

Propriétés thermodynamiques de systèmes contenant des gaz acides

Étude bibliographique

J.C. de Hempinne¹ et E. Béhar¹

*¹ Institut français du pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex - France
e-mail : j-charles.de-hempinne@ifp.fr - emmanuel.behar@ifp.fr*

Résumé — Des besoins de plus en plus importants se font sentir quant à la connaissance du comportement de mélanges contenant des gaz acides (CO₂ et H₂S) avec des hydrocarbures et/ou de l'eau. Ces besoins sont actuellement bien identifiés dans le domaine de l'injection de gaz acides pour la production améliorée d'hydrocarbures et/ou pour se conformer aux contraintes environnementales (gisements pou-belles). En particulier, la description du comportement des mélanges fluides (gaz injecté + hydrocarbures en place + aquifère) dans les conditions de l'injection est nécessaire à la mise au point du procédé. Par ailleurs, la propriété de ces gaz de former des solutions acides en milieu aqueux peut avoir des conséquences importantes sur le choix des matériaux mis en œuvre afin d'éviter les problèmes induits par la corrosion.

Cet article présente l'état de l'art en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques des systèmes eau-hydrocarbures-gaz acides. La première partie se concentre sur les données actuellement disponibles, aussi bien en ce qui concerne les équilibres de phases que les propriétés volumétriques. De nombreuses données binaires sont disponibles, dans des conditions de pression relativement modérées. Cependant, peu de mesures d'enveloppes de phases de systèmes réels ont été acquises, en particulier de mesures de point de rosée eau. Par ailleurs, bien qu'il soit connu que les systèmes avec CO₂ peuvent former des équilibres liquide-liquide à haute pression, ce phénomène n'a pas été recensé pour l'hydrogène sulfuré.

Dans la seconde partie, nous présentons les modèles généralement utilisés pour décrire les équilibres de phases des systèmes susmentionnés. Nous en concluons que les systèmes anhydres peuvent être décrits correctement avec une équation d'état cubique. En présence d'eau, la complexité des phénomènes à prévoir augmente et il est nécessaire de coupler des modèles spécifiques pour les phases hydrocarbonées et aqueuse.

Mots-clés : CO₂, H₂S, gaz acides, thermodynamique, propriétés, équilibres de phases, modèles.

Abstract — *Thermodynamic Properties of Acid Gas Containing Systems: Literature Review* — *The need for a description of the properties of mixtures containing acid gases with hydrocarbons and water is increasing. These needs are well identified in the field of acid gas injection, either for enhanced hydrocarbon recovery and/or for responding to environmental constraints. In particular, an improved knowledge of fluid mixtures (injected gas + hydrocarbons in place + aquifer) behaviour in the reservoir conditions is needed for the design of the process. In addition, the capability of these gases to form corrosive mixtures in aqueous solutions may have major consequences on the choice of the materials to be used.*

This paper presents the state of the art concerning the thermodynamic properties of such systems. In a first section, the available data, dealing with phase equilibria and volumetric properties, are reviewed. Many low pressure binary data are available. However, few phase envelopes of real systems have been gathered, and in particular water dew point data. Moreover, while it is well known that systems containing CO₂ can form liquid-liquid equilibria at moderate pressures, very few indications concerning such a behaviour with H₂S exist.

The second part of this paper deals with the models that are generally used for describing the phase behaviour of the above-mentioned systems. We conclude that cubic equations can describe correctly the systems not containing water. In the presence of water, however, the coupling of specific models for the hydrocarbon and the aqueous phase is needed.

Keywords: CO₂, H₂S, acid gas, thermodynamics, properties, phase equilibria, models.

INTRODUCTION

Les méthodes de calcul des équilibres de phases de fluides constitués d'hydrocarbures relativement légers sont actuellement satisfaisantes. Les méthodes les plus utilisées sont basées sur les équations d'état cubiques. Les paramètres des corps purs sont obtenus à partir de mesures de tension de vapeur de ces corps, et les paramètres d'interactions binaires résultent du calage des grandeurs calculées sur des mesures d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires. Un certain nombre de problèmes liés à la composition complexe des mélanges pétroliers restent encore à résoudre (choix des pseudo-constituants, description du comportement proche du point critique ; formation de phases solides dues aux constituants lourds ; inadéquation des méthodes dans le domaine haute pression-haute température, etc.).

