/Mpa	T/K
Pray et al. 1952	0,6- 2,1	436 - 616
Stephan et al. 1956	1,3 - 6,23	373 - 561
Broden et Simonson 1978, 1979	0,9 - 5	323 - 423
Taylor 1978	0,2 - 47,6	298
Kimweri 1990	0,1 - 1	323 - 458
Hayduk et al 1991	0,1 - 1	323 - 458
Rettich et al. 2000	0,072 - 0,19	273 - 328
Tan et al. 2001	0,1 - 10	300,15

La Figure II-6 représente la solubilité de l'oxygène dans l'eau à différentes températures (300 et 373 K) en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les valeurs de Broden et Simonson (1978) et de Stephan et al.(1956) à 373 K sont reportées par Tromans (1998). Les valeurs à 300 K de Broden et Simonson sont issues de l'article de Tan et al. (2001). Les écarts entre les données de Tan et al. et de Broden et Simonson peuvent atteindre plus de 7% pour les pressions les plus hautes.

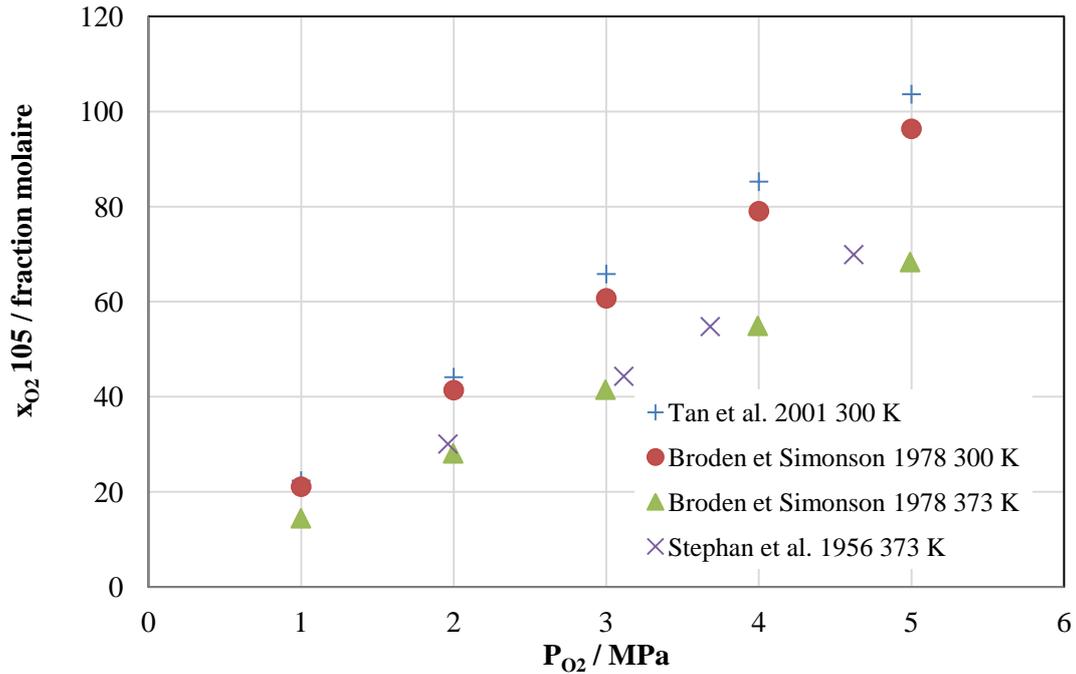


Figure II-6 : Evolution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau avec la pression à différentes températures

La solubilité de l'oxygène dans l'eau est plus faible que la solubilité du CO_2 . Par contre, alors que la solubilité du CO_2 diminue avec la température, celle de l'oxygène diminue jusqu'à 373 K et augmente au delà de cette valeur comme l'illustre la Figure II-7 issue de l'article de Broden et Simonson (1978).

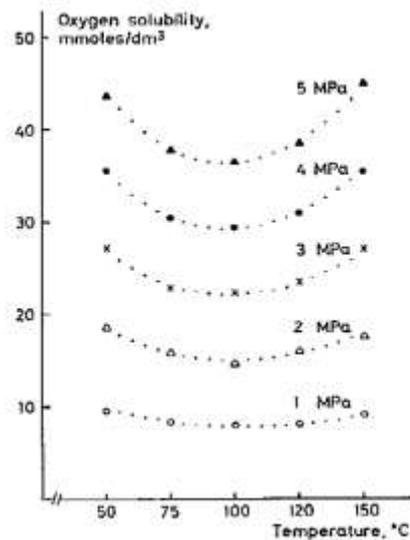


Figure II-7 : Evolution de la concentration en O_2 dans l'eau en fonction de la température et à différentes pressions

En 1979, Broden et Simonson publient un nouvel article sur la solubilité de l'oxygène dans des solutions aqueuses de NaHCO_3 et de NaOH dans les mêmes conditions de température et de pression. Cette étude montre que la solubilité de l'oxygène diminue en présence d'hydroxyde de sodium. La Figure II-8 extraite de l'article de Broden et Simonson (1979) montre l'effet de la soude sur la solubilité de l'oxygène à différentes pressions et températures. Les courbes en pointillé représentent la solubilité de l'oxygène dans l'eau. Comme pour la solubilité de l'oxygène dans l'eau pure, il existe ici un minimum de solubilité à 373 K.

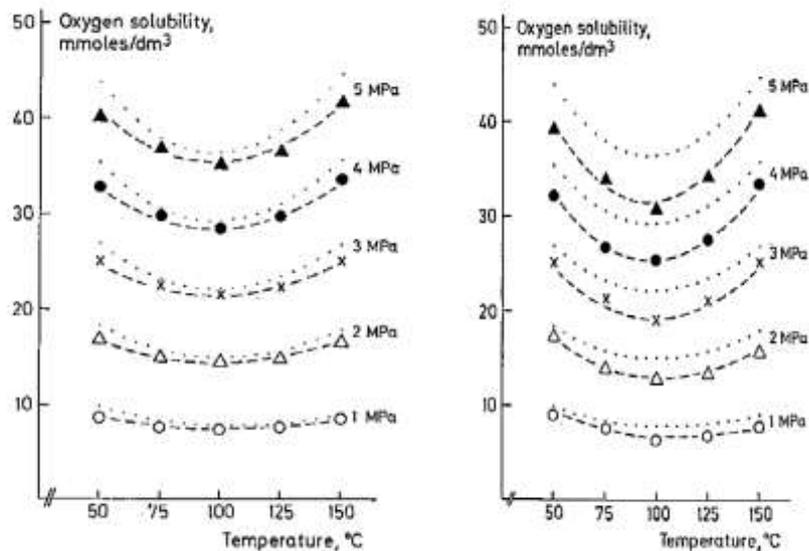


Figure II-8 : Solubilité de l'oxygène dans la soude à 0,01 (gauche) et 0,1 mol/kg⁻¹ (droite)

La diminution observée de la saturation de l'oxygène en présence de NaOH est un effet bien connu des solutions électrolytiques, il est appelé le "salting out effect".

II.3.3. Etude des équilibres LV des systèmes NO_x/eau et $\text{NO}_x/\text{eau}/\text{NaOH}$

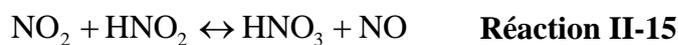
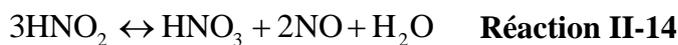
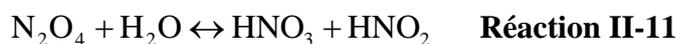
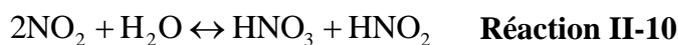
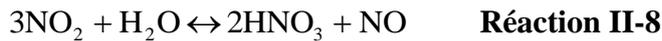
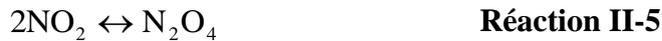
L'absorption des NO_x est très complexe pour différentes raisons. Les NO_x sont des oxydes d'azote à différents degrés d'oxydation (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5) et l'absorption dans l'eau mène à la formation d'acide nitrique et d'acide nitreux. Il existe plus de quarante réactions entre les oxydes d'azote et les oxacides (Joshi et al. 1985). De plus, des phénomènes d'absorption et de désorption accompagnés de réactions chimiques se produisent simultanément.

II.3.3.1. Mécanismes réactionnels en phases gaz et aqueuse

✓ Equilibres dans la phase gaz

Schwartz et White (1981) dénombrent 11 équilibres possibles dans la phase gaz en présence d'eau (réactions II-5 à II-15), mais seulement cinq d'entre elles sont indépendantes. Joshi et

al. (1985) estiment que trois de ces équilibres prévalent (II-5, II-6 et II-7) alors que pour Hüpen et al. (2005) ce sont les quatre premiers équilibres (réactions II-5 à II-8) :



L'équation II-5 donne la forme des constantes d'équilibre de ces réactions en fonction de la température.

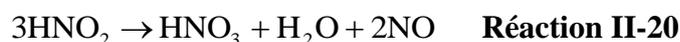
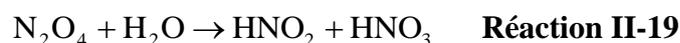
$$\text{Log}_{10}(K_i) = \frac{A}{T} + B \quad \text{Équation II-5}$$

En présence d'oxygène, une cinquième réaction entre en jeu (Joshi et al. 1985). Contrairement aux réactions II-5 à II-8 qui sont instantanément équilibrées, la réaction II-16 est une réaction cinétique considérée comme irréversible pour des températures inférieures à 350°C (Hüpen et al. 2005).



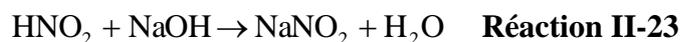
✓ Réactions et équilibres dans la phase aqueuse (Joshi et al. 1985)

Lorsque l'absorption des NOx est réalisée dans de l'eau pure les réactions suivantes (réactions II-17 à II-20) sont à prendre en compte, ainsi que les équilibres de dissociation des acides nitrique et nitreux (réactions II-21 et II-22).



Les 4 premières réactions sont des réactions irréversibles pour des teneurs en acide nitrique inférieures à 35% massique (Joshi et al. 1985). Les réactions II-21 et II-22 sont des équilibres. L'acide nitrique est un acide fort, sa dissociation est donc considérée comme totale. L'acide nitreux est un acide faible, sa présence sous forme moléculaire dépend du pH de la solution (Scharwtz et White 1981).

L'absorption des NO_x dans des solutions de soude est identique au cas de l'eau, à l'exception de la réaction II-20 (Thomas et al. 1999). En effet, la décomposition de l'acide nitreux est évitée car il réagit avec l'hydroxyde de sodium suivant la réaction II-23.



L'acide nitrique réagit également avec la soude (réaction II-24).



Le nitrite et le nitrate de sodium peuvent précipiter dans la phase liquide mais étant donné leurs solubilités élevées (848g/L et 921g/L respectivement à 298 K), leur précipitation est peu probable dans cette étude.

II.3.3.2. Données de solubilité

Sander (1999) effectue une compilation des valeurs de constante de Henry dans l'eau d'espèces organiques et inorganiques parmi lesquelles certaines espèces azotées mises en jeu dans les réactions précédentes. Pour chaque espèce, la valeur moyenne est donnée dans le Tableau II-7. Les constantes de Henry de ce tableau sont définies comme suit :

$$H_i(T) = \frac{C_i}{P_i} \quad \text{Équation II-6}$$

La dépendance à la température de la constante de Henry est donnée par une loi type Arrhenius (équation II-7).

$$H_i(T) = H_i^{ref} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right) \quad \text{Équation II-7}$$

Où ΔH représenterait l'enthalpie de dissolution.

Tableau II-7 : Valeurs moyennes des constantes de Henry à 298 K des NO_x d'après Sander (1999)

Espèces	H / mol.l ⁻¹ .atm ⁻¹
NO	1,8.10 ⁻³
NO ₂	2,43.10 ⁻²
N ₂ O ₃	13.3
N ₂ O ₄	1.5
N ₂ O ₅	∞
HNO ₂	47
HNO ₃	9,76.10 ⁵

Toutes les valeurs recensées par Sander (1999) sont données en Annexe A.

La solubilité du NO, qui ne réagit pas avec l'eau, est bien établie. Joshi et al. (1985) donnent une corrélation en fonction de la température pour la constante de Henry de NO (équation II-8), H_{NO} en kPa.kmol.m⁻³ :

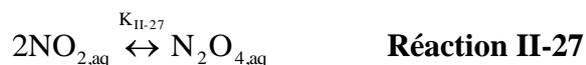
$$\log(H_{NO}) = \frac{-1463,32}{T} + 2,178 \quad \text{Équation II-8}$$

La complexité des mécanismes d'absorption et des équilibres en phase gaz de NO₂, N₂O₄ et N₂O₃ exclut toutes mesures directes de leurs constantes de Henry. Pour le NO₂, la solubilité peut être calculée à partir d'expériences d'absorption (Komiyama et Inoue 1980). Cela signifie que la connaissance de grandeurs telles que la diffusivité et le taux de réaction sont nécessaires au calcul. Une autre méthode (Schwartz et White 1981), basée sur les propriétés physiques des molécules, permet d'estimer H_{NO_2} :

$$\frac{H_{NO_2}}{H_{NO}} = \frac{H_{CO_2}}{H_{CO}} \quad \text{Équation II-9}$$

Pour N₂O₄ les solubilités peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibre des réactions intermédiaires (Schwartz et White 1981) et de la solubilité du NO₂ :





Donc :

$$H_{\text{N}_2\text{O}_4} = (H_{\text{NO}_2}^2 \cdot K_{\text{II-25}} \cdot K_{\text{II-27}}) \quad \text{Équation II-10}$$

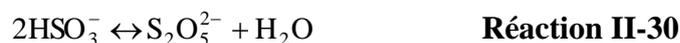
Pour les autres composés, le même type de calcul peut être posé. Scharwtz et White (1981) proposent une description détaillée de ces calculs.

II.3.4. Etude de l'équilibre LV du système SO₂/eau et SO₂/eau/NaOH

II.3.4.1. Mécanismes réactionnels

- ✓ Réactions dans la phase aqueuse (Colle 2006)

Les réactions considérées présentent lors de la dissolution du SO₂ en solution aqueuse sont les suivantes :



Cependant d'après Siddiqi et al. (1996), pour des concentrations en SO₂ faibles (comme c'est le cas dans ces travaux) la formation de l'ion pyrosulfite (S₂O₅²⁻) est négligeable.

La détermination des constantes d'équilibre des réactions II-18 et II-19 a fait l'objet de plusieurs études. Le Tableau II-8 donne une comparaison des valeurs des constantes de dissociation (base molalité) à 298 K et met en évidence une variabilité des données selon les sources.

Tableau II-8 : Valeurs des constantes de dissociation du SO₂ à 298°K

Référence	K _{SO2} (réaction II-28)	K _{HSO3-} (réaction II-29)
Rabe et Harris (1963)	0,01289	/
Naumov et al. (1974)	0,01654	6,397.10 ⁻⁸
Kawazuichi et Prausnitz (1987)	0,0144	5,908.10 ⁻⁸
Beutier et Renon (1978)	0,0172	5,048.10 ⁻⁸
Edwards et al. (1978)	0,0131	/

D'après Takeuchi et Yamanaka (1978), lorsque la phase aqueuse contient du NaOH, la réaction suivante peut se produire :



✓ Réactions dans la phase gaz

En présence d'oxygène une réaction doit être prise en compte, l'oxydation du SO₂ :



La présence de SO₃ dans le gaz dépend de la concentration en SO₂, en O₂ et de la température (Shaw et al. 2011).

II.3.4.2. Données de solubilité

On recense 15 articles sur la solubilité du SO₂ dans l'eau pure. Une revue de ces données a été réalisée par Pereda et al. (2000). Le Tableau II-9 recense les publications sur le sujet depuis 1902.

Tableau II-9 : Données expérimentales de la littérature du système SO₂-eau

auteurs	T / K	P / 10 MPa	
Fox (1902)	298 - 308	1	P _{tot}
Freese (1920)	273 - 313	1	P _{tot}
Hudson (1925)	283 - 363	1,02 - 1,28	P _{tot}
Sherwood (1925)	283 - 323	0,000334 - 1,14	P _{SO2}
Maass and Maass (1928)	283 - 300	0,32 - 3,4	P _{tot}
Campbell and Maass (1930)	298 - 383	0,14 - 4,5	P _{tot}
Morgan and Maass (1931)	273 - 298	0,008 - 1,11	P _{SO2}
Johnstone and Leppla (1934)	298 - 323	0,03 - 0,13	P _{SO2}
Beuschlein and Simenson (1940)	296 - 379	0,12 - 2,15	P _{SO2}
Parkinson (1956)	283 - 305	0,01 - 0,08	P _{SO2}
Rabe and Harris (1963)	303 - 353	0,09 - 1,19	P _{SO2}
Douabul and Riley (1979)	279 - 303	1	P _{tot}
Rumpf and Maurer (1992)	293 - 363	0,35 - 16,4	P _{tot}
Siddiqi et al. (1996)	290 - 294	0 - 0,0534	P _{SO2}
Shaw et al. (2011)	298 - 313	0 - 4	P _{tot}

Ces études balayent un large domaine de température et de pression en SO₂ utile à ce travail.

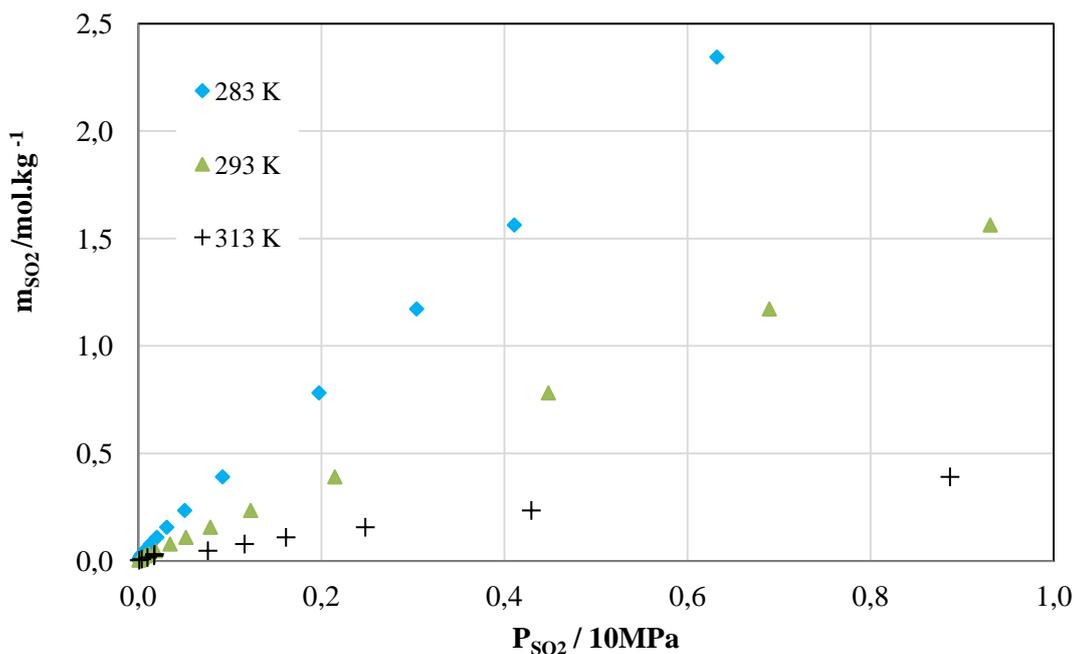


Figure II-9 : Solubilités du SO₂ en fonction de la pression partielle collectées par Sherwood (1925)

La Figure II-9 représente une partie des données collectées par Sherwood (1925), la solubilité augmente avec l'augmentation de la pression et diminue avec l'augmentation de la température.

Aucune étude sur la solubilité du SO₂ dans des solutions de soude n'a été trouvée dans la littérature scientifique. Cependant comme dans le cas du CO₂ une estimation de la solubilité dans des solutions électrolytiques peut être faite via l'équation de Van Krevelen et Hofjizer (1948).

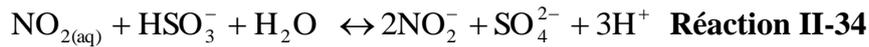
II.3.5. Interactions entre les espèces

A notre connaissance aucune étude sur les équilibres thermodynamiques de mélange de ces gaz n'a été aujourd'hui menée. Cependant, des études expérimentales sur les phénomènes d'absorption simultanées de CO₂, SO₂ et NO_x ont montré que des interactions entre les différents gaz pouvaient être présentes, en particulier entre SO₂ et NO₂ (Susianto et al. 2005).

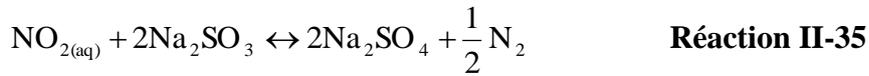
Dans des solutions acides avec un pH compris entre 2 et 7, le SO₂ existe essentiellement sous la forme HSO₃⁻ (Colle 2006), et peut réagir avec l'ion nitrate :



Et à faible pression en NO₂ (0,01 MPa) :



En présence de NaOH (Takeuchi et Yamanaka 1978) :



II.4. CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a permis de synthétiser les différentes techniques expérimentales utilisées pour les études d'équilibre thermodynamique liquide vapeur sur lesquelles nous nous appuyerons pour justifier le choix du nouveau matériel expérimental développé lors de cette étude.

L'étude des méthodes d'analyse en phases liquide et gaz met en avant la difficulté de trouver un unique analyseur permettant la détection de toutes les espèces du système dans les teneurs souhaitées.

La troisième partie de ce chapitre montre que de nombreuses données expérimentales sur la solubilité du CO₂, du SO₂ et dans une moindre mesure de O₂ dans l'eau pure sont disponibles. De plus, elles donnent des résultats assez concordant entre eux. Par contre, pour les NO_x, les données de solubilité dans l'eau pure sont plus rares. Il existe des données pour le NO mais pour les autres espèces, la mesure directe est difficile car de nombreux équilibres et réactions entrent en jeu. Pour les systèmes contenant de la soude, très peu d'études ont été trouvées. On recense une étude pour le CO₂ et une autre pour l'oxygène dans les domaines de température [293,15 - 393,15] K et de pression souhaités [0,1 - 6] MPa. Le plus souvent lorsque les auteurs étudient l'absorption du CO₂ dans la soude, ils utilisent la corrélation de Van Krevelen et Hoftjizer (1948) pour estimer la solubilité.

Cette recherche bibliographique permet donc, dans un premier temps, d'obtenir des informations utiles au choix de notre appareillage expérimental (cellule et analyses). D'autre part les rares données expérimentales sur ces systèmes complexes justifient donc l'intérêt de ce travail

III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'étude bibliographique précédente a permis de mettre en évidence le manque de données expérimentales sur les systèmes complexes CO₂-impuretés et CO₂-solution aqueuse de soude. De plus, elle a servi de base à l'élaboration d'un cahier des charges d'un pilote pour la caractérisation thermodynamique de ces systèmes.

Ce chapitre a pour but de décrire l'équipement expérimental utilisé et le protocole associé. Les méthodes d'analyse y sont détaillées ainsi que le calcul des incertitudes expérimentales.

III.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

III.1.1. Caractéristiques (la cellule, entrée sortie gaz, sortie liquide, métrologie)

La cellule haute pression a été dimensionnée pour fonctionner à des températures comprises entre 293 et 393 K et jusqu'à des pressions de 9 MPa. La Figure III-1 est un schéma du dispositif expérimental où sont représentés les différents éléments qui composent l'équipement. Il comprend une cellule en hastelloy d'un volume de 2400 cm³. L'ouverture et la fermeture de la cellule sont assurées de façon manuelle par un obturateur et une culasse vissée. Le chauffage et le maintien de la température sont assurés grâce à la double enveloppe.

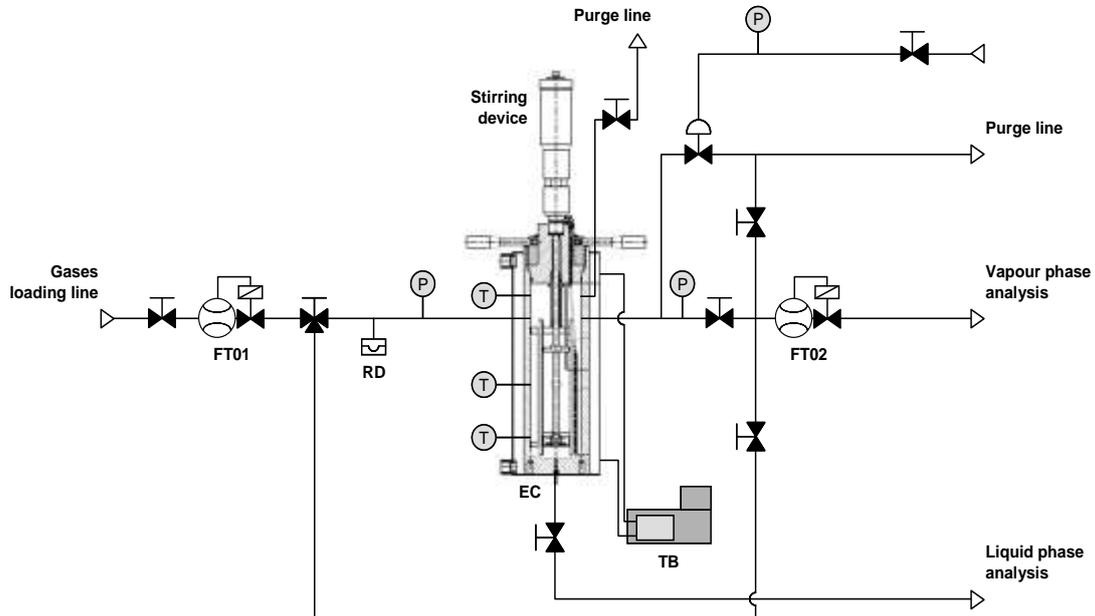


Figure III-1 : Schéma du dispositif expérimental : FT01, FT02 : débitmètre massique; RD : disque de rupture; EC : cellule d'équilibre; TB : bain thermostaté; P : capteur de pression ou manomètre; T : sondes de température.

Deux fenêtres optiques de diamètre 18 mm placées à 43 mm et 133 mm de hauteur par rapport au bas de la cellule, ainsi que deux fenêtres de diamètre 6 mm, pour éclairage, à 180° par rapport aux autres permettent la visualisation de la phase aqueuse et de l'effet gazeux.

L'agitation est assurée par un moteur à entraînement magnétique fixé sur l'obturateur de la cellule. La vitesse d'agitation est comprise entre 0 et 1500 tr.min⁻¹. Deux mobiles d'agitation fixés sur un axe creux assurent l'homogénéité des phases gazeuse et liquide. Le mobile d'agitation de la phase aqueuse est du type turbine Rushton, celui de la phase gazeuse est du type hélice inclinée à 45°. D'autre part, l'association de l'arbre creux et d'un mobile adapté permet, à vitesse de rotation suffisante, une auto-aspiration du gaz.

La température, contrôlée par un bain thermostaté, au sein de la cellule est mesurée par trois sondes à résistance de platine Pt-100 Ω étalonnée au Laboratoire National de métrologie et d'essais (LNE). Les trois sondes de différentes longueurs permettent la prise de température au niveau du liquide, du gaz et de l'interface gaz liquide. Le bain thermostaté LAUDA Proline RP 845 a une puissance de chauffe de 3,5 kW ; il est équipé d'une pompe varioflex avec entraînement variable sur 8 niveaux. Le fluide caloporteur est de l'huile de silicone dont la plage de température de travail est [253.15 - 453.15] K. De plus, afin d'obtenir une différence de température minimale entre les phases gazeuse et liquide le couvercle de la cellule est chauffé par une résistance régulée ($T_{\max}=393$ K).

La ligne d'entrée de gaz est composée d'une vanne, d'un débitmètre massique Brooks 5850TR étalonné par Serv'Instrumentation, noté FT01 sur la Figure III-1, d'une vanne trois voies, d'un disque de rupture et d'un capteur de pression Keller PA-25 dont l'étendue de mesure est de 0 à 10 MPa. Le débitmètre permet de contrôler le débit et la quantité de gaz introduit dans la cellule. La vanne trois voies permet, soit d'introduire le gaz dans la cellule, soit d'envoyer directement le gaz vers l'analyse gaz ou la purge via le by-pass. Le disque de rupture assure la protection de la cellule en cas de surpression ; la pression de rupture est de 8 MPa.

Un deuxième débitmètre Brooks 5850TR sur la ligne de sortie du gaz permet de contrôler le débit de gaz dirigé vers l'analyseur de la phase gazeuse. Une ligne de sortie de cellule en fond de cuve permet l'échantillonnage de la phase liquide pour l'analyse.

Un capteur CO₂, placé au pied de l'installation permet la mise en route d'un extracteur en cas de fuite du système. La Figure III-2 est une photo de l'ensemble de l'installation.

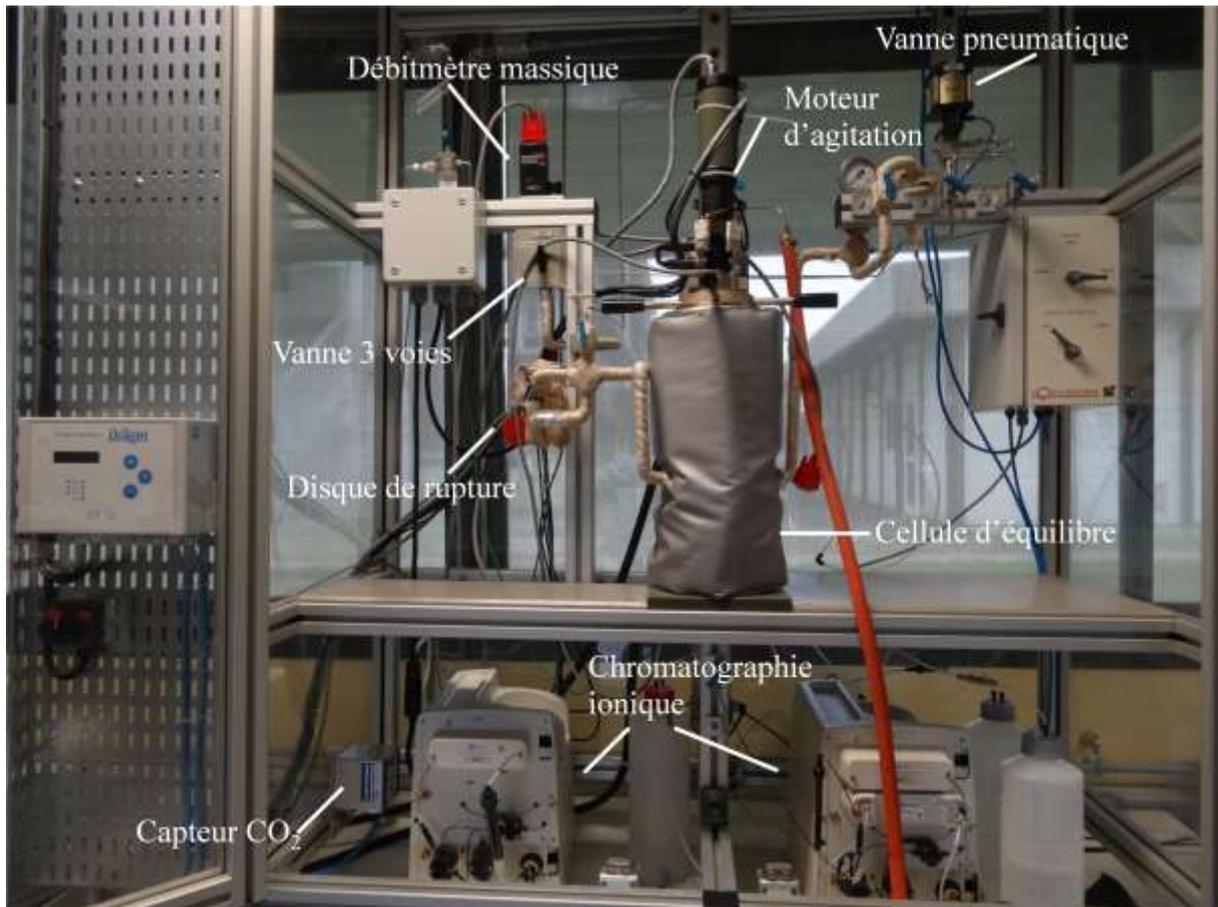


Figure III-2 : Photo du pilote expérimental (Top Industrie)

III.1.2. Choix du volume de la cellule

L'étude bibliographique a montré qu'il existe deux types de cellule d'équilibre utilisée pour mesurer la solubilité avec une méthode statique. Elles peuvent être à volume constant ou variable. Dans les deux cas, le volume de la cellule est en général de quelques dizaines à quelques centaines de cm³.

Dans le cas d'un mélange de gaz, afin de déterminer les quantités respectives de chaque gaz ayant transféré dans la phase aqueuse, il est nécessaire de connaître la composition du gaz avant injection dans la cellule et la composition du gaz à l'équilibre thermodynamique. La différence de composition entre les deux états permettra de calculer les quantités de chaque espèce ayant transféré dans la phase aqueuse. Le bon fonctionnement des différentes techniques d'analyse, envisagées initialement, des espèces gazeuses du système (chimiluminescence, spectrophotométrie ultraviolet ou infrarouge) nécessite une quantité de gaz significative.

Ce besoin en gaz de l'analyse ne doit, en outre, absolument pas perturber l'équilibre thermodynamique. Il faut donc que les quantités de gaz et de liquide prélevées soient négligeables devant les volumes de gaz et de solution aqueuse dans la cellule. C'est pourquoi

la cellule a été dimensionnée avec un volume de 2400 cm³, prévue pour un volume de phase aqueuse d'environ 500 cm³ et donc une phase gazeuse de 1900 cm³.

Ce choix d'un grand volume de cellule peut être problématique quant à l'homogénéité matière et thermique du système. Le système d'agitation mis en place assure une bonne homogénéité des phases gazeuse et liquide. Le gradient de température entre la phase gazeuse et la phase aqueuse doit être minimal.

Initialement, le contrôle de la température au sein de la cellule n'était assuré que par le fluide caloporteur circulant dans la double enveloppe. Pour les faibles températures (i.e. 293 K), le gradient de température était faible. Cependant, les écarts de température augmentaient pour des valeurs plus élevées de la température.

Afin de remédier à ce problème, une résistance chauffante a été ajoutée sur le haut de la cellule. La Figure III-3 représente les températures obtenues aux trois positions (phases liquide, gaz et effet gazeux) avec et sans la résistance chauffante pour une consigne de 323 K. Sans la résistance, la différence de température atteint 1,5 K alors qu'avec la résistance elle n'est que de 0,2 K quelque soit la température de l'expérience.

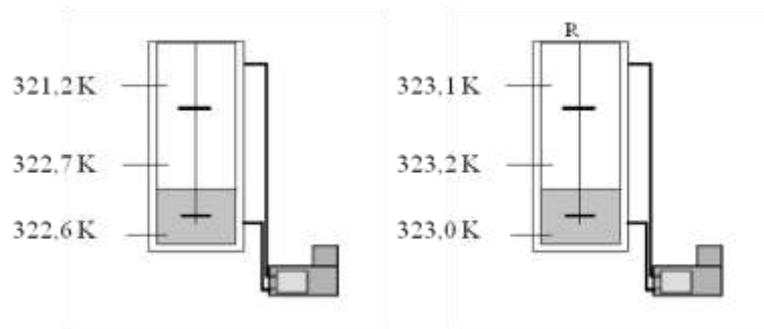


Figure III-3 : Gradient de température sans (à gauche) et avec (à droite) la résistance chauffante

III.2. MESURE DE LA SOLUBILITE DES GAZ

III.2.1. Analyse de la phase liquide

La première étape de l'étude est la mesure de la solubilité du CO₂ pur dans des solutions aqueuses (eau pure et soude). A cette fin, deux méthodes sont mises en œuvre, l'une analytique et l'autre synthétique.

III.2.1.1. Méthode analytique : chromatographie ionique

III.2.1.1.1. Généralité

La chromatographie ionique (CI) est une méthode d'analyse de phases liquides. La phase stationnaire peut être une résine échangeuse d'ions ou à exclusion ionique selon le type d'ions à analyser. La phase mobile, dite éluant, dépend également de la nature des ions à détecter.

- ✓ Les résines échangeuses d'ions comportent des groupements fonctionnels fixes porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de charges contraires préservant l'électro neutralité. Ces ions sont interchangeable avec ceux de la solution mise en contact avec la résine. C'est l'affinité des ions de la solution avec les groupements fonctionnels qui va déterminer l'ordre de séparation des espèces présentes.
- ✓ L'exclusion ionique repose sur le phénomène de répulsion électrostatique. Les ions de même signe que la phase stationnaire sont exclus de celle-ci.

Le mode de détection le plus courant avec ce type d'appareil est la conductimétrie mais il en existe d'autre comme la spectrophotométrie UV-visible et la détection électrochimique. Les appareils utilisés dans cette étude sont équipés de conductimètre.

III.2.1.1.2. Description du matériel

Deux chromatographes ICS-900 de Dionex sont utilisés, l'un équipé d'une colonne ICE-AS1 (9x250 mm) pour le dosage des carbonates et le second d'une colonne AS14 (4x250 mm) pour les dosages des ions nitrite, nitrate et sulfate. La Figure III-4 est une photo de l'appareil de chromatographie ionique avec la colonne AS14.

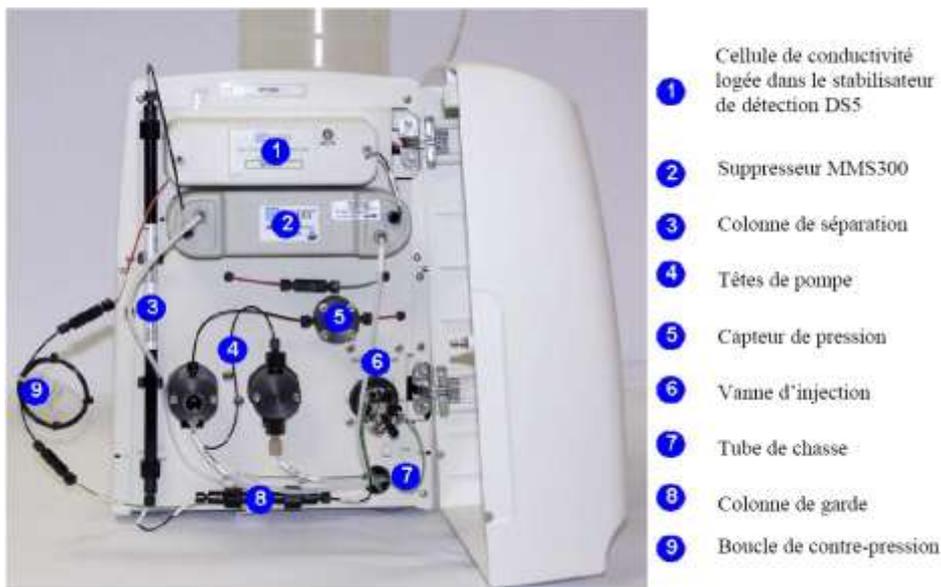


Figure III-4 : Appareil de chromatographie ionique ICS-900

Les différents éléments composants le chromatographe pour l'analyse des anions se retrouvent dans le système pour l'analyse des carbonates à l'exception de la colonne de garde et du supprimeur.

- ✓ Dosage des anions : La colonne AS14 est composée d'une résine échangeuse d'ions dont les groupements fonctionnels sont des alkyls ammonium quaternaire (R_4N^+), l'éluant est une solution à 8 mmol.L^{-1} de Na_2CO_3 et 1 mmol.L^{-1} de NaHCO_3 . Les différents anions sortent de la colonne séparément car le temps de séjour sur les groupements fonctionnels est propre à chaque espèce. L'éluant est gênant car sa conductivité est importante par rapport à celle des anions de l'échantillon. Il est donc nécessaire de le neutraliser, c'est le rôle du supprimeur. Ce dernier est constitué d'une membrane à fibre creuse dans laquelle passe l'éluant et les espèces séparées alors qu'une solution d'acide sulfurique (régénérant) passe à contre courant à l'extérieur. Des échanges de cations se font et la neutralisation de l'éluant est alors possible.
- ✓ Dosage des carbonates : La colonne ICE AS1 est basée sur le principe d'exclusion ionique, la phase stationnaire est une résine sulfonaté (SO_3^-). Pour l'analyse des carbonates, l'éluant est de l'eau ultra pure, le supprimeur est donc inutile.

Les détails des deux systèmes de chromatographie ionique et le principe du supprimeur sont donnés en annexe B.

III.2.1.1.3. Injection sous pression

Afin de minimiser l'incertitude sur les mesures, il est souhaitable que les étapes entre la prise d'échantillon dans la cellule d'équilibre et son analyse soient peu nombreuses et non perturbatrices.

Dans les montages classiques de boucle d'injection, la purge est inévitablement à pression atmosphérique. Les expériences étant menées à des pressions jusqu'à 5 MPa, l'échantillon subit donc une forte chute de pression lorsqu'il est en phase avec l'évacuation avant d'être injecté dans la colonne du chromatographe.

La mise en place d'un circuit d'évacuation d'une longueur suffisamment importante (cf. Figure III-5) permet une chute de pression très lente sur toute sa longueur qui se solde par une perte de charge non-significative en fin de boucle d'échantillonnage ; la pression initiale de l'échantillon au niveau de la boucle d'échantillonnage est donc maintenue avant basculement vers le chromatographe.

