



*Société Française  
de Génie des Procédés*  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



# Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique

## Les électrolytes

Colloque SFGP Groupe de travail thermodynamique

Les électrolytes

- Vous travaillez avec des solutions d'électrolytes mais manquez de base de compréhension des phénomènes ?
- Vous connaissez bien ces mélanges complexes et cherchez des partenariats industriels ?
- Vous désirez développer une nouvelle compétence ou simplement partager vos derniers résultats ?

**Dans tous les cas, nous vous attendons pour la journée thématique « électrolytes » le 13 juin 2012, à l'école des Mines de Paris:**

De nombreux modèles thermodynamiques ont été développés pour prédire le comportement des fluides, aussi bien pour les composés purs que pour les mélanges. En parallèle, des théories permettant de prédire le comportement et les propriétés thermophysiques des solutions électrolytiques ont également été développées. Par exemple, nous pouvons citer la théorie de Debye - Hückel. Malgré le grand nombre d'applications industrielles des solutions d'électrolytes (l'hydrométallurgie, la capture du CO<sub>2</sub>, le traitement des eaux, l'agroalimentaire, etc..) les modèles thermodynamiques pour ces systèmes, indispensables pour le dimensionnement des unités, évoluent lentement. Ceci peut s'expliquer par la nature particulièrement complexe de ces mélanges et des interactions entre les espèces chimiques qui y sont présentes. Cependant, une connaissance plus précise des interactions et des techniques de calcul a permis de mettre au point des modèles dont la précision s'est améliorée au fur et à mesure. De même, les techniques de mesures ont beaucoup évolué : les données que l'on peut obtenir sont de plus en plus précises et permettent de mieux paramétrer les modèles.

Cette journée a pour but de faire un état de l'art des modèles thermodynamiques existant, de montrer des applications à des cas industriels complexes, puis de définir quels sont les besoins industriels actuels en terme de mesures expérimentales et de modèles à développer.



**Société Française  
de Génie des Procédés**  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



Date : 13 juin 2012

Lieu : Paris (Mines Paristech) salle V334

### Programme prévisionnel de la journée

<b>Horaire (à titre indicatif)</b>	<b>Titre</b>	<b>Nom</b>
9h00 – 9h15	<b>Accueil des participants + café</b>	
	Accueil SFGP	J.C. de Hemptinne (IFPEN)
	Présentation Mines Paristech	C. Coquelet (Mines Paristech)
<b>Les électrolytes, mais qu'est ce que c'est ?</b>		
9h45	Modélisation des solutions d'électrolytes en relation avec leurs spécificités	W. Fürst (ENSTA Paritech)
10h15	Récents développements en modélisation des solutions d'électrolytes	P. Paricaud (ENSTA Paritech)
11h00	Simulation de la thermodynamique et de la structure moléculaire de solutions concentrées de sels de lanthanides(III)	P. Guilbaud (CEA)
11h45	Présentation des posters	C. Coquelet (Mines Paristech)
<b>12h00 Déjeuner + posters (VI17)</b>		
<b>Horaire (à titre indicatif)</b>	<b>Titre</b>	<b>Nom</b>
<b>Quelques applications et exemples</b>		
13h30	Décarbonatation du gaz naturel : quel outil de simulation pour les ingénieurs procédés ?	Jing Zhao (TOTAL)
14h00	Séquestration du CO <sub>2</sub>	J. Corvisier (Mines Paristech Geosciences)
<b>14h30 Pause café</b>		
14h45	Importance de la thermodynamique en métallurgie : Difficultés rencontrées pour modéliser les solutions des procédés hydrométallurgiques	J. Montagnon F. Delvallée (ERAMET)
15h15	Les complexes d'éléments <i>f</i> avec les ions sulfates: détermination de leur stabilité thermodynamique avec la formule SIT	T. Vercouter (CEA)
<b>15h45 16h45 Table Ronde Animée par Alain Gaunand (Mines Paristech) : Quels sont les besoins pour le développement de « bons » modèles thermodynamiques pour la représentation des propriétés thermo physiques utiles pour l'industrie ?</b>		