Les gisements, cependant, ne contiennent pas que des mélanges hydrocarbonés. En particulier, on y trouve également de l'eau et des gaz acides (CO₂ et H₂S). En ce qui concerne l'eau, le projet ARTEP « Propriétés des systèmes eau-hydrocarbures » a permis d'établir l'état de l'art. Des solubilités d'hydrocarbures dans l'eau ont été mesurées (Dhima *et al.*, 1998, 1999 ; de Hemptinne, 1997) et l'effet de l'eau sur les propriétés de la ou des phases hydrocarbonées a été déterminé (de Hemptinne *et al.*, 1996, 2000a). Par ailleurs, des méthodes de calcul ont été mises au point en vue de décrire les solutions d'électrolytes (Ye *et al.*, 1994) et la solubilité de gaz dans de telles solutions (Van der Beken *et al.*, 1998).

Le problème lié aux interactions entre les fluides de gisements, l'eau et les gaz acides n'a cependant pas été abordé, mis à part une comparaison des performances de quelques modèles pour la description de la solubilité de gaz dans l'eau (de Hemptinne, 1994). En ce qui concerne le dioxyde de carbone, de nombreuses données expérimentales existent. L'hydrogène sulfuré est un gaz plus difficile à étudier à cause de sa toxicité. Sa présence dans les gisements est néanmoins non négligeable, et il est par conséquent très important de connaître le comportement des fluides contenant ce type de gaz.

Ce travail a pour but d'établir les données et modèles disponibles dans la littérature afin d'aider à dégager les besoins. Dans un premier temps, on y trouvera une description des

données expérimentales existantes. Ensuite, quelques modèles proposés dans la littérature seront présentés. Nous concluons avec quelques propositions de travail.

1 LES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

1.1 Caractéristiques des principaux corps purs

Quelques grandeurs d'usage courant pour la description de corps purs sont résumées dans le tableau 1. Ces informations proviennent de la banque de données DIPPR (1985).

Ce tableau nous montre quelques similitudes et quelques différences frappantes entre ces molécules de tailles semblables. Bien que les masses molaires du méthane et de l'eau soient les plus proches, leurs températures et pressions critiques sont les plus éloignées. Les deux autres molécules ont des propriétés critiques intermédiaires, le sulfure d'hydrogène ayant la température critique la plus élevée (100 °C environ). En ce qui concerne les volumes molaires à l'état liquide, ils sont tous proches de 37 cm³/mol, à l'exception de l'eau qui a une organisation beaucoup plus compacte.

Ces propriétés sont liées tout autant à la polarité de ces molécules qu'à leur faculté à s'assembler par des liaisons hydrogène. En particulier, ces dernières font que l'eau peut exister sous forme de binaires, trimères, etc. Du fait de son moment dipolaire élevé, l'eau a une très forte tendance à créer des liaisons avec ses proches voisins. Ceci est également le cas avec le H₂S, et dans une moindre mesure avec le CO₂. Le méthane et les molécules hydrocarbonées, qui sont généralement l'objet des modèles pétroliers, ne présentent pas de moment dipolaire notable. Du fait de cette absence de polarité, les hydrocarbures répondent bien au principe des états correspondants, qui permet d'extrapoler les propriétés d'un hydrocarbure à l'autre à partir de la seule connaissance de ses grandeurs critiques (température et pression critiques, et dans une moindre mesure le facteur acentrique, ω). Dans un souci de simplicité, nous verrons que beaucoup de modèles reprennent ce principe pour les molécules polaires, ce qui oblige leurs auteurs à utiliser des corrections qui leur enlèvent tout sens physique.

TABLEAU 1

Propriétés thermodynamiques de certains corps purs (DIPPR, 1985)
Thermodynamic properties of a number of pure components (DIPPR, 1985)

Propriété	H ₂ S	H ₂ O	CO ₂	CH ₄
Masse molaire (g/mol)	34,08	18,02	44,01	16,04
T _c (K)	373,5	647,1	304,2	190,6
P _c (bar)	89,63	220,5	73,83	46,04
ω	0,09417	0,3449	0,2236	0,01077
Z _c	0,284	0,229	0,274	0,288
Température d'ébullition (K)	212,8	373,1	216,6*	111,7
Volume molaire liquide à T _b (cm ³ /mol)	35,86	18,07	37,27	37,84
Moment dipolaire (C·m)	3,23 × 10 ⁻³⁰	6,17 × 10 ⁻³⁰	0	0

* Le CO₂ se trouve en dessous de son point triple à pression atmosphérique. Il s'agit ici de la température de sublimation.

La tension de vapeur étant la base de tout calcul d'équilibre, nous représentons en figure 1 les courbes de tension de vapeur pour les trois corps polaires qui nous intéressent.

Par ailleurs, il est important de noter la toxicité aiguë de l'hydrogène sulfuré. La valeur limite de concentration de ce gaz dans l'air a été fixée par les hygiénistes américains en 1974 à 10 ppm, soit 15 mg/m³.