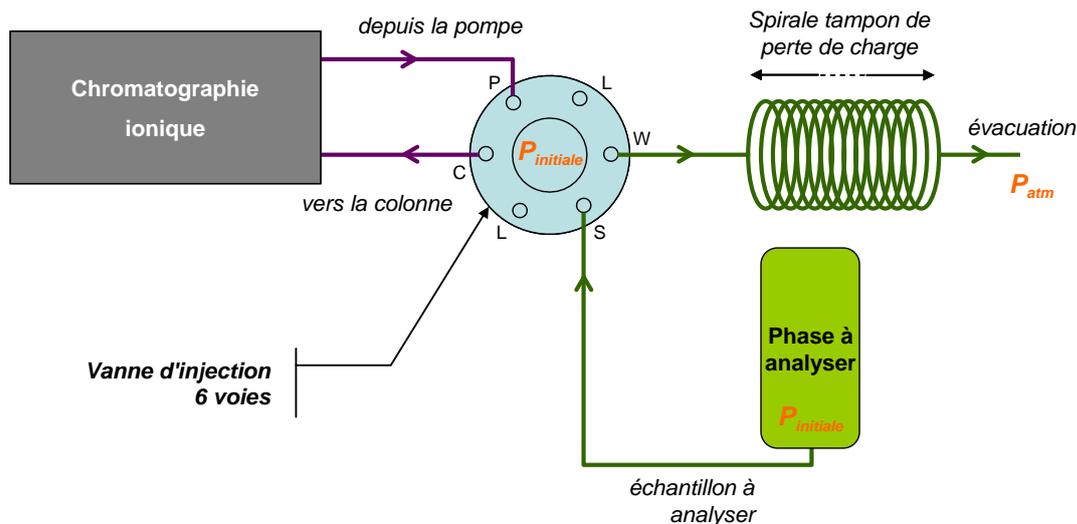


Figure III-5: schématisation du montage pour l'injection d'échantillon haute pression pour l'analyse en chromatographie ionique

La longueur de la ligne d'évacuation doit être adaptée en fonction de la pression de l'échantillon ; cette ligne est d'autant plus longue que la pression initiale de l'échantillon est élevée. D'autre part, lors de l'injection de l'échantillon vers la colonne, la boucle d'échantillonnage est balayée par le flux d'éluant dont la pression est de 7 MPa. Toute détente avant analyse par chromatographie ionique est ainsi évitée.

III.2.1.1.4. Etalonnage et analyse des échantillons

L'étalonnage des chromatographes est simple, il s'agit d'injecter au minimum quatre solutions étalons et ainsi obtenir une courbe de calibration. Ces courbes représentent l'aire du pic en fonction de la concentration de l'étalon, elles peuvent également être établies à partir de la hauteur du pic. Chaque solution étalon est injectée au moins deux fois pour obtenir une courbe d'étalonnage correcte.

La Figure III-6 et la Figure III-7 représentent, respectivement une courbe d'étalonnage pour les nitrites et les carbonates avec deux injections de chaque étalon.

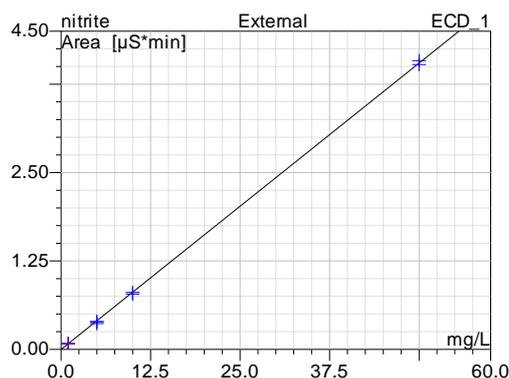


Figure III-6 : Courbe d'étalonnage entre 1 et 50 mg/kg d'eau de NO_2^-

La courbe obtenue sur la Figure III-6 est linéaire est a un coefficient de corrélation de 99,998%.

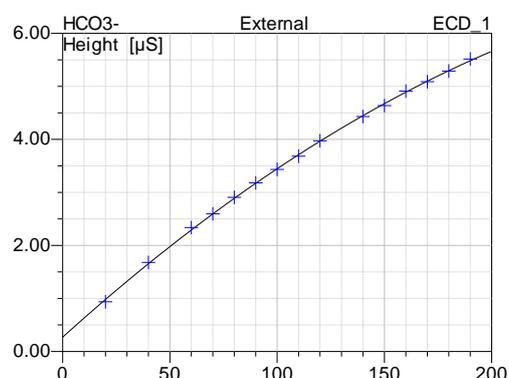


Figure III-7 : Courbe d'étalonnage entre 20 et 200 mg.kg⁻¹ d'eau pour les carbonates

La Figure III-7 montre que pour l'étalonnage des carbonates la courbe de calibration est quadratique, le coefficient de corrélation obtenu est de 99,597%.

Les colonnes, et d'une manière plus générale, les appareils de chromatographie ionique sont sensibles au changement de température et au changement de la solution éluante. Il est donc indispensable de les étalonner régulièrement et de vérifier les étalonnages à partir de solution standard.

III.2.1.1.5. Application au domaine de l'étude

L'étude bibliographique a permis d'évaluer le domaine de concentration en CO_2 dans la phase liquide. Concernant la solubilité du CO_2 dans l'eau les valeurs de concentration peuvent atteindre $1,4 \text{ mol.kg}^{-1}$, ce qui est largement supérieur aux quantités détectables par chromatographie ionique, le risque étant de saturer la colonne de séparation et le détecteur.

L'injection sous pression rend impossible toute dilution facile de l'échantillon, il faut donc réduire la boucle d'injection pour réduire l'amplitude du pic. La Figure III-8 représente

l'évolution du pic de carbonate avec la diminution du volume de la boucle d'injection pour un échantillon à 1 mol.kg^{-1} d'eau quelque soit la forme initiale du CO_2 .

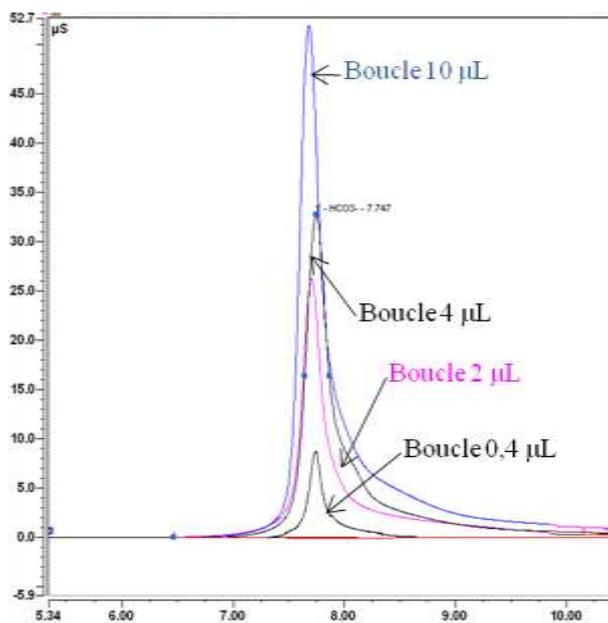


Figure III-8 : Evolution du pic avec la diminution du volume de la boucle d'injection

Cette figure permet de mettre en évidence qu'avec un volume de boucle important le pic obtenu n'est pas gaussien, il existe une trainée qui provoque une intégration sur plus de 10 minutes du pic. Travailler avec l'aire sous le pic, dans ce cas, ne donne pas de résultat satisfaisant, il est préférable de travailler avec la hauteur du pic.

Au cours de l'étude, Dionex a développé une nouvelle vanne d'injection avec une boucle de $0,4 \mu\text{L}$. L'acquisition de cette boucle a permis d'obtenir un pic de carbonate gaussien dans le domaine de concentration souhaité et de travailler avec l'aire des pics.

III.2.1.1.6. Validation de l'analyse par CI

Le CO_2 peut être sous trois formes (le CO_2 dissous, HCO_3^- et CO_3^{2-}) en solution aqueuse, l'espèce majoritairement présente dépendant du pH de la solution. La Figure III-9 représente la répartition de ces espèces en fonction du pH. Lors de l'analyse des échantillons par chromatographie ionique un unique pic apparait. Il s'agit de savoir si ce pic correspond à la concentration en CO_2 total quelque soit la forme initiale du CO_2 .

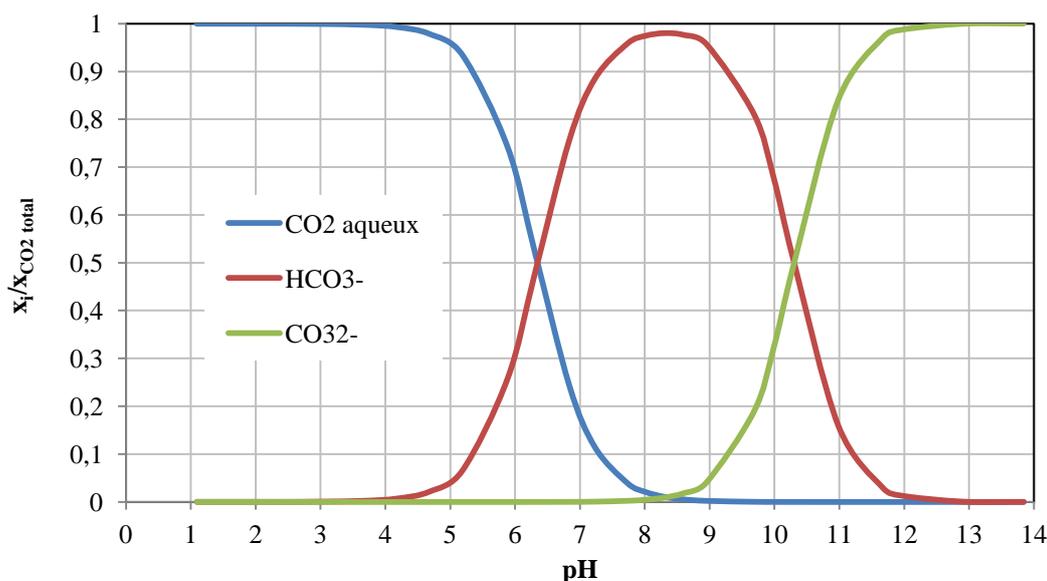


Figure III-9 : Répartition des espèces en fonction du pH

Les solutions étalons sont préparées à partir de Na_2CO_3 , le pH de ces solutions est supérieur à 11 ; l'espèce majoritaire est donc le CO_3^{2-} , alors que les échantillons à analyser ont un pH inférieur à 7, le CO_2 dissous est l'espèce majoritaire des échantillons. Il n'est pas possible de diminuer le pH des solutions étalons car il y aurait alors un risque de dégazage de CO_2 .

La question qui se pose alors est la validité de l'analyse du CO_2 total ($m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}$) en phase aqueuse par chromatographie ionique.

✓ Résultats d'étalonnage à partir de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3

Afin de savoir si l'espèce majoritaire présente dans un échantillon a une influence sur la réponse du chromatographe, un courbe d'étalonnage est réalisée à partir de solutions étalons de NaHCO_3 (pH=8), Na_2CO_3 et K_2CO_3 (pH=11-12), la répartition des espèces n'est donc pas la même selon les solutions. Le résultat de cet étalonnage est présenté sur la Figure III-10. Pour chaque concentration trois étalons avec une répartition des espèces différentes sont injectés.

Cette figure montre que pour chaque concentration les résultats sont exactement les mêmes.

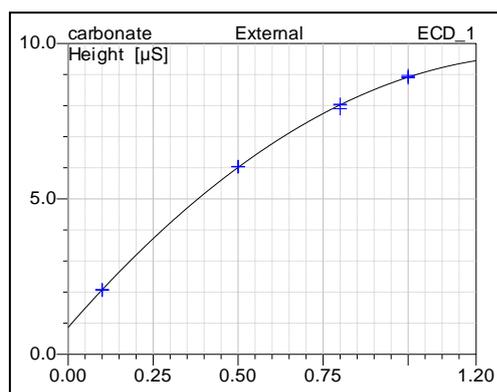


Figure III-10 : Résultat d'étalonnage à partir de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3

La Figure III-11 représente les chromatogrammes des échantillons à $0,1$ et 1 mol.kg^{-1} . Sur chacun des chromatogrammes sont représentés les analyses des trois solutions à base de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 . Quelque soit la concentration des solutions les trois pics sont parfaitement superposés (même aire, même hauteur, même temps de rétention).

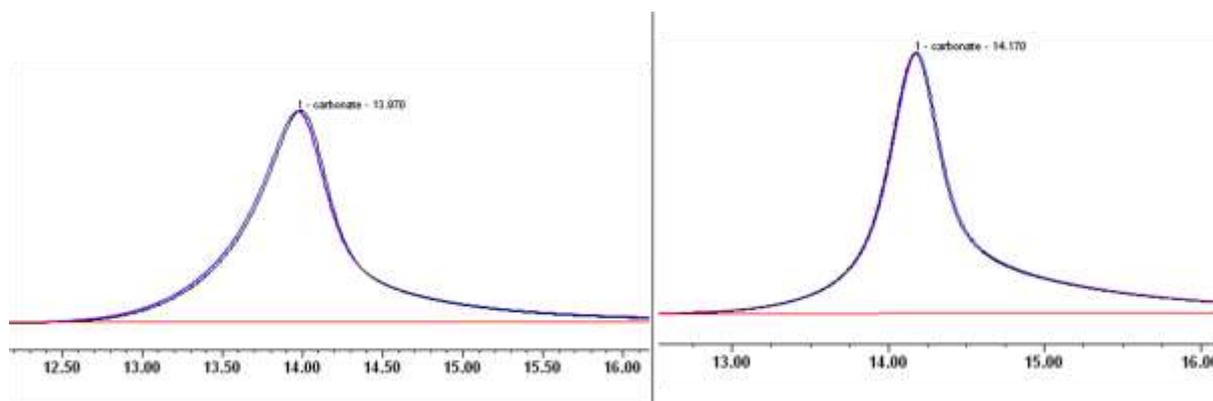


Figure III-11 : 3 Chromatogrammes superposés : $0,1 \text{ mol/kg}^{-1}$ (gauche) ; 1 mol.kg^{-1} (droite)

Cet étalonnage montre que quelque soit le composé utilisé pour la solution étalon, la réponse de l'appareil de chromatographie ionique est la même. Lors de ces analyses, l'espèce majoritaire des solutions est l'ion carbonate ou bicarbonate mais jamais le CO_2 dissous. Pour vérifier que la réponse reste la même lorsque l'espèce majoritaire est le CO_2 dissous une expérience à pression atmosphérique est réalisée.

✓ Expérience à pression atmosphérique

Un échantillon d'eau pure saturé en CO_2 contient majoritairement du CO_2 dissous à température ambiante et pression atmosphérique. A partir de cette solution mère, deux solutions filles sont préparées en diluant deux fois avec, pour l'une de l'eau pure, et pour l'autre une solution de soude. L'espèce majoritaire dans la solution diluée à l'eau pure est

toujours le CO₂ dissous, et dans la solution diluée à la soude est le CO₃²⁻ (par réaction entre le CO₂ et les ions hydroxydes).

Tableau III-1 : Résultat de l'analyse des échantillons

Nom de l'échantillon	Espèce majoritaire	concentration mol/kg	Surface $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	hauteur μS
dilué+eau	CO ₂ dissous	0.0267	1.888	2.276
dilué+soude	CO ₃ ²⁻	0.0264	1.876	2.191

Le Tableau III-1 donne les résultats de l'analyse de ces deux solutions, la concentration des deux échantillons est quasi identique. La Figure III-12 présente les deux chromatogrammes superposés des analyses des échantillons dilués à l'eau et à la soude. Les deux pics ont la même forme, le même temps de rétention. Une légère différence de hauteur est visible mais peut s'expliquer par une incertitude sur la dilution des échantillons.

De plus, la différence de résultat observée entre les deux analyses est comprise dans l'incertitude de l'appareil de chromatographie.

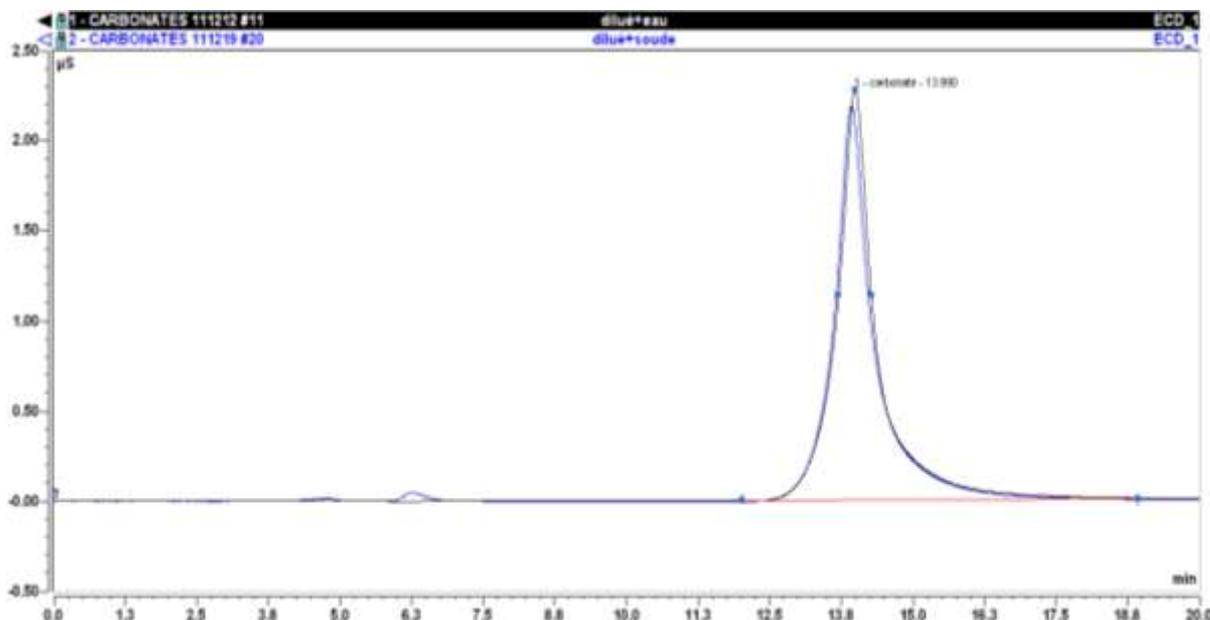


Figure III-12 : Chromatogrammes superposés des deux analyses (dilué+eau, dilué +soude)

En conclusion, les résultats d'étalonnage et de l'analyse de différents échantillons montrent que quelque soit l'espèce présente dans l'échantillon, le résultat correspond au CO₂ total

contenu dans la phase aqueuse. L'analyse par chromatographie ionique est donc une méthode adaptée aux mesures de cette étude. Une seconde voie de détermination de la solubilité est possible à partir des appareils de mesure de pression, température, volume de gaz et masse de solvant.

III.2.1.2. Méthode synthétique : bilan sur la phase gaz

Les premières expériences se sont faites avec du CO₂ pur. Le protocole expérimental donne accès aux quantités des composés introduites dans la cellule ainsi qu'à la température et à la pression totale à l'équilibre. Le paragraphe qui suit détaille les bilans de la méthode synthétique pour calculer la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse.

- ✓ Détermination de la quantité de gaz introduite

Le nombre de moles de CO₂ introduit dans la cellule d'équilibre est calculé à partir du volume de gaz donné par le compteur volumétrique étalonné par Serv Instrumentation pour des conditions normales de température et de pression.

$$n_{CO_2}^{ini} = \frac{V_{compteur} \times \alpha_{CO_2}(T, P) \times 10^5}{R \times 273,15} \quad \text{Équation III-1}$$

α_{CO_2} représente un coefficient de correction à appliquer au volume donné par le compteur volumétrique du débitmètre massique car il est étalonné à l'azote. Ce coefficient dépend de la température et de la pression en amont du débitmètre et de la nature du gaz injecté. Serv Instrumentation a fourni un logiciel permettant de calculer α . Le débitmètre massique doit être étalonné une fois par an afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de ce coefficient.

$n_{CO_2}^{ini}$: nombre de moles de CO₂ introduit dans la cellule en mole ;

$V_{compteur}$: le volume de gaz donné par le compteur volumétrique, en Nm³ ;

R : la constante des gaz parfait en J.mol⁻¹.K⁻¹.

- ✓ Expression du nombre de moles de CO₂ en phase vapeur à l'équilibre :

$$n_{CO_2}^V = \frac{P_{CO_2} V^V}{ZRT} \quad \text{Équation III-2}$$

V^V : volume de la phase vapeur

Z : facteur de compressibilité de la phase vapeur

T : température dans la cellule d'équilibre

La pression totale au sein du réacteur est égale à la somme des pressions partielles du CO₂ et de l'eau :

$$P_{tot} = P_{CO_2} + P_{H_2O} \quad \text{Équation III-3}$$

Dans un premier temps la pression partielle en eau est négligée et la pression partielle en CO₂ est donc assimilée à la pression totale. Le modèle développé dans ce travail permet de vérifier cette hypothèse (Tableau III-2).

Le volume de la phase vapeur est calculé à partir du volume de la cellule et du volume de la phase aqueuse :

$$V^V = V^T - V^{aq} \quad \text{Équation III-4}$$

La phase vapeur étant majoritairement constituée de CO₂, le facteur de compressibilité de la phase vapeur est pris égal au facteur de compressibilité du CO₂ pur à la même température et à la même pression. Il est calculé à partir des tables du NIST (national institute of standards and technology) chemistry webbook. A partir du modèle qui a été développé au cours de ce travail cette hypothèse a pu être vérifiée (cf. Tableau III-2).

Tableau III-2 : Comparaison du facteur de compressibilité du CO₂ pur et du mélange CO₂ eau calculé par le modèle

P / MPa	T / K	Z CO ₂ pur	Z modèle (SRK)	P _{CO₂} modèle / MPa
0,109	293,15	0,9947	0,9944	0,107
4,981	293,15	0,6431	0,6540	4,978
0,356	393,15	0,9930	0,9849	0,167
5,000	393,15	0,9021	0,8991	4,753

Pour le facteur de compressibilité l'écart maximal est de 1,7% à haute pression (4,98 MPa et basse température 293,15 K), l'hypothèse est donc vérifiée. Pour l'hypothèse sur la pression partielle en CO₂ équivalente à la pression totale, les résultats du tableau montre que l'hypothèse est bonne pour les faibles températures quelle que soit la pression. Par contre pour les hautes températures cette hypothèse n'est plus valable pour les faibles pressions.

Le volume de la phase liquide est calculé à partir de la masse de solvant introduite dans la cellule et de sa masse volumique. Le volume lié à l'absorption du CO₂ dans le solvant est négligé.

$$V^{aq} = \frac{w_{solvant}}{\rho_{solvant}} \quad \text{Équation III-5}$$

La masse volumique du solvant (ρ) est calculée à partir de la corrélation de Laliberté et Cooper (2004). w représente la masse de solvant.

- ✓ Détermination de la molalité du CO₂ (m_{CO₂}) en phase aqueuse :

$$m_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}^{ini} - n_{CO_2}^V}{w_{solvant}} \quad \text{Équation III-6}$$

III.2.1.3. Calcul de l'incertitude de mesure

L'incertitude liée à la mesure est une information essentielle pour quantifier la qualité de ce résultat. Elle permet d'en évaluer la fiabilité. L'incertitude peut être calculée à partir de la mise en équation du processus de mesure (méthode GUM) ou à partir de la répétabilité et de la reproductibilité des résultats (analyse de la variance ANOVA).

III.2.1.3.1. Méthode GUM (Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure)

La méthode GUM (guide EURACHEM/CITAC) est basée sur l'existence d'une loi mathématique liant les grandeurs d'entrées à la grandeur de sortie. Elle est composée de cinq étapes importantes :

- 1) Analyse du processus de mesure afin de déterminer une expression mathématique réunissant toutes les informations dont dispose l'expérimentateur $Y(\text{mesurande})=f(X_1, X_2, \dots, X_k)$;
- 2) Identification et analyse des sources d'incertitudes ;
- 3) Estimation des incertitudes types pour chacune des sources individuelles contribuant à l'incertitude du résultat, sur chaque grandeur d'entrée (loi de distribution) ;
- 4) Détermination de l'incertitude type composée (loi de propagation) ;
- 5) Détermination de l'incertitude élargie et présentation du résultat de mesure.

Pour calculer l'incertitude type composée les lois de propagation de l'incertitude sont nécessaires. Les deux lois les plus utilisées sont :

Loi n° 1 : lorsqu'il y a une somme ou une différence de grandeur ($y=p+q-r$), l'incertitude type $u(y)$ est donnée par :

$$u(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2} \quad \text{Équation III-7}$$

Loi n° 2 : lorsqu'il y a un produit ou un quotient de grandeur ($y=p \cdot q/r$), l'incertitude type $u(y)$ est donnée par :

$$u(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2} \quad \text{Équation III-8}$$

III.2.1.3.2. Incertitude sur la mesure par chromatographie ionique

Pour l'analyse par chromatographie ionique, le calcul de l'incertitude par la méthode GUM est relativement simple. L'analyse du processus de mesure est représentée par la Figure III-13.

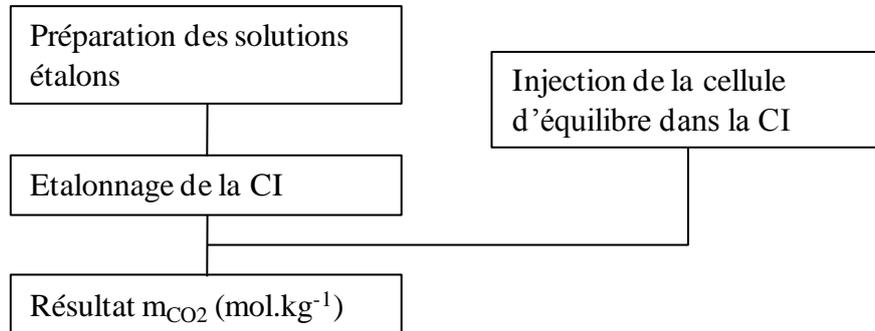


Figure III-13 : Procédure de la mesure par chromatographie ionique

A chaque étape, il s'agit d'identifier les sources d'incertitude. Il est conseillé de réaliser un arbre des causes, mais étant donné le peu d'étape impliquée, ce n'est pas nécessaire dans ce cas. Les sources d'incertitudes sont la répétabilité de l'appareil de chromatographie ionique et l'incertitude sur la courbe d'étalonnage.

La répétabilité de l'appareil est calculée en injectant 20 fois le même échantillon et en prenant l'écart type des 20 résultats. La répétabilité n'est pas la même selon la colonne de séparation utilisée.

L'incertitude sur la courbe d'étalonnage peut être calculée à partir des données de l'étalonnage (nombre d'étalons, nombre d'injections du même étalon, coefficient de la courbe) de la façon suivante :

$$u_{\text{étalonnage}} = \frac{S}{B1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + \frac{(m_{CO_2} - \bar{m})^2}{\sum_i (m_i - \bar{m})^2}} \quad \text{Équation III-9}$$

pour une courbe d'étalonnage linéaire ;

$$u_{\text{étalonnage}} = \frac{S}{B1} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{p} + A_{F5}} \quad \text{Équation III-10}$$

pour une courbe d'étalonnage polynôme du second degré.

S : l'écart type résiduel tels que :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - A_j']}{n-2}}$$

Équation III-11

p : le nombre de mesure pour déterminer m_{CO_2} ;

n : le nombre de répétition ;

B1 : la pente de la courbe d'étalonnage ;

A_j et A_j' : respectivement l'aire du pic de l'étalon j et l'ordonnée correspondante à la valeur de m_j de la courbe d'étalonnage.

Le calcul du coefficient A_{F5} est donné en annexe C.

L'incertitude composée est alors donnée par l'équation III-12 :

$$u(m_{CO_2}) = m_{CO_2} \sqrt{\frac{u^2_{\text{étalonnage}}}{C^2_{\text{étalonnage}}} + \frac{u^2_{\text{répétabilité}}}{\text{répétabilité}^2}}$$

Équation III-12

L'incertitude composée doit ensuite être multiplié par un facteur permettant d'avoir un intervalle de confiance suffisamment grand. En général l'intervalle est de 95% et le facteur est de 2. Pour un intervalle de confiance de 99% il faut multiplier l'incertitude composée par 3.

III.2.1.3.3. Incertitude sur la méthode par bilan

L'analyse du processus de mesure par la méthode synthétique est schématisée sur la Figure III-14.

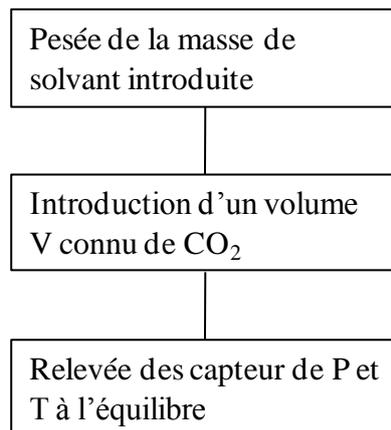


Figure III-14 : Procédure de la mesure par bilan

La Figure III-15 représente l'arbre des causes et permet d'identifier les sources d'incertitude qui influencent l'incertitude composée du résultat.

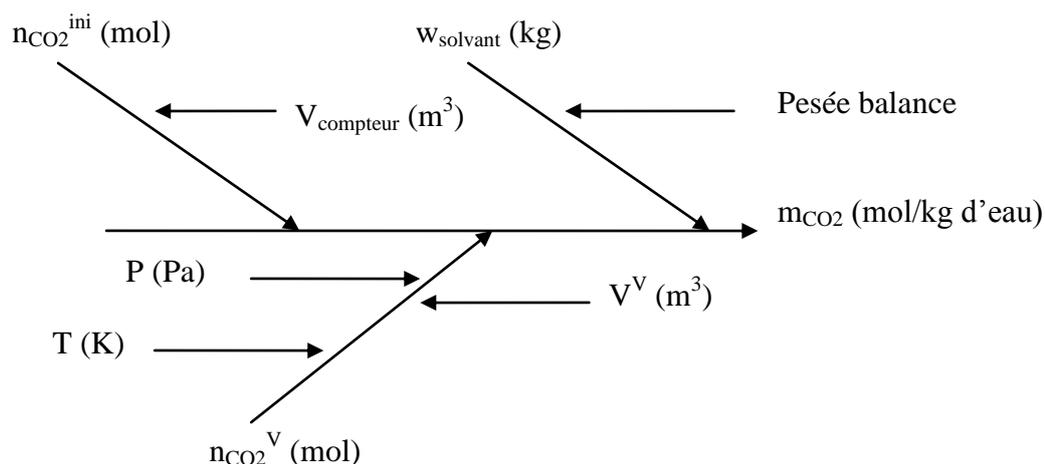


Figure III-15 : Arbre des causes de la méthode synthétique

En appliquant les lois de propagation aux équations III-1 à III-6 et à partir des incertitudes sur les grandeurs physiques mesurées, il est possible de calculer l'incertitude composée sur la molalité du CO₂ en phase aqueuse. Les précisions des appareils de mesure des différentes grandeurs nécessaires au calcul sont données dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Grandeurs physiques mesurées et incertitudes associées

Variable mesurée	Instrument de mesure	Précision
Pression de la cellule	Capteur de pression 0-10 MPa	± 0,01 MPa
Température	Sonde Pt100	± 0,1 K
Masse de solvant	Balance	± 0,1 g
Volume gaz injecté	débitmètre massique	± 1,02 %
Volume de la cellule		± 1,31.10 ⁻⁵ m ³
masse volumique	corrélation	/

A partir de ces précisions, des lois de distribution (triangulaire, rectangulaire...) permettent le calcul de l'incertitude sur chaque grandeur. Le détail du calcul est donné en Annexe D.

Le volume de la cellule a été déterminé expérimentalement au laboratoire par empotage, la valeur moyenne est de 2,4.10⁻³ m³ et l'écart type est de 1,31.10⁻⁵ m³.

La méthodologie du calcul d'incertitude détaillée dans cette partie permettra la présentation des résultats expérimentaux avec un intervalle de confiance de 95%.

III.2.1.3.4. Incertitude expérimentale (ANOVA)

Des tests de reproductibilité et de répétabilité permettent de déterminer l'incertitude expérimentale à partir de l'analyse de la variance. Pour bien appréhender ces notions, les définitions du vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (3^{ème} édition 2012) sont données ci-dessous :

« La répétabilité d'un résultat de mesure est l'écart type de l'accord entre les résultats de mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués avec les mêmes conditions de mesure. ». Dans cette étude la répétabilité de l'analyse par chromatographie ionique est représentée par l'écart type de plusieurs résultats d'analyse d'une même solution.

« La reproductibilité d'un résultat de mesure correspond à l'écart type de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure ». La reproductibilité dans ces travaux correspond aux résultats d'expériences distinctes menées pour les mêmes conditions de travail (température, pression, solvant).

La méthode ANOVA est basée sur le rapport de la variance intergroupe (reproductibilité) et intragroupe (répétabilité).

Supposons trois expériences réalisées à même température et même pression, le résultat obtenu pour chaque expérience correspond à la moyenne de trois injections dans la chromatographie ionique. Le Tableau III-4 donne les formules nécessaires au calcul des variances inter et intra groupe, avec \bar{x} , la moyenne des toutes les analyses par chromatographie ionique, \bar{x}_i la moyenne de trois analyses par chromatographie ionique pour une expérience, p le nombre d'injection pour une expérience, n le nombre d'expérience, N=n.p.

Tableau III-4 : Tableau d'ANOVA

Source de variation	somme des carrés S	degré de liberté v
inter groupe	$n \sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{x})^2$	p-1
intra groupe	$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	N-p
totale	$\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x})^2$	N-1

Les carrés moyens inter (q_A) et intra (q_F) groupe correspondent au rapport de S sur le degré de liberté v. Les variances sont données par :

$$\sigma_R^2 = q_R \quad \text{Équation III-13}$$

$$\sigma_A^2 = \frac{q_A - q_R}{n} \quad \text{Équation III-14}$$

L'incertitude est alors calculée :

$$u(x) = t_{\delta, p-1} \sqrt{\frac{\sigma_A^2}{p} + \frac{\sigma_R^2}{p.n}} \quad \text{Équation III-15}$$

Avec t le facteur d'élargissement pour avoir un niveau de confiance de 95 %, il est déterminé par le test de Student en fonction du degré de liberté.

Alors que la méthode GUM est uniquement basée sur le calcul, la méthode ANOVA se base sur la répétition d'une même expérience.

III.2.2. Analyse de la phase gaz

L'analyse de la phase gaz est complexe, en effet les différents constituants du gaz ne sont, à priori, pas analysables par un seul et même détecteur. Les domaines de concentration des gaz à analyser sont donnés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Domaine de concentration des différents gaz à analyser

Espèces	Composition
CO ₂	90-100%
O ₂	2000-1 ppm
NO	500-1 ppm
NO ₂	4% à quelques %
SO ₂	100-1 ppm

Plusieurs solutions ont été envisagées :

- ✓ Une armoire d'analyse de Serv'Instrumentation avec des capteurs dédiés à chaque espèce ;
- ✓ Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) + un analyseur dédié à l'oxygène de ThermoFischer;

- ✓ Analyseur Proceas d'Ap2e : technologie spectroscopique laser haute définition.

Le choix de l'analyseur du gaz s'est fait sur les gammes de mesure des différents composés et le système d'échantillonnage proposé.

L'armoire d'analyse de Serv'Instrumentation a pour principal inconvénient une ligne d'échantillonnage compliquée. Le gaz issu de la cellule doit être dilué par un gaz sec avant la mesure pour ne pas détruire les cellules de mesure (température trop haute) et éviter la condensation. Cette dilution doit être bien maîtrisée et risque d'augmenter l'incertitude de la mesure.

Pour le FTIR proposé par ThermoFischer, le fait que le gaz soit saturé en eau est problématique. En effet, en spectrophotométrie infrarouge l'eau peut créer des interférences avec les autres composés et diminue la précision de la mesure.

C'est donc l'analyseur Proceas d'Ap2e qui a été choisi car il propose un système d'échantillonnage simple et une bonne précision de la mesure dans les domaines de concentration souhaités tout en supportant la présence d'eau.

III.2.2.1. Analyseur Proceas

L'avantage des analyseurs Proceas est qu'ils permettent l'analyse de tous les gaz souhaités avec une bonne précision sans interférence avec l'eau.

La technique est basée sur la technologie OFCEAS (optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). La mesure se fait par un spectre d'absorption à des longueurs d'onde très précises, spécifiques à chaque espèce. La précision de l'analyse s'explique par des chemins optiques importants (de 1 à 10 km) par rapport au FTIR dont le chemin optique est de quelques dizaine de mètre. De plus, le laser continu permet une grande stabilité de la mesure, la calibration de l'appareil n'est donc pas nécessaire.

L'analyseur fonctionnant en dépression (100 mbar), le système de prélèvement est composé d'une sonde équipée d'une buse sonique. La tête de la buse devant être à 0,2 MPa maximum, un régulateur de pression est mis en amont. Ce dernier est chauffé pour éviter toute condensation. Le débit d'échantillonnage est inférieur à 2 l.h⁻¹ et le temps de réponse de l'appareil est inférieur à 20 s, le volume de gaz prélevé dans la cellule est donc très faible.

Le Tableau III-6 donne les caractéristiques de la mesure (plage de mesure et limite de détection pour chaque espèce).

Tableau III-6 : Caractéristique de la mesure Proceas

Espèce	Plage de mesure	Limite de détection
SO ₂	0 – 100 ppm	1 ppm
CO ₂	0 – 100%	< 500 ppm
O ₂	0 – 4%	< 100 ppm
NO	0 – 2 000 ppm	1 ppm
NO ₂	0 – 500 ppm	1 ppm
H ₂ O	0 – 60%	< 50 ppm

L'analyseur de la phase gaz a été choisi dans les 6 derniers mois de travail et ne sera réceptionné qu'après la fin de cette étude. Il servira alors à une poursuite de ces travaux.

Le cahier des charges, l'appel d'offre et le choix de l'analyseur ont été fait tardivement dans l'étude. Pour la plupart des expériences, présentées dans ce travail, aucune analyse de la phase gaz n'était nécessaire car les expériences ont été menées avec du CO₂ pur.

Le protocole opératoire pour l'étude du CO₂ pur est présenté dans la partie suivante.

III.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

III.3.1. Produits gaz et liquide utilisés

- ✓ Bouteille de CO₂ - Air Liquide (pureté 99,7%).
- ✓ Bouteille de NO₂ à 500 ppm dans CO₂ fourni par Air Liquide (incertitude sur la teneur en NO₂ de 5%).
- ✓ Eau ultra pure appareil easypure RoDi de Thermofischer (résistivité 18,2 Ω).
- ✓ Soude (Carl Roth, pureté > 99%).

III.3.2. Protocole opératoire

La première étape du protocole expérimental consiste à mettre sous vide la cellule et les lignes avec une pompe à vide. La solution aqueuse (eau ultra pure ou solution aqueuse de soude) est alors injectée dans la cellule, la masse de solution introduite est déterminée par différence de masse avant et après injection. Le gaz est ensuite introduit dans la cellule, le débitmètre massique permet de contrôler le flux de gaz et de gérer la quantité de gaz injectée via un compteur volumétrique.

L'agitation est fixée au minimum à 700 tr.min⁻¹ pour obtenir une surface de contact suffisamment grande entre le gaz et le liquide. Il suffit alors d'une heure pour obtenir l'équilibre thermodynamique.

Lorsque le système a atteint l'équilibre (P et T constantes), trois échantillons de la phase liquide sont analysés successivement. Le volume d'un échantillon est compris entre 0,4 et 10 μL , le volume total prélevé de la cellule (purge+échantillon) est inférieur à 1 mL et est donc négligeable par rapport au volume de la phase liquide (environ 500 mL). En conclusion, la prise d'échantillon ne déséquilibre pas le système.

III.4. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, la description de l'appareil expérimental a souligné les difficultés rencontrées. En raison du grand volume de la cellule, un effort a dû être fait pour l'homogénéité des phases et en particulier au niveau de l'isothermie de la cellule.

L'utilisation de la chromatographie ionique pour l'analyse du CO_2 en phase aqueuse a également soulevé des interrogations quant à la validité de la mesure. Les différents étalonnages réalisés à partir de différentes espèces et dans les domaines de concentration d'intérêts ont prouvé que la mesure était possible.

Les différentes méthodes de déterminations de la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses (méthode analytique et synthétique) nous permettront de valider nos mesures. De plus une attention particulière a été portée au calcul de l'incertitude de la mesure avec la prise en main de la méthode GUM.

Les différentes possibilités pour l'analyse de la phase gaz ont été présentées, et le choix de l'analyseur expliqué. Cet analyseur servira à la poursuite de l'étude, pour les mélanges de gaz.

Enfin le protocole opératoire des expériences a été détaillé avant de présenter les résultats obtenus dans la partie IV.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, l'objectif est tout d'abord d'établir la capacité de l'appareil expérimental, du protocole opératoire et des méthodes d'analyse à mener les études de solubilité du CO₂ dans l'eau pure ou des solutions sodées. Pour ce faire, des tests de répétabilité et de reproductibilité seront présentés, puis les résultats obtenus pour le système CO₂/eau seront comparés aux données issues de la littérature présentées dans l'étude bibliographique.

Ensuite, la seconde partie présentera l'acquisition de données de solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de soude pour des conditions opératoires (température, pression, composition) non étudiées jusqu'à aujourd'hui.

Enfin, les premiers essais de détermination de la solubilité d'un mélange CO₂/NO₂ dans l'eau seront présentés.

IV.1. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV.1.1. Obtention de l'équilibre thermodynamique

Lorsque la pression et la température sont fixées dans la cellule, une agitation suffisante pour obtenir l'effet gazeux est mise en route pour augmenter la surface de contact entre le gaz et le liquide facilitant les transferts de matières entre les deux phases. La première étape a été d'évaluer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique.