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



## **LES PRESENTATIONS :**

### **Modélisation des solutions d'électrolytes en relation avec leurs spécificités**

W. Fürst, Directeur UER Chimie et Procédés, ENSTA-ParisTech

La présentation commencera par une introduction à la thermodynamique des solutions d'électrolytes où seront détaillées les caractéristiques thermodynamiques fondamentales de ces systèmes : rôle du solvant, grandeurs spécifiques et, en introduction à la présentation des familles de modèles, description des interactions spécifiques aux électrolytes. Dans la deuxième partie de cette présentation, une description des grandes familles de systèmes d'électrolytes sera faite. Cette répartition tient compte des problèmes de modélisation associés à chaque type de solution. Enfin la présentation se focalisera sur les modèles couramment utilisés pour la représentation des grandeurs thermodynamiques des solutions d'électrolytes, à l'exclusion des développements récents basés sur des extensions des équations d'état de type SAFT qui font l'objet d'une autre présentation.



*Société Française*  
**de Génie des Procédés**  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



## **Récents développements en modélisation des solutions d'électrolytes**

Patrice Paricaud, Unité de Chimie et Procédés, ENSTA-ParisTech, 32 Boulevard Victor, 75739 Paris  
cedex 15.

La modélisation thermodynamique des solutions d'électrolytes a de nombreuses applications dans l'industrie chimique (extraction liquide-liquide, traitement et désalinisation de l'eau, capture du CO<sub>2</sub>, électrolyses, nucléaire,...). Les modèles de type équation d'état sont des approches particulièrement attractives car ces modèles permettent de représenter avec une seule équation toutes les phases fluides (liquides et vapeur) et ils considèrent de manière explicite toutes les espèces chimiques. Les équations d'état permettent de travailler à haute pression et de calculer d'avantage de propriétés que les modèles à énergie de Gibbs d'excès (gex), comme la masse volumique de la solution. Bien que les expressions mathématiques des équations d'état soient en général beaucoup plus compliquées que celles des modèles à gex, leur utilisation est au final plus simple car ces modèles peuvent à eux seuls traiter des mélanges multiconsituants et multiphasiques et calculer toutes les propriétés thermodynamiques (équilibres, enthalpies, cp..), sans avoir à combiner différentes approches plus ou moins empiriques (pas de loi de Henri, de corrélation des pressions de vapeur ni de facteur de Poynting, ..). De plus, les paramètres de ces modèles ont une signification physique bien déterminée, ce qui facilite le paramétrage.

Les équations de type SAFT sont particulièrement bien adaptées aux solutions d'électrolytes car ces modèles prennent en compte explicitement les liaisons hydrogènes entre les molécules de solvant (eau, alcools, ...). Au cours de cette présentation, je présenterai quelques récents développements en modélisation des solutions d'électrolytes avec des modèles de type SAFT. Nous verrons les principales améliorations théoriques apportées par rapport au modèle de Debye-Hückel, puis nous insisterons sur les différentes manières de traiter les interactions ion - solvant dites de solvation et les stratégies adoptées pour le paramétrage des modèles. Enfin je parlerai des limites actuelles de ces modèles et d'éventuelles améliorations pouvant être envisagées dans un futur proche.