1.2 Les données binaires

1.2.1 Les équilibres de phases

Nous regarderons dans ce qui suit les données d'équilibres de phases de mélanges binaires contenant, en plus du CO₂ ou du H₂S, un hydrocarbure ou de l'eau. À faible pression, lorsqu'il y a un équilibre liquide-vapeur, la phase vapeur se comporte de manière quasi idéale, et notre attention se portera surtout sur les solubilités en phase liquide. À haute pression, la phase

vapeur s'éloigne de l'idéalité. On peut même trouver des situations d'équilibre liquide-liquide-vapeur en présence de CO₂ ou de H₂S. Nous mentionnerons alors toutes les données que nous avons pu recenser, sans prétendre être exhaustifs.

Étant donné la différence de comportement des gaz acides avec les fluides hydrocarbonés et avec l'eau, et la quantité d'information nettement plus importante pour ce dernier corps, nous traiterons les équilibres avec l'eau séparément.

Les liquides hydrocarbonés

Solubilités à faible pression

Il existe beaucoup d'informations concernant la solubilité des gaz acides dans différents solvants à pression atmosphérique. Une référence utile est l'ouvrage de Fogg et Gerrard (1991). Ils ont compilé un grand nombre de publications et proposent des valeurs moyennes. La solubilité du sulfure d'hydrogène dans différents solvants hydrocarbonés est donnée en figure 2.

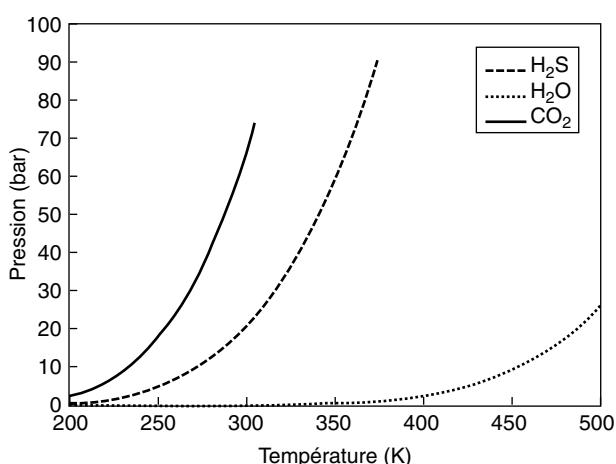


Figure 1
 Tension de vapeur de quelques corps purs.
Vapour pressure of a number of pure components.

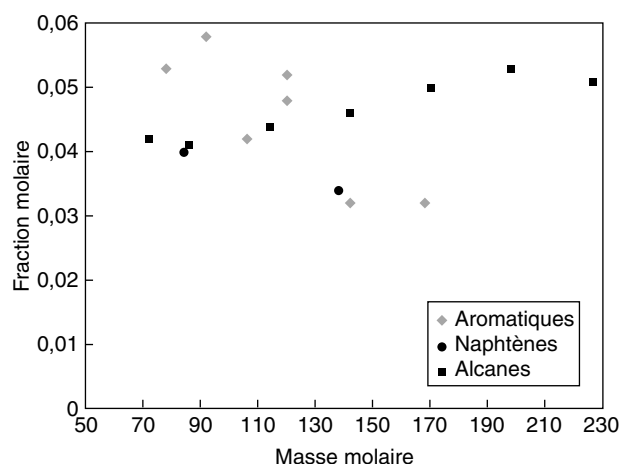


Figure 2
 Solubilité du H₂S dans différents solvants hydrocarbonés à pression atmosphérique et à 25 °C.
H₂S solubility in various hydrocarbon solvents at atmospheric pressure and 25°C.

Même si une légère augmentation de la solubilité en fonction de la masse molaire peut être constatée pour les alcanes, la solubilité est relativement indépendante du type d'hydrocarbure. Elle se situe entre 3 et 6 % molaire, ce qui n'est pas négligeable. Fogg et Gerrard (1991) proposent une corrélation qui décrit la solubilité en fonction de la température pour chacun de ces solvants. Elle a la forme :

$$\log x = A + \frac{B}{T}$$

où x est la fraction molaire de H_2S , T est la température exprimée en kelvins et A et B sont des constantes propres à chaque solvant. La solubilité diminue systématiquement avec la température.

En ce qui concerne la solubilité du CO_2 , une figure semblable à la figure 2 peut être élaborée (fig. 3).