Dès que le gaz et le liquide sont introduits dans la cellule, un échantillon de la phase liquide est prélevé et analysé par chromatographie ionique. L'agitation commence alors et les échantillons sont prélevés à environ 20 minutes d'intervalle (temps de l'analyse par chromatographie ionique). Lorsque la concentration en CO₂ dans la phase liquide n'augmente plus, les prises d'échantillon sont espacées dans le temps.

La Figure IV-1 représente l'évolution de la fraction molaire de CO₂ dans l'eau pure en fonction du temps à 313,15 K et 2,5 MPa. Sept analyses sont faites en 200 minutes.

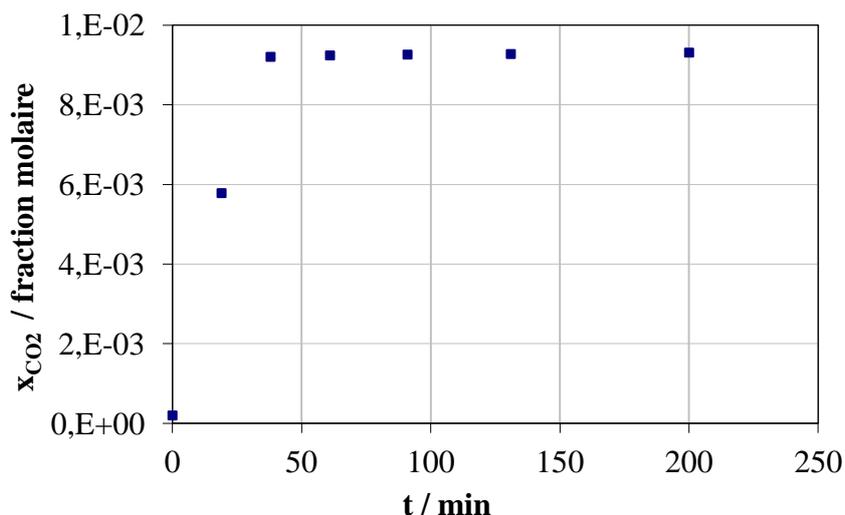


Figure IV-1 : Concentration du CO₂ dans l'eau pure en fonction du temps à 313,15 K et 2,5 MPa

A la troisième analyse, correspondant à 40 minutes après le début de l'agitation, la concentration a atteint sa valeur maximale. A la première analyse, la fraction de CO₂ dans la phase aqueuse n'est pas nulle puisque le transfert commence dès l'introduction du gaz dans la cellule, or la première analyse est faite à la fin du chargement gaz.

La même expérience est réalisée pour le système CO₂/eau/NaOH pour une température de 313 K et une pression de 2,5 MPa mais avec des prélèvements moins fréquents. La Figure IV-2 représente l'évolution de la concentration en CO₂ dans la phase aqueuse en fonction du temps.

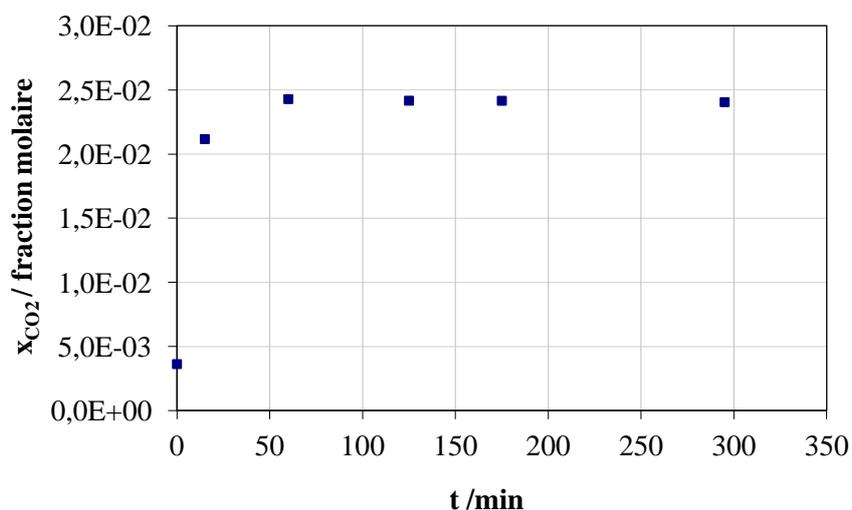


Figure IV-2 : Concentration du CO₂ dans une solution aqueuse à 1 mol.kg⁻¹ d'eau de NaOH en fonction du temps à 313 K et 2,5 MPa.

Comme pour l'absorption dans l'eau pure, à la troisième analyse (60 minutes), la concentration maximale est atteinte.

Afin de s'assurer que l'équilibre est bien atteint, l'agitation devra être maintenue au minimum 60 minutes avant la première prise d'échantillon. Il est évident que ce temps de mise à l'équilibre du système est décompté à partir du moment où la température souhaitée est atteinte dans la cellule.

IV.1.2. Qualité du protocole expérimental

Les tests de répétabilité de l'appareil de chromatographie ionique et de reproductibilité des essais permettent d'évaluer la précision d'une part de la méthode analytique et d'autre part de l'appareil expérimental et du protocole opératoire dans sa globalité.

IV.1.2.1. Répétabilité des mesures de chromatographie ionique

La quantification de la répétabilité de la chromatographie dépend du composé à analyser et de la colonne de séparation utilisée.

Pour déterminer la répétabilité de l'analyse sur les carbonates 20 injections d'une même solution ont été réalisées.

La boucle d'échantillonnage ayant été changé en cours d'étude des tests de répétabilité ont été réalisés pour les deux boucles d'injection. La variation des mesures par rapport à la moyenne se calcule à partir de l'écart type des résultats. Cela donne un variation d'environ 1,1% pour les deux boucles d'injection. Les valeurs des analyses permettant ce calcul sont reportées en annexe E.

IV.1.2.2. Reproductibilité des essais

Pour tester la qualité du protocole opératoire, la reproductibilité des essais est évaluée via cinq séries – à 0,61 - 0,98 - 1,97 - 3,01 et 4,73 MPa – de trois expériences distinctes à même température et même pression. Le compteur volumétrique du débitmètre massique permet de charger la même quantité de gaz dans la cellule pour les trois expériences d'une même série avec une précision de 1,02%. La pression finale du système est subie, il est donc difficile d'obtenir trois fois exactement la même pression à l'équilibre. Cependant la précision du capteur de pression est de 0,01 MPa, donc pour chaque test de reproductibilité les pressions obtenues sont dans l'intervalle de précision du capteur de pression.

Le Tableau IV-1 et le Tableau IV-2 présentent respectivement les résultats obtenus par la méthode analytique (chromatographie ionique) et la méthode synthétique (bilans).

Tableau IV-1 : Résultats de l'étude de reproductibilité par chromatographie ionique

T/K	P/MPa	x _{CO2}	Ecart-type	Moyenne	Biais
298,15	0,61	3,61E-03			0,38%
	0,61	3,62E-03	1,91E-05	3,62E-03	0,22%
	0,61	3,65E-03			-0,60%
298,15	0,99	5,31E-03			0,64%
	0,98	5,34E-03	3,41E-05	5,34E-03	0,00%
	0,98	5,38E-03			-0,64%
298,15	1,97	9,95E-03			-1,02%
	1,96	9,76E-03	9,25E-05	9,85E-03	0,84%
	1,97	9,83E-03			0,18%
298,15	3,02	1,47E-02			-0,23%
	3,00	1,47E-02	5,77E-05	1,47E-02	-0,23%
	3,01	1,46E-02			0,45%
298,15	4,73	2,229E-02			-0,47%
	4,72	2,175E-02	3,95E-02	2,22E-02	1,97%
	4,73	2,252E-02			-1,50%

Tableau IV-2 : Résultats de l'étude de reproductibilité par la méthode synthétique

T/K	P/MPa	x _{CO2}	Ecart-type	Moyenne	Biais
298,15	0,61	3,600E-03			-0,90%
	0,61	3,692E-03	1,43E-04	3,57E-03	-3,47%
	0,61	3,412E-03			4,37%
298,15	0,99	5,355E-03			-0,97%
	0,98	5,320E-03	6,11E-05	5,30E-03	-0,31%
	0,98	5,237E-03			1,27%
298,15	1,97	1,054E-02			1,17%
	1,96	1,039E-02	3,59E-04	1,07E-02	2,62%
	1,97	1,107E-02			-3,79%
298,15	3,02	1,779E-02			-12,42%
	3,00	1,503E-02	1,71E-03	1,58E-02	5,05%
	3,01	1,466E-02			7,37%
298,15	4,73	2,128E-02			-3,75%
	4,72	1,947E-02	9,35E-04	2,05E-02	5,07%
	4,73	2,078E-02			-1,32%

Les fractions molaires en CO₂ dans la phase aqueuse présentées dans le Tableau IV-1 résultent d'une moyenne de trois analyses par chromatographie ionique de la phase liquide.

Ces deux tableaux présentent la moyenne des solubilités obtenues au cours de l'expérience reproduite trois fois, l'écart type et le biais par rapport à la moyenne. L'écart-type d'une série de mesures correspond à la dispersion des valeurs autour de leur moyenne. Autrement dit, plus l'écart-type est faible, meilleure est la reproductibilité.

Le biais représente l'écart du résultat par rapport à la moyenne et se calcule comme suit :

$$\text{biais} = \frac{\bar{x} - x_{CO_2}}{\bar{x}} \quad \text{Équation IV-1}$$

La déviation (valeur absolue du biais) par rapport à la moyenne des trois expériences est au maximum 1,97%, et la déviation moyenne sur les quatre séries est de 0,62% pour l'analyse par chromatographie ionique

Pour la méthode synthétique la déviation moyenne est de 3.9%. La déviation maximale est obtenue à 3,02 MPa, elle est de 12,42%.

La reproductibilité des essais est bonne pour les deux méthodes employées, les déviations moyennes sont faibles.

IV.1.3. Comparaison des méthodes analytique et synthétique

IV.1.3.1. Comparaison des résultats des essais

L'étude de reproductibilité des essais permet d'évaluer la cohérence entre la méthode analytique et la méthode synthétique. De plus, l'incertitude des résultats de mesure peut alors être calculée pour les deux méthodes, ce qui donnera une indication sur la méthode la plus fiable.

La Figure IV-3 représente la première bissectrice ainsi que les fractions molaires à saturation de CO₂ total dans l'eau obtenues par chromatographie ionique en fonction des fractions molaires de CO₂ total dans l'eau obtenues par bilan.

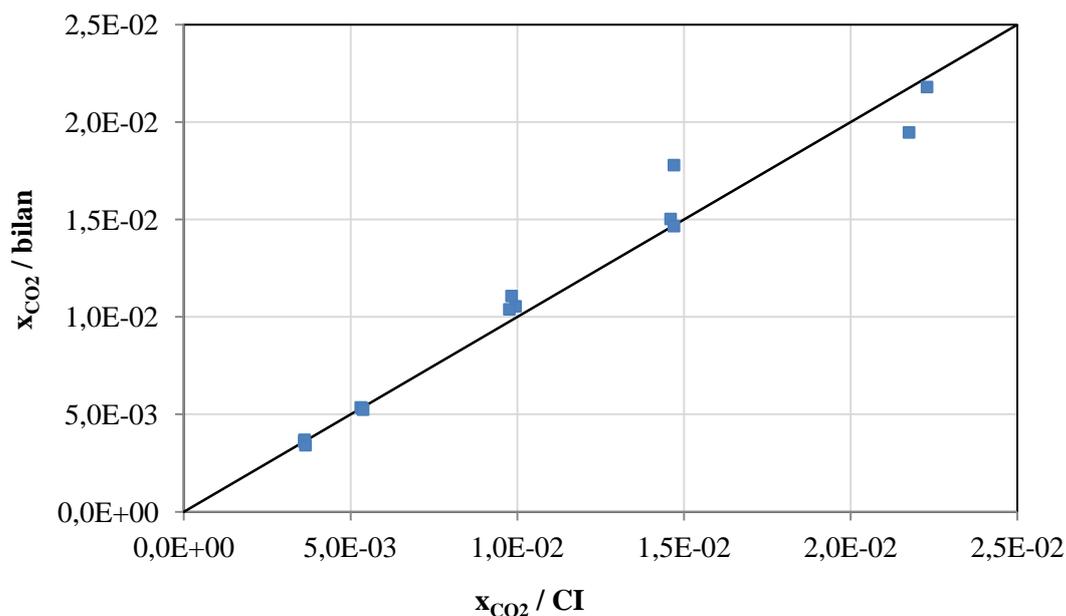


Figure IV-3 : Comparaison des deux méthodes de détermination de la solubilité

Hormis deux points qui sont très éloignés, la quasi totalité des points sont proches de la première bissectrice, signifiant une bonne concordance des résultats obtenus par les deux méthodes. Le Tableau IV-3 précise le biais et la déviation entre les deux analyses.

Tableau IV-3 : Comparaison des méthodes synthétique et analytique (T=298,15K)

P / MPa	x_{CO_2} / bilan	x_{CO_2} / CI	biais	déviation
0,61	3,60E-03	3,61E-03	0,31%	0,31%
0,61	3,69E-03	3,62E-03	-2,07%	2,07%
0,61	3,41E-03	3,65E-03	6,45%	6,45%
0,99	5,355E-03	5,31E-03	-0,91%	0,91%
0,98	5,320E-03	5,34E-03	0,39%	0,39%
0,98	5,237E-03	5,38E-03	2,57%	2,57%
1,97	1,05E-02	9,95E-03	-6,00%	6,00%
1,97	1,04E-02	9,76E-03	-6,39%	6,39%
1,97	1,11E-02	9,83E-03	-12,65%	12,65%
3,02	1,78E-02	1,47E-02	-21,03%	21,03%
3,00	1,50E-02	1,46E-02	-2,93%	2,93%
3,01	1,47E-02	1,47E-02	0,27%	0,27%
4,73	2,18E-02	2,23E-02	2,20%	2,20%
4,72	1,95E-02	2,18E-02	10,48%	10,48%
4,74	2,08E-02	2,25E-02	7,56%	7,56%

Sur les 15 points, 3 ont une déviation par rapport à la moyenne supérieure à 10%. La cohérence entre les méthodes analytique et synthétique est bonne, et montre que les deux voies peuvent être utilisées pour déterminer la solubilité du CO₂ en phase aqueuse. Cependant, au vu des résultats de reproductibilité, la chromatographie ionique semble être la méthode la plus fiable.

Le calcul de l'incertitude qui suit va permettre de confirmer cette constatation.

IV.1.3.2. Comparaison de l'incertitude sur les mesures

- ✓ Incertitude de la méthode analytique

Sachant que l'incertitude calculée par la méthode GUM dépend de la répétabilité de l'appareil de chromatographie ionique et, que celle-ci dépend de la boucle d'injection. Le calcul est fait pour le cas le moins favorable (boucle de 2 µl). Le Tableau IV-4 donne un exemple de calcul de l'incertitude pour une expérience menée à 298,15 K et 0,99 MPa. L'incertitude type de l'étalonnage est calculée par l'équation III-10 avec $p=3$ et $n=2$ (deux injections de chaque solution étalon)

Tableau IV-4 : Calcul de l'incertitude composée de la solubilité du CO₂ à 0,99 MPa et 298,15 K pour la chromatographie ionique

$m_{\text{CO}_2} / \text{mol.kg}^{-1}$	AF5	S	$u_{\text{étalonnage}}$	$u_{\text{répétabilité}}$	$u(m_{\text{CO}_2})$	U	%
0.298	0.113	0.201	0.003	0.011	0.003767	0.07534	2.53%

Le résultat trouvé pour cet exemple est de 2,53%, le calcul a été reproduit pour d'autres expériences et l'incertitude relative trouvée est systématiquement inférieure à 4%.

La méthode ANOVA (cf paragraphe III-2.1.3.4) est appliquée aux essais de reproductibilité pour la chromatographie ionique avec trois expériences ($n=3$), et trois injections dans la chromatographie ionique ($p=3$). La loi de Student donne un facteur d'élargissement de 4,3 pour un intervalle de confiance de 95%.

En reprenant l'exemple de la série 0,99 MPa, les résultats de l'ANOVA sont présentés dans le Tableau IV-6 :

Tableau IV-5 : Récapitulatif des trois expériences

Expérience	p	Somme	Moyenne
0,99 A	3	0,8892	0,296
0,98 B	3	0,8949	0,298
0,98 C	3	0,9007	0,300

Tableau IV-6 : Exemple de calcul de l'incertitude de mesure par la méthode ANOVA

Source of Variation	S	v	Carré moyen
Intra groupe	2,204E-05	2	1,102E-05
Intergroupe	6,527E-05	6	1,088E-05
Total	8,731E-05	8	
σ_r^2	1,088E-05		
σ_A^2	4,778E-08		
+/- (incertitude type)	0,0011		
Student (0,95;2)	4,30		
+/- (incertitude élargie)	0,00476		

L'incertitude relative est alors de 1,6%. Dans cet exemple, l'incertitude calculée est très faible, en répétant ces calculs sur les autres essais de reproductibilité, les valeurs trouvées sont comprises entre 1 et 3,9%.

Les méthodes GUM et ANOVA donnent des résultats cohérents entre eux (une incertitude inférieure à 4%). Les données de solubilité obtenues par chromatographie ionique seront alors présentées avec une incertitude maximale de $\pm 4\%$.

✓ Incertitude de la méthode synthétique

Le calcul de l'incertitude via la méthode GUM donne une valeur de 18,23% pour l'expérience à 298,15 K et 0,99 MPa. Cependant en renouvelant le calcul pour d'autres niveaux de pression, une évolution de cette incertitude est constatée (cf Figure IV-4).

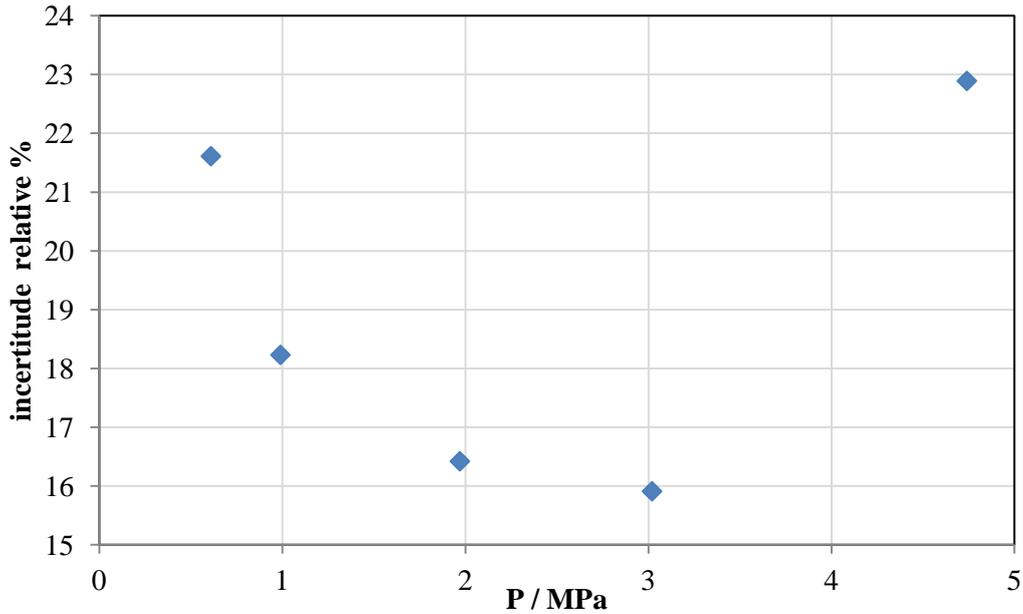


Figure IV-4 : Evolution de l'incertitude en fonction de la pression

En effet, le graphique montre que l'incertitude diminue entre 0,6 et 3 MPa avec l'augmentation de la pression avant d'augmenter à nouveau. Le tableau avec le détail des incertitudes types du calcul est donné en annexe F.

Le calcul montre que, bien que les incertitudes composées de $n_{CO_2}^{ini}$ et $n_{CO_2}^V$ soient faibles, l'incertitude composée de m_{CO_2} est importante. Cela s'explique par le fait que m_{CO_2} est calculée par différence entre la quantité de mole initiale et à l'équilibre dans la phase gaz alors que leurs incertitudes s'ajoutent comme le montrent les équations IV-2 et IV-3.

$$m_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}^{ini} - n_{CO_2}^V}{w_{solvant}} \quad \text{Équation IV-2}$$

$$u(m_{CO_2}) = m_{CO_2} \sqrt{\left(\frac{\sqrt{u(n_{CO_2}^{ini})^2 + u(n_{CO_2}^V)^2}}{(n_{CO_2}^{ini} - n_{CO_2}^V)} \right)^2 + \left(\frac{u(w_{solvant})}{w_{solvant}} \right)^2} \quad \text{Équation IV-3}$$

Entre 0,6 et 3 MPa, l'étape qui impacte le plus l'incertitude est le calcul du nombre de mole de CO_2 à l'équilibre thermodynamique dans la phase gaz, cette incertitude diminue avec la pression. A 4,7 MPa, la diminution de l'incertitude sur $n_{CO_2}^V$ n'est plus assez importante, c'est l'incertitude sur $n_{CO_2}^{ini}$ qui a le plus d'influence sur le calcul (cf annexe F).

Les incertitudes calculées par la méthode GUM pour la méthode synthétique sont élevées et expliquent que, lors des essais de reproductibilité certaines expériences aient une déviation importante.

IV.1.3.3. Conclusion

L'étude de comparaison des méthodes analytique et synthétique montre que la méthode la plus fiable est celle par chromatographie ionique. En effet, les essais de reproductibilité donnent une déviation moyenne de 0,62% pour la méthode analytique contre 3,9% pour la méthode synthétique. De plus, l'incertitude sur la mesure par la méthode synthétique est plus de 3 fois plus élevées que l'incertitude de la mesure par chromatographie ionique. Cette grande différence peut s'expliquer par le fait qu'il existe peu d'étape pour l'analyse par chromatographie ionique, alors que plusieurs calculs intermédiaires sont nécessaires à la mesure par bilan.

IV.1.4. Systeme CO₂-eau

Dans cette partie, le but est d'obtenir des données de solubilité pour un système bien connu (CO₂/eau) afin de s'assurer de la fiabilité de nos mesures en les comparant aux données de la littérature référencées dans la partie II.3.1.

Il a été décidé de réaliser 5 isothermes dans le domaine de température d'intérêt (298,15 ; 323,15 ; 348,15 ; 373,15 et 393,15 K) pour des pressions de 0,5 à 5,14 MPa. Les auteurs dont les données ne sont pas consistantes avec la majorité des résultats de la littérature sont exclus de la comparaison.

Les solubilités obtenues dans ce travail et présentées sur les Figures IV-5 à IV-9 proviennent de la mesure par chromatographie ionique et sont accompagnées d'une barre d'incertitude de 4%. Les données issues de la littérature sont représentées sans intervalle d'incertitude car dans la plupart des articles l'incertitude sur la mesure de solubilité n'est pas explicitée.

Les résultats sont présentés en fraction molaire de CO₂ total dans la phase aqueuse en fonction de la pression totale en MPa.

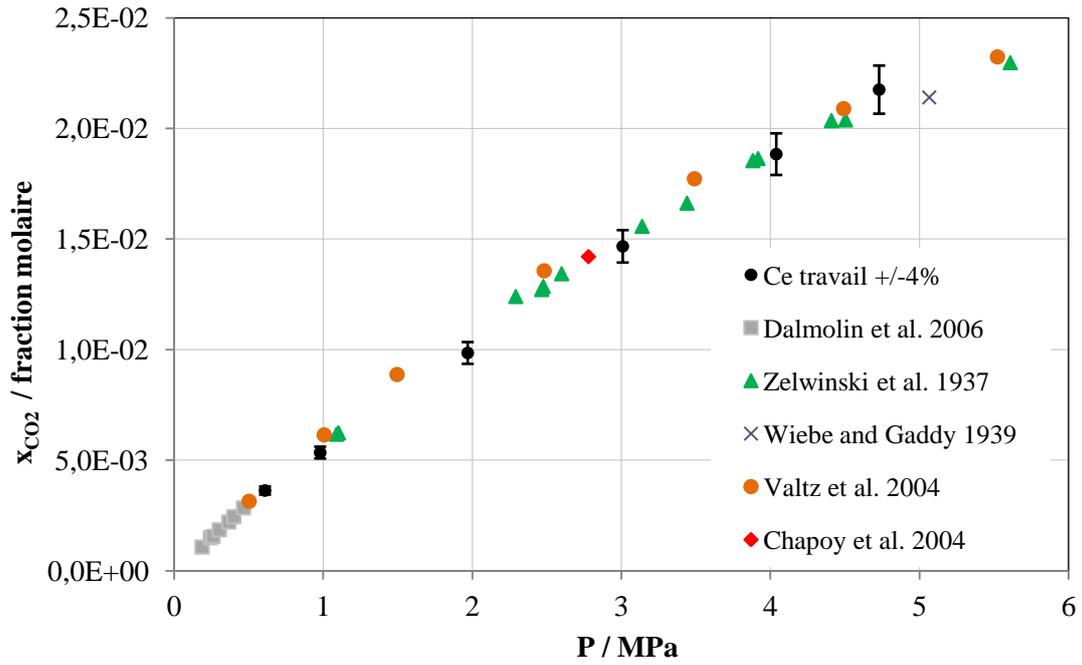


Figure IV-5 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 298,15 K

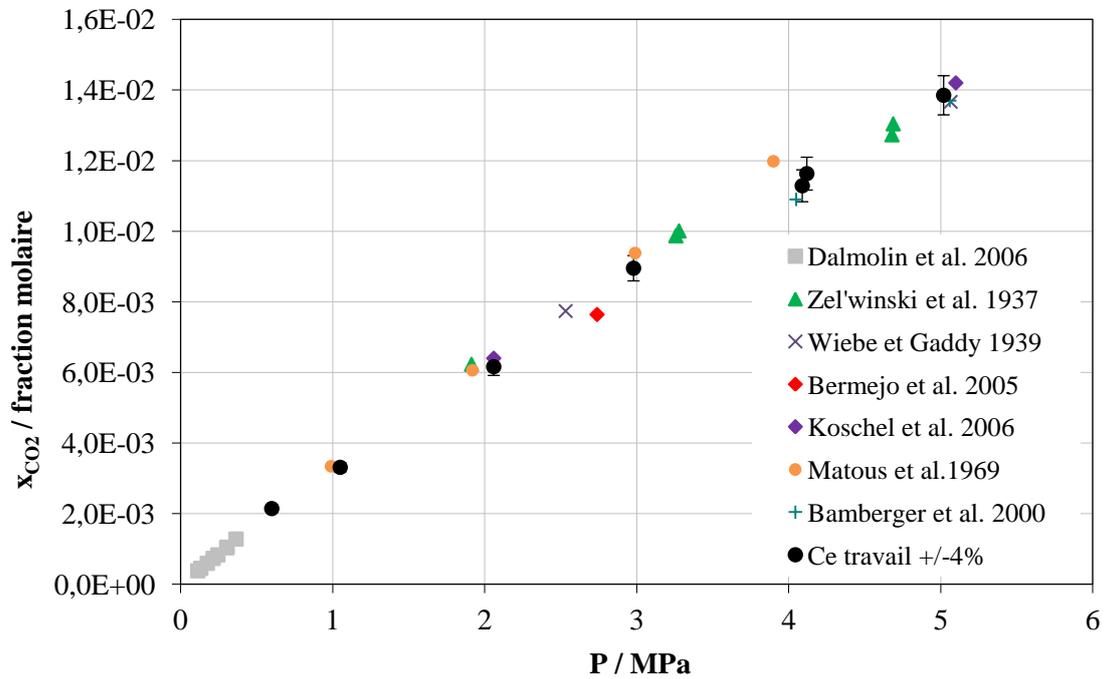


Figure IV-6 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 323,15 K

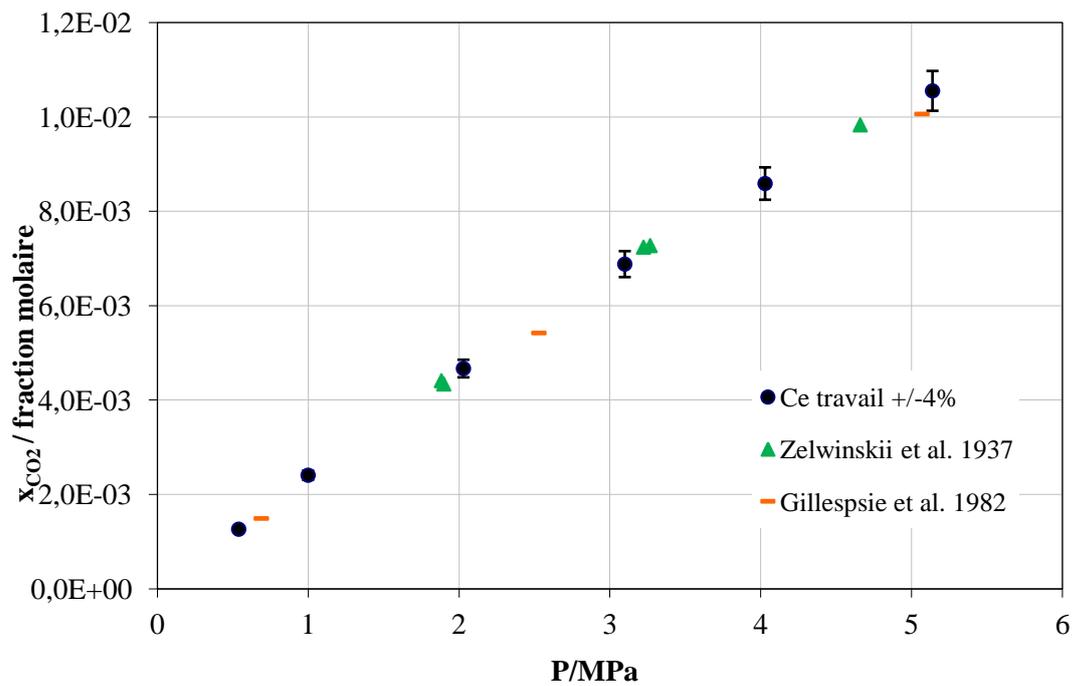


Figure IV-7 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 348,15 K

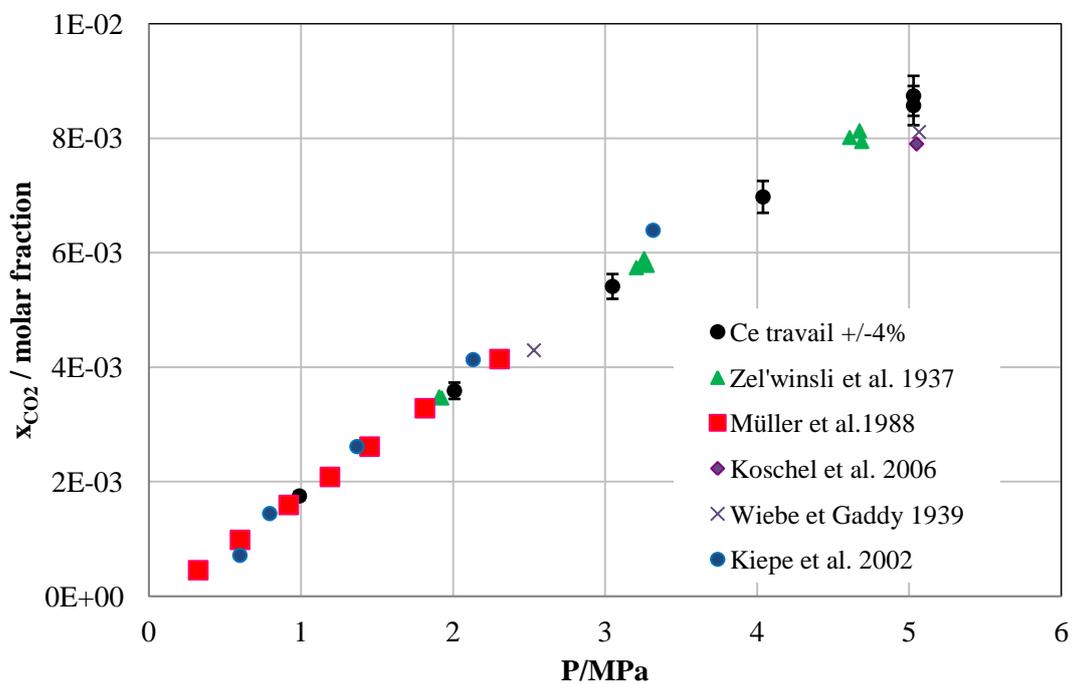


Figure IV-8 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 373,15 K

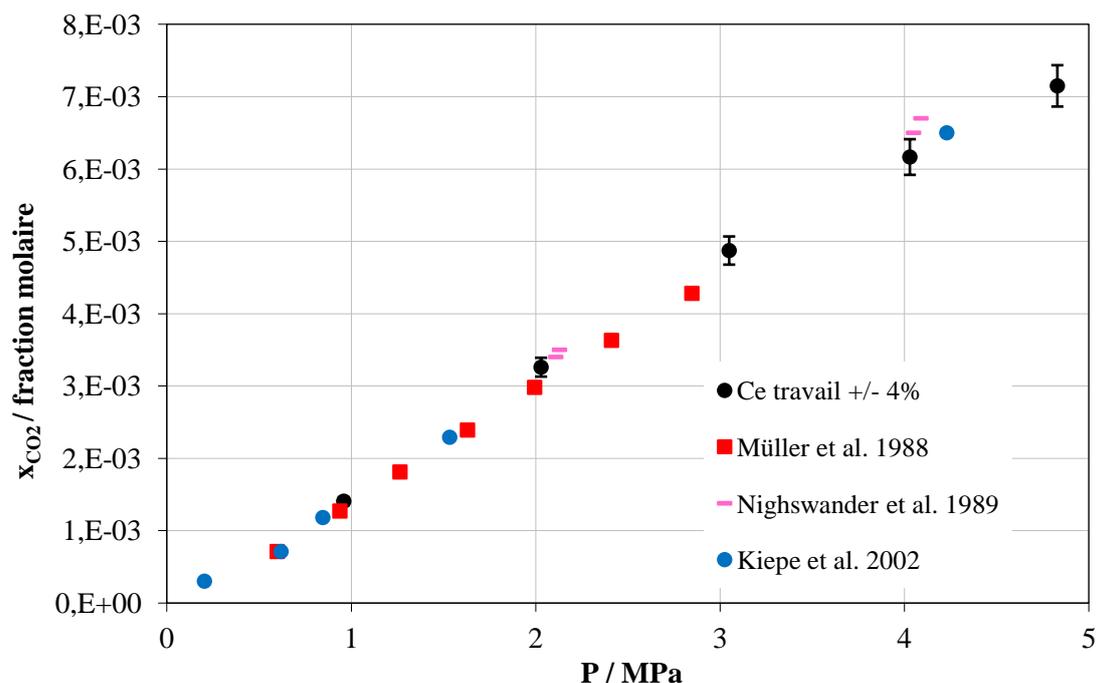


Figure IV-9 : Solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 393,15 K

La représentation de ces isothermes montre que les résultats de solubilités obtenus sont en bon accord avec les données issues de la littérature. La pression finale du système étant subie, il est donc difficile de travailler à des pressions similaires à celles étudiées par les autres auteurs. Il est alors compliqué de quantifier l'écart entre les mesures. Malgré cela, en prenant en compte l'incertitude, les données acquises sont en général à moins de 4 % de données recensées dans la littérature.

La mesure à 373,15 K et 5,03 MPa est la seule qui semble en désaccord avec des données de la littérature, ici les mesures de Wiebe et Gaddy (1939) et de Koschel et al. (2006). L'écart entre notre point et celui de Koschel et al. (2006) est de l'ordre de 10%. C'est pourquoi, l'expérience à 373,15 K et 5,03 MPa a été reproduite six fois afin de valider ce point.

IV.1.5. Conclusion sur la validation de l'appareil expérimental

Une première étape de détermination du temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre a montré que l'appareil expérimental permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique en 1 heure lorsque le système est à la température choisie pour l'expérience.

Les tests de répétabilité et de reproductibilité, ainsi que les calculs d'incertitude de la mesure prouvent la fiabilité des résultats acquis. Ils ont également permis d'identifier la méthode d'analyse la plus précise c'est à dire la méthode analytique.

Enfin, le bon accord entre les données de la littérature et les résultats de l'étude du système CO₂/eau permet de valider l'utilisation de l'appareil expérimental et du protocole opératoire.

IV.2. ETUDE DU SYSTEME CO₂-EAU-SOUDE

Une fois la validation du dispositif expérimental réalisée, il est possible de s'intéresser à un système nettement moins étudié. Comme il a été montré dans l'étude bibliographique (partie II-3-1), il semblerait que la détermination expérimentale de la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse contenant de la soude n'ait fait l'objet que d'une seule publication (travaux de Rumpf et al. 1998).

IV.2.1. Comparaison avec les données de Rumpf et al. (1998)

Dans un premier temps, il a été décidé de travailler dans des domaines de température et de pression investigués par Rumpf et al. (1998) afin de comparer les mesures de leur étude avec celle de ce travail. Ces auteurs travaillent entre 313,15 et 433,15 K, jusqu'à des pressions de 10,16 MPa. Deux isothermes à 313,15 et 333,15 K sont alors réalisées pour comparer les valeurs.

Les concentrations d'études choisies par Rumpf et al. (1998) (0,9569 ; 0,9613 et 1,0441 mol.kg⁻¹) sont très proches de 1 mol.kg⁻¹. Il a donc été choisi de travailler à 1 mol.kg⁻¹ et de comparer les résultats avec les données de Rumpf et al. (1998) à 0,9613 et 1,0441 mol.kg⁻¹. Les Figure IV-10 et Figure IV-11 représentent la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de soude à 1 mol.kg⁻¹ à 313,15 et 333,15 K respectivement.

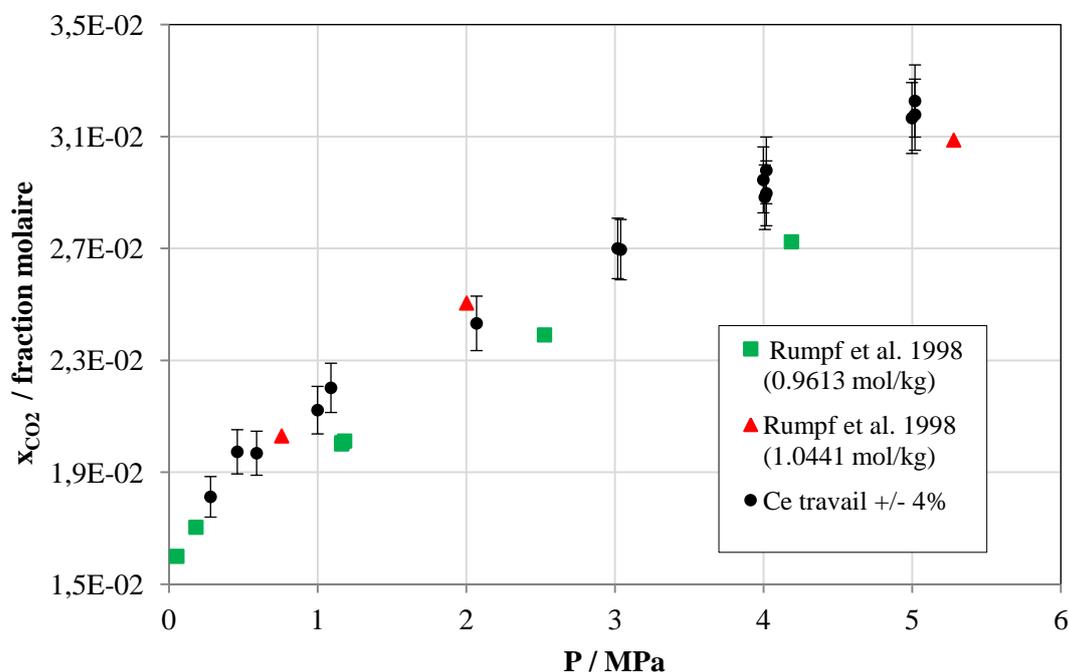


Figure IV-10 : Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse à 1 mol.kg⁻¹ de NaOH à 313,15K

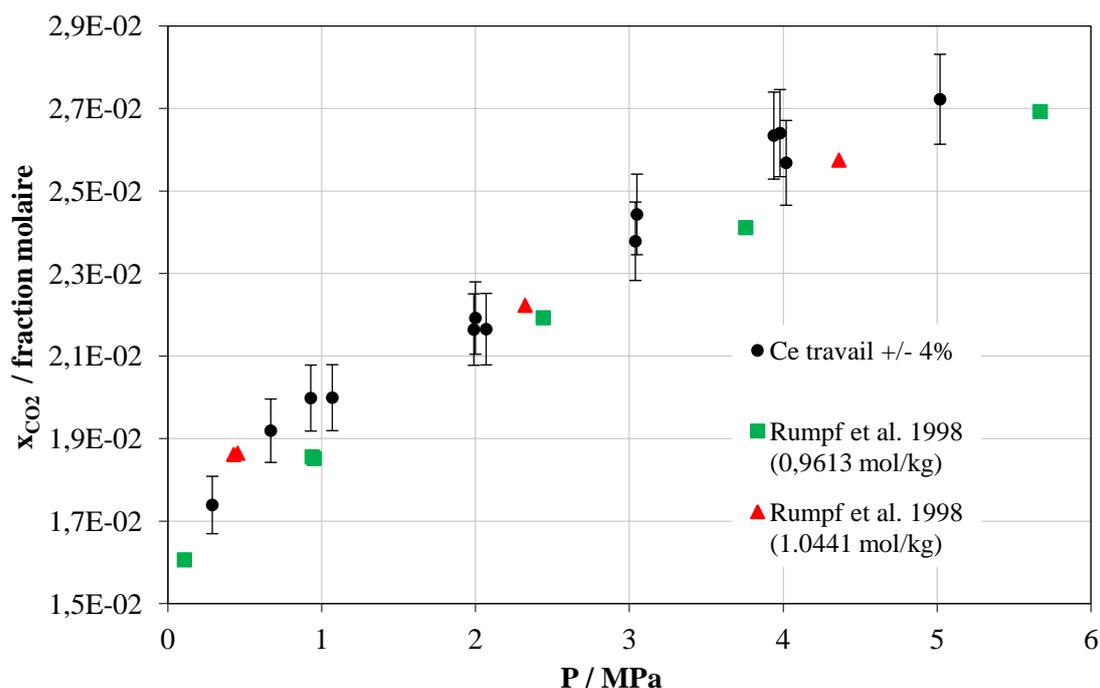


Figure IV-11 : Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse à 1mol.kg⁻¹ en NaOH à 333,15 K

Les données de Rumpf et al. (1998) confirment que la solubilité du CO₂ augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH. Logiquement les valeurs obtenues dans ce travail devraient donc être encadrées par les données de Rumpf et al. (1998). Or ce n'est pas toujours le cas. En effet, jusqu'à des pressions d'environ 2 MPa, les mesures effectuées sont en accord avec les données de la littérature ; mais pour des pressions plus élevées les résultats sont supérieurs à ceux trouvés par Rumpf et al. (1998).