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



## **Simulation de la thermodynamique et de la structure moléculaire de solutions concentrées de sels de lanthanides(III)**

P. Guilbaud, CEA

La maîtrise et l'amélioration des procédés de séparation par extraction liquide-liquide qui sont conduits dans le cycle du combustible nucléaire nécessitent de connaître les données thermodynamiques des systèmes chimiques envisagés. Parmi ces données, les coefficients d'activités des sels d'actinides et de lanthanides impliqués dans la phase aqueuse sont essentiels pour la description des solutions concentrées rencontrées dans ces procédés. La mesure de ces coefficients d'activité est malheureusement extrêmement compliquée (voire impossible) pour les actinides du fait i) de la multiplicité de leurs états d'oxydation en solution et ii) de leur radioactivité. Un modèle qui permet de rendre compte des propriétés de ces solutions concentrées, et de ces coefficients d'activité est par conséquent indispensable. Au CEA Marcoule, nous avons mis en place depuis quelques années une approche multi-échelle basée sur des simulations de dynamique moléculaire (solvant explicite) afin de caractériser la structure de ces solutions concentrées, puis de pouvoir utiliser les résultats obtenus pour calculer des grandeurs thermodynamiques telles que les coefficients d'activité de ces solutions à l'aide de modèles gros-grain (solvant implicite) ou macroscopiques (BIMSA).



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



## **Décarbonation du gaz naturel : quel outil de simulation pour les ingénieurs procédés ?**

Jing Zhao, TOTAL, DGEP/DEV/ED/ECP, Tour Coupole (17D60) 2 Place Jean Millier - La Défense 6, 92 078 Paris La Défense Cedex

Les procédés de décarbonation du gaz naturel par les solvants à base d'alcanolamine, et tout particulièrement leur mise en œuvre dans une chaîne de production de GNL (Gaz Naturel Liquéfié), présentent deux caractéristiques notables pour l'ingénieur en charge de leur simulation et de leur dimensionnement. D'une part, ces procédés font appel aux différents principes fondamentaux du génie chimique : physico-chimie des solutions, transfert thermique, transfert de matière en présence de réactions chimiques, thermodynamique... D'autre part, ces différents phénomènes ou propriétés doivent être considérés sur une gamme étendue de températures, de 20 à 135 °C, et de pressions partielles en CO<sub>2</sub>, allant de quelques dizaines de pascal jusqu'à 20 bars. Il est fondamental pour l'ingénieur de disposer d'outils précis.

Déclinée du point de vue thermodynamique, la problématique inhérente aux procédés de décarbonation par solvants présente deux facettes indissociables : l'accès à des données expérimentales de qualité permettant de valider des outils de calcul, et l'accès à des modèles précis, extrapolables, compatibles avec les spécificités des autres modèles requis pour la simulation du procédé et ergonomiquement utilisables pour la simulation du procédé. Il est nécessaire aujourd'hui, pour l'ingénieur, de trouver un compromis entre ses attentes et les outils disponibles.



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



## **MODELISATION DES INTERACTIONS EAU/GAZ/ROCHES POUR LES CODES DE TRANSPORT-REACTIF – APPLICATION AU CAS DU STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO<sub>2</sub>**

Jérôme Corvisier, MINES ParisTech, Centre de Géosciences, 35 rue Saint-Honoré 77305  
Fontainebleau cedex, France

e-mail: [jerome.corvisier@mines-paristech.fr](mailto:jerome.corvisier@mines-paristech.fr)

De nombreuses applications des codes de transport-réactif dans des domaines très variés nécessitent la prise en compte d'une phase gazeuse et des interactions eau/gaz/roche, notamment en géosciences et dans le cadre du stockage géologique du CO<sub>2</sub> en particulier. Les modèles d'équilibre eau/gaz sont souvent différents d'un gaz à l'autre et complexes afin de garantir une précision importante. Pourtant, les algorithmes ne doivent pas nécessiter trop de temps de calcul, au risque de ne plus pouvoir s'appliquer aux grandes échelles d'espace et de temps. Toutefois, en utilisant les méthodes de résolution de Cardan et de séparation d'opérateurs, les lois d'état cubiques peuvent être efficacement implémentées dans ces codes, comme elles l'ont été dans CHESS, code de calcul géochimique développé au Centre de Géosciences de MINES ParisTech. CHESS permet donc de modéliser des expériences de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans des solutions chargées en NaCl ainsi que des expériences plus complexes de réactivité des systèmes eau/NaCl/roche au contact de différents gaz ou mélanges gazeux. Les résultats alors obtenus sont satisfaisants lorsqu'ils sont confrontés aux mesures.