On constate que la solubilité du CO_2 (1 à 1,5 % molaire) est plus faible que celle du H_2S . La solubilité dans les alcanes est supérieure à celle dans les autres familles chimiques. Bien que la pente de l'évolution de cette solubilité avec la masse molaire soit faible au vu de la figure 3, Fogg et Gerrard (1991) proposent pour les alcanes (à 298,2 K et 1,013 bar) :

$$x = 0,01156 + 9,28 \times 10^{-6} C^2$$

où C est le nombre d'atomes de carbone.

Équilibres sous pression

En vue de la récupération améliorée des bruts par injection de CO_2 , de grandes quantités de mesures d'équilibres hydrocarbures- CO_2 sous pression ont été publiées. La banque de données de Wichterle *et al.* (1993, 1995) contient un grand nombre de références.

Les mesures d'équilibres hydrocarbures- H_2S sous pression sont beaucoup plus limitées. Wichterle *et al.* (1993, 1995) nous informent, sans nous donner les conditions de pression et température de chaque étude, qu'il existe des mesures d'équilibres pour les binaires contenant, outre le H_2S , les corps suivants :

- paraffines : C_1 ; C_2 ; C_3 ; nC_4 ; nC_5 ; nC_6 ; nC_7 ; nC_8 ; nC_9 ; nC_{10} ; nC_{11} ; nC_{12} ; nC_{13} ; nC_{14} ; nC_{15} ; nC_{16} ; nC_{20} ;
- isoparaffines : iC_4 ; 2,2-diméthyl C_3 ; 2-méthyl C_4 ; 2,2,4-triméthyl C_5 ; hexaméthyl C_{24} (squalane) ;
- aromatiques : benzène ; toluène ; 1,2-diméthylbenzène ; 1,3 diméthylbenzène ; éthylbenzène ; isopropylbenzène ; propylbenzène ; 1,3,5-triméthylbenzène ;
- aromatiques à deux cycles : naphthalène ; 1 méthyl-naphthalène ; diphenylméthane ;
- aromatiques à trois cycles : phénanthrène ;
- naphtés : cyclohexane ; méthylcyclohexane ; éthylcyclohexane ; isopropylcyclo C_6 ; propylcyclo C_6 ;
- naphtés à deux cycles : bicyclohexyl.

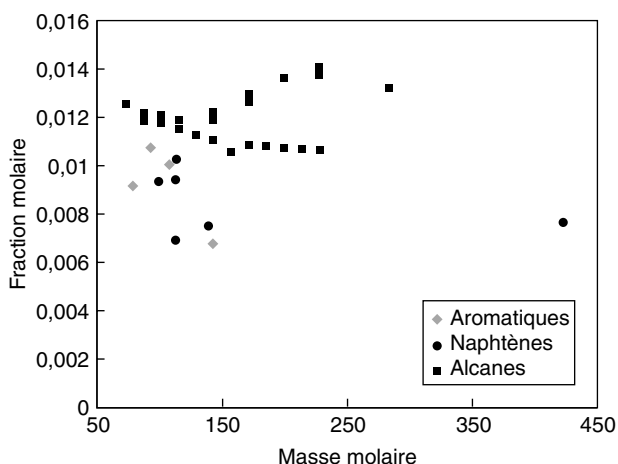


Figure 3

Solubilité du CO_2 dans différents solvants hydrocarbonés à pression atmosphérique et à 25 °C.

CO₂ solubility in various hydrocarbon solvents at atmospheric pressure and 25°C.

Bien que la plus grande partie de ces mesures ne donne que des informations sur les compositions des phases à l'équilibre, quelques-unes donnent également les volumes des deux phases à saturation.

Il n'est pas possible, dans le cadre de ce travail, de passer en revue chacune de ces mesures. Nous essaierons, en revanche, d'évaluer le comportement de phase de ces mélanges.

En ce qui concerne les équilibres du CO_2 et de l' H_2S avec des hydrocarbures légers, les pressions de saturation sont relativement faibles. La figure 4 (Poetmann et Katz, 1945) montre les lieux des points critiques pour les mélanges CO_2 -alcane jusqu'au C_5 . La figure 5 présente les mêmes informations pour le H_2S (Leu et Robinson, 1989).

Tant le CO_2 que le H_2S forment un azéotrope avec les alcanes légers. Le comportement CO_2 -éthane présenté en figure 6 est à ce titre éloquent (Ohgaki et Katayama, 1977).

Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, des équilibres liquide-liquide apparaissent avec le CO_2 . La figure 7, reprise de Schneider *et al.* (1967), montre l'évolution des diagrammes de phases avec le nombre d'atomes de carbone. On y trouve les courbes de tension de vapeur des corps purs. Les enveloppes de phases liquide-vapeur ont une forme classique jusqu'au nC_{13} (fig. 7a et 7b). Plus l'alcane est lourd, plus la pression maximale de l'enveloppe s'élève.