Afin de s'assurer que ces écarts n'étaient pas dû à une erreur expérimentale (par exemple un mauvais étalonnage de l'appareil de chromatographie), les expériences aux plus hautes pressions à 313,15 K ont été répétées au moins trois fois. Tous les résultats obtenus sont représentés sur les Figures IV-10 et IV-11 et se trouvent systématiquement dans les 4% d'incertitudes liés à la méthode analytique.

IV.2.2. Comparaison de la méthode analytique et synthétique

Bien que la méthode analytique soit jugée la plus fiable, la méthode synthétique peut donner une information quant à la validité des résultats obtenus. De plus, le calcul de l'incertitude de la méthode synthétique par la méthode GUM a montré que l'incertitude dépendait de la quantité de CO₂ transférée dans la phase liquide. Dans la soude la quantité de CO₂ transférée est plus importante que dans l'eau pure, l'incertitude de la méthode synthétique est donc plus faible. A 333,15 K l'incertitude varie entre 4,8 et 15,62% pour des pressions entre 0,67 et 5,02 MPa.

La Figure IV-12 donne une comparaison des résultats des méthodes analytique et synthétique pour l'isotherme à 333,15 K.

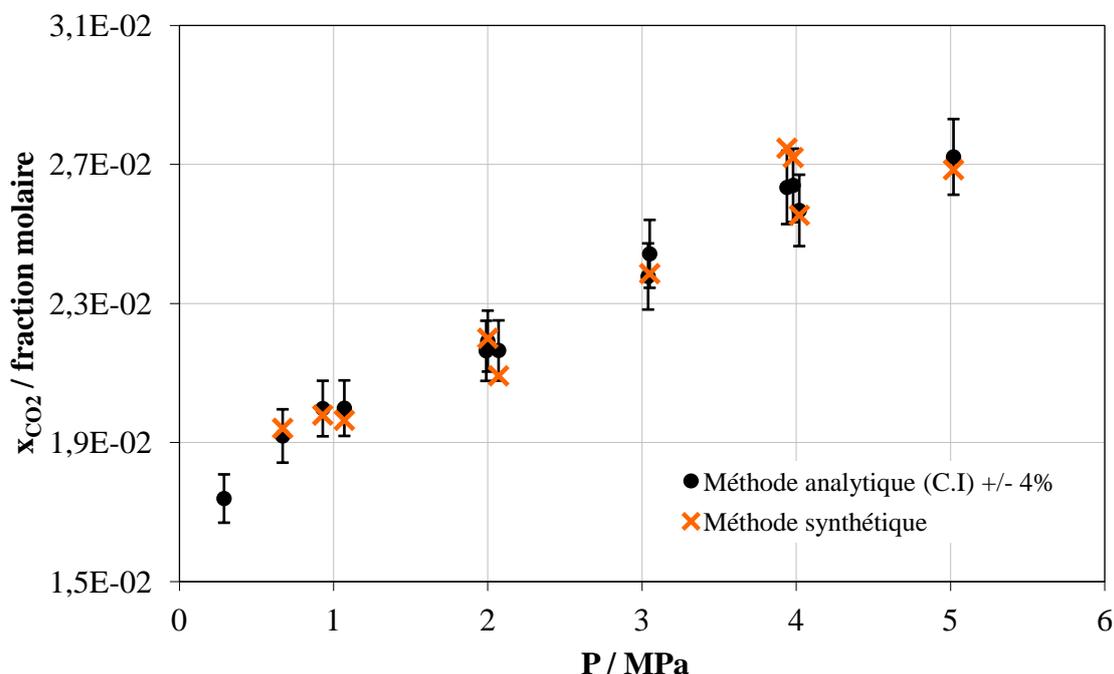


Figure IV-12 : Solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de NaOH à 1 mol.kg⁻¹ : comparaison des méthodes analytique et synthétique

Ce graphique nous permet de confirmer les valeurs obtenues par chromatographie ionique pour la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse sodée pour toutes les pressions étudiées. Pour l'isotherme à 313,15 K, la concordance entre les deux voies d'analyse est également bonne.

IV.2.3. Extension au domaine de l'étude

Le domaine de concentration en hydroxyde de sodium devant être étudié est compris entre 0 et 2 mol.kg⁻¹. Le domaine de température est restreint à [293,15-333,15 K].

A la concentration 1 mol.kg⁻¹ une troisième isotherme est réalisée à 293,15 K pour compléter l'étude dans tout le domaine de température. La Figure IV-13 représente cette isotherme, les mesures des deux voies d'analyse sont présentées.

Aucune étude expérimentale n'a été menée jusqu'à aujourd'hui pour cette valeur de la température et à cette concentration en soude. Il n'y a donc pas de mesures de référence auxquelles comparer les données de ce travail. Une bonne correspondance entre les valeurs obtenues par les deux méthodes d'analyse permet alors de s'assurer de la validité des mesures.

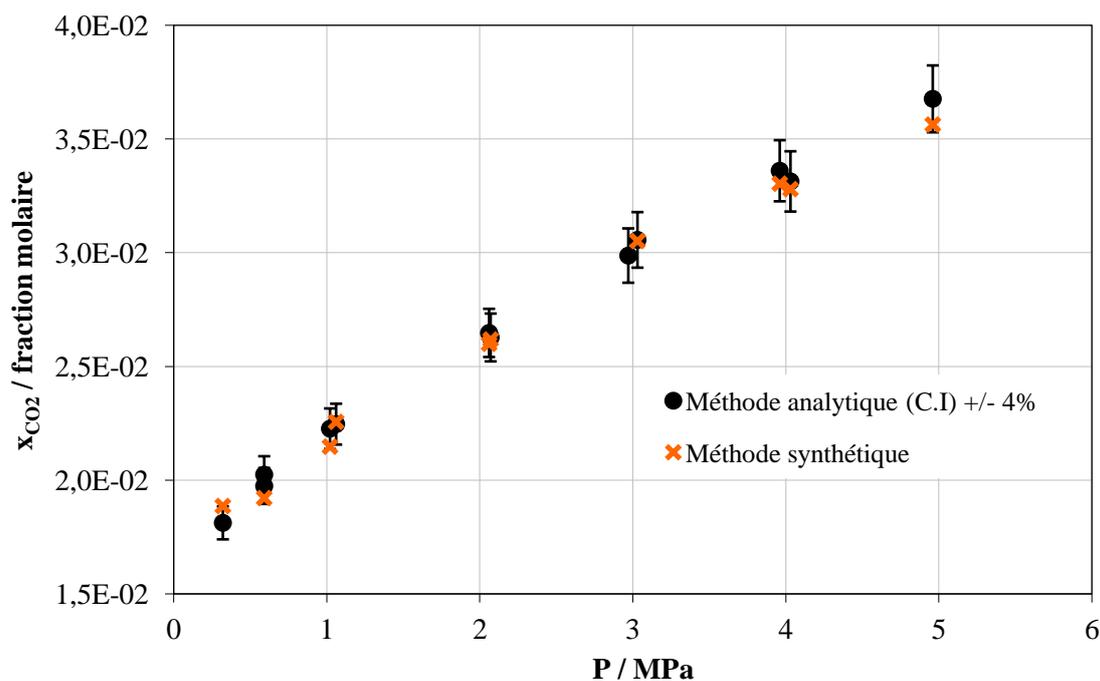


Figure IV-13 : Isotherme à 293,15 K ; $m_{\text{NaOH}}=1 \text{ mol.kg}^{-1}$

Sur la Figure IV-13, une bonne correspondance entre les deux voies de mesure est visible. Les résultats de la méthode synthétique se trouvent systématiquement dans l'incertitude de la mesure par chromatographie ionique.

Il a été choisi de réaliser trois isothermes pour des concentrations de 0,25, 0,5 et 2 mol.kg^{-1} .

✓ Isothermes à 0,5 mol.kg^{-1}

La Figure IV-14 représente les trois isothermes (303,15, 313,15 et 333,15 K) obtenues par l'étude du système $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$ pour une concentration de 0,5 mol.kg^{-1} en hydroxyde de sodium. Les résultats des deux voies d'analyse sont comparés.

Il a été décidé de travailler à 303,15 K plutôt qu'à 293,15 K car le matériel permettant de contrôler la température (bain thermostaté et résistance) du système ne permet de refroidir le haut de la cellule d'équilibre. Donc, si la température ambiante est supérieure à 293,15 K, il est impossible d'obtenir les 0,2 K de gradient de température souhaités dans la cellule.

Les données figurant sur le graphique ci après permettent de conclure sur une bonne cohérence entre les méthodes analytique et synthétique. La déviation moyenne entre les deux méthodes est de 4,63%.

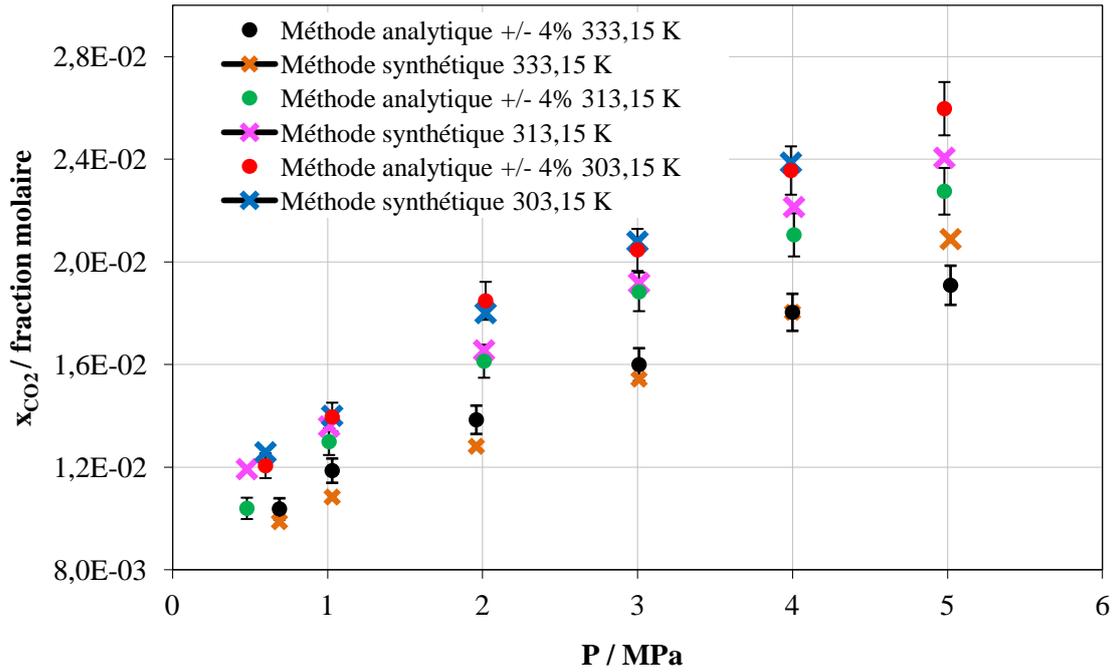


Figure IV-14 : Isothermes à 333,15, 313,15, 303,15 K ; $m_{\text{NaOH}}=0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$

✓ Isothermes à $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$

La Figure IV-15 représente les trois isothermes obtenues par l'étude du système $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$ pour une concentration de $0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$ en hydroxyde de sodium.

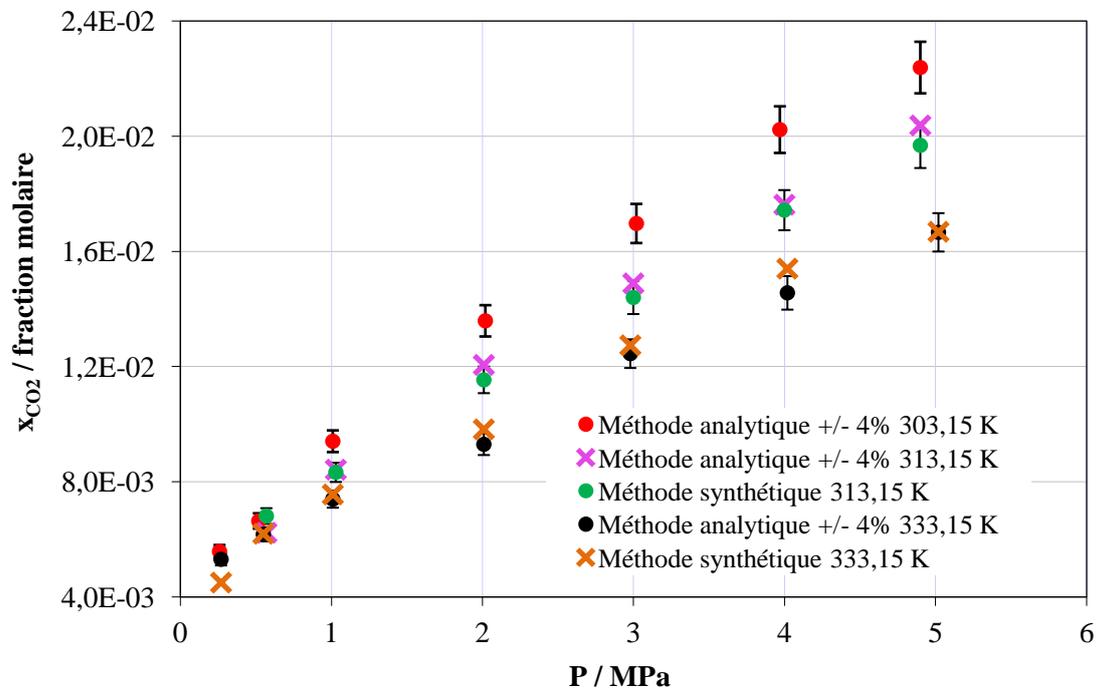


Figure IV-15 : Isothermes à 333,15, 313,15, 303,15 K ; $m_{\text{NaOH}}=0,25 \text{ mol.kg}^{-1}$

Comme pour les expériences à $0,5 \text{ mol.kg}^{-1}$ en soude, afin de garantir un gradient de température inférieur à $0,2 \text{ K}$, la plus basse température étudiée est $303,15 \text{ K}$. A $313,15$ et $333,15 \text{ K}$, les résultats des deux voies d'analyse sont comparés. A $303,15 \text{ K}$ les résultats de la méthode synthétique ne sont pas présentés car ils étaient incohérents avec la voie analytique, il y avait une dérive dans les résultats, le débitmètre massique a du être étalonné à nouveau.

Pour cette concentration, la déviation moyenne entre les deux techniques de détermination de la solubilité est de $3,41\%$. L'accord entre les données est donc également bon et permet de valider les différentes mesures.

Pour une concentration de 2 mol.kg^{-1} , des problèmes ont été rencontrés et ont mis en évidence les limites de l'appareil expérimental.

IV.2.4. Limites de l'appareil expérimental

Lors des premiers essais à 2 mol.kg^{-1} en soude dans la phase aqueuse, les résultats d'analyse par chromatographie ionique étaient aléatoires (cf Tableau IV-7)

Tableau IV-7 : Résultats d'analyses de la phase liquide à $T = 333,15 \text{ K}$, $P = 0,49 \text{ MPa}$ et $m_{\text{NaOH}} = 2 \text{ mol.kg}^{-1}$

N° de l'injection	$m_{\text{CO}_2} / \text{mol.kg}^{-1}$
1	1,985
2	2,232
3	1,936
4	1,322
5	1,757
6	2,582

Après plusieurs injections, la boucle d'échantillonnage s'est obstruée ; toute injection est alors devenue impossible. Au final, c'est toute la ligne d'échantillonnage, du fond de la cellule à la vanne d'injection de l'appareil de chromatographie, qui était bouchée. L'encrassement de la ligne d'échantillonnage de la phase liquide s'explique par la précipitation d'un solide, probablement NaHCO_3 ou Na_2CO_3 , dans la cellule. De plus, la ligne de sortie liquide n'est pas tracée, l'échantillon est donc refroidi lors du prélèvement, ce qui favorise la précipitation du sel.

Suite à ces problèmes, l'étude du système $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$ à 2 mol.kg^{-1} a été interrompue pour modifier la concentration en soude de la solution aqueuse. Il a donc été choisi de travailler avec une concentration maximale de $1,5 \text{ mol.kg}^{-1}$. Pour être dans les meilleures conditions expérimentales et essayer d'éviter la précipitation du solide, l'étude de cette concentration a commencé à la température la plus élevée ($333,15 \text{ K}$).

La Figure IV-16 représente cette isotherme avec les deux techniques de mesure. Une bonne cohérence entre la méthode analytique et la méthode synthétique est visible sur la plupart des points obtenus, la déviation moyenne est de 2,67%.

Deux des données obtenues par bilans semblent incohérentes avec l'isotherme réalisées, à 1,04 et 2,26 MPa. L'écart par rapport aux valeurs mesurées par chromatographie ionique correspondantes est respectivement de 4,94% et 7,89%. Or, l'incertitude calculée par la méthode GUM pour ces deux expériences est de 8,96% à 1,04 MPa et 12,26% à 2,26 MPa. L'écart entre les mesures par chromatographie ionique et par bilan est donc inférieur à l'incertitude sur la méthode par bilan.

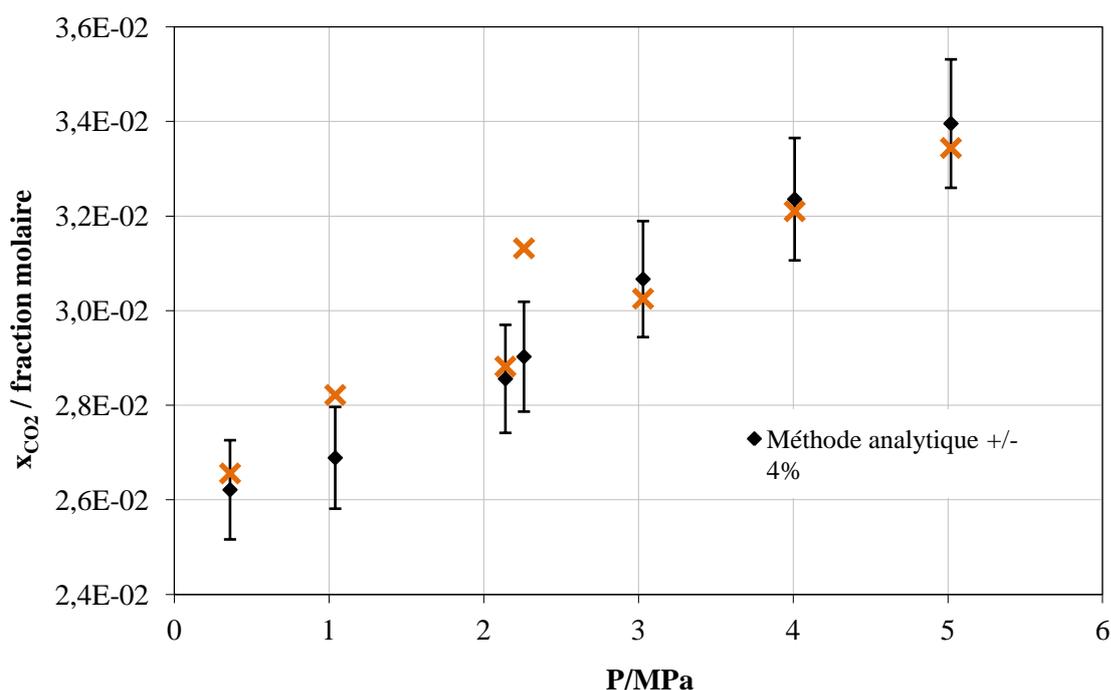


Figure IV-16 : Isotherme à 333,15 K ; $m_{\text{NaOH}}=1,5 \text{ mol.kg}^{-1}$

Pour les deux autres températures (313,15 et 303,15 K) les problèmes de non répétabilité des résultats d'analyse et d'obturation de la ligne d'échantillonnage apparaissent. La méthode synthétique ne nécessitant pas de prise d'échantillon, l'étude à 313,15 K a été menée avec uniquement la voie de détermination par bilan.

La Figure IV-17 représente l'isotherme à 313,15 K obtenue par la méthode synthétique en reportant la moyenne des différentes expériences menées à une même pression.

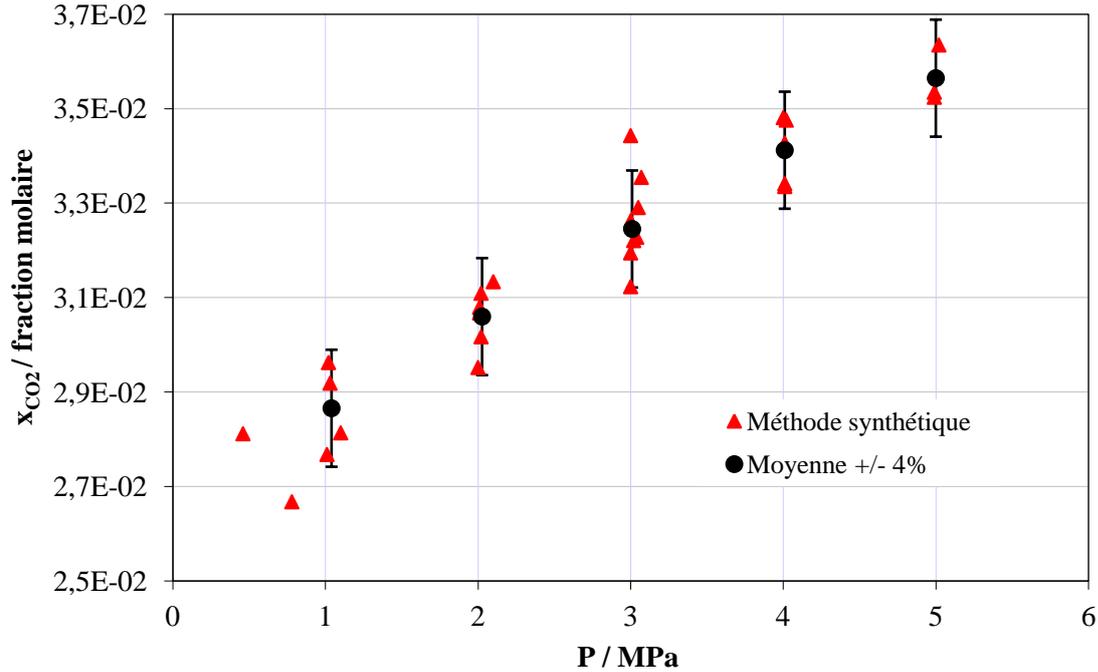


Figure IV-17 : Isotherme à 313,15 K ; $m_{\text{NaOH}}=1,5 \text{ mol.kg}^{-1}$

La quasi totalité des valeurs obtenues sont à moins de 4% de la valeur moyenne. Toutefois, la disparité des points a été jugée trop importante pour continuer l'étude avec uniquement la méthode synthétique pour déterminer les solubilités.

IV.2.5. Conclusion

La solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de soude a été très peu étudiée jusqu'à aujourd'hui. Le but de cette étude était d'obtenir de nouvelles données expérimentales essentielles au développement d'un modèle. Après avoir comparé nos mesures aux rares données de la littérature, l'étude a été étendue à d'autres domaines de température et de concentration. La comparaison entre les deux voies d'analyse permet de confirmer la fiabilité de données acquises dans ce travail. Cette étude a également montré les limites de l'appareil, pour des concentrations trop élevées en soude, la précipitation d'un solide rend impossible toutes analyses par chromatographie ionique.

IV.3. ETUDE DU SYSTEME CO₂-NO₂-EAU

La validation de l'appareil expérimental et du protocole opératoire, ainsi que l'étude du système CO₂/eau/NaOH a constitué la majeure partie du travail expérimental. Cependant, en préparation à la suite de l'étude, les premiers tests sur le système CO₂/NO₂/eau ont été menés afin d'anticiper d'éventuels problèmes ; c'est l'objet de cette partie.

IV.3.1. Méthode de détermination

N'ayant pas à disposition l'appareil d'analyse de la phase gaz, la quantité de NO₂ absorbée dans la phase liquide devra être déterminée par bilans. A l'équilibre, la phase gaz est saturée en eau, celle-ci va réagir avec le NO₂ pour donner d'autres gaz azotés selon les réactions explicitées dans la partie bibliographique. N'ayant pas de moyen de qualifier ces différentes formes sans analyse de la phase gaz, les bilans qui suivent sont faits sur la totalité des oxydes d'azote (NO_x).

A partir des résultats obtenus par chromatographie ionique en CO₂ total dans la phase liquide, il est possible de déterminer la quantité de NO_x qui a transférée dans la phase aqueuse par bilan. Les quantités initiales de CO₂ et de NO₂ introduites dans la cellule sont déterminées à partir de la pression totale et de la composition du gaz de la bouteille.

$$P_i = \sum_i y_i P^{ini} \quad \text{Équation IV-4}$$

$$n_i^{ini} = \frac{V^V \times P_i^{ini}}{Z \times R \times T} \quad \text{Équation IV-5}$$

La phase gaz étant majoritairement composée de CO₂, l'hypothèse sur le facteur de compressibilité égal au facteur de compressibilité du CO₂ pur est conservée.

L'analyse chromatographique nous permet d'avoir accès à la quantité de CO₂ dans la phase aqueuse et donc aux nombre de mole restant dans la phase gaz :

$$n_{CO_2}^V = n_{CO_2}^{V,ini} - n_{CO_2}^{aq} \quad \text{Équation IV-6}$$

Le calcul de la pression partielle en CO₂ en découle :

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \times Z \times R \times T}{V^V} \quad \text{Équation IV-7}$$

D'où la pression partielle en NO_x et la quantité en NO_x dans la phase gaz :

$$P_{NO_x} = P - P_{CO_2} - P_{H_2O} \quad \text{Équation IV-8}$$

Pour les premières expériences, les conditions choisies sont celles où il est possible de négliger la pression partielle de l'eau.

$$n_{NO_x}^V = \frac{V^V \times P_{NO_x}}{Z \times R \times T} \quad \text{Équation IV-9}$$

On obtient alors le nombre de mole de NO_x qui a transféré dans la phase aqueuse :

$$n_{NO_x}^{aq} = n_{NO_2}^{V,ini} - n_{NO_x}^V \quad \text{Équation IV-10}$$

De plus l'analyse par chromatographie ionique des NO_3^- et NO_2^- donne une information sur la quantité de NO_x dans la phase liquide et permettrait de savoir si la totalité des NO_x se retrouve sous ces deux formes ioniques.

IV.3.2. Résultat de chromatographie ionique

La première étape consiste à vérifier qu'une heure d'attente, après le début de l'agitation, reste suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. La Figure IV-18 représente la molalité en CO_2 , NO_2^- et NO_3^- de 5 injections successives après une heure d'agitation.

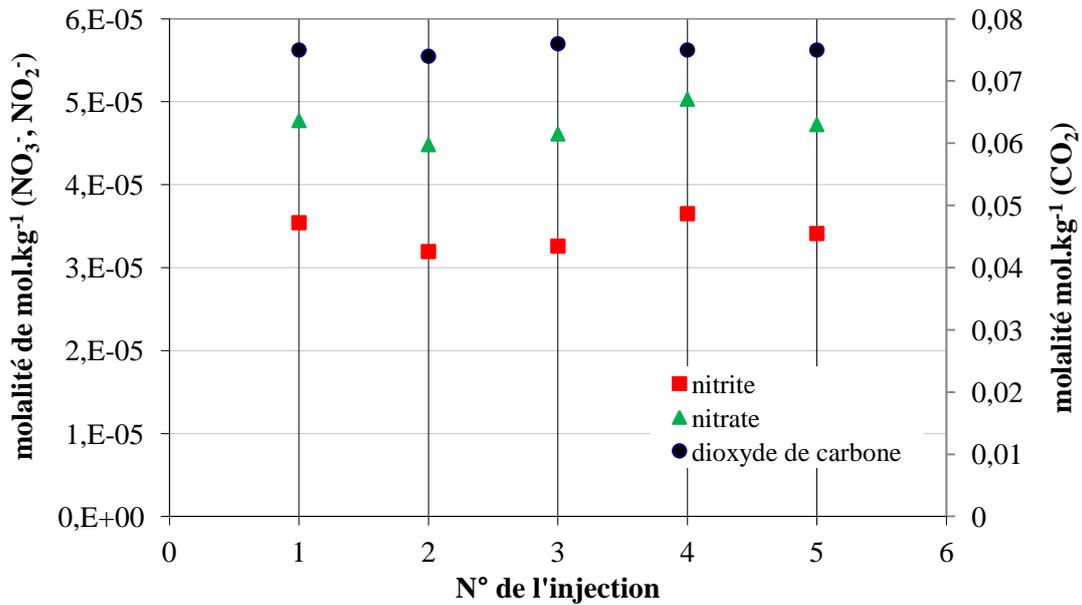


Figure IV-18 : Concentration en NO_2^- , NO_3^- et CO_2 en fonction de l'échantillon

Cette figure permet de dire que, comme pour le CO_2 pur, l'équilibre thermodynamique est atteint après une heure d'agitation (à température constante). Néanmoins, les valeurs obtenues pour les nitrites et les nitrates semblent plus variables que pour le CO_2 . Cela peut s'expliquer dans un premier temps par les faibles quantités de nitrite et nitrate détectées (proche de la limite de détection). La seconde explication réside dans l'apparition imprévue d'un pic chevauchant et décalant le pic de nitrite (cf Figure IV-19) lors de l'analyse par chromatographie ionique avec la colonne AS14.

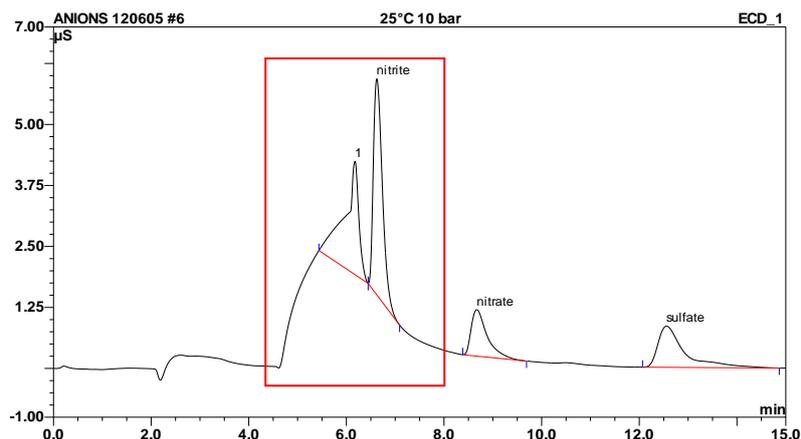


Figure IV-19 : Chromatogramme de l'analyse de la phase liquide à 298,15 K et 1 MPa.

Sur le chromatogramme présenté ci dessus, deux pics inattendus sont visibles, le premier (encadré en rouge) s'étend entre 4,5 et 8 min, dans lequel est contenu le pic de nitrite, le second semble être un pic de sulfate or, à priori, aucune espèce soufrée n'est présente dans le système initial.

Les espèces pouvant être présentes dans la phase aqueuse sont les espèces carbonatées (CO_2 dissous, HCO_3^- , CO_3^{2-}), les ions nitrite et nitrate. Afin d'identifier les pics autre que ceux correspondant aux ions nitrite et nitrate, une solution contenant NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , et une autre contenant NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- sont injectées. Les Figure IV-20 et IV- 21 donnent les chromatogrammes de ces deux analyses.

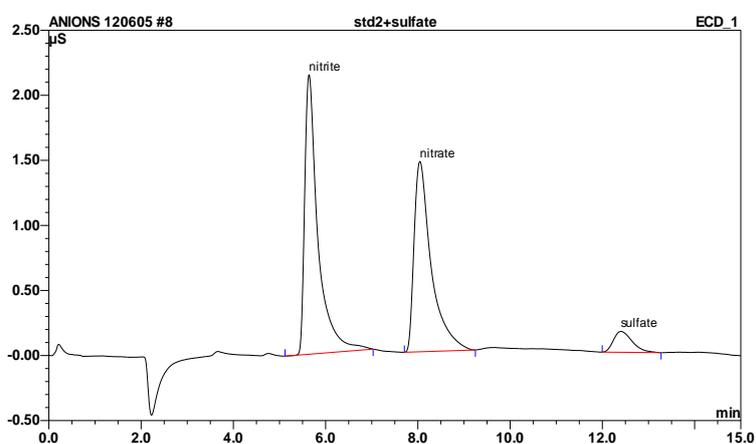


Figure IV-20 : Chromatogramme d'une solution contenant NO_3^- , NO_2^- et SO_4^{2-}

L'analyse cette solution apporte la confirmation que le pic se trouvant à 12,4 min correspond bien à l'ion sulfate. Il reste à identifier la source de cette impureté.

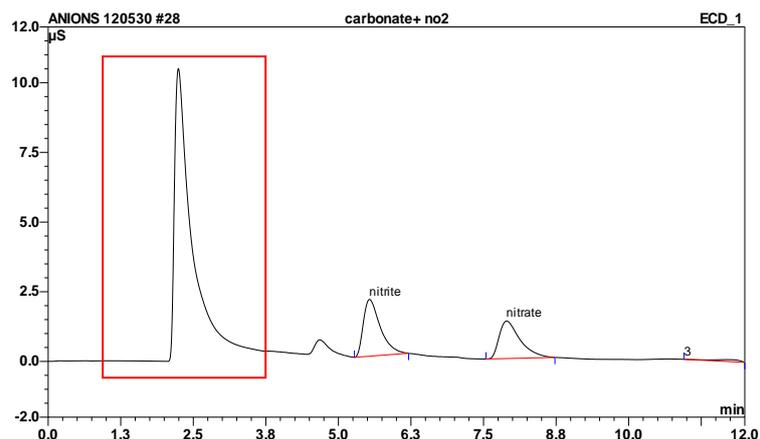


Figure IV-21 : Chromatogramme d'une solution contenant NO_3^- , NO_2^- et HCO_3^-

Concernant les carbonates, ils ne sont apparemment pas retenus par la colonne et sortent dans le volume mort (encadré en rouge sur la Figure IV-21). Le premier pic qui empêche l'intégration normale du pic de nitrite ne correspond donc pas aux carbonates. Afin de savoir si ce pic coïncide avec le CO_2 dissous dans la phase liquide, une expérience à même température et même pression (298,15 K et 1 MPa) avec du CO_2 pur et de l'eau pure est réalisée. Un échantillon de la phase liquide est injecté dans le système de chromatographie ionique dédié aux anions (colonne AS14), le chromatogramme obtenu est donné ci-dessous (Figure IV-22).

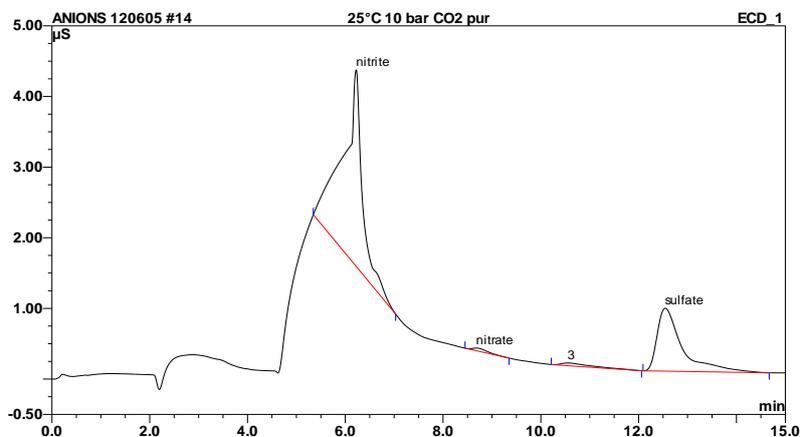


Figure IV-22 : Chromatogramme à 298,15 K et 1 MPa : système CO_2 /eau

Sur ce chromatogramme apparaît le pic problématique ainsi que le pic correspondant aux sulfates. Ce chromatogramme permet la qualification du pic, il correspond donc au CO_2 contenu dans la phase liquide. De plus, l'apparition du pic de sulfate permet de supposer que la source du sulfate (quelques ppb) proviendrait d'une impureté, présente dans les bouteilles de CO_2 pur, qui transfère dans la phase aqueuse.

L'identification des différents pics ne résout pas le problème de chevauchement avec le pic de nitrite. Pour essayer de séparer le pic de CO_2 et le pic de nitrite, des tests avec des éluants de

différentes concentrations ont été menés mais aucun n'a été concluant. Une autre solution pourrait être de changer de colonne avec une sélectivité particulière pour les carbonates.

IV.3.3. Détermination par bilans

L'analyse des nitrites n'est pas possible en l'état actuel de nos capacités d'analyse par chromatographie ionique, mais l'analyse du CO₂ total et des bilans devraient permettre de calculer la quantité de NO_x ayant transféré.

Malheureusement, le calcul montre que les quantités en NO_x sont trop faibles et les appareils de mesure pas assez précis pour obtenir des résultats concluant. En effet, une différence de 0,001 mol.kg⁻¹ sur la molalité du CO₂ en phase aqueuse peut entraîner un différence de 68% sur la quantité de NO_x dans la phase aqueuse.

Ceci montre que la détermination des équilibres CO₂/NO₂/eau est impossible sans l'analyse de la phase gaz. En travaillant avec des solutions sodées, l'absorption de NO_x et du CO₂ va augmenter, il alors possibles que de meilleurs résultats soient obtenus.

IV.3.4. Perspectives expérimentales

Les premiers essais avec un mélange de gaz CO₂/NO₂ ont permis de mettre en évidence des difficultés sur l'analyse de la phase aqueuse, avec l'apparition de pics non attendus empêchant la quantification correcte des ions nitrite.

L'échec de la détermination par bilan, causé par les faibles quantités de NO₂ mises en jeu, a démontré l'utilité de l'acquisition d'un analyseur de la phase gaz sans lequel l'étude des mélanges de gaz devient impossible.

Une nouvelle colonne de chromatographie ionique a été commandée et des tests devront être effectués pour mettre en place l'analyse de la phase aqueuse en attendant la réception de l'analyseur gaz.

IV.4. CONCLUSIONS

Dans cette partie les résultats expérimentaux obtenus avec le nouveau dispositif expérimental ont été présentés. Dans un premier temps l'ensemble du dispositif a été validé par des essais de répétabilité et de reproductibilité, puis par comparaison de données acquises avec des données issues de la littérature pour un système bien connu (CO₂/eau). Cinq isothermes ont été réalisées pour ce système pour couvrir tout le domaine de température et de pression de l'étude (298,15 ; 323,15 ; 348,15 ; 373,15 et 393,15 K). Les résultats sont cohérents avec les données de la littérature.

Le essais de reproductibilité et le calcul de l'incertitude de mesure pour les deux méthodes de détermination de la solubilité du CO₂ ont permis de comparer les deux voies d'analyse et de désigner la méthode analytique (chromatographie ionique) comme la plus précise.

C'est ensuite le système $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$ qui a été étudié. Les données pour ce système sont rares. Après avoir comparé nos mesures à celle de l'unique article trouvé, l'étude a été étendue à d'autres concentrations en soude. Une bonne cohérence entre les résultats obtenus par les deux voies d'analyse permet la validation des nouvelles données. L'étude de ce système a montré les limites de l'appareil expérimental. Pour des concentrations trop élevées, la précipitation d'un solide empêche l'échantillonnage de la phase liquide.

Enfin les premiers tests pour le système $\text{CO}_2/\text{NO}_2/\text{eau}$ ont mis en évidence des difficultés sur l'analyse de la phase liquide par chromatographie ionique et la nécessité d'avoir l'analyseur de la phase gaz pour mener à bien ces expériences.

V. MODELISATION

L'objet de cette partie est la modélisation du flash réactif décrivant l'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés expérimentalement. Ce travail de modélisation a été effectué, dans un premier temps, afin d'obtenir la répartition des espèces en phase aqueuse, puis de comparer les résultats obtenus avec une écriture classique des équilibres liquide vapeur à ceux obtenus par l'équation de Van Krevelen et Hoftjizer (1948) utilisée dans les études d'absorption du CO₂ dans des solutions sodées. D'autre part, l'écriture d'un modèle de réacteur a permis de comparer les modèles de coefficient d'activité NRTL électrolytique (Chen et al. 1986) et Pitzer (1973) et d'obtenir de nouveaux paramètres d'interaction pour NRTL électrolytique par optimisation.

La difficulté principale du modèle est de représenter le comportement non idéal des solutions électrolytiques induit par l'ensemble des interactions complexes entre les espèces.

Ce chapitre commence par la formulation du modèle développé. Ensuite, une description des modèles de coefficient d'activité et de l'équation d'état choisis pour décrire les phases liquide et vapeur est effectuée. Enfin, les résultats de modélisation sont présentés avec une optimisation des paramètres du modèle NRTL électrolytique.