Société Française  
de Génie des Procédés

La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux



## Application de la formule SIT aux solutions électrolytiques d'actinides

Thomas Vercouter, Laboratoire de développement analytique nucléaire, isotopique et élémentaire, CEA Saclay, DEN, DANS, DPC, SEARS, LANIE, F-91191 Gif-sur-Yvette cedex.

Les actinides, naturels (uranium, thorium) ou formés dans les réacteurs nucléaires (plutonium, américium, curium), peuvent être présents en solutions relativement concentrées selon les procédés mis en œuvre – extraction du minerai, recyclage du combustible usé, stockage des déchets -. Le comportement chimique de ces éléments en milieux aqueux peut, dans certains cas, être gouverné par la thermodynamique. Ainsi, des efforts ont été menés afin d'acquies expérimentalement les données thermodynamiques utiles, et de constituer un ensemble cohérent de données permettant de modéliser la spéciation pour des applications opérationnelles ou de la prévision. Dans le cas des solutions électrolytiques concentrées, plusieurs modèles d'activité des ions ont été utilisés, en particulier les équations de Pitzer et issus de la théorie de Brønstedt-Guggenheim-Scatchard. Le modèle de la Théorie de l'Interaction Spécifique (SIT) s'applique particulièrement bien aux milieux relativement concentrés (jusqu'à environ  $4 \text{ mol.kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ ) avec un niveau d'approximation adapté. Ce modèle sera présenté à travers des études expérimentales sur des actinides et lanthanides.





*Société Française  
de Génie des Procédés*  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



POSTERS

N°1

## Experimental study of electrolyte systems encountered in marine gas hydrate deposits: Application to offshore industry

Olivia Fandiño<sup>1</sup>, Anne-Claire Bach<sup>1,2</sup>, Yann Jacopin<sup>1,3</sup>, Dominique Birot<sup>1</sup> and Livio Ruffine<sup>1</sup>

[1] IFREMER, Centre de Brest, Département de Géosciences Marines, 29280 Plouzané, France

[2] Département Génie Chimique - Génie des Procédés, I.U.T de Saint-Nazaire B.P 420, 44606 Saint-Nazaire, FRANCE

[3] Département Mesures Physiques, I.U.T. de Lannion B. P. 30219, 22302 Lannion Cedex, FRANCE

Natural gas hydrates occur abundantly in nature, both in the Arctic regions and in marine sediments. These large methane reservoirs are now being considered as a potential energy resource, therefore an intense research activity is ongoing worldwide to better understand their behaviour. Beside, hydrate deposits are also seen as reservoirs for carbon dioxide sequestration. The coupling of both processes would be a good opportunity for the energy industry as it would enable to cut down on the greenhouse gas emission while exploiting hydrocarbon reserves. However, hydrate deposits are complex geologic features in which numbers of physicochemical reactions take place. The biologically mediated anaerobic oxidation of methane coupled with sulphate reduction is the main one which consumes the hydrate-bound methane. It is expressed as follows:



The produced bicarbonate reacts with the pore-water dissolved calcium to produce carbonate precipitations. Presences of both hydrates and carbonates modify the strength of sediments; accordingly the characterization is very important in the assessment of the location of seafloor production equipment.

In addition, the injection of CO<sub>2</sub> into hydrate deposits will change the pore-water composition as well as the pH of the medium. This in turn will both change the stability field of hydrate deposit and promote the precipitation of some carbonates and the dissolution of others. Overall, the stability of the seafloor can also change and that will impact on the industrial seafloor installation.