À partir du nC_7 , on observe la formation d'un équilibre liquide-liquide à basse température (fig. 7b). En dessous de cette température, on pourra donc trouver une courbe dans le plan pression-température représentant des équilibres liquide-liquide-vapeur.

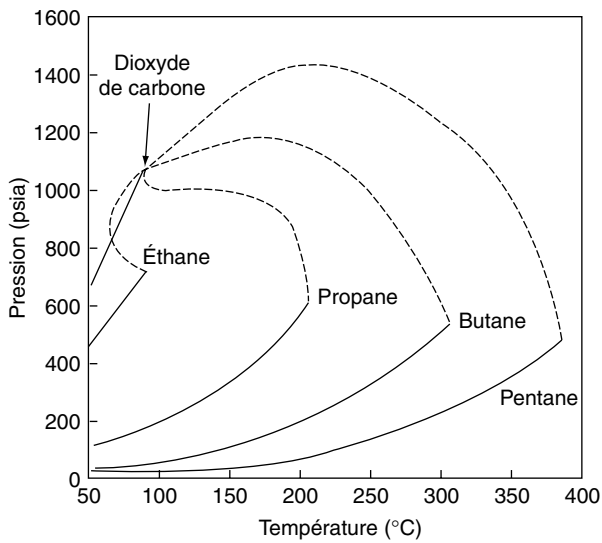


Figure 4
Lieu des points critiques pour des mélanges binaires CO₂-alcane léger (d'après Poetmann et Katz, 1945).
Locus of the critical points of the binaries CO₂-light alkane (from Poetmann and Katz, 1945).

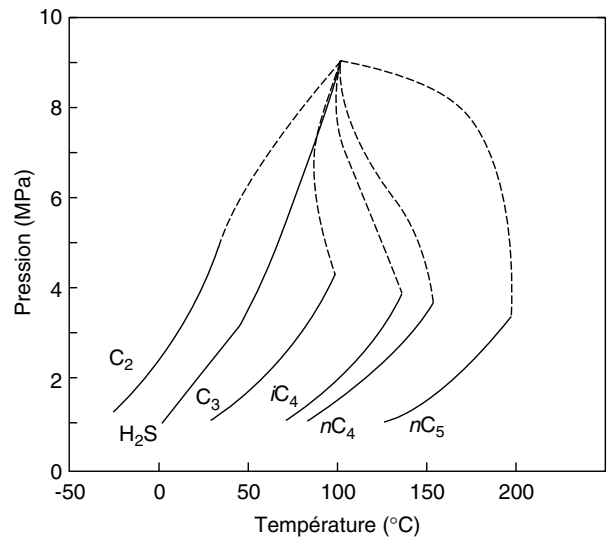


Figure 5
Lieu des points critiques pour des mélanges binaires H₂S-alcane léger (d'après Leu et Robinson, 1989).
Locus of the critical points of the binaries H₂S-light alkane (from Leu and Robinson, 1989).

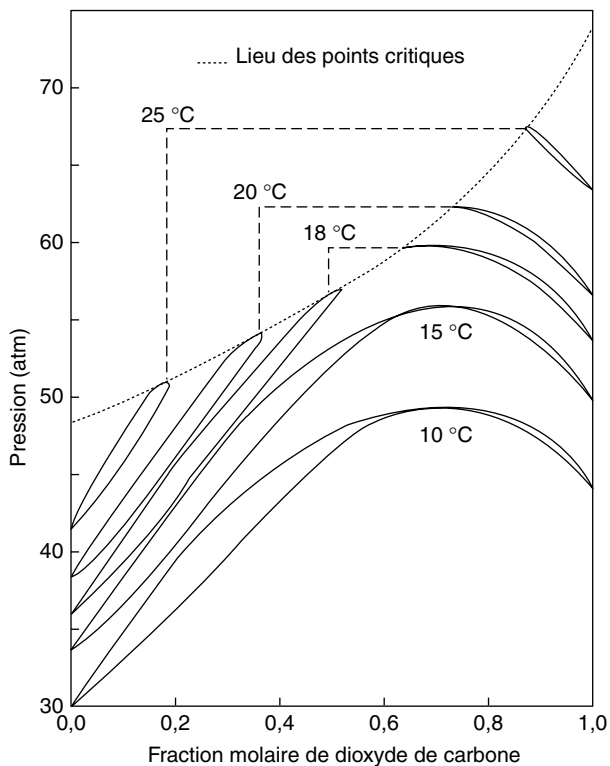


Figure 6
Enveloppes de phases du binaire CO₂-éthane à plusieurs températures (d'après Ohgaki et Katayama, 1977).
Phase envelopes of the binary mixture CO₂-ethane at several temperatures (from Ohgaki and Katayama, 1977).

Lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, la courbe représentant les points critiques liquide-liquide (*Upper Critical End Points*) évolue vers des températures plus élevées. À partir du nC₁₃ (fig. 7c), le lieu des points critiques liquide-liquide et celui des points critiques liquide-vapeur se rejoignent. La courbe d'équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur se termine alors non plus en un point critique A, où la phase vapeur disparaît pour donner un équilibre liquide-liquide, mais en un point critique A', où une des phases liquides disparaît. Elle est alors reliée au lieu des points critiques liquide-vapeur jusqu'au point critique du CO₂ pur.

Plus le nombre de carbones de la chaîne paraffinique est grand, plus ce comportement s'accroît. C'est ce qu'on voit dans la dernière figure 7d. Les lieux des points critiques sont présentés en figure 8 avec les échelles de pression et de température. On y voit l'enveloppe de phases s'élever avec le nombre d'atomes de carbone.

Le phénomène d'équilibre liquide-liquide à haute pression se retrouve également avec les binaires CO₂-aromatiques ou naphthéniques. Leder et Irani (1975) montrent que les diagrammes de phases des mélanges CO₂-décaline et CO₂-tétraline ont une forme semblable à celle d'un binaire avec un n-alcane plus lourd que le C₁₃. Tiffin *et al.* (1978) présentent également des mesures d'équilibre liquide-liquide-vapeur pour le binaire CO₂-n-butylbenzène.

Du fait que les équilibres liquide-liquide continuent d'exister à très haute pression, il est important d'avoir accès à des mesures d'équilibre dans ces conditions. Or, on constate

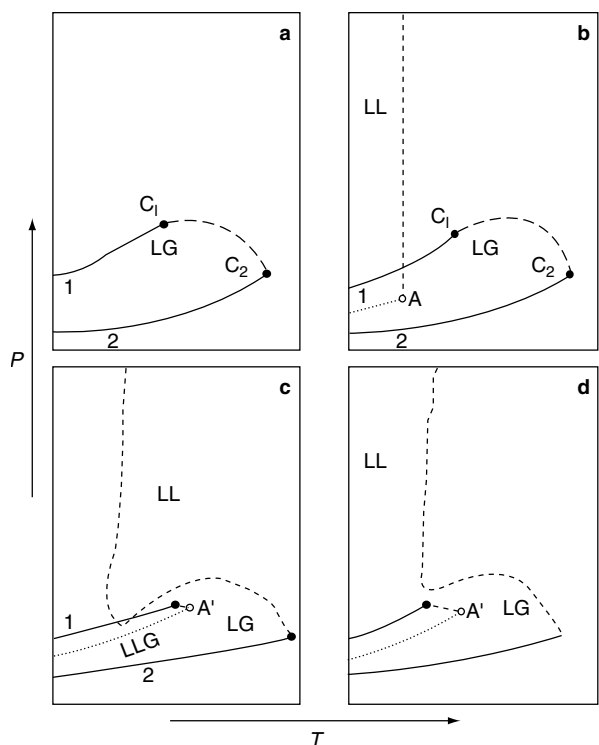


Figure 7

Projection des enveloppes de phases des binaires CO₂-alcane. LL représente le domaine d'équilibre liquide-liquide ; LG représente le domaine d'équilibre liquide-vapeur ; LLG représente la courbe de coexistence liquide-liquide-vapeur (d'après Schneider *et al.*, 1967).

- (a) L'alcane est plus léger que le nC₇.
- (b) L'alcane se situe entre le nC₇ et le nC₁₃.
- (c) Le binaire CO₂-nC₁₃.
- (d) L'alcane est plus lourd que le nC₁₃.

Projection of the phase envelopes of binary CO₂-alkane mixtures. LL represents the liquid-liquid equilibrium domain, LG stands for vapour-liquid, and LLG indicates the liquid-liquid-vapour coexistence curve (from Schneider et al., 1967).

- (a) The alkane is lighter than nC₇.
- (b) The alkane is between nC₇ and nC₁₃.
- (c) The binary CO₂-nC₁₃.
- (d) The alkane is heavier than nC₁₃.

que la plupart des données sont limitées à des pressions inférieures à 70 MPa. Dans l'optique des fluides de gisements hyperbares, il est utile d'étendre l'acquisition de données sur de tels systèmes à plus haute pression. Les auteurs traitant de systèmes à haute pression sont énumérés dans le tableau 2.