V.1. FORMULATION DU MODELE

Le modèle du réacteur représente l'équilibre thermodynamique entre une phase vapeur et une phase liquide réactive, autrement dit cela correspond à la modélisation d'un flash réactif. Dans cette partie, la formulation mathématique du modèle est détaillée. D'une manière générale la formulation d'un modèle se fait en plusieurs temps :

- ✓ Dénombrement des variables (entrées et sorties) du modèle ;
- ✓ Dénombrement et écriture des équations du modèle ;
- ✓ Analyse du degré de liberté ;
- ✓ Choix de la stratégie de résolution et de la méthode numérique à appliquer (dépendant de la nature des équations).

La simulation d'un procédé s'obtient par la résolution d'un système de n équations à n inconnues.

La Figure V-1 présente schématiquement les équilibres chimiques et physiques considérés ainsi que les espèces moléculaires et ioniques qui y participent.

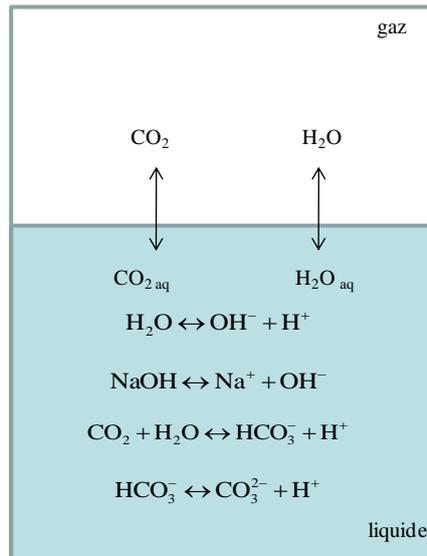


Figure V-1 : Equilibres physiques et chimiques du système CO₂/eau/NaOH

V.1.1. Solutions électrolytiques

Une solution aqueuse contenant des électrolytes est généralement définie par la quantité de mole en électrolyte par kilogramme d'eau. En réalité, la présence d'électrolyte dans une solution aqueuse donne lieu à des équilibres de dissociation chimique. Lorsque les seules espèces prises en compte sont les électrolytes et l'eau, on parle d'espèces apparentes. Lorsque les espèces issues de la dissociation des électrolytes sont prises en compte, on parle d'espèces vraies. A noter que toute espèce apparente fait partie des espèces vraies.

Par exemple, pour le système CO₂/eau/NaOH, les espèces apparentes sont CO₂, NaOH et H₂O, et les espèces vraies sont CO₂, NaOH, H₂O, Na⁺, H⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻

Expérimentalement, la concentration de CO₂ total dans la phase aqueuse est déterminée, il est donc intéressant de calculer la composition apparente du CO₂ dans la phase aqueuse par le modèle.

Les solutions électrolytiques sont constituées de trois catégories d'espèces :

- ✓ D'ions issus de la dissolution de sels ;
- ✓ Du solvant, majoritairement présent ;
- ✓ D'espèces moléculaires provenant soit de la dissociation partielle d'électrolytes, soit d'autres molécules solubilisées dans la solution ionique.

Dans ces solutions deux types d'interactions sont à prendre en compte :

- ✓ Les interactions électrostatiques dues à la présence d'espèces chargées dans la solution. Elles sont également appelées interactions de longue distance car le potentiel d'interaction est inversement proportionnel à la distance entre les charges ;

- ✓ Les interactions de courte distance dues à la proximité des molécules. Elles englobent les contributions physique et chimique.

V.1.2. Dénombrement des variables

Il s'agit ici d'établir la liste des variables du système. Certaines variables peuvent être fixées par l'utilisateur, elles deviennent alors des paramètres. Dans le cas étudié, les paramètres du système sont les compositions des espèces apparentes à l'entrée du système, la température et le volume du réacteur.

Le recensement des variables de sortie conduit à :

Tableau V-1 : Dénombrement des variables

Variables	Désignation	Nombre
P	Pression du système	1
n_{final}	Composition finale liquide	n espèces vraies liquides
n_{gaz}	Composition finale gaz	n espèces gaz

Donc au total le nombre de variables est de $n_{\text{espècesliq}} + n_{\text{espècesgaz}} + 1$.

Pour le système étudié (CO₂/NaOH/eau) :

- ✓ $n_{\text{espècesliq}} = (\text{CO}_2, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}, \text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-})$ soit huit espèces aqueuses
- ✓ $n_{\text{espècesgaz}} = (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ soit deux espèces en phase gaz

Donc le nombre de variables de ce système est 11.

V.1.3. Dénombrement des équations

Les équations constitutives d'un modèle peuvent être de plusieurs formes :

- ✓ Les équations de bilan (matière, énergie...);
- ✓ Les équations de contrainte (somme, électroneutralité...);
- ✓ Les équations d'équilibre.

V.1.3.1. Les bilans

Dans ce travail, seuls des bilans matières sont utilisés. On choisit de travailler avec des bilans partiels sur les atomes. Il est possible de faire des bilans matières sur les ions mais le choix des atomes permet de s'affranchir des avancements de réactions.

La forme générale des bilans matières partiels est :

$$\sum_{i=1}^{n_{\text{espèces}}} b_i^j (n_i^{\text{ini}} - n_i^f) = 0 \quad \text{Équation V-1}$$

Avec :

i : l'espèce

j : l'atome

b : le coefficient de l'atome j dans l'espèce i (-)

n_i^{ini} et n_i^f : le nombre de moles initial de l'espèce i et à l'équilibre thermodynamique respectivement. (mol)

V.1.3.2. Les contraintes

Deux équations de contrainte ont été choisies.

La première est l'équation d'électroneutralité, il s'agit d'un bilan des charges négatives (anions) et positives (cations) du système. Elle s'écrit comme suit :

$$\sum_{i=1}^{n_{\text{ion}}} z_i \cdot n_i = 0 \quad \text{Équation V-2}$$

La seconde équation de contrainte représente la phase gaz :

$$PV_g - ZnRT = 0 \quad \text{Équation V-3}$$

V.1.3.3. Les équilibres

Pour écrire les équilibres physique et chimique il est nécessaire, dans un premier temps, de définir l'état de référence de chaque espèce.

✓ Etat de référence

Le choix de l'état de référence est la base de tous les calculs des propriétés thermodynamiques. Dans le cas des solutions électrolytiques, la notion d'état de référence

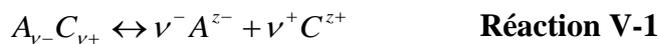
corps pur n'a pas de signification physique pour les ions. C'est pourquoi, la convention assymétrique est appliquée. :

- L'état de référence du solvant est l'état corps pur à la même température et la pression que la solution ;
- L'état de référence des solutés est la dilution infinie.

Il existe deux types d'équilibres à prendre en compte, les équilibres chimiques et les équilibres physiques.

✓ Les équilibres chimiques

La dissociation d'un électrolyte $A_{v^-}C_{v^+}$ correspond à la réaction suivante :



z^- et z^+ sont les valeurs du nombre de charges de chaque ion. Le principe d'électroneutralité impose :

$$v^- Z^- + v^+ Z^+ = 0 \quad \text{Équation V-4}$$

Si la dissociation est totale (ie. l'espèce moléculaire est négligeable dans la solution), l'électrolyte est dit fort. Si la dissociation est partielle (présence de l'espèce moléculaire), l'électrolyte est dit faible. Les ions formés par la dissociation des espèces interagissent entre eux. La proportion de chaque espèce dans la solution est déterminée par la constante d'équilibre K_d (équation V-5).

$$K_d = \frac{a_{A^{v^-}}^{v^-} \cdot a_{C^{v^+}}^{v^+}}{a_{A_{v^-}C_{v^+}}} \quad \text{Équation V-5}$$

Où a représente l'activité des espèces.

L'équation des équilibres chimiques s'écrit alors :

$$\prod_{i=1}^{n_{\text{espèces}}} a_i^{v(i,j)} - K_d_j(T) = 0 \quad \text{Équation V-6}$$

Où $v(i,j)$ correspond au coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans l'équilibre j , il est positif pour les produits de la réaction et négatif pour les réactifs.

✓ Les équilibres physiques

Les équilibres physiques représentés sont les équilibres entre une phase vapeur et une phase liquide.

- Conditions d'équilibre entre phase

Les conditions d'équilibre entre deux phases α et β sont :

1. L'équilibre thermique : les températures des deux phases sont égales $T^\alpha = T^\beta$
2. L'équilibre mécanique : les pressions des deux phases sont égales $P^\alpha = P^\beta$
3. L'équilibre chimique : les potentiels chimiques des deux phases de chacun des constituants sont les mêmes $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

En développant les potentiels chimiques et en terme de fugacité, l'égalité des potentiels chimiques devient :

$$f_i(\alpha, T, P, x_i^\alpha) = f_i(\beta, T, P, x_i^\beta) \quad \text{Équation V-7}$$

Et donc pour l'équilibre liquide vapeur :

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^{aq}(T, P, x_i) \quad \text{Équation V-8}$$

La fugacité f_i^V , de la phase vapeur est obtenue d'après l'équation V-9 :

$$f_i^V(T, P, y_i) = \Phi_i^V(T, P, y_i) y_i P \quad \text{Équation V-9}$$

Lorsque le mélange est considéré comme un gaz parfait, le coefficient de fugacité vaut 1, cela reste valable pour la plupart des gaz jusqu'à quelques bar. Pour des pressions plus élevées le coefficient de fugacité doit être calculé à partir d'une équation d'état.

La fugacité f_i^{aq} , de la phase aqueuse est obtenue d'après l'équation V-10 :

$$f_i^{aq}(T, P, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i) x_i f_i^{ref}(T, P) \quad \text{Équation V-10}$$

L'équilibre liquide vapeur devient alors (équation V-11) :

$$y_i \Phi_i^V(T, P, y_i) P - x_i \gamma_i f_i^{ref, aq}(T, P) = 0 \quad \text{Équation V-11}$$

Deux espèces sont présentes en phase gaz dans le système étudié, le dioxyde de carbone et l'eau. Deux équilibres liquide-vapeur peuvent être écrits à partir de l'équation V-11. Côté liquide, l'eau est le solvant, le CO_2 est un soluté. Pour le soluté, l'état de référence est la dilution infinie.

V.1.4. Constante de Henry

Lorsque l'état de référence est la dilution infinie, le rapport f_i/x_i a une valeur non nulle représentée par la constante de Henry H (équation V-12).

$$H_{x,i}(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i(T, P, x_i)}{x_i} \right) \quad \text{Équation V-12}$$

Dans l'échelle des fractions molaires la constante de Henry a la dimension d'une pression, elle dépend de la température, de la pression et de la nature du solvant. Elle peut également être définie dans l'échelle des molalités, la fraction molaire est alors remplacée par la molalité de i et H s'exprime en Pa.kg d'eau.mol⁻¹.

Pour décrire la solubilité des gaz dans des liquides, l'état de référence choisi dans la plupart des cas est la dilution infinie. La constante de Henry est donc la grandeur utilisée comme fugacité de référence. L'écriture de l'équilibre liquide gaz pour un gaz i devient alors :

$$\gamma'_i(T, P, x_i) x_i H_{i,s}(T, P) = \Phi_i^V(T, P, y_i) y_i P \quad \text{Équation V-13}$$

Or :

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,s}}{\partial p} \right)_T = \frac{v_i^\infty}{RT} \quad \text{Équation V-14}$$

En intégrant l'équation V-14 et, en supposant le volume molaire à dilution infinie indépendant de la pression :

$$H_{i,s}(T, P) = H_{i,s}(T, P_s^{sat}) \exp \left(\int_{P_s^{sat}}^P \frac{v_i^\infty}{RT} dP \right) \quad \text{Équation V-15}$$

Le terme exponentiel est appelé facteur correctif de Poynting.

Au final l'équilibre liquide vapeur pour les solutés s'écrit :

$$\gamma'_i(T, P, x_i) x_i H_{i,s}(T, P_s^{sat}) \exp \left(\int_{P_s^{sat}}^P \frac{v_i^\infty}{RT} dP \right) = \Phi_i^V(T, P, y_i) y_i P \quad \text{Équation V-16}$$

Et pour les solvants, en supposant que le volume molaire est indépendant de la pression et en intégrant :

$$f_s^{ref,aq} = \Phi_s^{sat}(T, P_s^{sat}) \cdot P_s^{sat}(T) \exp \left(\frac{v_s(P - P_s^{sat}(T))}{RT} \right) \quad \text{Équation V-17}$$

V.1.4.1. Dénombrement des équations du modèle

Le recensement des équations conduit donc à :

Tableau V-2 : Dénombrement des équations du flash

Equations	Désignation	nombre
BMP atom	Bilans matières partiels sur les atomes	$n_{\text{atomes}}=4$
Cont	Contraintes	2
EQ	Equilibres	$n_{\text{dissociation}}+n_{\text{gaz}}=6$

Soit au total, 12 équations.

V.1.5. Analyse du degré de liberté

Le nombre de degrés de liberté v du modèle est la différence entre le nombre de variables et le nombre d'équations. Ici il vaut :

$$v = 11 - 12 = -1$$

Le degré de liberté est de -1, ce qui signifie que trop de paramètres ont été fixés ou qu'il est possible d'éliminer une équation du système. Le bilan matière partiel sur l'atome d'oxygène est éliminé.

V.1.6. Méthode de résolution

La formulation du problème aboutit à un système de 11 équations non linéaires à 11 inconnues. La résolution du système se fait par la méthode de Newton Raphson. Le principe de cette méthode est le suivant :

Soit une fonction vectorielle f de dimension n :

$$\begin{cases} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \\ \dots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \end{cases}$$

Avec $\vec{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$

Au voisinage de \vec{X} , il est possible d'écrire un développement de Taylor de chacune des fonctions f_i sous la forme classique :

$$f_i(\vec{X} + \delta\vec{X}) = f_i(\vec{X}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j + \dots \quad \text{Équation V-18}$$

En supposant que le vecteur \vec{X} des variables n'est pas très éloigné de la solution cherchée, un $\delta\vec{X}$ est cherché de sorte que $\vec{X} + \delta\vec{X}$ se rapproche encore de la solution. En négligeant tous les termes d'ordre supérieur à 1, il en résulte le système d'équation suivant :

$$f_i(\vec{X} + \delta\vec{X}) = f_i(\vec{X}) + \sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j = 0 \quad \text{Équation V-19}$$

Et donc

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(\vec{X}) \delta x_j = -f_i(\vec{X}) \quad \text{Équation V-20}$$

Le système est devenu un système linéaire de n équations à n inconnues, composantes du vecteur $\delta\vec{X}$. Un critère d'arrêt est posé ; le processus est itéré jusqu'à ce que δX soit inférieur à ce critère.

V.1.7. Application au système CO₂/eau/NaOH

Les équations constitutives du modèle sont maintenant écrites pour le cas particulier du système CO₂/eau/NaOH.

✓ Les bilans atomiques

$$\text{Bilan sur Na : } n_{NaOH}^{ini} - n_{NaOH}^f - n_{Na^+}^f = 0 \quad \text{Équation V-21}$$

$$\text{Bilan sur O : } n_{NaOH}^{ini} + 2n_{CO_2}^{ini} + n_{H_2O}^{ini} - n_{NaOH}^f - 2n_{CO_2}^f - n_{H_2O}^f - n_{OH^-}^f - 3n_{HCO_3^-}^f - 3n_{CO_3^{2-}}^f = 0 \quad \text{Équation V-22}$$

$$\text{Bilan sur H : } n_{NaOH}^{ini} + 2n_{H_2O}^{ini} - n_{NaOH}^f - 2n_{H_2O}^f - n_{OH^-}^f - n_{HCO_3^-}^f - n_{H^+}^f = 0 \quad \text{Équation V-23}$$

$$\text{Bilan sur C : } n_{CO_2}^{ini} - n_{CO_2}^f - n_{HCO_3^-}^f - n_{CO_3^{2-}}^f = 0 \quad \text{Équation V-24}$$

En entrée du flash, seules les espèces apparentes sont considérées présentes. Les quantités de matières des espèces ioniques (Na⁺, OH⁻, H⁺, HCO₃⁻ et CO₃²⁻) sont prises égales à 0.

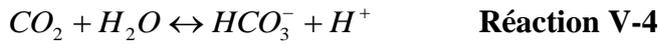
✓ L'électroneutralité

$$n_{Na^+} + n_{H^+} - n_{HCO_3^-} - 2n_{CO_3^{2-}} - n_{OH^-} = 0$$

Équation V-25

✓ Les équilibres chimiques

Les réactions de dissociation des espèces du système sont :



Pour l'eau, on prend l'état de référence corps pur et pour tous les autres constituants l'état de référence dilution infinie comme indiqué dans le paragraphe V.1.3.3.

Les équilibres chimiques s'écrivent alors :

$$\frac{m_{H^+} \gamma'_{H^+} m_{OH^-} \gamma'_{OH^-}}{a_{H_2O}} - Kd_{H_2O}(T) = 0 \quad \text{Équation V-26}$$

$$\frac{m_{Na^+} \gamma'_{Na^+} m_{OH^-} \gamma'_{OH^-}}{m_{NaOH} \gamma'_{NaOH}} - Kd_{NaOH}(T) = 0 \quad \text{Équation V-27}$$

$$\frac{m_{H^+} \gamma'_{H^+} m_{HCO_3^-} \gamma'_{HCO_3^-}}{a_{H_2O} m_{CO_2} \gamma'_{CO_2}} - Kd_{CO_2}(T) = 0 \quad \text{Équation V-28}$$

$$\frac{m_{H^+} \gamma'_{H^+} m_{CO_3^{2-}} \gamma'_{CO_3^{2-}}}{m_{HCO_3^-} \gamma'_{HCO_3^-}} - Kd_{HCO_3^-}(T) = 0 \quad \text{Équation V-29}$$

Les constantes de dissociation sont des fonctions de la température de la forme :

$$Kd(T) = AT^3 + BT^2 + CT + D \quad \text{Équation V-30}$$

Les paramètres A, B, C et D sont donnés dans le Tableau V-3.

Lors de l'écriture du modèle, les coefficients d'activité et les constantes de dissociation sont donnés dans l'échelle des molalités.

La soude est considérée comme un électrolyte fort, elle est donc supposée complètement dissociée dans l'eau. La dissociation complète d'une espèce est représentée par une constante de dissociation très élevée. La constante de dissociation de la soude est donc choisie à 10^{10} .

Tableau V-3 : Paramètres pour la corrélation de la constante de dissociation des réactions V-2, V-4 et V-5 (Johnson et al. 1992)

Espèces	A.	B	C	D
H ₂ O	$8.80836492.10^{-19}$	$-4.09354325.10^{-17}$	$8.314543359.10^{-16}$	$1.148682485.10^{-15}$
CO ₂	$8.502558898.10^{-14}$	$-9.2127737165.10^{-11}$	$9.825393602.10^{-9}$	$2.6278465408.10^{-7}$
HCO ₃ ⁻	$-5.044208101.10^{-17}$	$1.7941685153.10^{-15}$	$9.122721762.10^{-13}$	$2.376293069.10^{-11}$

✓ Les équilibres physiques

$$m_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} \cdot H_{CO_2}(T) \cdot \exp\left(\frac{v_{CO_2}^\infty (P - P_{H_2O}^{sat}(T))}{RT}\right) - y_{CO_2} \cdot \Phi_{CO_2}^V(T, P, y_{CO_2}) \cdot P = 0$$

Équation V-31

$$a_{H_2O} \cdot \Phi_{H_2O}^{sat} \cdot P_{H_2O}^{sat}(T) \exp\left(\frac{v_{H_2O} (P - P_{H_2O}^{sat}(T))}{RT}\right) - y_{H_2O} \cdot \Phi_{H_2O}^V(T, P, y_{H_2O}) \cdot P = 0$$

Équation V-32

Le volume molaire de l'eau est calculé à partir des équations de Saul et Wagner (1987) tel que :

$$v_{H_2O} = \left((1 + b_1\tau^{1/3} + b_2\tau^{2/3} + b_3\tau^{5/3} + b_4\tau^{16/3} + b_5\tau^{43/3} + b_6\tau^{110/3}) \cdot 322 \cdot M_{H_2O} \right)^{-1} \text{Équation V-33}$$

Avec :

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} \text{Équation V-34}$$

Et :

Tableau V-4 : Coefficients de l'équation V-33 (Saul et Wagner 1987)

b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅	b ₆
1,99206	-1,75263	1,10123	-45,4485	-5,12506.10 ⁻¹	-6,75615.10 ⁵

Le volume molaire partiel du CO₂ à dilution infinie est calculé par la méthode de Brelvi et O'Connell (1972) donnée en annexe G.

La constante de Henry dans l'eau et la pression de saturation de l'eau sont des fonctions de la température.

$$\ln(H_{CO_2}) = 192.876 - \left(\frac{9624.4}{T} \right) + 0.01441 \times T - 28.749 \times \ln(T) \quad \text{Équation V-35}$$

$$\ln(P_{H_2O}^{sat}) = 73.649 - \left(\frac{7258.2}{T} \right) - 7.3037 \ln(T) + 4.1653 \cdot 10^{-6} \times T^2 \quad \text{Équation V-36}$$

L'équation V-35 donne une constante de Henry (MPa.kg.mol⁻¹), elle a été obtenue par Rumpf et al. (1998). L'équation V-36 provient du logiciel Component plus de Prosim[®].

V.2. CHOIX DU MODELE DE COEFFICIENT D'ACTIVITE

Cette partie a pour objectif de décrire les modèles thermodynamiques de coefficient d'activité. Il existe plusieurs modèles pour les solutions électrolytiques. Sont présentés dans ce paragraphe les modèles d'Edwards, de Pitzer et de NRTL électrolytique. Le premier est le modèle de coefficient d'activité utilisé dans le logiciel Simulis Thermodynamics[®] de Prosim pour le modèle Sour Water, les deux autres sont utilisés dans le modèle décrivant les équilibres liquide-vapeur développés dans l'étude.

V.2.1. Grandeurs d'excès et coefficient d'activité

Lewis (1923) définit la solution idéale par la condition de proportionnalité entre la fugacité du composé *i* et sa fraction molaire à T et P données :

$$\frac{f_i^{id}(T, P, x_i)}{x_i} = cste \quad \text{Équation V-37}$$

Or, le comportement idéal d'une solution est un concept qui peut être loin de la réalité. L'existence d'interactions physiques, chimiques ou électrostatiques, entre les constituants d'une solution électrolytique, entraîne un comportement non idéal de la solution. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés d'une solution réelle et d'une solution idéale sont les grandeurs d'excès. Ainsi la définition de l'enthalpie libre d'excès est :

$$G^E = G - G^{id} \quad \text{Équation V-38}$$

Où :

$$G^{id} = \sum_i n_i \cdot (\mu_i^{ref} + RT \ln x_i) \quad \text{Équation V-39}$$

Et :

$$G = \sum_i n_i \cdot (\mu_i^{ref} + RT \ln a_i) \quad \text{Équation V-40}$$

Pour représenter le comportement des solutions réelles, il est nécessaire d'introduire un coefficient caractérisant la non idéalité d'une solution. C'est le coefficient d'activité, défini tel que :

$$\gamma_i(T, P, x_i) = \frac{f_i(T, P, x_i)}{f_i^{id}(T, P, x_i)} = \frac{a_i}{x_i} \quad \text{Équation V-41}$$

Ce coefficient est lié au potentiel chimique molaire d'excès par la relation suivante :

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad \text{Équation V-42}$$

Ainsi les coefficients d'activité pourront être exprimés à partir de modèle d'enthalpie libre d'excès G^E .

V.2.2. Théorie de Debye-Hückel

En 1923, Debye et Hückel développent un modèle pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions dans une solution électrolytique en négligeant les interactions de courte portée par rapport aux interactions de longue portée. Cette théorie n'est donc valable que pour les solutions diluées car les molécules sont éloignées les unes des autres dans le solvant (Zemaitis 1986).

L'hypothèse principale de la théorie de Debye-Hückel est l'assimilation des ions de la solution à des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb. Le potentiel d'interaction électrostatique entre deux ions i et j s'écrit :

$$\Psi = \frac{\epsilon_0 \cdot z_i \cdot z_j \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r_{ij}} \quad \text{si } r_{ij} \geq d_p \quad \text{Équation V-43}$$

$$\Psi = \infty \quad \text{si } r_{ij} \leq d_p \quad \text{Équation V-44}$$

Debye et Huckel supposent que l'ensemble des charges peut être remplacé par une distribution sphérique et symétrique des ions occupant tout l'espace extérieur de l'ion i . Ils démontrent que r^{-1} dans le potentiel de Coulomb doit être remplacé par $r^{-1} \cdot \exp(-r \cdot l_D)$. Dans cette dernière expression l_D correspond à la distance caractéristique d'interaction au-delà de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu.

$$l_D^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I \cdot d_0}} \quad \text{Équation V-45}$$

La force ionique permet d'exprimer l'influence des charges sur les coefficients d'activité, elle s'écrit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2 \quad \text{Équation V-46}$$

L'expression pour le calcul des coefficients d'activité obtenue en tenant compte des hypothèses est donnée par l'équation V-47. Il s'agit de la loi de Debye-Hückel étendue.

$$\log \gamma_i = -A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T) \cdot a \cdot \sqrt{i}} \quad \text{Équation V-47}$$

$$\text{Avec : } A(T) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{\varepsilon \cdot k \cdot T}} \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot d_0 \cdot N_A}{1000}} \quad \text{Équation V-48}$$

$$B(T) = \frac{e}{\sqrt{\varepsilon \cdot k \cdot T}} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot \pi \cdot N_A \cdot d_0}{1000}} \quad \text{Équation V-49}$$

Dans cette théorie, les ions sont assimilés à des sphères non déformables de même rayon (modèle de sphère rigide). Le paramètre a est le rayon de sphère rigide, il prend en compte la taille de l'ion et le fait qu'il est impossible pour les ions de s'approcher indéfiniment l'un de l'autre. Ce n'est pas une quantité mesurable. Les valeurs attribuées sont proches du rayon de l'ion hydraté (Guggenheim 1986).

La loi de Debye-Hückel n'est applicable que pour des solutions diluées ayant des forces ioniques inférieures à $0,01 \text{ mole} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zemaitis 1986).

Dans des milieux fortement dilués, le terme $B(T) \cdot a \cdot I^{1/2}$ devient négligeable par rapport à 1, l'équation V-47 devient alors :

$$\log \gamma_i = -A(T) \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad \text{Équation V-50}$$

Il s'agit de la loi limite de Debye-Hückel. Elle donne une estimation correcte des coefficients d'activité dans des solutions très diluées, pour des forces ioniques inférieures à $0,0005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zemaitis 1986).

✓ Extension de la théorie de Debye-Hückel

En solution réelle, il faut prendre en compte les interactions à courte distance entre les ions et les molécules de solvant mais aussi d'autres types d'interactions entre les ions qui ne peuvent pas être représentés par le modèle de sphère rigide. Hückel a donc amélioré l'équation en ajoutant un terme permettant de tenir compte de la réduction de la constante diélectrique lorsque la concentration augmente (Zemaitis 1986) :

$$\log \gamma_i = - \left(A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B(T) \cdot a \cdot \sqrt{i}} + b \cdot I \right) \quad \text{Équation V-51}$$

b est un paramètre ajustable pour correspondre au mieux aux expériences.

Similairement Guggenheim en 1935 propose une relation plus simple en faisant l'hypothèse que $a=3,04 \text{ \AA}$ pour tous les électrolytes à 25°C de façon à ce que $B(T) \cdot a$ soit unitaire à cette température :

$$\log \gamma_i = - \left(A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{i}} + b \cdot I \right) \quad \text{Équation V-52}$$

Ces deux expressions (V-51 et V-52) sont valables pour des forces ioniques maximales de 0,1 mol.kg⁻¹ (Zemaitis 1986).

V.2.3. Le modèle d'Edwards 1975

En 1975, Edwards et al. développent un modèle pour représenter les équilibres liquide-vapeur d'un ou plusieurs électrolytes faibles, et déterminer la composition de la phase liquide. Les systèmes étudiés contiennent les espèces NH₃, CO₂, H₂S, SO₂ et HCN.

Le coefficient d'activité est calculé à partir d'une expression similaire à celle proposée par Guggenheim (1967) :

$$\log \gamma_i = -A(T) \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{i}} + 2 \sum_{k \neq w} \beta_{ik} m_k \quad \text{Équation V-53}$$

Le deuxième terme de l'équation V-53 représente les interactions courtes distances entre les différentes espèces de la solution (molécule-molécule, molécule-ion, cation-anion). β_{ik} est le paramètre d'interaction entre les espèces i et k, m est la molalité de l'espèce k.

Les paramètres d'interaction molécule-molécule sont déterminés par régression des données expérimentales.

Pour estimer les paramètres d'interaction molécule-ion et cation-anion, ces auteurs utilisent la procédure décrite par Bromley (1972) :

$$\beta_{c-a} = \beta_c + \beta_a \quad \text{Équation V-54}$$

$$\beta_{m-i} = \beta_m + \beta_i \quad \text{Équation V-55}$$

c pour cation, a pour anion, m pour molécule et i pour ion.

Bromley (1972) a déterminé expérimentalement les paramètres d'interactions cation-anion d'un grand nombre d'électrolyte et détermine alors les valeurs de β_c et de β_a .

Cette approche ne tient pas compte des interactions ternaires et, est valable pour des concentrations jusqu'à 1-2 mol.kg⁻¹ (Edwards et al. 1975).

A noter qu'en 1978, Edwards et al. reprennent cette étude pour des domaines de concentration et de température plus larges. Le modèle peut représenter des systèmes avec une force ionique jusqu'à 6 mol.kg⁻¹. Cette fois les coefficients d'activité sont calculés à partir du modèle de Pitzer (1973) modifié par Edwards et al. (1978).

V.2.4. Le modèle de Pitzer

En 1973, Pitzer et al. ont proposé un modèle en considérant que les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques dépendent de la force ionique de la solution. Un troisième terme prenant en compte les interactions ternaires est introduit.

V.2.4.1. L'enthalpie libre d'excès de Gibbs

Pitzer exprime l'enthalpie libre d'excès de la façon suivant :

$$\frac{G^E}{RTn_sM_s} = f(I) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j \lambda_{i,j}(I) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n m_i m_j m_k \Lambda_{i,j,k} \quad \text{Équation V-56}$$

- ✓ La fonction $f(I)$ représente les interactions électrostatiques de longue portée, elle est exprimée en fonction de la force ionique et fait intervenir la loi limite de Debye-Hückel.
- ✓ Le terme λ_{ij} représente les interactions de courte portée entre les ions.
- ✓ Le terme Λ_{ijk} représente les interactions entre trois ions. L'influence de la force ionique sur ce terme est négligée. La matrice Λ_{ijk} est supposée symétrique et $\Lambda_{ijk}=0$ si les trois ions sont de même signe.

V.2.4.2. Le calcul des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité des espèces ioniques se calculent alors en dérivant l'enthalpie libre d'excès et peuvent être écrit en fonction de paramètres ajustables.

- ✓ Pour les cations :

$$\ln \gamma_c = z_c^2 \cdot f^\gamma + \sum_{a=1}^{na} m_a \cdot [2 \cdot B_{Ca} + Z \cdot C_{Ca}] + \sum_{c=1}^{nc} m_c \cdot \left[2 \cdot \Phi_{Cc} + \sum_{a=1}^{na} m_a \cdot \Psi_{Mca} \right] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{na} \sum_{a'=1}^{na'} m_a \cdot m_{a'} \cdot \Psi_{Caa'} + \sum_{c=1}^{nc} \sum_{a=1}^{na} m_c \cdot m_a \cdot (z_c^2 B'_{ca} + |z_c| C_{ca}) \quad \text{Équation V-57}$$

✓ Pour les anions :

$$\ln \gamma_A = z_a^2 \cdot f^\gamma + \sum_{c=1}^{nc} m_c [2 \cdot B_{cA} + Z \cdot C_{cA}] + \sum_{a=1}^{na} m_a \left[2 \cdot \Phi_{Aa} + \sum_{c=1}^{nc} m_c \cdot \Psi_{cAa} \right] \\ + \sum_{c=1}^{nc} \sum_{c'=1}^{nc'} m_c \cdot m_{c'} \cdot \Psi_{cc'A} + \sum_{c=1}^{nc} \sum_{a=1}^{na} m_c \cdot m_a \cdot (z_a^2 B'_{ca} + |z_a| C_{ca})$$

Équation V-58

Avec :

$$f^\gamma = -A_\Phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right]$$

Équation V-59

○ A_Φ est la constante usuelle de Debye-Hückel déterminée à partir de :

$$A_\Phi = \frac{1}{3} \left(2\pi N_A \frac{\rho_{H_2O}}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 DkT} \right)^{3/2} = \frac{2,303 \cdot A(T)}{3}$$

Équation V-60

○ b : un paramètre universel pour tous les solutés et toutes les températures pris à $1,2 \text{ mol.kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}$ (Zemaitis 1986).

Pour les électrolytes 1-n :

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 \cdot I} \left[1 - (1 + \alpha \cdot I^{1/2}) \exp(-\alpha \cdot I^{1/2}) \right]$$

Équation V-61

$$B'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha^2 \cdot I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha \cdot I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha^2 I \right) \exp(-\alpha \cdot I^{1/2}) \right]$$

Équation V-62

Avec le paramètre $\alpha=2$ (Zemaitis 1986)

Pour les électrolytes 2-2 :

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_1^2 \cdot I} \left[1 - (1 + \alpha_1 \cdot I^{1/2}) \exp(-\alpha_1 \cdot I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 \cdot I} \left[1 - (1 + \alpha_2 \cdot I^{1/2}) \exp(-\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \right]$$

Équation V-63

$$B'_{ij} = \frac{2\beta_{ij}^{(1)}}{\alpha_1^2 \cdot I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha_1 \cdot I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 \cdot I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta_{ij}^{(2)}}{\alpha_2^2 \cdot I^2} \left[-1 + \left(1 + \alpha_2 \cdot I^{1/2} + \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 \cdot I^{1/2}) \right]$$

Équation V-64

Avec les paramètres $\alpha_1=1,4$ et $\alpha_2=12$ (Zemaitis 1986)

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^\phi}{2 \cdot \sqrt{|z_c \cdot z_a|}} \quad \text{Équation V-65}$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) \quad \text{Équation V-66}$$

Le modèle de Pitzer a initialement été développé pour des espèces totalement dissociées donc pour des électrolytes forts. Cependant, certains électrolytes faibles comme le dioxyde de carbone peuvent être intégrés au modèle de Pitzer (Zemaitis 1986). Le choix de ce modèle pour le calcul des coefficients d'activité est donc possible.

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{n_c} 2 \cdot m_c \cdot \lambda_{n,c} + \sum_{a=1}^{n_a} 2 \cdot m_a \cdot \lambda_{n,a} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot \zeta_{n,c,a} \quad \text{Équation V-67}$$

V.2.4.3. Les paramètres

- ✓ $\beta_{ij}^{(0)}$, $\beta_{ij}^{(1)}$, $\beta_{ij}^{(2)}$ et C_{ij}^ϕ sont les paramètres d'interaction binaire.
- ✓ θ_{ij} et ψ_{ijk} sont les paramètres d'interaction ternaire, ils représentent les interactions entre une paire d'anion (cation) avec un cation (anion). Le paramètre ${}^E\theta_{ij}(I)$ est négligeable pour les électrolytes autre que ceux de type 3-1.

V.2.5. Le modèle NRTL (Non Random Two Liquid) - électrolytique

Le modèle NRTL électrolytique initialement proposé par Chen et al. (1979) se base sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 (Zemaitis 1986).

Les modèles de composition locales reposent sur l'hypothèse que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire. Les deux principales hypothèses sont les suivantes :

- ✓ La répulsion d'ions de même signe signifie que la composition locale de cation (anion) autour d'un cation (anion) est nulle.
- ✓ L'électroneutralité locale suppose qu'autour d'une molécule de solvant la distribution des anions et des cations est telle que la charge ionique locale est nulle.

L'expression de l'enthalpie libre d'excès du modèle NRTL électrolytique peut être décomposée en trois contributions. Une quatrième contribution peut être ajoutée pour les équilibres liquide-liquide (Liu et Watanasiri 1996) :

$$G^E = G^{E,NRTL} + G^{E,PDH} + G^{E,Born} \quad \text{Équation V-68}$$

- ✓ $G^{E,PDH}$: les interactions longue distance sont représentées par l'équation de Debye Hückel figurant dans le modèle de Pitzer :

$$\frac{G^{PDH}}{RT} = - \left(\sum_k x_k \right) \left(\frac{1000}{Ms} \right)^{1/2} \frac{4A_\Phi I_x}{\ell} \ln(1 + \ell I_x^{1/2}) \quad \text{Équation V-69}$$

- ✓ $G^{E,Born}$: la contribution de Born doit être prise en compte lorsque le système étudié comporte un mélange de solvant. Il correspond à l'enthalpie libre nécessaire pour transférer un ion à dilution infinie dans l'eau pure vers un état de dilution infinie dans le mélange de solvant.

$$\frac{G^{E,BORN}}{RT} = \frac{e^2}{2kT} \left(\frac{1}{D_s} - \frac{1}{D_w} \right) \sum_i \frac{z_i^2 x_i}{r_i} \quad \text{Équation V-70}$$

Avec D_s et D_w les constantes diélectriques du mélange de solvants et de l'eau pure respectivement, k la constante de Boltzman.

- ✓ $G^{E,NRTL}$: la contribution représentant les interactions de courte distance est basée sur le modèle NRTL proposé par Renon et Prausnitz (1968) (Zemaitis et al. 1986).

$$\begin{aligned} \frac{G^{E,NRTL}}{RT} = & \sum_m X_m \cdot \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c \cdot \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,ac} \tau_{jc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}} \\ & + \sum_a X_a \cdot \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,ca} \tau_{ja,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} \end{aligned} \quad \text{Équation V-71}$$

Les expressions des coefficients d'activité pour les espèces moléculaires et ioniques sont alors :

- Pour les espèces moléculaires :

$$\ln \gamma_m^{NRTL} = \left[\begin{aligned} & \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_k X_k G_{km'} \tau_{km'}}{\sum_k X_k G_{km'}} \right) + \\ & \sum_a \sum_c \frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \frac{X_a G_{ma,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} \left(\tau_{ma,ca} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,ca} \tau_{ka,ca}}{\sum_k X_k G_{ka,ca}} \right) + \\ & \sum_c \sum_a \frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \frac{X_c G_{mc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}} \left(\tau_{mc,ac} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,ac} \tau_{kc,ac}}{\sum_k X_k G_{kc,ac}} \right) \end{aligned} \right] \quad \text{Équation V-72}$$

- Pour les cations :

$$\frac{1}{z_c} \ln \gamma_c^{NRTL} = \left[\begin{aligned} & \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} + \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \\ & \sum_a \sum_{c'} \frac{X_c}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{X_a G_{ca,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} \right) \end{aligned} \right]$$

Équation V-73

- Pour les anions :

$$\frac{1}{z_a} \ln \gamma_a^{NRTL} = \left[\begin{aligned} & \sum_{c'} \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \frac{\sum_k X_k G_{ka,c'a} \tau_{ka,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}} + \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_k X_k G_{km}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_k X_k G_{km} \tau_{km}}{\sum_k X_k G_{km}} \right) + \\ & \sum_c \sum_{a'} \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \frac{X_c G_{ac,a''c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \left(\tau_{ca,c'a} - \frac{\sum_k X_k G_{kc,a'c} \tau_{kc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \right) \end{aligned} \right]$$

Équation V-74

Avec :

$$X_j = x_j C_j$$

Équation V-75

C_j correspond au nombre de charge z_i pour les ions et est pris égal à l'unité pour les espèces moléculaires.

G et τ sont les paramètres du système et sont reliés l'un à l'autre par le coefficient de répartition non aléatoire α (équation V-76) :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

Équation V-76

Les paramètres $\tau_{m,ca}$, $\tau_{ca,m}$, $\tau_{m,m'}$, $\tau_{m',m}$ sont les paramètres ajustables du modèle, ils dépendent de la température et peuvent être calculés à partir de la corrélation suivante (équation V-77) :

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \left[\frac{298.15 - T}{T} + \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) \right]$$

Équation V-77

Les autres paramètres se déduisent de l'équation V-76 et des équations V-78 à V-81

$$G_{cm} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,m}}{\sum_{a'} X_{a'}}$$

Équation V-78

$$G_{am} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,m}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$

Équation V-79

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

Équation V-80

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \tau_{ca,m} + \tau_{m,ca}$$

Équation V-81

V.2.6. Les paramètres du système

Dans le système étudié, il existe, dans la phase aqueuse, deux espèces moléculaires CO₂ et H₂O, et cinq espèces ioniques (2 cations Na⁺ et H⁺; 3 anions OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻). Dans ce paragraphe, les paramètres d'interaction pour ces espèces sont présentés pour les modèles de Pitzer et NRTL électrolytique.

V.2.6.1. Paramètres de Pitzer

Une recherche bibliographique sur les différents paramètres de Pitzer a été effectuée lors d'une étude (thèse de Charlotte Coussine) menée en parallèle à ce travail. Le choix des paramètres de Pitzer utilisés ici résulte de cette étude.