This poster aims at highlighting the importance of understanding mixed-salt electrolyte behaviours and their application to offshore industry. Experimental development for accurate methane and carbon dioxide solubility measurements as well as hydrate stability field determination in such electrolytes will be presented along with preliminary results.



Société Française  
de Génie des Procédés  
La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux



N°2

## MODELLING OF ELECTROLYTES WITH ePPC-SAFT

Justyna Rozmus<sup>a1</sup>, Jean-Charles de Hemptinne<sup>a</sup>, Amparo Galindo<sup>b</sup>, Simon Dufal<sup>b</sup>, Pascal Mougin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IFP Energies nouvelles, 1-4 avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison, France

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, United Kingdom

Accurate predictions of phase behaviour and thermophysical properties are crucial in design and optimization of numerous industrial processes. Classical process simulators contain numerous models able to precisely characterize even complex systems. Nevertheless, most of them fail when electrolytes appear.

It is well-known that dissolved salts strongly affect the phase equilibria of aqueous solutions, modifying their boiling temperatures and resulting in salting out of gases. Therefore, a description of these temperature sensitive systems requires very precise and specially adapted models. Understanding that electrolytes containing mixtures are of widespread interest in many industrial fields, we extended the PPC-SAFT equation of state, that was adapted to water + hydrocarbon systems by Nguyen-Huynh et al. [1], to electrolytes. For this purpose we included two additional electrolyte terms: long-range Coulombic interactions are taken into account by mean spherical approximation theory (MSA) and the solvation energy of the ions is described using Born term [2]. The dielectric constant of the solvent varies with salt concentration according to the predictive Pottel rule.

We have searched for ion specific, temperature independent, parameters which cover all of the most important monovalent salts (20 alkali halides). The ion diameters used by the model are those of Pauling. In the SAFT framework, we consider that dispersive energy can be neglected and all interactions can be described using association, thus only the associative parameters are required.

ePPC-SAFT is able to accurately predict the mean ionic activity coefficient (MIAC), density, vapour pressure and gas solubility (salting out) in water over a wide temperature and molality range (25-200°C and 0-6 molal). For instance, the overall AAD of 6.8 % was obtained for MIAC. The results of the model, in the context of possible industrial applications, will be presented.

[1] Nguyen-Huynh, D., de Hemptinne, J.C., Lugo, R., Passarello, J.P., Tobaly, P., *Ind.Eng.Chem.Res.* 50 (2011) 7467-7483.

[2] Inchekel, R., de Hemptinne, J.C., Fürst, W., *Fluid Phase Equilib.* 271 (2008) 19-27.



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



N°3

## Vapour-Liquid equilibria on the carbon dioxide-aqueous solutions systems from 293 to 393 K : experiments and modeling.

F Lucile<sup>1,2</sup>, P Cezac<sup>1</sup>, F Contamine<sup>1</sup>, D Houssin-Agbomson<sup>2</sup>, P Arpentinier<sup>2</sup>, O Baudouin<sup>3</sup>

1Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511 Pau cedex, France.

2 Air Liquide, Centre de Recherche Claude-Delorme, 78350 Les Loges-en-Josas, France

3 PROSIM, Stratège Bâtiment A, BP 27210, 31672 Labège Cedex, France

Oxy-fuel combustion capture consisting in using pure oxygen rather than air during the combustion step of a power plant is one of the promising approaches for CCS. Air Liquide is involved in the oxy-fuel combustion both for supplying pure oxygen and for separating and purifying CO<sub>2</sub> of impurities (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>) in CO<sub>2</sub> compression and purification unit (CO<sub>2</sub> CPU). Calculation of thermodynamics properties of phase equilibria is the heart of CAPE tools used for design and optimization of processes. The general purpose of this work is the characterization of the behaviour of raw CO<sub>2</sub> containing SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub> with aqueous solutions (water and water / NaOH) under pressure at thermodynamic equilibrium. In this study the CO<sub>2</sub> / water system is investigated to validate the experimental apparatus. New experimental data are obtained for the CO<sub>2</sub> / NaOH / water.