Des équilibres liquide-liquide-vapeur avec l'hydrogène sulfuré n'ont été trouvés qu'avec le méthane (Kohn et Kurata, 1959), à des températures beaucoup plus faibles (-100 °F = -73 °C). En revanche, quelques données existent concernant la solubilité de l'hydrogène sulfuré dans des alcanes lourds (Feng et Mather, 1992, 1993).

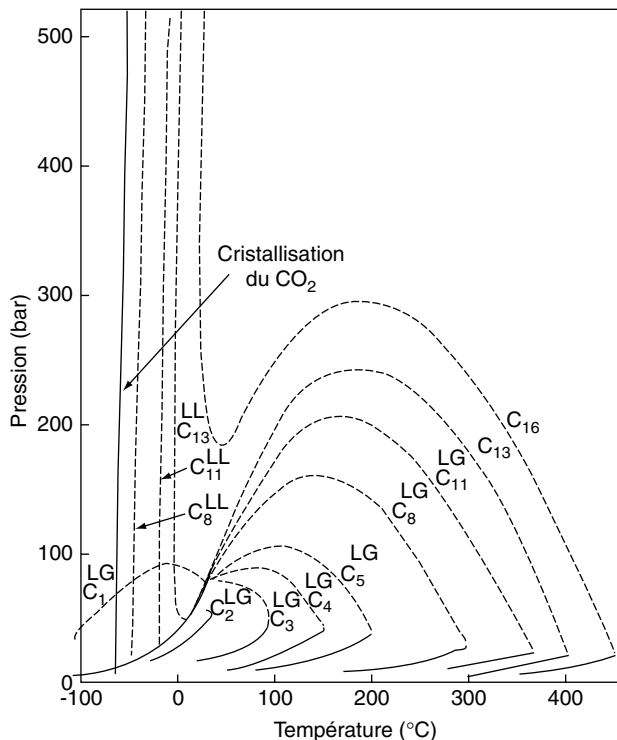


Figure 8

Lieu des points critiques des équilibres CO₂-n-alcanes (d'après Schneider *et al.*, 1967).

Locus of the critical points of CO₂-n-alkane mixtures (from Schneider et al., 1967).

TABLEAU 2

Étude des équilibres liquide-liquide des binaires CO₂-hydrocarbure à des pressions supérieures à 70 MPa
Liquid-liquid phase equilibria investigations for CO₂-hydrocarbon binaries at pressures exceeding 70 MPa

Auteurs	Système CO ₂ ⁺	Pression maximale (MPa)	Température (°C)
Liphard et Schneider, 1975	squalane	100	0-150
Schneider <i>et al.</i> , 1967	nC ₁₁	140	-15-6
	nC ₁₃	150	-5-22
	nC ₁₆	140	20-80

Des mesures d'équilibres sur le binaire H₂S-CO₂ existent dans la littérature. Ces données ont été compilées dans un travail récent de Défontaines (1997). Elles sont généralement limitées à une température inférieure à 100 °C et une pression inférieure à 100 bar. Ceci n'est pas gênant car l'enveloppe de phases, présentée en figure 9, ne dépasse pas ces limites, contrairement aux équilibres avec les hydrocarbures.

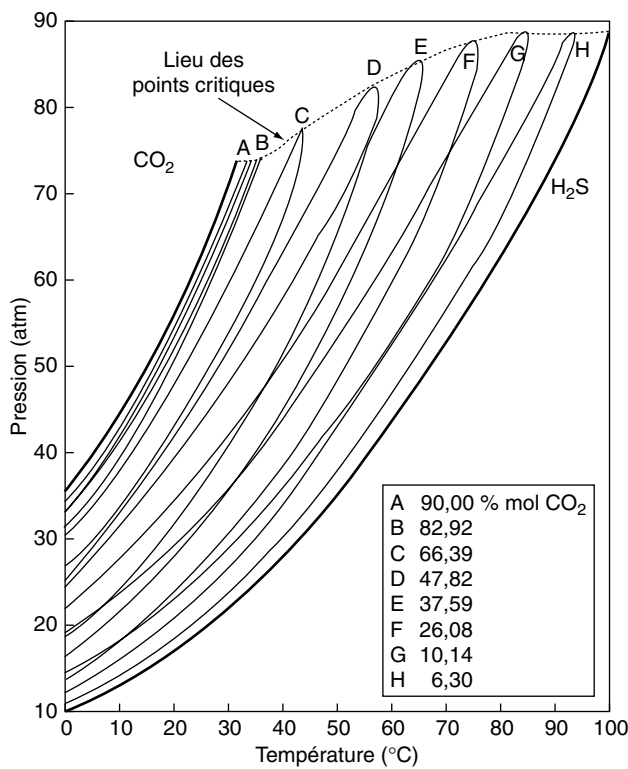


Figure 9
Enveloppes de phases des binaires CO₂-H₂S.
Phase envelopes of CO₂-H₂S binaries.