✓ Nombres de paramètre :

β^0	β^1	C^Φ	θ	Ψ	$\lambda_{\text{CO}_2\text{-ion}}$
Na ⁺ - OH ⁻	Na ⁺ - OH ⁻	Na ⁺ - OH ⁻	Na ⁺ - H ⁺	Na ⁺ - H ⁺ -OH ⁻	Na ⁺
Na ⁺ - HCO ₃ ⁻	Na ⁺ - HCO ₃ ⁻	Na ⁺ - HCO ₃ ⁻	OH ⁻ - HCO ₃ ⁻	Na ⁺ - H ⁺ -HCO ₃ ⁻	H ⁺
Na ⁺ - CO ₃ ²⁻	Na ⁺ - CO ₃ ²⁻	Na ⁺ - CO ₃ ²⁻	OH ⁻ - CO ₃ ²⁻	Na ⁺ - H ⁺ -CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
H ⁺ - OH ⁻	H ⁺ - OH ⁻	H ⁺ - OH ⁻	HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ²⁻	OH ⁻ - HCO ₃ ⁻ -Na ⁺	CO ₃ ²⁻
H ⁺ - HCO ₃ ⁻	H ⁺ - HCO ₃ ⁻	H ⁺ - HCO ₃ ⁻		OH ⁻ - HCO ₃ ⁻ -H ⁺	OH ⁻
H ⁺ - CO ₃ ²⁻	H ⁺ - CO ₃ ²⁻	H ⁺ - CO ₃ ²⁻		OH ⁻ - CO ₃ ²⁻ -Na ⁺	
				OH ⁻ - CO ₃ ²⁻ -H ⁺	
				HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ²⁻ -Na ⁺	
				HCO ₃ ⁻ - CO ₃ ²⁻ -H ⁺	

A une température fixée, le nombre de paramètre pour le modèle Pitzer pour le système étudié est au total de 36.

Les paramètres d'interactions binaires β^0 et β^1 et C^Φ sont des fonctions de la température.

✓ Pour Na⁺-OH⁻ ils sont de la forme (Pabalan et al. 1987) :

$$f(T) = q_1 + q_2 P + \frac{(q_3 + q_4 P)}{T} + q_5 \ln T + (q_6 + q_7 P)T + (q_8 + q_9 P)T^2 + \frac{q_{10}}{T - 227} + \frac{q_{11} + q_{12} P}{647 - T}$$

Équation V-82

Le Tableau V-5 donne les valeurs des coefficients q_i :

Tableau V-5 : paramètres d'interaction pour une solution de NaOH

Paramètres	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^{Φ}
q_1	$2,7682478 \times 10^2$	$4,6286977 \times 10^2$	$-1,6686897 \times 10^1$
q_2	$-2,8131778 \times 10^{-3}$	0,0	$4,0534778 \times 10^{-4}$
q_3	$-7,3755443 \times 10^3$	$-1,0294181 \times 10^4$	$4,5364961 \times 10^2$
q_4	$3,701254 \times 10^{-1}$	0,0	$-5,1714017 \times 10^{-2}$
q_5	$-4,935997 \times 10^1$	$-8,5960581 \times 10^1$	2,9680772
q_6	$1,0945106 \times 10^{-1}$	$2,3905969 \times 10^{-1}$	$-6,5161667 \times 10^{-3}$
q_7	$7,1788733 \times 10^{-6}$	0,0	$-1,05530373 \times 10^{-6}$
q_8	$-4,0218506 \times 10^{-5}$	$-1,0795894 \times 10^{-4}$	$2,3765786 \times 10^{-6}$
q_9	$-5,8847404 \times 10^{-9}$	0,0	$8,9893405 \times 10^{-10}$
q_{10}	$1,1931122 \times 10^1$	0,0	$-6,8923899 \times 10^{-1}$
q_{11}	2,4824963	0,0	$-8,1156286 \times 10^{-2}$
q_{12}	$-4,821741 \times 10^{-3}$	0,0	0,0

✓ Pour $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ ils sont de la forme (He et al. 1993) :

$$f(T) = q_1 + q_2 T + \frac{q_3}{T} + q_4 \ln T \quad \text{Équation V-83}$$

Le Tableau V-6 donne les valeurs des coefficients q_i :

Tableau V-6 : paramètres d'interaction pour NaHCO_3

Paramètres	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$
q_1	-3.726241930×10^1	-6.146351930×10^1
q_2	$-1.445932000 \times 10^{-2}$	$-2.446734000 \times 10^{-2}$
q_3	6.828859770×10^2	1.129389146×10^3
q_4	6.899585700	1.141085890×10^1

✓ Pour $\text{Na}^+ - \text{CO}_3^{2-}$ ils sont de la forme (Peiper et al. 1982) :

$$f(T) = q_1 + q_2(T - Tr) + q_3(T - Tr)^2 \quad \text{Équation V-84}$$

Avec $Tr = 298,15 \text{ K}$.

Tableau V-7 : paramètres d'interaction pour Na_2CO_3

Paramètres	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^Φ
q_1	$3,620 \times 10^{-2}$	1,51	$5,2 \times 10^{-3}$
q_2	$1,790 \times 10^{-3}$	$2,050 \times 10^{-3}$	0,0
q_3	$1,694 \times 10^{-21}$	$1,626 \times 10^{-19}$	0,0

Tous les autres paramètres anion-cation sont égaux à 0.

✓ Les paramètres d'interaction anion-anion et cation-cation du système étudié sont tous pris égaux à 0 à l'exception de $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ et $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ (Harvie et al. 1984) :

- $\theta_{\text{Na}^+ - \text{H}^+} = 3,6 \cdot 10^{-2}$
- $\theta_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}} = 4,0 \cdot 10^{-2}$

✓ Les paramètres ions- CO_2 sont de la forme :

$$f(T) = q_1 + q_2 T + q_3 T^2 + \frac{q_4}{T} + q_5 \ln T \quad \text{Équation V-85}$$

Pour le système étudié le seul paramètre ion- CO_2 non nul est le paramètre d'interaction $\lambda_{\text{Na}^+ - \text{CO}_2}$. Le Tableau V-8 donne les coefficients q_i pour le calcul.

Tableau V-8 : paramètres d'interaction pour $\text{Na}^+ \text{CO}_2$

paramètre	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5
$\text{Na}^+ - \text{CO}_2$	$-5,496384650 \times 10^3$	$-3,326566000$	$1,753200000 \times 10^{-3}$	$1,093993410 \times 10^5$	$1,047021567 \times 10^3$

V.2.6.2. Paramètres de NRTL électrolytique

Les paramètres α_{ij} sont fixés à une valeur par défaut de 0,2 pour toutes les interactions molécule-molécule et molécule-paire d'ions comme indiqué par Chen et Evans (1986). Les paramètres τ_{ij} pour les interactions paire d'ions-paire d'ions peuvent être fixés à zéro sans

générer une influence importante des données d'équilibre liquide vapeur (Chen et Evans 1986).

Pour les paramètres d'interaction molécule-paire d'ion, il existe des valeurs admises, elles sont données dans le Tableau V-9 :

Tableau V-9 : Valeurs par défaut des paramètres d'interaction molécule-paire d'ion (Dash et al. 2011)

Paramètre	τ_{ij}
H ₂ O-paire d'ions	8,045
CO ₂ -paire d'ions	15
Paire d'ions -H ₂ O	-4.072
Paire d'ions-CO ₂	-8

Knuutila et al. (2010) ont étudié la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de NaHCO₃ et Na₂CO₃, ils utilisent le modèle NRTL électrolytique pour le calcul des coefficients d'activités de leur système. Les interactions molécules-paire d'ions et molécule-molécule de leur système sont les mêmes que celles du système CO₂-H₂O-NaOH. La plupart des paramètres utilisés par Knuutila et al. (2010) sont ceux du logiciel ASPEN[®].

Les paramètres τ_{ij} , définis par l'équation V-77, H₂O-Na⁺HCO₃⁻, H₂O-Na⁺CO₃²⁻, Na⁺HCO₃⁻-H₂O, Na⁺CO₃²⁻-H₂O, sont obtenus par régression sur 185 données expérimentales. Le Tableau V-10 donne les paramètres d'interaction utilisés pour l'étude.

Tableau V-10 : paramètres d'interaction de NRTL électrolytique (Knuutila et al. 2010)

Paramètre	a _{ij}	b _{ij}	c _{ij}
H ₂ O-H ⁺ OH ⁻	8,045	0	0
H ₂ O-H ⁺ HCO ₃ ⁻	8.045	0	0
H ₂ O-H ⁺ CO ₃ ²⁻	8.045	0	0
H ⁺ OH ⁻ -H ₂ O	-4.072	0	0
H ⁺ HCO ₃ ⁻ -H ₂ O	-4.072	0	0
H ⁺ CO ₃ ²⁻ -H ₂ O	-4.072	0	0

$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+\text{OH}^-$	6,737997	1420,242	3,013931
$\text{Na}^+\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$	-3,771221	-421,8202	2,136557
$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$	8,6563	6,7783	0
$\text{Na}^+\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}$	-4,0764	-11,3102	0
$\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}$	-4,7287	3974,4186	100,0304
$\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$	0,9912	-1556,3462	-38,6171
$\text{CO}_2-\text{H}^+\text{OH}$	15	0	0
$\text{CO}_2-\text{H}^+\text{HCO}_3$	15	0	0
$\text{CO}_2-\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}$	15	0	0
$\text{H}^+\text{OH}-\text{CO}_2$	-8	0	0
$\text{H}^+\text{HCO}_3-\text{CO}_2$	-8	0	0
$\text{H}^+\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2$	-8	0	0
$\text{CO}_2-\text{Na}^+\text{OH}^-$	10	0	0
$\text{Na}^+\text{OH}-\text{CO}_2$	-2	0	0
$\text{CO}_2-\text{Na}^+\text{HCO}_3^-$	10	0	0
$\text{Na}^+\text{HCO}_3^--\text{CO}_2$	-2	0	0
$\text{CO}_2-\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}$	10	0	0
$\text{Na}^+\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2$	-2	0	0
$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$	10,064	-3268,135	0
$\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$	10,064	-3268,135	0

A une température fixée, il existe 26 paramètres pour le modèle NRTL électrolytique pour le système CO_2 -eau-NaOH.

V.3. CHOIX DE L'EQUATION D'ETAT POUR REPRESENTER LA PHASE VAPEUR

Pour caractériser l'écart de comportement d'un fluide réel par rapport au comportement gaz parfait, le coefficient de fugacité peut être calculé à partir d'une équation d'état. Dans cette étude c'est une équation d'état cubique qui a été choisie pour décrire la phase gaz.

V.3.1. L'équation de Van der Waals

Van der Waals (1873) suppose que la molécule modélisée a un diamètre fini impliquant qu'une partie du volume v n'est pas disponible pour les mouvements moléculaires. Le volume disponible est donc $v-b$, où b est une constante caractéristique de chaque fluide appelée covolume. De plus l'attraction entre les molécules se traduit par une réduction de la pression. L'équation est alors composée de deux termes :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \text{Équation V-86}$$

Ces deux termes correspondent respectivement aux contributions répulsives et attractives. Les paramètres a et b de l'équation se calculent de la manière suivante :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Équation V-87}$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad \text{Équation V-88}$$

Avec $\Omega_a = 27/64$ et $\Omega_b = 1/8$.

L'intérêt de cette équation est qu'elle peut être réécrite sous la forme d'un polynôme du troisième degré d'où son nom d'équation cubique.

L'équation d'état de Van der Waals a ensuite été améliorée par de nombreux auteurs. Les principales améliorations apportées sont celles de Redlich-Kwong (1949), puis de Soave-Redlich-Kwong (1972) et de Peng Robinson (1976). Pour cette étude l'équation de Soave-Redlich-Kwong a été choisie, celle de Peng Robinson ne sera donc pas présentée.

V.3.2. Soave Redlich Kwong (1972)

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une modification du terme d'attraction de l'équation de Van der Waals et une dépendance de a par rapport à la température :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad \text{Équation V-89}$$

Le covolume b reste de la même forme et a est tel que :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c \sqrt{T_r}} \quad \text{Équation V-90}$$

Avec $\Omega_a = 0,42748$ et $\Omega_b = 0,08664$ et $T_r = T/T_c$.

Cette équation améliore sensiblement celle de Van der Waals mais le calcul des propriétés de la phase liquide pour les systèmes multiconstituants restent médiocres (Vidal, 1997).

A partir de ces constatations, Soave propose en 1972 une nouvelle modification de la fonction d'attraction $a(T)$.

$$a(T) = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad \text{Équation V-91}$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad \text{Équation V-92}$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad \text{Équation V-93}$$

Avec ω le facteur acentrique. Les équations précédentes sont basées sur l'hypothèse que les molécules sont sphériques. En introduisant le facteur acentrique dans l'équation, Soave prend en compte l'écart à la sphéricité des molécules.

V.3.3. Règles de mélanges

L'application d'une équation d'état cubique à un mélange nécessite l'utilisation de règles de mélange. Celles utilisées dans cette étude sont des règles de mélanges classiques de type Van der Waals. Pour un système à n espèces :

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j a_{ij} \quad \text{Équation V-94}$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad \text{Équation V-95}$$

$$b = \sum_{i=1}^n z_i b_i \quad \text{Équation V-96}$$

Avec z_i la fraction molaire du constituant i dans le mélange et k_{ij} les paramètres d'interaction binaire caractérisant les interactions entre les molécules i et j du mélange.

V.3.4. Les paramètres du système

Pour le système étudié seules les espèces CO₂ et H₂O sont en phase gaz. Le Tableau V-11 donne les différentes propriétés des espèces phase gaz nécessaires à l'équation d'état et le Tableau V-12 donne les coefficients d'interaction binaire entre les espèces.

Tableau V-11 : Propriétés des espèces phase gaz

Propriétés	H ₂ O	CO ₂
T _C K	647,15	304,21
P _C MPa	221,2.10 ⁵	73,83.10 ⁵
ω	0,344861	0,223621

Tableau V-12 : coefficients d'interaction binaire (Simulis Thermodynamics ©)

k _{ij}	H ₂ O	CO ₂
H ₂ O	0	0,0737
CO ₂	0,0737	0

V.4. SOUR WATER

Avant de commenter les résultats de modélisation, le modèle Sour Water est succinctement présenté.

Le modèle Sour Water a été développé dans Simulis Thermodynamics pour traiter les équilibres thermodynamiques faisant intervenir des électrolytes faibles, tels que le CO₂, pour lesquels la dissociation dépend fortement du pH. Ce modèle repose sur les mêmes concepts que le modèle de cette étude :

- ✓ dissociation partielle de l'électrolyte faible ;
- ✓ équilibres chimiques entre les ions et les espèces moléculaires ;
- ✓ équilibres physiques entre les espèces présentes en phase vapeur et les molécules non dissociées en phase liquide ;
- ✓ phase aqueuse non idéale.

Le calcul des coefficients d'activité est fait par le modèle de Pitzer modifié par Edwards et Maurer (1978).

L'équation d'état choisie pour décrire la phase gaz est Peng Robinson

Le domaine d'application de ce modèle, d'après la documentation de Simulis[®] est :

- ✓ Pour la température : 273,15 à 473,15 K ;
- ✓ Pour la pression : 0,01 à 5 MPa ;
- ✓ Pour la concentration : 0 à 10 mol.kg⁻¹ d'eau pour les espèces se dissociant.

V.5. RESULTATS DE MODELISATION

Dans cette partie les résultats modélisations sont comparés dans un premier temps aux résultats obtenus avec l'équation de van Krevelen et Hoftijzer (1948) présentée dans la partie bibliographique. Ensuite, les simulations sont comparées aux résultats expérimentaux présentés dans le chapitre IV. Pour chaque isotherme deux simulations sont présentées avec pour seule différence le calcul du coefficient d'activité (Pitzer ou NRTL-e). Les résultats sont également comparés au modèle Sour Water.

V.5.1. Comparaison des modèles de constante de Henry

Avant de présenter la comparaison, cette partie a pour objectif de déterminer l'origine de l'expression de van Krevelen et Hoftijzer (1948) permettant de calculer la constante de Henry d'un gaz dans une solution électrolytique. Cette expression est souvent utilisée dans les études d'absorption du CO₂ dans des solutions aqueuses de soude.

V.5.1.1. Solubilités dans des solutions aqueuses d'électrolytes

Lorsque de l'eau contient des sels dissous, la solubilité d'un gaz peut être plus faible (salting out effect) ou plus importante (salting in effect). En présence de sels, des corrélations ont été développées pour la constante de Henry en intégrant la composition de la solution aqueuse. La littérature montre que deux expressions sont le plus souvent utilisées pour déterminer la constante de Henry d'un gaz dans une solution aqueuse d'électrolyte. Il s'agit de l'équation de van Krevelen et Hoftijzer (1948) et de Schumpe et al. (1993) dérivant, toutes deux, de l'équation de Sechenov (1892).

V.5.1.1.1. *van Krevelen et Hoftijzer (1948)/Schumpe (1993)*

- ✓ Modèle de van Krevelen et Hoftijzer (1948) : les auteurs développent leur modèle en concentration molaire (mol.m⁻³)

$$\log_{10} \left(\frac{H_g^{sel}}{H_g^{eau}} \right) = hI \quad \text{Équation V-97}$$

La force ionique est définie de la manière suivante :

$$I = 0.5 \sum_{i=1}^{nion} z_i^2 c_i$$

Équation V-98

Avec $nion$ le nombre d'ions présents dans la solution.

La constante h correspond à la somme des contributions du gaz et des anions et cations présents dans la solution. van Krevelen et Hoftijzer suppose que seule la contribution du gaz h_g dépend de la température.

$$h = h_+ + h_- + h_g$$

Équation V-99

Danckwerts (1970) affirme que dans le cas où l'absorption du gaz est accompagnée d'une réaction chimique le modèle de van Krevelen et Hoftijzer (1948) permet d'avoir accès à la quantité de gaz qui n'a pas réagi dans la solution. Dans le cas de l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de soude, cela correspond au CO_2 sous la forme CO_2 aqueux et non au CO_2 total. Cette information est difficilement accessible de façon expérimentale et est pourtant nécessaire dans certaines applications.

Il est important ici de noter que pour l'utilisation de l'expression de van Krevelen et Hoftijzer pour des gaz qui réagissent avec la solution, il ne faut pas prendre en compte les contributions des ions formés par la réaction et ne pas les intégrer dans la force ionique.

En effet, Danckwerts étudie le cas de la solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse contenant 1M de NaOH à 20°C et pression atmosphérique. Il ne fait pas apparaître dans son calcul les contributions de HCO_3^- et CO_3^{2-} .

Lorsque plusieurs sels sont présents dans la solution Danckwerts (1970) propose l'expression de la forme :

$$\log_{10} \left(\frac{H_g^{sel}}{H_g^{eau}} \right) = \sum_{i=1}^{n_{sel}} h_i I_i$$

Équation V-100

Avec n_{sel} le nombre d'électrolyte dans la solution aqueuse. h_i et I_i étant respectivement la somme des contributions et la force ionique du sel i , s'il était dissous seul dans l'eau.

Dans ce modèle les constantes de Henry dans l'eau et dans la solution électrolyte sont en $Pa \cdot mol^{-1}$.

✓ **Modèle de Schumpe et al. (1993):**

Schumpe et al. (1993) publient plusieurs études sur la solubilité des gaz dans des solutions électrolytiques. L'expression établie par Schumpe permet de calculer la solubilité d'un gaz dans une solution électrolytique à partir de la solubilité dans de l'eau pure, de la concentration en sel et des contributions des ions et du gaz de la solution. Dans la littérature, certains

auteurs utilisent l'expression de Schumpe et al. (1993) pour déterminer la constante de Henry dans des solutions électrolytiques. Elle est alors de la forme :

$$\log_{10} \left(\frac{H_i^{sel}}{H_i^{eau}} \right) = \sum_{i=a}^{nion} (h_i + h_g) n_i c_s \quad \text{Équation V-101}$$

n_i correspond au nombre d'ion i dans la formule du sel et c_s à la concentration en sel.

Ces deux expressions (V-100 et V-101) dérivent de l'équation de Sechenov (1892).

V.5.1.1.2. Equation de Sechenov

Une des premières études sur la solubilité des gaz dans des solutions électrolytiques a été menée par Sechenov entre 1874 et 1892 sur la solubilité du dioxyde de carbone dans le sang et différentes solutions électrolytiques. Sechenov propose l'équation empirique suivante :

$$S_g^{sel} = S_g^{eau} \exp(-k c_s) \quad \text{Équation V-102}$$

Ou :

$$\ln \left(\frac{S_g^{sel}}{S_g^{eau}} \right) = -k c_s \quad \text{Équation V-103}$$

Avec, k la constante de Sechenov, S_g^{sel} et S_g^{eau} les solubilités du gaz dans la solution électrolytique et dans l'eau respectivement.

Les constantes de Sechenov ont été déterminées expérimentalement. Chaque constante est spécifique à un gaz, un sel et une température. L'équation de Sechenov peut être exprimée sous différentes formes (logarithme népérien ou base 10 selon les auteurs) et unités (molalité, molarité, fraction molaire, etc...). Les unités dans lesquelles sont exprimées les concentrations ont une influence sur la constante de Sechenov. Clever en 1983 publie les facteurs de conversion permettant de changer la constante en fonction de l'unité utilisée.

van Krevelen et Hoftijzer et Schumpe améliorent l'expression de Sechenov en décomposant la constante k en fonction des contributions des ions et du gaz présents. Les paramètres h_i et h_g sont spécifiques à chaque ion et gaz. Donc, pour des systèmes où aucune donnée expérimentale n'est disponible, il est possible d'estimer la solubilité du gaz dans la solution aqueuse par ces expressions.

Les contributions du modèle de van Krevelen et Hoftijzer sont données par Danckwerts (1970) pour 19 ions et 8 gaz. La méthode de détermination n'y est pas détaillée.

Schumpe et al. en 1993 évalue les contributions de 5 gaz (O_2 , CO_2 , N_2O , C_2H_4 , C_2H_2) et 39 ions. A partir de données expérimentales de la littérature, il détermine 163 constantes de

Sechenov. Le modèle développé est ajusté sur ces 163 constantes par une régression non linéaire (méthode de Marquardt).

Les données utilisées pour obtenir ces contributions sont basées sur des expériences où le gaz ne réagit pas avec la solution aqueuse. Les contributions déterminées par Schumpe et al s'appuie (entres autre) sur les données de Yasunishi et al. (1979) qui étudient la solubilité du CO₂ dans différentes solutions électrolytiques (NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, BaCl₂, AlCl₃, Al₂(SO₄)₃)

V.5.1.2. Coefficient d'activité et équation de Sechenov

En écrivant l'égalité des potentiels chimiques pour un gaz à l'équilibre liquide gaz avec de l'eau pure (équation V-104) et l'égalité des potentiels à la même température et même pression pour ce gaz à l'équilibre liquide gaz avec une solution salée (équation V-105), on obtient l'équation V-106.

$$\mu_g^V(T, P, y) = \mu_g^{eau}(T, P, m_g^{eau}) \quad \text{Équation V-104}$$

$$\mu_g^V(T, P, y) = \mu_g^{sel}(T, P, m_g^{sel}) \quad \text{Équation V-105}$$

$$\mu_g^{sel}(T, P, m_g^{sel}) = \mu_g^{eau}(T, P, m_g^{eau}) \quad \text{Équation V-106}$$

L'équation $\mu_g^{sel}(T, P, m_g^{sel}) = \mu_g^{eau}(T, P, m_g^{eau})$ devient :

$$\mu_g^{ref} + RT \ln(\gamma_g^{sel} m_g^{sel}) = \mu_g^{ref} + RT \ln(\gamma_g^{eau} m_g^{eau}) \quad \text{Équation V-107}$$

Avec m_g^{sel} et m_g^{eau} les molalités de l'espèce g dans la solution multiconstituants et dans l'eau pure. En considérant le coefficient d'activité d'un gaz dans l'eau pure égal à 1 :

$$\gamma_g^{sel} = \frac{m_g^{eau}}{m_g^{sel}} \quad \text{Équation V-108}$$

En ajoutant de part et d'autre de l'équation V-105 un logarithme, la seconde partie de cette équation correspond à l'équation de Sechenov (équation V-103), d'où :

$$\ln \gamma_g = \ln \left(\frac{m_g^{eau}}{m_g^{sel}} \right) = km_s \quad \text{Équation V-109}$$

L'équation de Sechenov permettrait donc d'estimer le coefficient d'activité d'une espèce gaz non dissociée. En reprenant les V-100 et V-101 et en les combinant avec l'équation V-109 :

$$H_g^{sel}(T,P) = \gamma_g^{sel}(T,P,x_g)H_g^{eau}(T,P)$$

Équation V-110

V.5.1.3. Application au système de l'étude (CO₂/NaOH/eau)

L'étude de la solubilité du CO₂ dans des solutions de soude correspond au cas où le gaz réagit avec la solution. Donc, d'après Danckwerts, l'expression de van Krevelen et Hoftijzer permet de calculer la concentration du CO₂ aqueux dans la solution. Le modèle de réacteur décrit permet d'avoir la répartition des espèces dans la phase liquide. Il est donc possible de comparer les valeurs obtenues pour le CO₂ aqueux avec l'équation de van Krevelen et Hoftijzer et celles obtenues avec le modèle. Les différentes valeurs sont dans le Tableau V-13.

Tableau V-13: Comparaison de la molalité de CO₂ (total et aqueux) calculée par le modèle de Pitzer avec celle calculée par Danckwerts

T/K	m _{NaOH} / mol.kg ⁻¹	P _{tot} / MPa	m _{CO₂ tot} / mol.kg ⁻¹	m _{CO₂ aq} / mol.kg ⁻¹	m _{CO₂} / mol.kg ⁻¹ van Krevelen et Hoftijzer	déviaton m _{co2 aq} -m _{co2 van} Krevelens
293	1	0.5	1.157	0.158	0.127	24%
		2	1.572	0.572	0.459	25%
		5	2.142	1.141	0.916	25%
313	0.25	0.5	0.359	0.109	0.104	5%
		2	0.654	0.404	0.385	5%
		5	1.096	0.846	0.806	5%
	0.5	0.5	0.604	0.105	0.095	10%
		2	0.889	0.389	0.353	10%
		5	1.314	0.814	0.740	10%
	1	0.5	1.095	0.097	0.080	21%
		2	1.360	0.360	0.297	21%
		5	1.754	0.754	0.623	21%
0.25	0.5	0.324	0.074	0.072	3%	
	2	0.533	0.283	0.278	2%	

333		5	0.865	0.615	0.600	3%
		0.5	0.572	0.072	0.067	8%
	0.5	2	0.775	0.275	0.256	8%
		5	1.098	0.597	0.552	8%
		0.5	1.065	0.068	0.057	19%
	1	2	1.260	0.260	0.219	19%
		5	1.565	0.565	0.473	19%

L'équation de van Krevelen et Hoftjizer semble effectivement donner une approximation de la molalité du CO₂ aqueux comme l'affirme Danckwerts. Cependant, l'écart entre le CO₂ aqueux calculé par le modèle et celui donné par Danckwerts augmente avec l'augmentation de la concentration en soude comme le montre la Figure V-2.

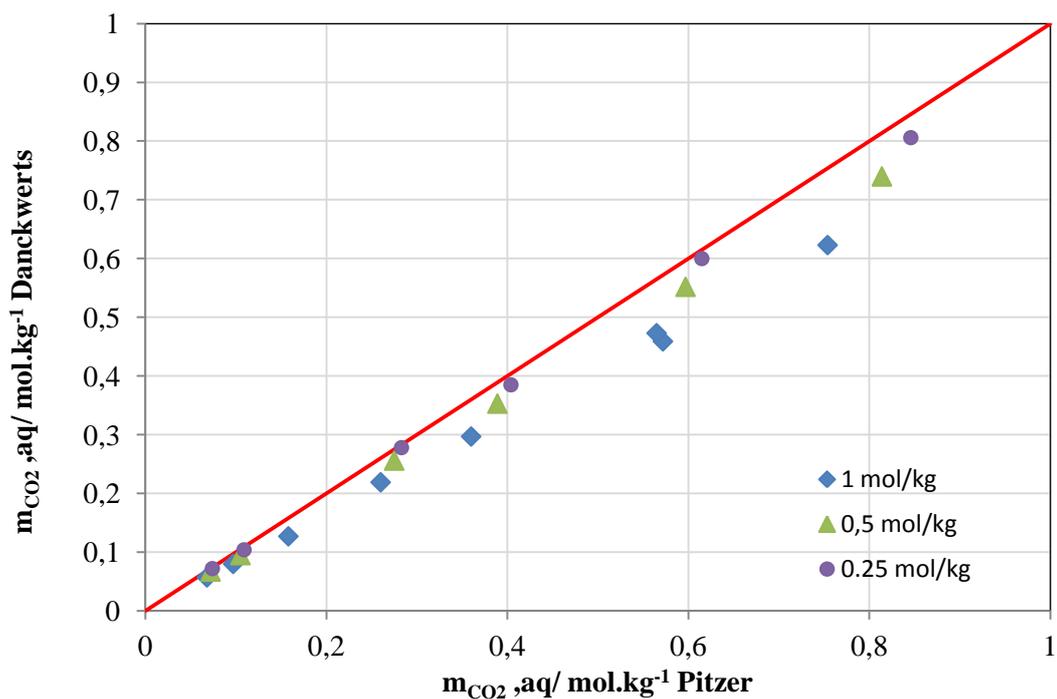


Figure V-2 : Comparaison de la molalité de CO₂ (total et aqueux) calculée par le modèle de réacteur avec celle calculée par Danckwerts

Or, plus la solution aqueuse est concentrée en soude plus les formes HCO₃⁻ et CO₃²⁻ sont présentes.

L'augmentation de l'écart, constatée entre le modèle de réacteur et de van Krevelen et Hofstijzer, peut provenir de la méthode de détermination des contributions ioniques h . En effet, comme il a été dit ces contributions sont déterminées à partir d'expériences où le gaz ne réagit pas avec les ions de la solution aqueuse. Les réactions ne sont donc pas prises en compte.

Pour un système où le CO_2 ne réagit pas avec la solution, la correspondance entre le modèle de réacteur et de van Krevelen et Hofstijzer est bien meilleure. Par exemple, pour le système $\text{CO}_2/\text{NaCl}/\text{eau}$ l'écart moyen entre les deux méthodes de calcul est de 3%.

V.5.1.4. Conclusion sur la constante de Henry

La recherche bibliographique sur l'expression de la constante de Henry pour décrire la solubilité d'un gaz dans une solution électrolytique a montré que deux approches existent. La première est celle faisant intervenir la constante de Henry dans l'eau avec un coefficient d'activité qui permet de prendre en compte l'effet des électrolytes sur la solubilité du gaz. La seconde est une expression empirique permettant de calculer directement une constante de Henry en fonction de la teneur en sel. Cette équation permet des calculs simplifiés développés pour des applications où une grande précision des calculs n'est pas nécessaire.

V.5.2. Système CO_2 -eau

Dans un premier temps les différents modèles sont comparés aux résultats sur le système CO_2 -eau. Les Figure V-3 à V-5 présentent les simulations obtenues comparées aux résultats expérimentaux pour les cinq isothermes.

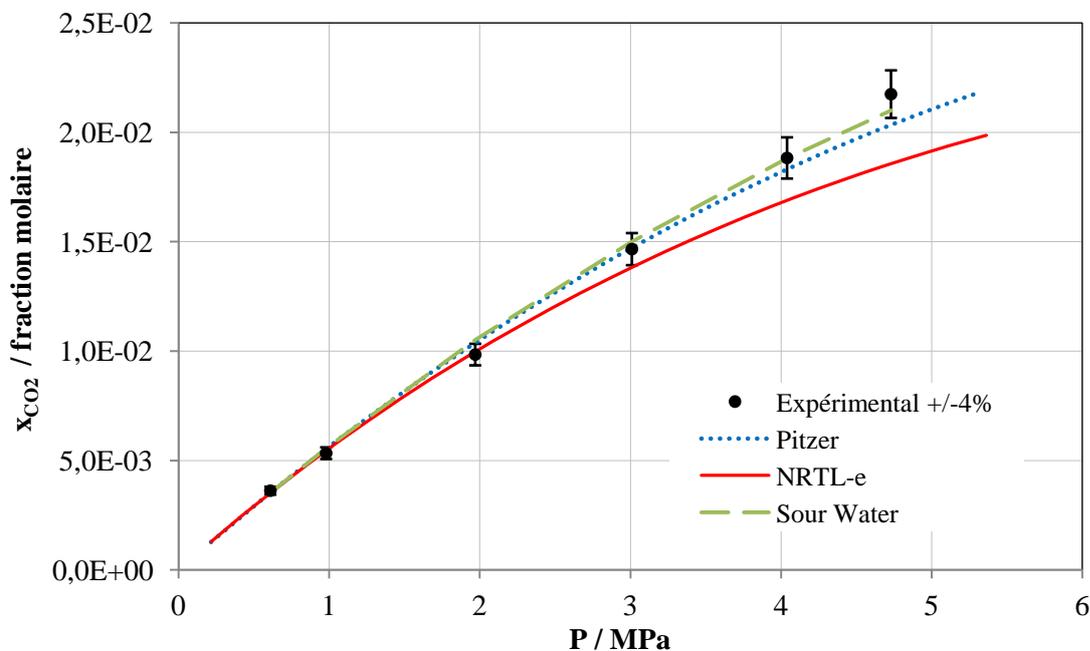


Figure V-3 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 298 K

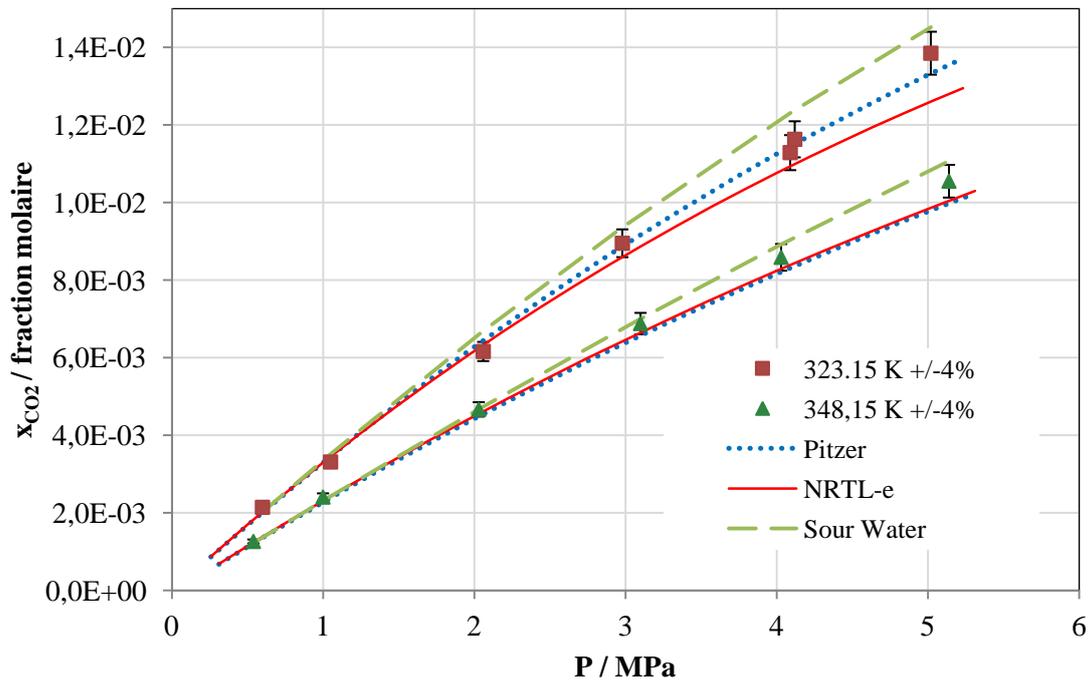


Figure V-4 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 323,15 K et 348,15

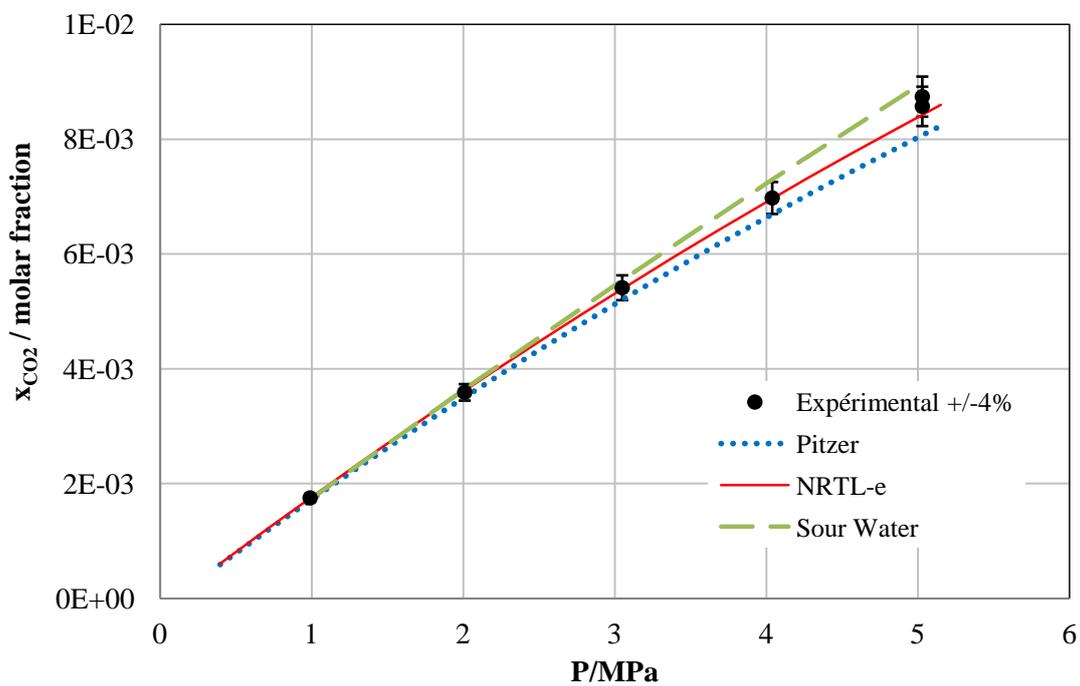


Figure V-5 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 373,15 K

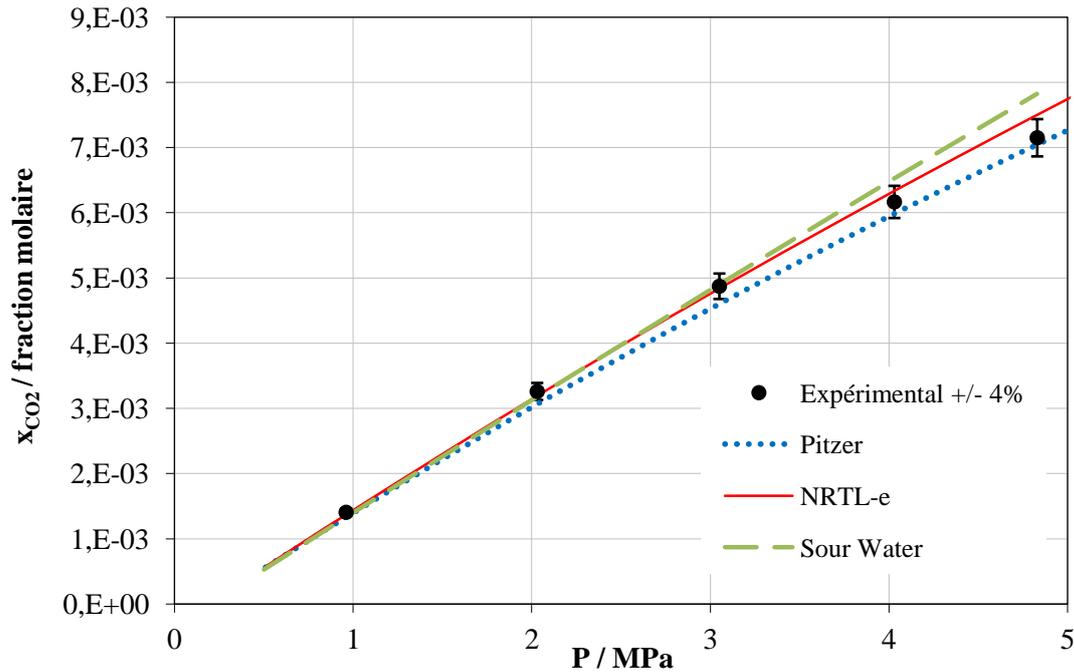


Figure V-6 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 393,15 K

Le Tableau V-14 présente l'écart entre les résultats expérimentaux et les modèles pour chaque donnée ainsi que les déviations moyennes par température et totale. Le calcul de la déviation est fait comme suit :

$$Déviation = \frac{|x_{CO_2}^{exp} - x_{CO_2}^{mod}|}{x_{CO_2}^{exp}} \quad \text{Équation V-111}$$

Tableau V-14 : Déviations entre les différents modèles et les données expérimentales

P / Mpa	T / K	x _{CO2} / fraction molaire	Pitzer	NRTL e	Sour Water
0,61	298,15	3,62E-03	2,51%	3,1%	2,4%
0,98	298,15	5,34E-03	3,27%	2,0%	4,1%
1,97	298,15	9,85E-03	5,22%	1,3%	6,7%
3,01	298,15	1,47E-02	0,45%	5,7%	2,3%
4,04	298,15	1,88E-02	2,64%	10,4%	0,1%
4,73	298,15	2,18E-02	6,44%	14,8%	3,4%
déviation moyenne à 298,15 K			3,42%	6,21%	3,18%
0,6	323,15	2,14E-03	5,99%	5,2%	5,5%
1,05	323,15	3,31E-03	4,18%	3,7%	6,3%
2,06	323,15	6,16E-03	4,44%	2,4%	8,6%
2,98	323,15	8,95E-03	0,88%	3,9%	4,6%
4,09	323,15	1,13E-02	1,47%	2,9%	9,0%

4,12	323,15	1,16E-02	0,97%	5,3%	6,4%
5,02	323,15	1,39E-02	3,86%	9,2%	4,9%
déviation moyenne à 323,15 K			3,11%	4,65%	6,46%
0,54	348,15	1,26E-03	3,18%	1,5%	3,5%
1	348,15	2,41E-03	5,58%	4,0%	3,9%
2,03	348,15	4,67E-03	3,98%	2,6%	0,2%
3,1	348,15	6,88E-03	4,49%	3,3%	1,8%
4,03	348,15	8,59E-03	4,31%	3,4%	3,9%
5,14	348,15	1,06E-02	5,47%	4,9%	4,9%
déviation moyenne à 348,15 K			4,50%	3,29%	3,04%
0,99	373,15	1,75E-03	2,46%	0,1%	1,4%
2,01	373,15	3,59E-03	2,29%	0,9%	1,7%
3,05	373,15	5,41E-03	3,78%	0,3%	2,6%
4,04	373,15	6,97E-03	3,97%	0,1%	4,6%
5,03	373,15	8,74E-03	7,70%	3,6%	2,8%
5,03	373,15	8,57E-03	5,87%	1,7%	4,8%
déviation moyenne à 373,15 K			4,35%	1,10%	2,98%
0,96	393,15	1,41E-03	5,28%	2,5%	5,2%
2,03	393,15	3,26E-03	6,05%	2,1%	2,5%
3,05	393,15	4,87E-03	5,50%	0,7%	0,6%
4,03	393,15	6,17E-03	2,89%	2,8%	5,8%
4,83	393,15	7,15E-03	1,47%	4,9%	9,5%
déviation moyenne à 393,15 K			4,24%	2,60%	4,72%
déviation moyenne totale			3,89%	3,64%	4,13%

Les déviations moyennes totales semblent montrer que le modèle NRTL électrolytique donne la meilleure représentation des cinq isothermes. C'est le modèle Sour water qui donne la moins bonne représentation globale des expériences. Cependant, les déviations moyennes totales des trois modèles sont très proches. En conclusion, les trois modèles représentent correctement les équilibres liquide-vapeur pour le système CO₂-eau.