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



N°4

## Thermodynamic Modeling of Thermal Salt Production Process.

C Coussine<sup>1,2</sup>, P Cezac<sup>1</sup>, JP Serin<sup>1</sup>, F Contamine<sup>1</sup>, JM Reneaume<sup>1</sup>, K Dubourg<sup>2</sup>, J Cambar<sup>2</sup>

1Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511 Pau cedex, France.

2 Institut du thermalisme, Université Victor Segalen Bordeaux 2, 8 rue Sainte Ursule, 40100 Dax, France.

The aim of this study is the modeling, the simulation and the optimization of a production process of thermal salt concentrated in magnesium using salt spring water. The numerical model describes an electrolytic triphasic agitated vessel in dynamic state. The set of equations (mass and energy balance, phase and chemical equations equilibrium...) is solved by the Gear method and the precipitation of different salts is automatically considered by the integrator as event. Pitzer's model is used to calculate the activity coefficients.



Société Française  
de Génie des Procédés  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



N°5

## Modélisation des systèmes CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>S / solutions aqueuses d'amines

Moussa DICKO<sup>1</sup>, Christophe Coquelet<sup>2</sup> et Dominique Richon<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, LSPM, CNRS-UPR3407 Université Paris 13, 99 Avenue J. B. Clément 93430 Villetaneuse

<sup>2</sup>Mines ParisTech, CEP/TEP, 35 Rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

Une application de la technologie de capture et de stockage du CO<sub>2</sub> est le traitement du gaz naturel pour en extraire ses gaz acides comme le CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S avec des solutions aqueuses d'amines. La conception d'appareillages pour réaliser cette opération à moindre coût nécessite une connaissance approfondie des équilibres «liquide-vapeur» et des cinétiques d'absorption des différents systèmes gaz acides/solutions aqueuses d'amines possibles. Des mesures expérimentales sont donc requises pour mettre en place les modèles qui serviront ensuite aux simulateurs de procédés. L'objectif du poster est d'expliquer comment les solubilités du CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>S dans les solutions aqueuses d'amines (MEA, DEA ou MDEA) peuvent être modélisées. Les fondements du modèle choisi au laboratoire CEP/TEP [1] ont été posés par Deshmukh et Mather en 1981 [2]. Le modèle prend en compte les réactions chimiques de type acide/base ayant lieu en phase aqueuse. Des données sur les constantes d'équilibre des réactions lui sont donc nécessaires.

La distribution des espèces moléculaires entre les phases liquide et vapeur est gouvernée par les équilibres «liquide-vapeur». La solubilité des gaz acides est déterminée par une loi de Henry. On dispose donc d'une relation pour chaque gaz acide mis en jeu (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ou autres). Pour le solvant (eau, amine), on utilise la relation classique d'isofugacité à l'équilibre «liquide-vapeur».

Une difficulté majeure se trouve dans le calcul des coefficients d'activité. En effet, le modèle de coefficient d'activité doit prendre en compte les électrolytes. Une fois que ce modèle de coefficient d'activité a été choisi, les différents paramètres du modèle peuvent être ajustés à partir des données expérimentales.

Le modèle ainsi constitué a pour objet la prédiction de l'état du système à température, pression et taux de charge donnés.

[1] M. Dicko, C. Coquelet, C. Jarne, S. Northrop, D. Richon, Acid Gases Partial Pressures above a 50 wt% aqueous Methyldiethanolamine Solution. Experimental work and modeling, Fluid Phase Equilib., 2010, 289, 99-109.

[2] Deshmukh, R. D.; Mather, A. E. A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions. Chem. Eng. Sci. 1981, 36, 355-362.



Société Française  
de Génie des Procédés  
*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



N°6

## Techniques expérimentales aux températures et pressions superambiantes : $\Delta H$ , $C_p$ , $\rho$ , $\eta$

K. Ballerat-Busserolles, M.R. Simond, J-Y. Coxam

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, équipe Thermodynamique et Interactions Moléculaires, BP 80026, F-63171 AUBIERE  
CNRS, UMR 6296, ICCF-TIM, BP 80026, F-63171 AUBIERE

L'utilisation de bases de données importantes, fiables et complètes est fondamentale pour le développement de nouveaux procédés industriels. Ces bases de données sont également essentielles dans le développement de modèles thermodynamiques prédictifs dans de nombreuses conditions environnementales, qu'il s'agisse du développement ou du dimensionnement d'installations industrielles, mais aussi que leur utilisation permette une meilleure gestion des ressources environnementales. La connaissance des conditions de stockage des gaz à effet de serre ou des nucléides radioactifs dans le sous sol nécessite par exemple des connaissances des propriétés thermodynamiques des fluides contenus dans la croûte terrestre, autant que la connaissance des qualités mécaniques des roches elles même. Si les bases de données actuelles sont généralement bien renseignées à 25°C et pression atmosphérique, les données sont beaucoup plus rares aux températures et pressions super-ambiantes. Les techniques expérimentales développées au laboratoire permettent d'accéder à ces données expérimentales.

Des cellules de mélanges à écoulement ont été mises en œuvre dans des calorimètres différentiels de type calvet C80 et BT2.15 de Sétaram. Dans ces cellules, deux tubes haute pression en Hastelloy sont soudés dans une pièce de mélange. Ce calorimètre permet par exemple de déterminer simultanément les enthalpies de dissolution du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses ainsi que la limite de solubilité du gaz en fonction de la température, de la pression, et de la composition des solutions aqueuses[1].

Un calorimètre à compensation de type Picker a été entièrement développé au laboratoire afin d'accéder aux capacités calorifiques volumiques des solutions aqueuses jusqu'à des pressions et des températures proches des valeurs critiques de l'eau. Ce calorimètre permet entre autre d'obtenir les capacités calorifiques molaires standard des solutions aqueuses d'intérêt pour le stockage des radionucléides[2].

L'obtention de la capacité calorifique standard nécessite la connaissance des densités des solutions dans les mêmes conditions de température et pression. Un densimètre à tube vibrant et à écoulement a également été entièrement développé au laboratoire pour obtenir les masses volumiques des solutions aux conditions super-ambiantes. Ainsi, les propriétés volumiques des solutions d'arsénique ont permis d'obtenir des informations sur les propriétés des solutions contenues dans les nappes aqueuses souterraines [3].

Enfin, la mise en place d'un système à fil vibrant dans un vase de pression, permet la détermination simultanée de la densité et de la viscosité de solutions dans des gammes de viscosité étendues pour des températures et des pressions très élevées [4].



*Société Française  
de Génie des Procédés*

*La science des procédés face  
aux enjeux industriels et sociétaux*



#### References.

[1] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-Busserolles, J-Y. Coxam, *J. Chem. Thermodynamics*, 40 (2008) 1022-1029

[2] E. Pourtier, K. Ballerat-Busserolles, V. Majer, *Journal of Solution Chemistry* 38 (2009) 601–618

[3] E. Perfetti , G.S. Pokrovski, K. Ballerat-Busserolles , V. Majer , F. Gibert, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 72 (2008) 713-731

[4] F. Audonnet, A.A.H. Pádua, *Fluid Phase Equilibria* 216 (2004) 235–244

N°7

## Influence de polluants sur la diffusivité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de monoethanolamine

Maxime Wang, Raquel Díaz Veloso, Alain Ledoux, Lionel Estel

Laboratoire de sécurité des procédés chimiques, INSA Rouen

alain.ledoux@insa-rouen.fr

Les cinétiques d'absorption du dioxyde de carbone dans des solutions de monoethanolamine ont été étudiées dans une cellule de Lewis. Cette cinétique dépend fortement des caractéristiques électrolytiques du liquide. Nous proposons une approche expérimentale couplée à une modélisation des phénomènes de transferts qui permet une évaluation de la diffusivité du dioxyde de carbone. Cette diffusivité est approchée pour différentes conditions expérimentales : concentration, température, présence d'impuretés, etc.