L'analyse des déviations moyennes par température montre que la précision du modèle NRTL électrolytique augmente avec l'augmentation de la température. En effet, à 298,15 et 323,15 K, les déviations moyennes sont nettement supérieures à l'intervalle d'incertitude des mesures.

Le calcul des déviations et les figures montrent également que les plus gros écarts pour le modèle Sour Water sont, en général, aux plus hautes pressions. De plus ce modèle donne des résultats systématiquement supérieurs aux résultats des deux autres modèles pour les hautes pressions (<3 MPa).

V.5.3. Système CO₂-eau-soude

Les modèles sont maintenant appliqués au système CO₂/eau/NaOH pour les différentes concentrations investiguées. Les Figure V-7 à V-9 présentent les résultats de simulation des trois modèles comparés aux valeurs expérimentales pour toutes les températures et concentrations en soude.

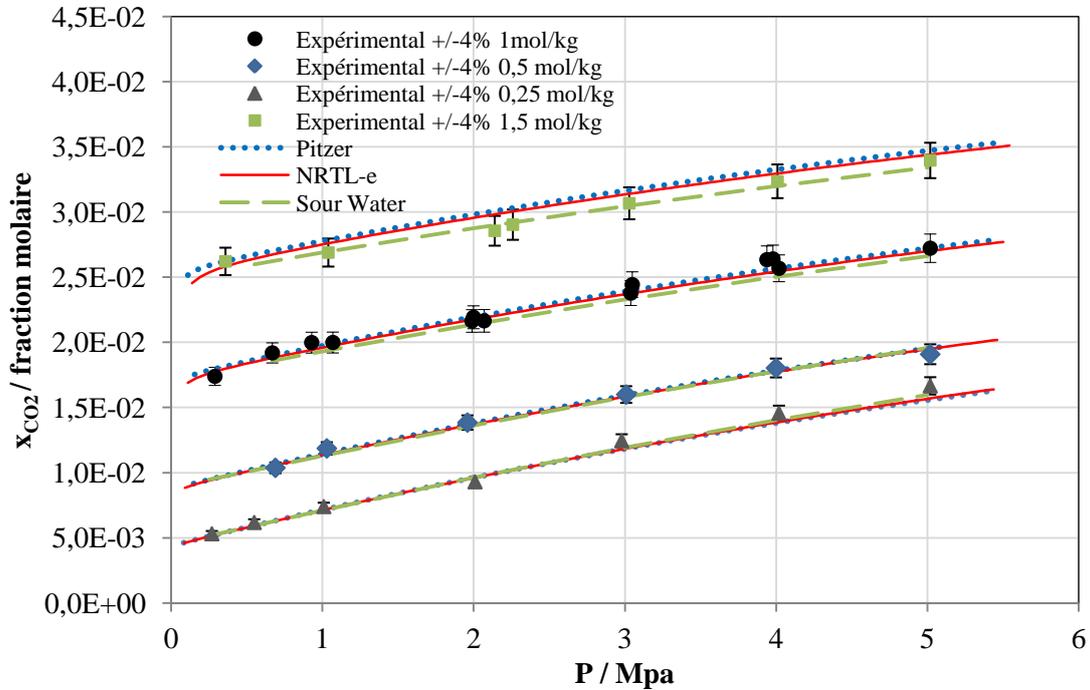


Figure V-7 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 333,15 K

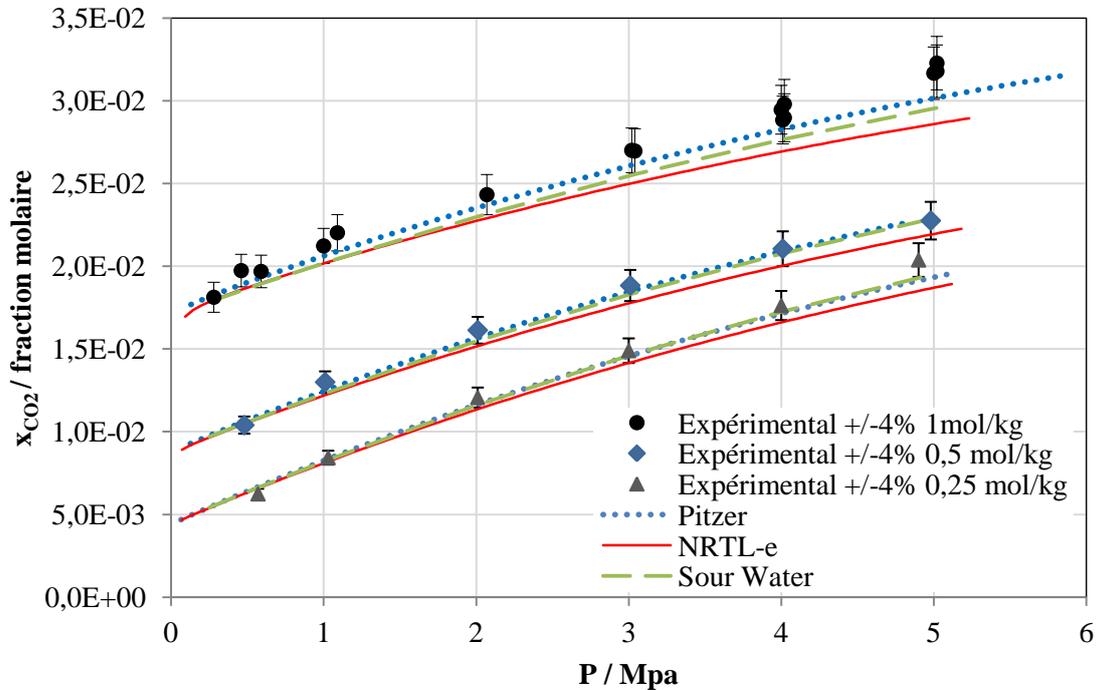


Figure V-8 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 313,15 K

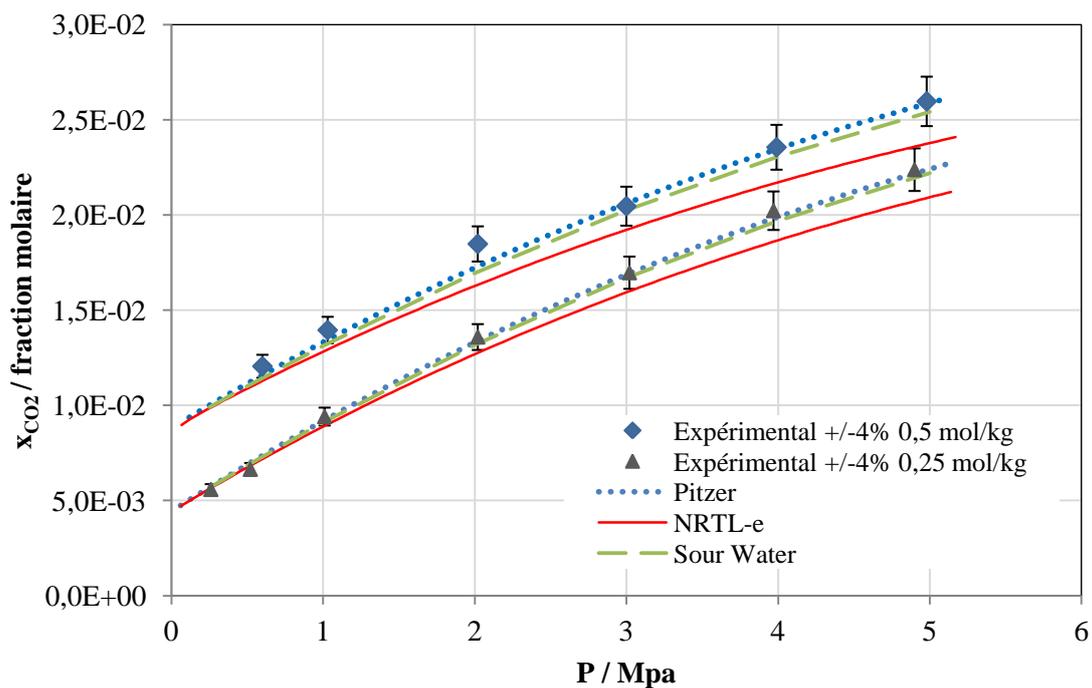


Figure V-9 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 303,15 K

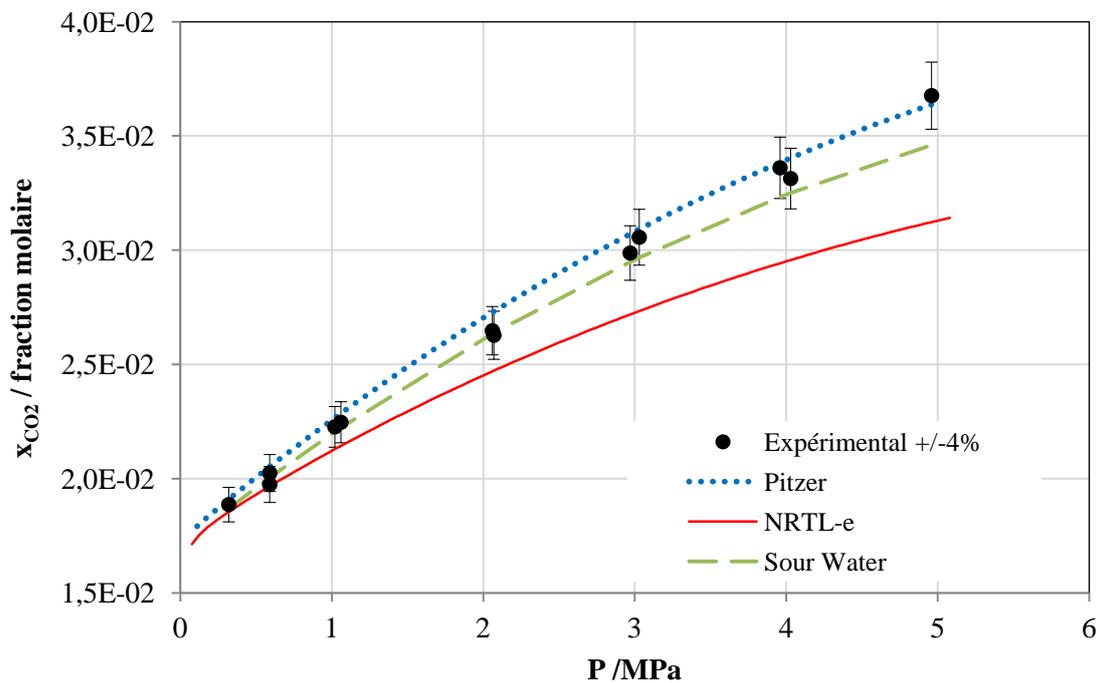


Figure V-10 : Comparaison des points expérimentaux et des modèles à 293,15 K

Le Tableau V-15 donne les déviations moyennes des trois modèles par rapport aux données expérimentales pour chaque isotherme et chaque concentration en soude dans la solution aqueuse.

Tableau V-15 : Déviation moyenne de chaque isotherme des trois modèles par rapport aux données expérimentales

T / K	$m_{\text{NaOH}} / \text{mol.kg}^{-1}$	Pitzer	NRTL e	Sour Water
333,15	0,25	4,2%	4,2%	3,5%
333,15	0,5	1,8%	2,0%	2,3%
333,15	1	1,5%	1,8%	3,3%
333,15	1,5	3,1%	2,6%	1,1%
313,15	1	3,5%	7,1%	5,5%
313,15	0,5	2,0%	4,5%	2,4%
313,15	0,25	3,7%	5,7%	3,5%
303,15	0,5	2,6%	8,7%	3,9%
303,15	0,25	2,2%	5,4%	2,6%
293,15	1	2,4%	7,1%	1,8%

Les déviations moyennes sur toutes les valeurs sont de 2,7%, 5% et 3,2% pour Pitzer, NRTL électrolytique et Sour Water respectivement.

A 333,15 K les déviations moyennes des modèles Pitzer et NRTL électrolytique sont très proches, Graphiquement les deux modèles sont superposés (Figure V-7).

Aux autres températures les déviations du modèle NRTL électrolytique sont supérieures à l'intervalle de confiance des mesures (4%). Les résultats de simulation avec ce modèle sont moins bons que ceux des autres modèles. En effet les simulations montrent que plus la température est faible, plus les résultats de NRTL électrolytique s'éloignent des données expérimentales. C'est pourquoi il a été décidé d'identifier de nouveaux paramètres d'interaction pour ce système.

V.5.4. Identification des paramètres pour NRTL_e

La première étape avant l'identification des paramètres est une étude de sensibilité pour déterminer les paramètres influençant le plus les résultats de modélisation en faisant varier de plus ou moins 5 % les valeurs de chaque paramètres et en notant l'impact sur le résultat de simulation. Ce sont les paramètres molécule-molécule (H₂O , CO₂), molécule-Na⁺-HCO₃⁻ et Na⁺-HCO₃⁻-molécule qui ont été désignés par cette étude.

Les paramètres τ_{ij} sont ajustés par la méthode de minimisation de Marquardt, la fonction objectif à minimiser est définie par :

$$F_{\text{objectif}} = \sum_i \left(\frac{m_{CO_2}^{\text{mod}} - m_{CO_2}^{\text{exp}}}{m_{CO_2}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad \text{Équation V-112}$$

Les paramètres ainsi obtenus sont donnés dans le Tableau V-16.

Tableau V-16 : Paramètres de NRTL électrolytique après optimisation

	a _{ij}	b _{ij}	c _{ij}
H ₂ O- Na ⁺ -HCO ₃ ⁻	61,75	-16215	-168,53
CO ₂ - Na ⁺ -HCO ₃	-37,95	14190,48	473,79
Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ H ₂ O	-6,51	562,59	-28,84
Na ⁺ -HCO ₃ ⁻ -CO ₂	-1,78	-458,77	81,8
H ₂ O- CO ₂	-3,71375	99,678	
CO ₂ -H ₂ O	-8,99125	2838,678	

Les Figure V-11 à V-13 représentent les isothermes obtenues par les simulations avant et après optimisation des paramètres d'interaction τ_{ij} du modèle NRTL électrolytique.

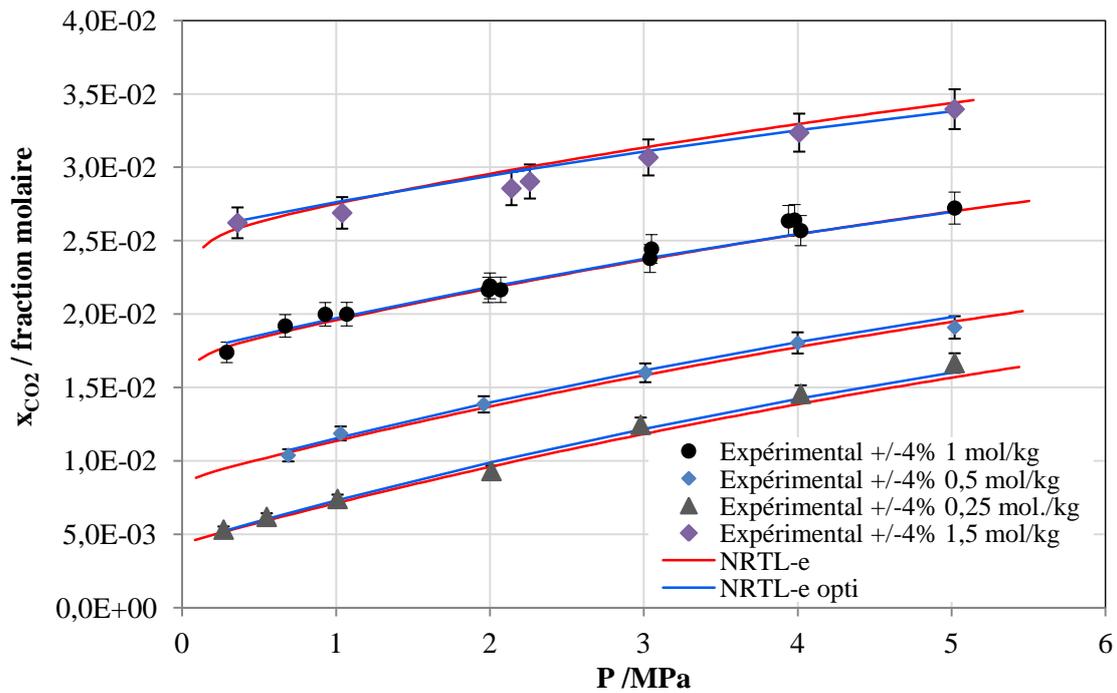


Figure V-11 : Isothermes à 333,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés

Le modèle NRTL électrolytique donnait déjà une bonne représentation des isothermes à 333,15 K. Les résultats étaient donc difficilement améliorables. Avec les nouveaux paramètres, la représentation des données expérimentales reste bonne.

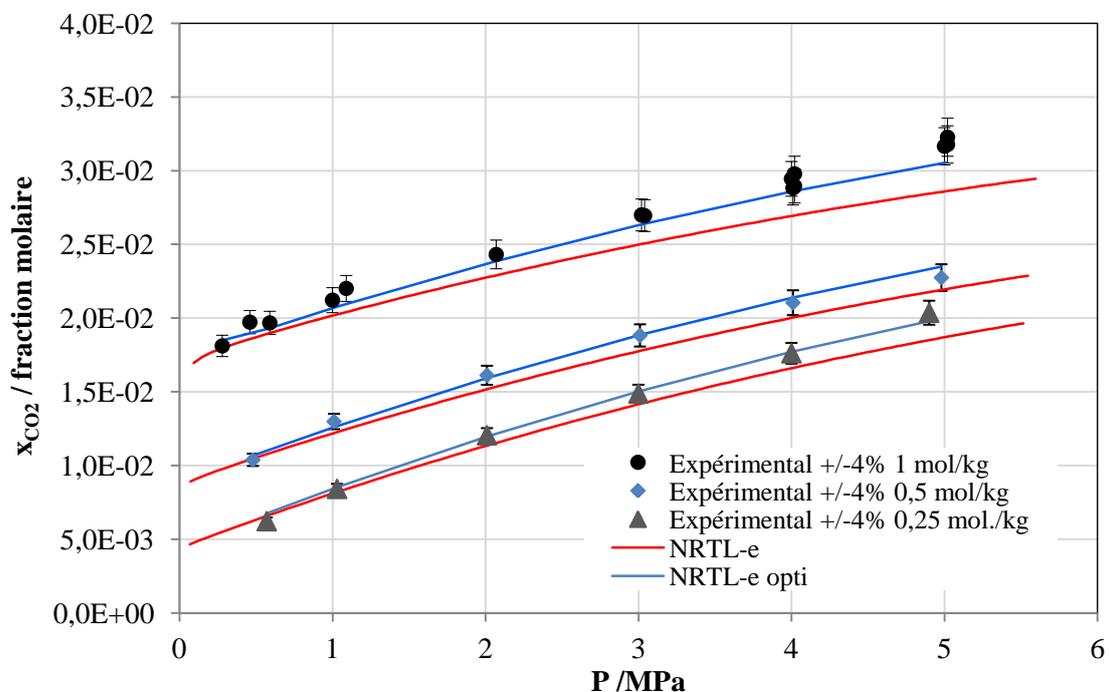


Figure V-12 : Isothermes à 313,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés

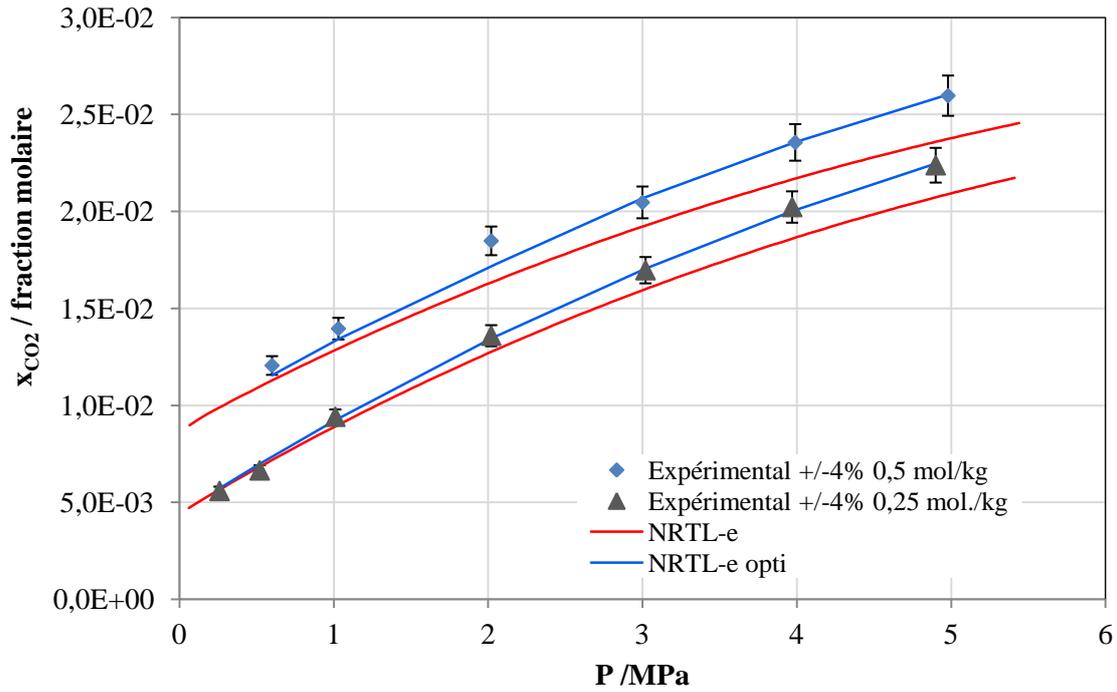


Figure V-13 : Isothermes à 303,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés

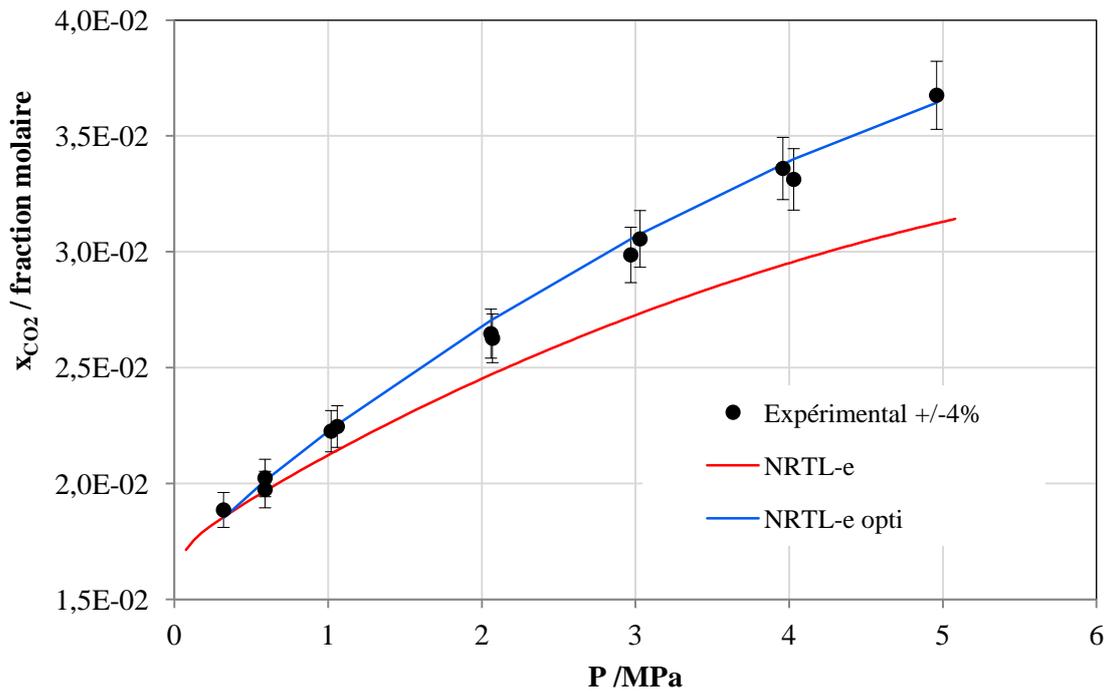


Figure V-14 : Isothermes à 293,15 K pour quatre concentrations en soude-Comparaison de NRTL électrolytique avec et sans les paramètres optimisés

A 313,15 ; 303,15 et 293,15 K les résultats de simulation sont nettement améliorés avec les paramètres optimisés.

Le modèle NRTL sans ajustement de paramètre donnait des résultats nettement inférieurs aux données expérimentales. Avec les paramètres d'interaction optimisés, le modèle représente très correctement les points expérimentaux.

Le Tableau V-17 présente les déviations moyennes par isotherme.

Tableau V-17 : Déviation moyenne par température pour le modèle NRTL électrolytique avant et après optimisation des paramètres

T / K	$m_{\text{NaOH}} / \text{mol.kg}^{-1}$	NRTL e	NRTL e optimisé
333,15	1,5	2,60%	1,83%
333,15	1	1,80%	1,26%
333,15	0,5	2,00%	1,89%
333,15	0,25	4,20%	2,31%
313,15	1	7,10%	2,61%
313,15	0,5	4,50%	1,96%
313,15	0,25	5,70%	2,41%
303,15	0,5	8,70%	1,62%
303,15	0,25	5,40%	1,69%
293,15	1	7,10%	1,5%

Avec les paramètres optimisés, la déviation moyenne sur toutes les valeurs est de 1,91%, le modèle NRTL électrolytique donne une très bonne représentation des résultats expérimentaux avec les paramètres optimisés.

V.6. CONCLUSIONS DE L'ETUDE DE MODELISATION

Le but de cette étude de modélisation était de représenter les équilibres mis en jeu dans les systèmes étudiés (CO_2/eau , et $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$). Pour cela un modèle a été développé, deux modèles de coefficient d'activité ont été choisis pour décrire les interactions de la solution électrolytique, le modèle de Pitzer et de NRTL électrolytique. Un troisième modèle développé dans le logiciel Simulis de Prosim a été comparé aux deux formulations de l'étude et aux données expérimentales.

De plus, une étude bibliographique a été menée pour déterminer la provenance de l'équation de van Krevelen et Hoftjizer (1948) qui permet de calculer la constante de Henry d'un gaz dans des solutions électrolytiques. Cette étude a montré que l'équation dérive de l'équation empirique de Sechenov (1892) pour le calcul des coefficients d'activité des gaz dissous. Cependant, il a été montré que l'application de cette équation dans les cas où le gaz réagit avec des espèces de la solution donne des résultats relativement éloignés des résultats obtenus par la formulation classique des équilibres liquide vapeur.

Le modèle développé dans cette étude, avec le modèle de Pitzer pour calculer les coefficients d'activité, donne de très bons résultats pour les systèmes CO_2/eau et $\text{CO}_2/\text{eau}/\text{NaOH}$. Il en est de même pour le modèle Sour Water qui représente correctement les données expérimentales. Le modèle NRTL électrolytique présente de moins bons résultats, en particulier pour les basses températures. Les paramètres d'interaction influençant le plus les résultats ont donc été optimisés. Les résultats obtenus après l'optimisation permettent une bien meilleure représentation des valeurs expérimentales.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail de thèse se place dans la perspective du développement d'un procédé de compression et de purification du dioxyde de carbone issu de fumées d'oxy-combustion. Afin de bien maîtriser le dimensionnement de l'unité de purification, il est indispensable d'identifier les équilibres mis en jeu entre les différents gaz contenus dans les fumées et le solvant. Pour cela, il est nécessaire d'obtenir des données expérimentales pour développer un modèle thermodynamique représentant fidèlement les expériences.

L'étude menée avait pour objectif de mettre en place un nouvel appareil expérimental pour l'étude des équilibres liquide vapeur dans les domaines de température [293,15-393,5] K et de pression [0,1-5] MPa du procédé développé par Air Liquide pour la purification du CO₂ (CO₂ CPU).

L'étude bibliographique, menée en premier lieu, a permis de recenser les différentes techniques expérimentales aussi bien au niveau des cellules d'équilibre, que des analyses envisageables pour les composés du système. Les données expérimentales sur les équilibres liquide vapeur des gaz mis en jeu ont également été recensées. Cette dernière étude a montré que de nombreuses données étaient disponibles pour le système CO₂/eau. Des données de solubilité des systèmes O₂/eau et SO₂/eau sont également disponibles. Pour les autres systèmes les données sont beaucoup plus rares. Nous retiendrons en particulier le manque de données sur le système CO₂/eau/NaOH et sur les systèmes contenant des NO_x à cause de la complexité des réactions dans les phases vapeur et aqueuse.

Ensuite, le dispositif expérimental et les techniques d'analyse ont été décrits, avec une attention particulière pour démontrer que l'analyse par chromatographie ionique est adaptée pour déterminer la quantité de CO₂ total dans la phase aqueuse. L'étape suivante de l'étude expérimentale a été la validation du dispositif expérimental à l'aide des données de la littérature recensées lors de l'étude bibliographique, pour le système le plus étudié (CO₂/eau). Cinq isothermes (293,15 ; 323,15 ; 348,15 ; 373,15 et 393,15 K) ont été présentées et comparées aux données de la littérature. Cette étude montre une très bonne correspondance entre les mesures effectuées dans cette étude et les données issues de la littérature. Une attention particulière a été portée sur l'incertitude des mesures. L'incertitude a été calculée à partir de la méthode GUM, se basant sur l'analyse du processus de mesure, et par l'analyse de la variance (méthode ANOVA) à partir des tests de répétabilité de l'analyse et de reproductibilité des essais. Ces calculs mènent à une incertitude de 4% pour l'analyse par chromatographie ionique et une incertitude pouvant aller jusqu'à environ 20% pour la méthode synthétique (par bilan). C'est pourquoi les résultats présentés sont ceux obtenus par chromatographie ionique.

La solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de soude à différentes concentrations a ensuite été étudiée. Pour chaque concentration (0,25 ; 0,5 ; 1 et 1,5 mol.kg⁻¹) trois isothermes sont présentées. A 1 mol.kg⁻¹ et à 313,15 et 333,15 K, les données sont comparées aux données de Rumpf et al. (1998). Cette comparaison montre que les mesures de cette étude

sont légèrement supérieures aux valeurs de Rumpf et al. (1998) pour les pressions supérieures à 2 MPa. Les autres concentrations n'ayant pas été étudiées, la seule comparaison possible est celle des deux voies d'analyse de l'étude. Celle ci montre une bonne correspondance des mesures. L'étude du système CO₂/eau/NaOH a montré les limites de l'appareil expérimental. En effet pour des concentrations trop élevées en soude (supérieure à 1,5 mol.kg⁻¹) dans la solution aqueuse, une précipitation de solide apparait et empêche toute analyse par chromatographie ionique. Sachant que l'incertitude de mesure sur la méthode synthétique est élevée, il a été choisi de travailler avec des concentrations plus faibles. C'est également pour cette raison qu'une seule isotherme à 1,5 mol.kg⁻¹ en soude dans la solution aqueuse a pu être réalisée.

Le développement d'un modèle thermodynamique pour décrire ces équilibres a fait l'objet de la dernière partie de cette étude. Le modèle est basé sur les équilibres physiques et chimiques intervenant. Une des difficultés résidait dans la description de la non idéalité des solutions électrolytiques, pour cela deux modèles de coefficient d'activité ont été choisis, Pitzer et NRTL électrolytique. La phase vapeur est représentée par l'équation d'état cubique Soave Redlich Kwong. Dans un premier temps les paramètres d'interaction utilisés ne sont pas ajustés sur les valeurs expérimentales. Le modèle de Pitzer donne une très bonne description des données expérimentales pour les systèmes CO₂/eau et CO₂/eau/NaOH. Le modèle NRTL électrolytique représente bien les données expérimentales pour les températures les plus élevées. Lorsque la température diminue, le modèle sous estime les valeurs expérimentales. En plus de ces deux modèles, le modèle Sour Water de Simulis est également comparé aux données expérimentales. Les simulations donnent, comme pour Pitzer, de très bons résultats. Pour le modèle NRTL électrolytique il a été décidé d'optimiser les paramètres d'interaction pour obtenir de meilleurs résultats en particulier pour les basses températures. Les nouveaux paramètres permettent une représentation aussi bonne que pour les deux autres modèles.

Dans les dernier mois de cette étude, les premiers tests pour un mélange de gaz, CO₂/NO₂, ont été réalisés sans analyse de la phase gaz. Ces tests ont montré une difficulté sur l'analyse de la phase liquide par chromatographie ionique. Il semblerait que le CO₂ dissous ait une interaction avec la colonne ou le surpresseur, ce qui mène à l'apparition d'un pic chevauchant le pic de nitrite et empêchant la quantification correcte des ions nitrites. De plus la méthode par bilan pour déterminer la quantité de NO_x ayant transféré n'est pas assez précise pour aboutir à des résultats cohérents.

La première perspective de ce travail est alors de mettre au point l'analyse de la phase aqueuse par chromatographie ionique pour s'abstraire de ce problème de chevauchement de pic. Ensuite, la poursuite des expériences pour des mélanges de gaz semble être la continuation logique de cette étude. La mise en place de l'analyseur gaz Proceas est indispensable à l'obtention de données d'équilibre pour les mélanges au vu des faibles teneurs en impuretés dans le gaz. De plus, une amélioration du système de mesure de la quantité de gaz introduite initialement dans le réacteur est envisageable. En effet, le débitmètre massique

pourrait être remplacé par une pompe volumétrique dont la précision de mesure est meilleure. Ainsi les incertitudes sur la méthode de mesure par bilan pourraient être fortement diminuées.

En parallèle de l'étude expérimentale, la modélisation des différents équilibres intervenant entre la phase gaz, composés de plusieurs gaz, et la phase liquide devra être également abordée pour obtenir des représentations fidèles des données expérimentales. Une bibliographie devra être effectuée pour obtenir les différents paramètres (constante de dissociation, constante de Henry, paramètre pour le calcul de γ, \dots) des nouveaux systèmes.

NOMENCLATURE

a_i : activité de l'espèce i

A_Φ : constante usuelle de Debye-Hückel ($\text{kg}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-0.5}$)

c : concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

d_0 : la masse volumique du solvant ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

d_p : le diamètre de la particule (m)

D : constante diélectrique

e : la charge élémentaire (C)

f : la fugacité (Pa)

G : enthalpie libre de Gibbs (J)

G^E : l'énergie d'excès de Gibbs (J)

H : constante de Henry (Pa)

h : somme des contribution (l.mol)

I : la force ionique ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

k : constante de Sechenov

k_{ij} : coefficient d'interaction binaire pour l'équation SRK

K : la constante de Boltzmann

m : la molalité des espèces ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ d'eau)

M_s : la masse molaire du solvant ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n : quantité de matière (mol)

N_A : le nombre d'Avogadro (mol)

n_s : la quantité de matière du solvant (mol)

P : la pression (Pa)

P_c : la pression critique (Pa)

R : la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
S : solubilité du gaz dans une solution électrolytique
 S^0 : solubilité du gaz dans l'eau pure
r : la distance entre les particules i et j (m)
T : la température (K)
 T_c : la température critique
v : volume molaire
 V_g : volume de gaz (m^3)
x : fraction molaire (liquide) (-)
y : fraction molaire (gaz) (-)
Z : facteur d compressibilité
 z_i et z_j : les charges de particules i et j (-)

Lettres grecques

α : paramètre de répartition non aléatoire de NRTL électrolytique
 β : coefficient d'interaction binaire du modèle Pitzer
 γ : coefficient d'activité (-)
 γ' : coefficient d'activité à dilution infinie
 ε : la permittivité du solvant ($\text{C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
 ε_0 : la permittivité du vide ($\text{C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$)
N : coefficient stoechiométrique
 Ψ : le potentiel d'interaction électrostatique
 Φ : la coefficient de fugacité (-)
 τ : paramètre d'interaction du modèle NRTL-électrolytique

Exposants

id : idéal

* : état de référence corps pur

∞ : état de dilution infinie

V : vapeur

aq : aqueux

Indices

aq :aqueux

g : gaz

c : cation

a : anion

n : neutre

REFERENCES

- Abraham, B.M., Asbury, J.G., Lynch, E.P., Teotia, A.P.S., Coal-oxygen process provides carbon dioxide for enhanced recovery Oil Gas Journal, 1982 (11), 68–70.
- Amann, J.M., Etude de procédés de captage du CO₂ dans les centrales thermiques, 2007.
- Austgen, D.M, Rochelle, G.T., Xiao, P., Chen, C.C, Ind. Eng. Chem. Res., 1989 (28), 1060–1073
- Bamberger, A., Sieder, G., Maurer, G., J. Supercritical Fluids 17, High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353K, 2000, 97-110.
- Bartholomé, E., Fritz, H. Solubility of carbon dioxide in water at high pressures Chem. Ing. tech., 1956 (28).
- Beiling, V., Rumpf, B., Strepp, F., Maurer, G., An evolutionary optimization method for modeling the solubility of ammonia and carbon dioxide in aqueous solutions Fluid phase Equilibria, 1989 (53), 251.
- 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 Equilibria, 2005 (238), 220-228.
- Beuschlein, W.L., Simenson, L.O, Solubility of sulfur dioxide in water, Journal of American Chemical Society, 1940 (62), 610-612.
- Beutier, D., Renon, H., Representation of NH₃-H₂S-H₂O, NH₃-CO₂-H₂O and NH₃-SO₂-H₂O vapor liquid equilibria, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 1978 (14), 220.
- Bogatu, C., Vilcu, R. and Duta, A. Analele Universitatii Bucuresti - Chimie, anul XIV, I - II, 2005), 193-203.
- Brelvi, S.W., O'Connell, J.P., Corresponding states correlations for liquid compressibility and partial molal volumes of gases at infinite dilution in liquids, AIChE J, 1972 (18), 1239-1243
- Brodén, A., Simonson, R., Solubility of oxygen : Part I Solubility of oxygen in water at temperatures < 150°C and pressures < 5MPa, Svensk Papperstidning, 1978 (81), 541-544.

Broden, A., Simonson, R., Solubility of oxygen : Part II Solubility of oxygen in sodium hydrogen carbonate and sodium hydroxide solutions at temperatures < 150°C and pressure < 5MPa, Svensk Paperstidning, 1979 (82), 487-491.

Bromley, L.A., Approximate individual ion value of β in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298,15 K, J. Chem. Thermo., 1972 (4), 669

Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., Drioli, E., Membrane technologies for CO₂ separation, Journal of membrane science, 2010 (359), 115-125.

Bunsen, R., Ann.Chim.Phys.ser.3, 1855 (43), 496-507.

Campbell, W., Maass, O., Equilibria in sulfur dioxide solutions, Canadian Journal of Research, 1930 (2), 42-64.

Campos, C.E.P.S., Villardi, H.G.D., Pessoa, F.L.P., Uller, A.M.C. Solubility of carbon dioxide in water and hexadecane : Experimental measurement and thermodynamic modeling, Journal of Chemical and Engineering Data, 2009 (54).

Carroll J.J., J.D. Slupsky, A.E. Mather, J. Phys. Chem. Ref. Data 20 The Solubility of Carbon Dioxide in Water M Low Pressure, 1991,1201-1209.

Carta, G., Role of HNO₂ in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1984 (23), 260-264.

Chang, C.S., Rochelle, G.T., SO₂ absorption into NaOH and Na₂SO₃ aqueous solutions, Industrials and engineering chemistry fundamentals, 1985 (24), 7-11.

Chapoy A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., Richon, D., Measurement and modeling of gas solubility for the carbon dioxide-water system, Md. Eng. Chem. , 2004 (43), 1794-1802.

Chen, C.C., Britt, H.I., Boston, J.F., Evans, L.B., Extension and application of the Pitzer equation for vapor liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes, AIChE, 1979 (25), 820

Chen, C.C, Evans, L.B., Local composition model for the excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems, AIChE Journal, 1986 (32), 444-454.

Choi, S., Drese, J.H., Jones, C.W., Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources ChemSusChem, 2009 (2), 796–854.

Clever,H.L., Sechenov salt-effect parameter, Journal of chemical engineering data, 1983 (28), 340-343

Coan, King, Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase, *Journal of the American Chemical Society*, 1971 (93).

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.

Dalmolin, I., Skovroinski, E., Biasi, A., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J.V., Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixture with ethanol and water, *Fluid phase Equilibria*, 2006 (245), 193-200.

Danckwerts, P.V., McGraw-Hill Book Compagny Gas-Liquid reactions, 1970.

Dash, S.K., Samanta, A.N., Bandyopadhyay, S.S., Vapour liquid equilibria of CO₂ in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol: New data and modelling using eNRTL-equation, *J.Chem.Thermodynamics*, 2011 (43), 1278-1285

Davidson, D.W., In *Water, a comprehensive treatise. Vol. 2 Water in crystalline hydrates; aqueous solutions of simple nonelectrolytes*, edited by F. Franks, 1973, pp. 140.

De Visser, E., Hendriks, C., Barrio, M., Moluvik, M.J., Koeijer, G., Liljemark, S., Le Gallo, Y., *Dynamis CO₂ quality recommendations*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008 (4), 478-484.

Diamond, L.W., Nikolay, N., Akinfiev, Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100MPa : evaluation of literature data and thermodynamic modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 2003 (208), 265-290.

Douabul, A., Riley, J., Solubility of sulfur dioxide in distilled water and decarbonated sea water. *Journal of Chemical Engineering Data*, 1979 (24), 274-276.

Edwards, T.J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J.M., Vapor liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, *AIChE*, 1978 (24), 966.

Edwards, T.J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J.M., Vapor liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, *AIChE*, 1978 (24), 967-976

Edwards, T.J., Newman, J., Prausnitz, J.M., Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes, *AIChE*, 1975 (21), 248-259

Fleisher, C., Becjer, S., Eigenberger, G., Detailed modeling the chemisorptions of CO₂ into NaOH in Bubble column, *Chemical Engineering*, 1996 (51), 1715-1724.

Fox, J., ber die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässrigen salzloösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 1902 (41), 458-482.

Freese, E., Absorption (Löslichkeit) von Schwefeldioxyd (SO₂) in Wasser, Wochenschrift fuer Papier Fabrikation, 1920 (51), 861.

Geffcken, G., Z. Physik. Chem, 49, 271-296.

Georgiou, D., Petrolekas, P.D., Hatzixanthis, S., Aivasidis, A., Absorption of carbon dioxide by raw and treated dye-bath effluents, Journal of Hazardous Materials, 2007 (144), 369–376.

GIEC, 2007 : Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Équipe de rédaction principale, Pachauri, R.K. et Reisinger], A. GIEC, Genève, Suisse

Gillepsie, P.C., Wilson, G.M., Vapor-liquid and liquid liquid equilibria : water-methane water-carbon dioxide waterhydrogensulfide water-n-pentane water-methane-n-pentane Research Report RR48 Gas Processors Association Tulsa, OK, 1982.

Guggenheim, E., A., Thermodynamics, 5th edit., 1967, p286

Guide EURACHEM/CITAC – Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, 2^{ème} édition

Han, J.M., Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system, Shin Journal of Industrial and Engineering Chemistry , 2009 (15), 212–216.

Harvie, C.E, Moller, N., Weare, J.H., The prediction of mineral solubilities in natural waters : The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C, Geochim. Cosmochim. Acta, 1984 (48), 723-751

Hayduk, W., Final Report Concerning the Solubility of Oxygen in Sulfuric Acid–Zinc Pressure Leaching Solutions, Dept. Chem. Eng. University of Ottawa, 1991.

He S., Morse J.W., The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C, Geochim. Cosmochim. Acta, 1997 (57), 3533-3555.

He, S.; Morse, J.W.; The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C, Geochim. Cosmochim. Acta, 1993 (57), 3533-3555.

Hikita, H., Asai, S., Takatsuka, T., Absorption of carbon dioxide into aqueous sodium hydroxide and sodium carbonate-bicarbonate solutions, Chemical Engineering Journal , 1976 (11), 131-141.

Hudson, J., The solubility of sulfur dioxide in water and in aqueous solutions of potassium chloride and sodium sulfate, Journal of Chemical Society, 1927 (127), 1332-1347.

Hüpen, B., Kenig, E.Y., Rigorous modelling of NO_x absorption in tray and packed columns, *Chemical Engineering Science*, 2005 (60), 6462-6471.

Jarne, C., Blanco, S.T., Artal, M., Rauzy, E., Otin, S., Velasco, I., Dew points of binary carbon dioxide + water and ternary carbon dioxide + water + methanol mixtures Measurement and modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 2004 (216), 85-93.

Ji Yuanhui Ji Xiaoyan FENG Xin Chang, LO Linghong and LU Xiaohua, Progress in the Study on the Phase Equilibria of the CO₂-H₂O and CO₂-H₂O-NaCl Systems, *Chin. J. Chem. Eng.* 15, 2007 (3), 439-448.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C., *Computers Geosci.*, (1992),18, 899.

Johnstone, H.F., Leppla, P.W., The solubility of sulfur dioxide at low partial pressures The ionization constant and heat of ionization of sulfurous acid, *Journal of the American chemical society*, 1934 (56), 2233-2238.

Joshi, J.B., Invited review absorption of NO_x gases, *Chem. Eng. Commun.*, 1984 (33), 1-92.

Kaskiala, T.; Determination of oxygen solubility in aqueous sulphuric acid media, *Minerals Engineering*, 2002 (15), 853-857.

Kather, A., Kownatzki, S., Assesment of the different parameters affecting the CO₂ purity from coal fired oxyfuel process, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 204-209.

Kawazuishi, K., Prausnitz, J.M., Correlation of vapor liquid equilibria for the system ammonia-carbon dioxide-water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987 (26), 1482-1485.

Kiepe, J., Horstmann, S., Fisher, K., Gmehling, Data for CO₂+H₂O mixtures containing NaCl or KCl at temperature between 313 and 393K and pressure up to 10MPa, *Ind. Chem. Res.*, Journal Experimental determination and prediction of gas solubility, 2002 (41), 4393-4398.

Kimweri, H.T.H., Solubility of oxygen in aqueous sulfuric acid–metallic salt solutions under pressure leaching conditions, MSc Thesis University of Ottawa, 1990.

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

Koenen, M., Tambach, T.J., Neele, N.P., Geochemical Effects of Impurities in CO₂ on a Sandstone Reservoir, *Energy Procedia*, 2010 (4), 5343-5349.

Komiyama, H., Inoue, H., Absorption of nitrogen oxides into water, *Chemical Engineering Science*, 1980 (35), 154-161.

Koschel D., Coxam, J.Y., Rodier, L., Majer, V., Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration, *Fluid Phase Equilibria*, 2006 (47), 107-120.

Kritschewsky, I.R., Shaworonkoff, N.M., Aepelbaum, V.A., *Z. Phys. Chem.*, 1935.

Laliberté, M., Cooper, W.E., Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 2004 (49), 1141-1151

Le Cloirec, P.; CO₂ (dioxyde de carbone), *Techique de l'ingénieur*, 2008.

Lecomte, F., Broutin, P., Lebas, E., CO₂ capture – Technologies to reduce greenhouse gas emissions, 2010, Editions Technip

Lee, H., Lee, C.S., Sung, W.M., Kang, S.P., Hydrate phase equilibria of the guest mixtures containing CO₂, N₂ and tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilib*, 2001; 185, 101.

Lewis, G.N., Randall, M., *Thermodynamics and Free Energy of Chemical Substances*, 1923, McGraw-Hill, New York

Li, H., Jakobsen, J.P., Wilhelmsen, O., Yan, J., PVTxy properties of CO₂ mixtures relevant for CO₂ capture, transport and storage Review of available experimental data and theoretical models, *Applied Energy*, 2011 (88), 3567-3579.

Liemans, I., Alban, B., Tranier, J.P., Thomas, D., SO_x and NO_x absorption based removal into acidic conditions for the flue gas treatment in oxy-fuel combustion, *Energy Procedia*, 2011 (4), 2847-2854

Linke W.F., Seidell, A., *Solubilities of inorganic and metal-organic compound*, American chemical society.

Liu, H., Shao, Y., Predictions of the impurities in the CO₂ stream of an oxy coal combustion plant, *Applied Energy*, 2010 (87), 3162-3170.

Liu, Y., Watanasiri, S., Representation of liquid-liquid equilibrium of mixed solvent electrolyte systems using extended electrolyte NRTL model, *Fluid Phase Equilibria*, 1996 (116), 193-200.

Maass, C.; Maass, O.; Sulfur dioxide and its aqueous solutions. I. Analytical methods, vapor density and vapor pressure of sulfur dioxide. Vapor pressure and concentrations of the solutions, *Journal of American Chemical Society*, 1928 (50), 1352-1368.

Malinin, S.D., Savelyeva, 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).

Malinin, S.D., Kurovskaya, Investigation of CO₂ solubility in solution of chlorides at elevated temperature and pressures of CO₂, *Geochem. Int.*, 1975 (12).

Matous J., Sobr, J., Novak, J.P., Pick, J., Solubilities of carbon dioxide in water at pressure up to 40 atm. Czech. Chem. Commun., 1969 (34), 3982-3985.

Morgan, O., Maass, O., An investigation of the equilibria existing in gas}water systems forming electrolytes, Canadian Journal of Research, 1931 (5), 162-199.

Müller,G., Bender, E., Maurer, G., Ber, Bunsenges, Phys. Chem., 1988 (92), 148-160.

Naumov, J.D., Ryzhenko, B.N., Khodakovsky, I.L., Handbook of thermodynamic data, U.S. Geol. Survey, 1974, 226-722.

Newman, B.L., Carta, G., Mass Transfert in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions”, AIChE Journal 34, 1988 (7), 1190-1199.

Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., Mehrotra, A.K., Solubilities of carbon dioxide in water and 1wt % NaCl solution at pressure up to 10 MPa and temperature from 80 to 200°C, Journal Chem. Eng. Data. 1989 (34), 355-360.

Pabalan R.T., Pitzer K.S., Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions, Geochim. Cosmochim. Acta, 1987 (51), 829

Pabalan, R.T.; Pitzer, K.S.; Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions, Geochim. Cosmochim. Acta, 1987 (51), 829

Parkhill, K.L., Gulliver, J.S., Indirect measurement of oxygen solubility, War. Res. 31, 1997 (10), 2564-2572.

Parkinson, R., The solubility of sulfur dioxide in water and sulfuric acid, TAPPI, 1956 (39), 517-519.

Patterson, C.S., Slocum, G.H., Busey, R.M., Mesmer, R.G., Carbonate equilibria in hydrothermal systems : firts ionisation of carbonic acid in NaCl media to 300°C, Geochimica and Cosmochimica Acta, 1982 (46), 1653-1663.

Peiper, J.C; Pitzer, K.S.; Thermodynamics of aqueous carbonate solutions including mixtures of sodium carbonate, bicarbonate and chloride, J. Chem. Thermodyn., 1982 (14), 613-638.

Pereda, S., Thomsen, K., Rasmussen, P., Vapor-liquid-solid equilibria of sulfur dioxide in aqueous electrolyte solutions, Chemical Engineering Science, 2000 (14), 2663-2671.

Petrolekas, P.D., Maggenakis, G., Kinetic studies of the liquid-phase adsorption of a reactive dye onto activated lignite, Industrail and Engineering Chemistry Research, 2007 (46), 1326-1332.

Pohorecki, R., Moniuk, W., Kinetics reaction beteen carbon dioxide hydroxyl ions aqueous electrolyte solutions, Chemical Engineering science 43, 1988 (7), 1677-1684.

- Pray, H.A., Schweickwert, C.E., Minnich, B.E., *Ind. Eng. Chem.*, 1952 (44), 1146–1151.
- Rabe, A., Harris, J., Vapor liquid equilibrium data for the binary system, sulfur dioxide and water, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1963 (8), 333-336.
- Rettich, T.R., Solubility of gases in liquids 22 High-precision determination of Henry's law constants of oxygen in liquid water from T=274 K to T=328 K, *Journal Chem. Thermodynamics*, 2000 (32), 1145-1156.
- 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 C), 241-260.
- Rumpf, B., Xia, J., Maurer, G., Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions containing acetic acid or sodium hydroxide in the temperature range from 313 to 433 and total pressures up to 10MPa, *Ind. Eng. Chem. Res*, 1998 (37), 2012-2019.
- Ryzhenko, B.N., Determination of dissociation constants of carbonic acid and the degree of hydrolysis of the CO₃²⁻ and HCO₃⁻ ions in solutions of alkali carbonates and bicarbonates at elevated temperatures, *Geokhimiya*, 1963, 137-148.
- Sander, R., Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, MaxPlanck Institute of Chemistry, 1999.
- Sass, B.M., Farzan, H., Prabhakar, R., Gerst, J., Snunchack, J., Bhargava, M., Nestleroth, B., Figueroa, J., Consideration for treating impurities in oxy combustion flue gas prior to sequestration, *Energia Procedia*, 2009, 535-542.
- Saul, A., Wagner, W International Equations for the saturation properties of ordinary water substance, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 1987 (16), 893-901
- Schumpe, A., The estimation of gas solubilities in salt solutions, *Chemical Engineering science*, 1993 (48), 153-158
- Schwartz, S.E., Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solutions, *Advances in Environmental Science and Engineering* 4, 1981.
- Sechenov, M., *Ann. Chim. Phys*, 1892 (25), 226.
- Sechenov, m., *ann.Chim.Phys.* 1892, 25,226
- Shaw, A.C., Romero, M.A., Elder, R.H., Ewan, B., Allen, R., Measurements of the solubility of sulphur dioxide in water for the sulphur family of thermochemical cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011 (36), 4749-4756.

Sherwood, T.K., *Industrial and Engineering Chemistry* 17 (7) Solubilities of sulfur dioxide and ammonia in water, 1925, 745-747.

Siddiqi, M.A., Krissmann, J., Peters-Gerthe, P., Luckas M., Lucas K., Spectrophotometric measurement of the vapour-liquid equilibria of (sulphur dioxide +water), *Journal Chem. Thermodynamics*, 1996 (28), 685-700.

Song K.Y.; Kobayashi, R; Water content of CO₂ in equilibrium with liquid water and/or hydrates, *SPE Form. Eval.*, 1987.

Spycher N., Pruess, K., No16 "CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar, *geochimica et Cosmochimica Acta* , 2003 (67), 3015-3031.

Satnger, R., Wall,T., Sulphur impacts during pulverized coal combustion in oxy fuel technology for carbon capture and storage, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011 (37), 69-88.

Stephan, E.L., Hatfield, N.S., Peoples, R.S., Pray, H.A.H., Battelle Memorial Inst. Rep., 1956.

Stewart P.B., Munjal, P., J., J. Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5°C to 25°C, *Chem. Eng. Data*, 1970 (25).

Susianto, Petrissans, M., Petrissans, A., Zoulalian, A., Experimental study and modelling of masee transfert during simultaneous absorption of SO₂ and NO₂ with chemical reaction, *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 2005 (44), 1075-1081.

Taghizadeh, M., Jallut, C., Tayakout-Fayolle, M., Lieto,J., Non-isothermal gas-liquid absorption with chemical reaction studies temperature measurements of a spherical laminar film surface and comparison with a model for the CO₂/NaOH system, *Chemical Engineering Journal*, 2001 (82),143-148.

Takeuchi, H., Yamanaka, Y., Simultaneous absorption of SO₂ and NO₂ in aqueous solutions of NaOH and Na₂SO₃, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978 (17), 389-393

Tan, Z.Q., Gao, G.H., Yu, Y.X., Gu, C., Solubility of oxygen in queous sodium carbonate solution at pressures up to 10 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 2001 (180), 375-382.

Tanger, R., Wall, T., Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for Roscoe et Lunt source Linke Solubilities inorganic and metal-organic compounds, American Chemical Society Washington D.C, 1965

Taylor, C.D., The effect of pressure upon the solubility of oxygen in water, *Archives of biochemistry and biophysics*, 1978 (191), 375-384.

Thomas, D., Colle, S., Vanderschuren, J., Kinetics of SO₂ absorption into fairly concentrated sulphuric acid solutions containing hydrogen peroxide, *Chemical Engineering and Processing*, 2003 (42), 487-494.

Thomas, D., Vanderschuren, J., Analysis and prediction of the liquid phase composition for the absorption of nitrogen oxides into aqueous solutions, *Separation and purification technology*, 1999 (18), 37-45.

Thomas, D., Vanderschuren, J., The absorption-oxidation of NO_x with hydrogen peroxide for the treatment of tail gases, *Chemical Engineering Science* 51, 1996 (11), 2649-2654.

Tocqué, E., Rojey, A., Captage et Stockage géologique de CO₂ CSC, *Technique de l'ingénieur*, 2011.

Toftegazrd, M.B., Brix, J., Jensen, P.A., Glarborg, P., Jensen, A.D., Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010 (5), 581-625.

Tokunaga, J., Solubilities of sulfur dioxide in aqueous alcohol solutions, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1974 (19), 162-165.

Tontiwachwuthikul, P., Meisen, A., Jim Lim, C., CO₂ absorption by NaOH, monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed column, *Chemical Engineering Science*, 1992 (47), 81-390

Tranier, J.P., Dubettier, R., Darde, A., Perrin, N., Air separation flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems, *Energy Procedia*, 2011 (4), 966-971.

Tromans, D., Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water : a thermodynamic analysis", *Hydrometallurgy*, 1998 (48), 327-342.

Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., Richon, D., Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system measurement and modelling from 278.2 to 318.2K, *Fluid Phase Equilib*, 2004 (226), 333-344.

Van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J., *Chimie et industrie* numéro spécial du congrès international de chimie industrielle, Bruxelles, 1948, 168.

van Krevelen, D.W., Hoftijzer, P.J., numéro spécial du XXIème congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles 7, 1948.

Vidal, J., *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*, IFP, Technip, 1997

Vilcu, R., Gainar, I., *Rev. Roum. Chim.* 12., Loslichkeit der Gase Unter Druck in Flussigkeiten .i. das System Kohlendioxid-Wasser., 1967, 181-189.

De Visser, E., Hendriks, C., Barrio, M., Molnvik, M.J., de Koeijer, G., Liljemark, S., Le Gallo, Y., Dynamis CO₂ quality recommendations, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2008 (2), 478-484.

Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM), 3^{ème} édition, 2012

Wiebe, R., Gaddy, V.L., The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100°C, at pressures to 700 atmospheres *J. Am. Chem. Soc.*, 1939 (61), 315-318.

Winkler, L.W., *Solubilities inorganic and metal-organic compounds*, American Chemical Society Washington D.C., 1965.

Yasunishi, A., Yoshida, F., Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions, *Journal of Chemical Engineering Data*, 1979 (24), 11-14.

Zacharia, I.G., Deen, W.M., Diffusivity and Solubility of Nitric Oxide in Water and Saline, *Annals of Biomedical Engineering*, 2005 (33), 214–222.

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.

Zel'winski, Y.D., *Zhurm. Khim. Prom* (in Russian) cited in IUPAC NIST Solubility data base, 1937 (14), 1250-1257

Zemaitis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N. C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, AIChE, 1986.

ANNEXES

A. DONNEES SUR LES EQUILIBRES DES NOX

- ✓ Constantes d'équilibre pour les quatre équilibres prédominants en phase gaz (Hüpen et al. 2005)

$$\text{Log}_{10}(K_i) = \frac{A}{T} + B$$

Equation n°	A	B
II-5	2993	-9.226
II-6	2072	-7.234
II-7	2051.17	-6.7238
II-8	2003.8	-8.757

- ✓ Valeurs de constante de Henry recensées par Sander (1999)

Espèces	H / M.atm ₁ ⁻¹	références
NO	7,9×10 ⁻⁷	Wilhelm et al. [1977]
	1,4×10 ⁻³	Zafirou and McFarland [1980]
	1,9×10 ⁻³	Schwartz and White [1981]
	1,9×10 ⁻³	Durham et al. [1981]
	1,9×10 ⁻³	Dean [1992]
	1,9×10 ⁻³	Lide and Frederikse [1995]
NO ₂	3,4×10 ⁻²	Berdnikov and Bazhin [1970]
	7,0×10 ⁻³	Lee and Schwartz [1981]
	4,0×10 ⁻²	Lee and Schwartz [1981]
	2,4×10 ⁻²	Lee and Schwartz [1981]
	1,2×10 ⁻²	Schwartz and White [1981]
	4,1×10 ⁻²	Durham et al. [1981]
NO ₃	1,2×10 ⁻²	Chameides [1984]
	3,4×10 ⁻²	Berdnikov and Bazhin [1970]
	1,2×10 ¹	Chameides [1986]
	2	Thomas et al. [1993]
	6,0×10 ⁻¹	Rudich et al. [1996]
N ₂ O ₃	1,8	Thomas et al. [1998]
	6,0×10 ⁻¹	Schwartz and White [1981]
	2,6×10 ¹	Durham et al. [1981]

N ₂ O ₄	1,4	Schwartz and White [1981]
	1,6	Durham et al. [1981]
N ₂ O ₅	∞	Jacob [1986]
	2,1	Fried et al. [1994]
	∞	Sander and Crutzen [1996]
HNO ₂	4,9×10 ¹	Schwartz and White [1981]
	3,7×10 ¹	Durham et al. [1981]
	4,9×10 ¹	Chameides [1984]
	4,8×10 ¹	Martin [1984]
	4,9×10 ¹	Park and Lee [1988]
	5,0×10 ¹	Becker et al. [1996]
HNO ₃	2,1×10 ⁵	Schwartz and White [1981]
	8,9×10 ⁴	Durham et al. [1981]
	2,6×10 ⁶	Chameides [1984]
	3,5×10 ⁵	Hoffmann and Jacob [1984]
	2,4×10 ⁶	Brimblecombe and Clegg [1989]
	2,1×10 ⁵	Lelieveld and Crutzen [1991]

B. FONCTIONNEMENT CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

✓ Montage AS14

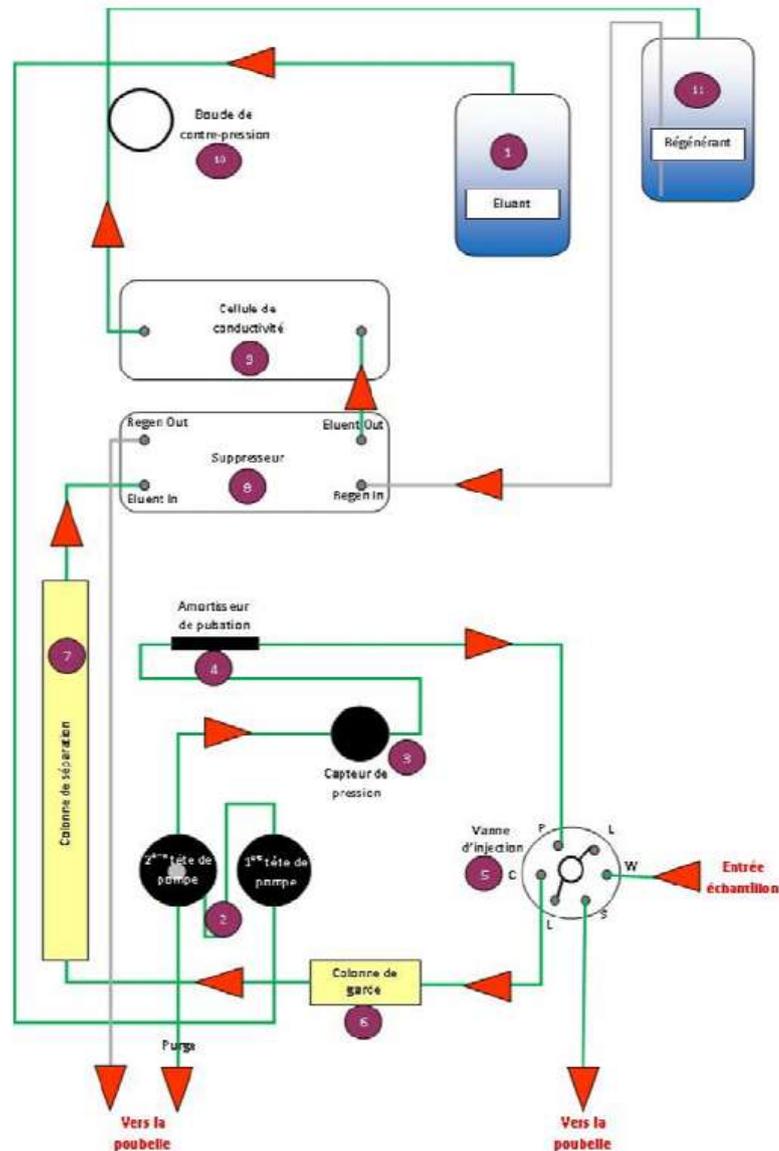


Figure Annexe B-1 : schéma du montage de l'ICS-900 pour l'analyse des anions, circulation du fluide

L'éluant est pompé à travers deux têtes de pompe. Il est dirigé vers un capteur de pression permettant de s'assurer de la stabilité du système puis vers un amortisseur de pulsation permettant d'éliminer les bruits de fond (petites variations de pression).

L'éluant passe ensuite dans la vanne d'injection, il s'agit d'une vanne six voies, à deux positions, l'une fait passer l'éluant directement vers la colonne de séparation et la seconde position fait passer l'éluant dans la boucle d'injection. Lorsque la vanne est dans la première

position la boucle d'injection est remplie par l'échantillon à analyser. L'excédent d'échantillon est envoyé à la poubelle.

Lorsque la boucle d'échantillonnage est chargée, la vanne d'injection est basculée en position injection. Le volume à analyser est alors entraîné par l'éluant vers la colonne de garde qui retient les contaminants et éventuelles particules pouvant endommager la colonne de séparation. Puis l'échantillon passe dans la colonne où s'opère la séparation des différents ions. Le mélange échantillon/éluant passe alors dans le suppresser où la conductivité de l'éluant est diminué permettant une meilleure sensibilité de la détection dans la cellule conductimétrique. Le signal récupéré ici permet de qualifier (temps de rétention) et quantifier (aire/hauteur du pic) les ions contenus dans l'échantillon.

En sortie de la cellule, le mélange échantillon/éluant est envoyé à la poubelle.

✓ Montage ICE AS1

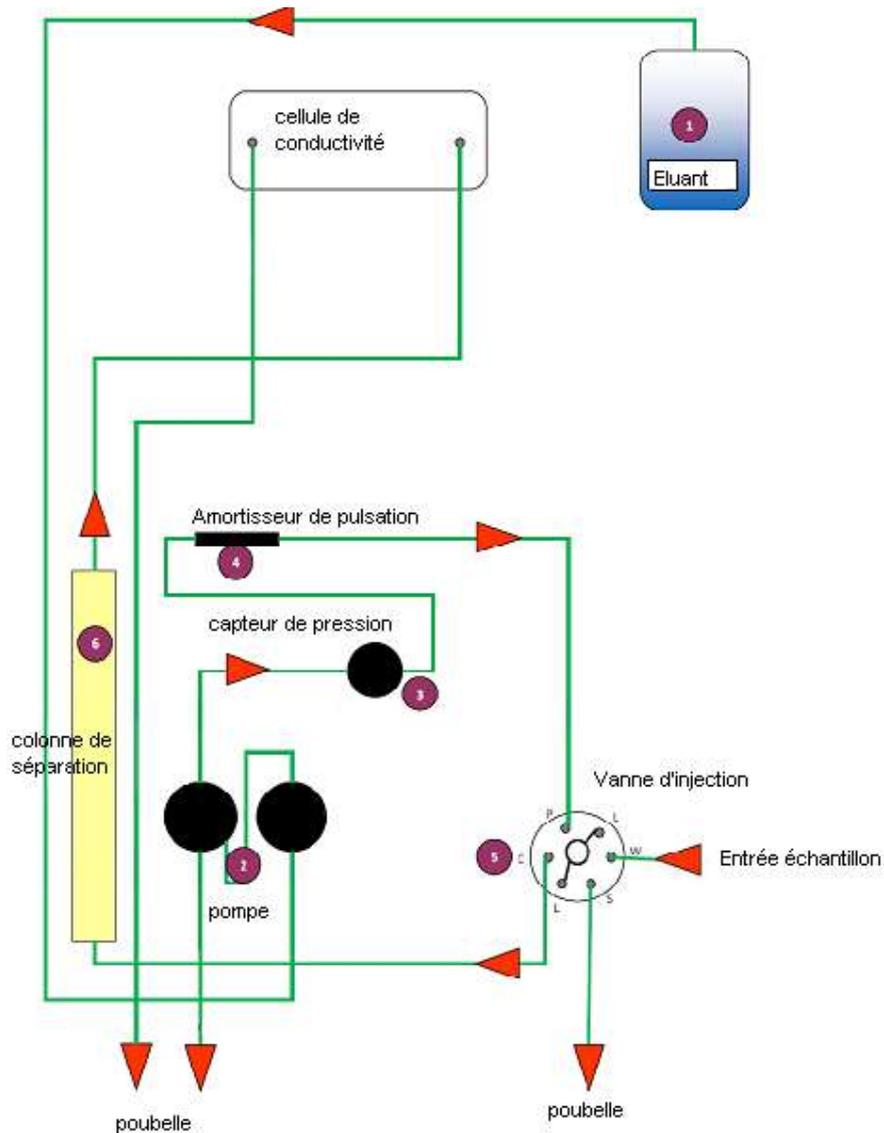
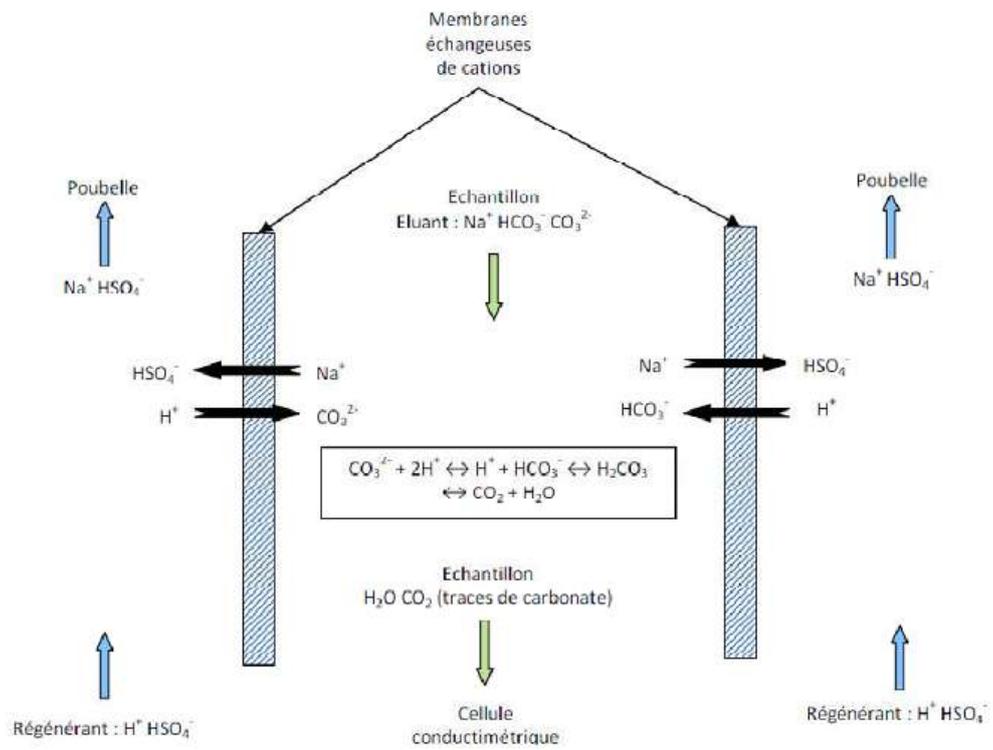


Figure Annexe B-2 : schéma du montage de l'ICS-900 pour l'analyse des carbonates, circulation du fluide

Le principe pour la mesure des carbonates est le même qu'expliqué ci-avant à l'exception des passages par la colonne de garde et le suppresseur.

✓ Principe de la suppression chimique



**C. CALCUL DU COEFFICIENT A_{F5} POUR L'INCERTITUDE SUR L'ETALONNAGE
(EQUATION III-10)**

$$A_{F5} = \frac{A_{F1}(m_{CO2} - \bar{m})^2 + A_{F2} \left(m_{CO2}^2 - \frac{\sum n_i m_i^2}{N} \right) - 2A_{F3}(m_{CO2} - \bar{m}) \left(m_{CO2}^2 - \frac{\sum n_i m_i^2}{N} \right)}{A_{F4}}$$

Avec :

$$A_{F1} = \sum_i n_i \left(m_i^2 - \frac{1}{N} \sum_i n_i m_i^2 \right)^2$$

$$A_{F2} = \sum_i n_i (m_i - \bar{m})^2$$

$$A_{F3} = \sum_i n_i (m_i - \bar{m}) \left(m_i^2 - \frac{1}{N} \sum_i n_i m_i^2 \right)$$

$$A_{F4} = A_{F1} A_{F2} - A_{F3}^2$$

$$u(n_{ini}) = n_{ini} \frac{u(V_{gazcompteur})}{V_{gazcompteur}}$$

D. CALCUL DE L'INCERTITUDE EXPERIMENTALE PAR LA METHODE SYNTHETIQUE

L'incertitude sur le nombre de mole introduit dans la cellule dépend uniquement de l'incertitude du compteur volumétrique.

$$u(n_{CO_2}^{ini}) = n_{ini} \frac{u(V_{compteur})}{V_{compteur}}$$

L'incertitude du nombre de mole de CO₂ dans la phase gaz dépend des incertitudes sur la pression, la température et le volume de la phase gaz.

$$u(n_{CO_2}^V) = n_{fin} \sqrt{\left(\frac{u(P_{CO_2})}{P_{CO_2}}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(V^V)}{V^V}\right)^2}$$

L'étalonnage des sondes Pt100 par le LNE donne une incertitude type sur la température de 0,057 K. La précision du capteur de pression est de 0,01 MPa. La loi de distribution des capteurs de pression n'est pas connue. L'incertitude type du capteur de pression est donc assimilée à sa précision.

L'incertitude du volume de gaz dépend de l'incertitude de volume de liquide et du volume total de la cellule. Et l'incertitude sur le volume de la phase liquide dépend de la masse de solvant pesée et de la masse volumique.

$$u(V^V) = \sqrt{u(V^T)^2 + u(V^{aq})^2}$$

$$u(V_{liq}) = V_{liq} \sqrt{\left(\frac{u(w_{solv})}{w_{solv}}\right)^2 + \left(\frac{u(\rho_{solv})}{\rho_{solv}}\right)^2}$$

La précision de la balance permettant d'avoir la masse de solvant introduit dans la cellule est de 0,0001 kg. Pour avoir l'incertitude type de cette mesure, la loi de distribution est nécessaire. Dans le cas d'une balance analytique, il s'agit d'une distribution rectangulaire.

Au final, on obtient une incertitude sur la molalité en CO₂ dans la phase liquide qui dépend du nombre de mole initial et final de CO₂ dans la phase gaz et de la masse de solvant.

$$u(m_{CO_2}) = m_{CO_2} \sqrt{\left(\frac{\sqrt{u(n_{CO_2}^{ini})^2 + u(n_{CO_2}^V)^2}}{(n_{CO_2}^{ini} - n_{CO_2}^V)}\right)^2 + \left(\frac{u(w_{solvant})}{w_{solvant}}\right)^2}$$

E. MESURE DE REPETABILITE DE L'APPAREIL DE CHROMATOGRAPHIE IONIQUE POUR LA MESURE DU CO₂ TOTAL EN PHASE AQUEUSE

N° d'injection	boucle de 2 µl	boucle de 0,4 µl
1	0,69442	0,6188
2	0,69660	0,6135
3	0,70547	0,6120
4	0,70727	0,6195
5	0,70039	0,6157
6	0,70969	0,6053
7	0,71069	0,6128
8	0,70901	0,5924
9	0,71268	0,6137
10	0,71103	0,6085
11	0,70732	0,6043
12	0,69685	0,6009
13	0,71780	0,6079
14	0,69747	0,6065
15	0,70056	0,6048
16	0,69876	0,6133
17	0,69258	0,6040
18	0,70724	0,6043
19	0,71845	0,6047
20	0,71256	0,6085
écart type	0,0077	0,0065
moyenne	0,7053	0,6086
variation %	1,09%	1,07%

F. CALCUL D'INCERTITUDE DE LA METHODE SYNTHETIQUE

	incertitude			incertitude			incertitude			incertitude			incertitude		
	valeur	type	relative												
$m_{\text{solv}} / \text{kg}$	0,483	1,15E-04	0,02%	0,503	1,15E-04	0,02%	0,483	1,15E-04	0,02%	0,496	1,15E-04	0,02%	0,50537	1,15E-04	0,02%
$V_{\text{liq}} / \text{m}^3$	4,83E-04	1,15E-07	0,02%	5,03E-04	1,15E-07	0,02%	4,83E-04	1,15E-07	0,02%	4,96E-04	1,15E-07	0,02%	5,05E-04	1,15E-07	0,02%
$V_{\text{cellule}} / \text{m}^3$	2,40E-03	1,30E-05	0,54%												
$V_{\text{gaz}} / \text{m}^3$	1,92E-03	1,30E-05	0,68%	1,90E-03	1,30E-05	0,69%	1,92E-03	1,30E-05	0,68%	1,90E-03	1,30E-05	0,68%	1,89E-03	1,30E-05	0,69%
P / Pa	610000	1,00E+04	1,64%	990000	1,00E+04	1,01%	1970000	1,00E+04	0,51%	3020000	1,00E+04	0,33%	4740000	1,00E+04	0,21%
T / K	298,15	6,00E-02	0,02%												
débit / $\text{Nm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	5,00E-03	5,10E-05	1,02%												
$V_{\text{gazcompteur}} / \text{m}^3$	8,56E-03	8,73E-05	1,02%	1,41E-02	1,44E-04	1,02%	1,95E-02	1,98E-04	1,02%	7,50E-02	7,65E-04	1,02%	1,24E-01	1,27E-03	1,02%
$n_{\text{ini}} / \text{mol}$	5,83E-01	5,95E-03	1,02%	9,48E-01	9,67E-03	1,02%	1,98E+00	2,02E-02	1,02%	3,29E+00	3,36E-02	1,02%	5,51E+00	5,62E-02	1,02%
$n_{\text{fin}} / \text{mol}$	4,86E-01	8,63E-03	1,77%	7,97E-01	9,74E-03	1,22%	1,68E+00	1,42E-02	0,85%	2,79E+00	2,12E-02	0,76%	4,93E+00	3,54E-02	0,72%
$n_{\text{CO}_2} / \text{mol}$	9,70E-02	1,05E-02	10,80%	1,51E-01	1,37E-02	9,11%	3,01E-01	2,47E-02	8,21%	4,99E-01	3,97E-02	7,96%	5,80E-01	6,64E-02	11,44%
$m_{\text{CO}_2} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,01E-01	2,17E-02	10,81%	2,99E-01	2,73E-02	9,11%	6,23E-01	5,11E-02	8,21%	1,01E+00	8,00E-02	7,96%	1,15E+00	1,31E-01	11,44%
x_{CO_2} Elargie (x2)	3,71E-03	4,00E-04	10,81%	5,52E-03	5,03E-04	9,11%	1,14E-02	9,36E-04	8,21%	1,83E-02	1,46E-03	7,96%	2,08E-02	2,38E-03	11,44%
			21,61%			18,23%			16,41%			15,91%			22,88%

AQUEOUS ELECTROLYTE THERMODYNAMICS**APPENDIX 9.4****Brelvi and O'Connell Correlation for Partial Molal Volumes**

From: S.W. Brelvi & J.P. O'Connell, "Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molal Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids", AIChE J, v18, #6, pp1239-1243 (1972)

The partial molal volume of solute 1 at infinite dilution in solvent 2 can be calculated using the equation presented by Brelvi and O'Connell:

$$\frac{\bar{v}_1^0}{K_2^0 R T} = 1. - C_{12}^0 \quad (\text{A9.4a})$$

where: \bar{v}^0 - partial molar volume at infinite dilution, cm³/g mole

R - gas constant, 82.06 atm cm³/g mole K

T - temperature, Kelvins

C_{12}^0 - reduced volume integral of the molecular direct correlation function c_{ij} at infinite dilution

K_2^0 - isothermal compressibility at infinite dilution, atm⁻¹

The following terms were also defined and used to calculate the C_{12}^0 and K_2^0 terms:

v_1^* - characteristic volume of i, cm³/g mole. For nonpolar species the critical volume, v_c , may be used; experimental compressibility data may be used to determine v^* for polar compounds. Some values are tabulated below.

ρ - pure solvent density, g mole/cm³

$\tilde{\rho}$ - reduced density = ρv_1^*

The reduced volume integral may be calculated using one of the following equations:

when $2. \leq \tilde{\rho} \leq 2.785$

$$\ln - C_{12}^0 \left[\frac{v_2^*}{v_1^*} \right]^{.62} = -2.4467 + 2.12074 \tilde{\rho} \quad (\text{A9.4b})$$

when $2.785 \leq \tilde{\rho} \leq 3.2$

$$\ln - C_{12}^0 \left[\frac{v_2^*}{v_1^*} \right]^{.62} = 3.02214 - 1.87085 \tilde{\rho} + .71955 \tilde{\rho}^2 \quad (\text{A9.4c})$$

The isothermal compressibility may be calculated from the following equation:

$$\ln \left[1 + \frac{1}{\rho K R T} \right] = - .42704 (\tilde{\rho} - 1.) + 2.089 (\tilde{\rho} - 1.)^2 - .42367 (\tilde{\rho} - 1.)^3 \quad (\text{A9.4d})$$

Table 1: Characteristic volumes*

<u>species</u>	<u>v*, cm³/g mole</u>
H ₂ O	46.4
H ₂ S	90.0
NH ₃	65.2
SO ₂	115.0
CO ₂	80.0

* These values, along with characteristic volumes for an additional 84 compounds, are tabulated in:

J. Prausnitz, T. Anderson, E. Grens, C. Eckert, R. Hsieh, J. O'Connell, Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ (1980) Appendix C-1, pp145-149