## Effect of ions polarizability on confined fluids

Richard Renou<sup>1</sup>, Aziz Ghoufi <sup>2</sup>, and Anthony Szymczyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR 6226, Rennes, 35042, France.*

<sup>2</sup> *Université de Rennes 1, Institut de Physique de Rennes - UMR 6251, Rennes, 35042, France.*

### Abstract

Nanofiltration is a quite recent membrane filtration process and some phenomena inside the membranes are still misunderstood. Based on fitting parameters (e.g. hindrance factors), continuum laws are not currently sufficient to describe nanofiltration process. This consideration leads to study the system at a smaller scale. Recent studies<sup>1</sup> showed that molecular dynamics simulations could be used to investigate properties of confined fluids. Therefore, in order to quantify the effects of polarizability on nanofiltration, we carried out molecular simulations based on previous work<sup>1</sup> to explore the behaviour of electrolytes in a silica nanopore. The systems were composed of polarizable or non-polarizable species. We opted for two water models : TIP4P/2005<sup>2</sup> (non-polarizable) and SWM4-NDP<sup>3</sup> (polarizable). For electrolytes, polarizable model based on Drude particles was taken. These simulations were performed in the isothermal-isosurface-isobaric (III) ensemble <sup>1</sup> at equilibrium. Comparisons between the different systems allowed us to conclude on effects of polarizability on different properties, like dielectric constants or diffusion coefficients. With these results, we are also able to adjust parameters of continuum laws.

### References

- [1] A. Ghoufi, D. Morineau, I. Hureau, L. Hennous, H. Zhu, A. Szymczyk, P. Malfreyt and G. Maurin, "Molecular simulations of the confined liquids: An alternative to the GCMC simulations", *J. Chem. Phys.*, **2011**, 134, 074104.
- [2] J. L. F. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005", *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 234505.
- [3] G. Lamoureux, E. Harder, I.V. Vorobyov, B. Roux and A.D. MacKerell Jr., "A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules", *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 418, 245-249.

## Modélisation des propriétés thermodynamiques des électrolytes dans le cadre de la théorie MSA (mean spherical approximation)

Jean-Pierre SIMONIN et Olivier BERNARD

Laboratoire PECSA (UMR 7195), Université P..M. Curie (Paris 6), Case 51, 4 Place Jussieu, 75252  
PARIS Cedex 05

jean-pierre.simonin@upmc.fr

Les propriétés thermodynamiques des électrolytes peuvent être décrites dans le cadre de la théorie MSA (mean spherical approximation). Les ions sont représentés par des sphères dures chargées immergées dans un continuum de permittivité qui peut varier avec la concentration en sel, de même que la taille des cations. L'association ionique (paires d'ions ou liaison covalente) est décrite par une adaptation de la théorie de Wertheim (utilisée dans SAFT), prenant en compte l'influence de l'interaction électrostatique sur l'appariement. Le modèle peut décrire la multi-association, par exemple dans le cas de solutions de  $\text{ZnCl}_2$  avec la formation de complexes de diverses stoechiométries ( $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,...), ou celui de solutions de lanthanides,  $\text{Ln(III)}$ , ou d'actinides,  $\text{An(IV)}$ . Dans tous les cas, des expressions analytiques sont obtenues pour les coefficients osmotiques et d'activité moyen du sel. Le modèle peut être employé jusqu'à de très hautes concentrations, généralement jusqu'à la saturation en sel.