Solubilités dans l'eau

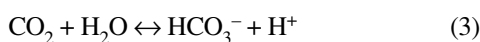
Solubilités à faible pression

La solubilité des gaz acides dans l'eau apporte une complexité nouvelle, du fait qu'ils se comportent comme des électrolytes en milieu aqueux. Pour le sulfure d'hydrogène, la dissociation est régie par les équilibres :

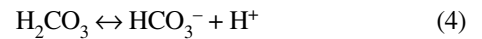


À basse pression, la dissociation reste néanmoins faible ($\text{p}K_1 = 7$ et $\text{p}K_2 = 15$ à 25 °C). La solubilité, qui atteint environ 0,2 % molaire à 30 °C, diminue relativement rapidement jusqu'à un minimum de 0,05 % vers 180 °C. À faible température (en dessous de 29 °C), le H₂S forme des hydrates avec l'eau (Fogg et Gerrard, 1990). De ce fait, il existe peu de données liquide-vapeur en dessous de 30 °C.

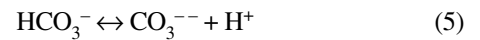
En ce qui concerne le CO₂, il convient de différencier la constante d'équilibre du CO₂ dissous sous forme moléculaire :



pour lequel la constante d'équilibre est proche de la neutralité ($\text{p}K_3 = 6,35$), de celle de l'acide carbonique :



pour lequel $\text{p}K_4 = 3,88$, toujours à 25 °C. Ceci signifie qu'en réalité, 0,35 % du CO₂ dissous existera sous forme d'acide carbonique. La constante de la deuxième dissociation :



est négligeable. Globalement, la solubilité du CO₂ dans l'eau (0,05 % à 25 °C et 1,013 bar) est plus faible que celle du H₂S. Néanmoins, l'évolution de la solubilité dans l'eau de chacun des gaz acides avec la température est semblable, avec un minimum aux environs de 180 °C.

L'influence des sels sur la solubilité des gaz acides peut être calculée à partir des constantes de dissociation des diverses espèces minérales. Cependant, l'approche de Setchenow est souvent appliquée :

$$x = x_0 \exp(-kI)$$

où x et x_0 sont les fractions molaires des gaz acides dans l'eau pure et dans la solution saline, respectivement ; k est la constante de Setchenow et I est la force ionique (ou parfois la concentration) du sel.

Équilibres sous pression

La solubilité du CO₂ dans l'eau sous haute pression est relativement bien connue, dans un large domaine de pressions et de températures. Le tableau 3 résume les données rencontrées au cours de cette étude, mesurées à haute pression ($P > 5$ MPa), et dont les températures correspondent à celles rencontrées dans les gisements (0-200 °C).

Un recensement relativement complet des mesures de solubilité sous haute pression du H₂S dans l'eau a été établi par Carroll et Mather (1995). Ce travail a été complété par Suleimenov et Krupp (1994). Ceux-ci ont également ajouté aux données existantes des mesures de solubilité dans l'eau salée (NaCl).

Nous n'avons recensé que quelques publications traitant de la solubilité du sulfure d'hydrogène dans l'eau sous pression (tableau 4). La pression maximale à être documentée est de 35 MPa.

L'analyse des données de solubilité dans l'eau se fait à l'aide de la constante de Henry (éventuellement corrigée pour tenir compte de l'influence de la pression suivant la méthode décrite plus loin). Les constantes de Henry pour le CO₂ et pour le H₂S, tirées des données de Gillespie et Wilson (1982), sont montrées en figure 10 en fonction de la température.

Suleimenov et Krupp (1994) ont réuni toutes les mesures de solubilité du H₂S pour développer la corrélation suivante :

$$\log H = A + BT + CT^2 + D/T + E \log T$$

TABLEAU 3

Études de solubilité dans l'eau du CO₂ sous pression ($P > 5$ MPa)
Investigations concerning the solubility of CO₂ in water at pressures exceeding 5 MPa

Auteurs	Pression maximale (MPa)	Température	Type de données*
Takenouchi et Kennedy, 1964	150	110-350 °C	xy
Takenouchi et Kennedy, 1965**	50-140	150-200 °C	x
Wiebe et Gaddy, 1940	70	25-75 °C	y
Fenghour <i>et al.</i> , 1996***	35	415-700 K	y
Prutton et Savage, 1945	70	75-120 °C	x
Wiebe et Gaddy, 1940	50	12-40 °C	x
Gillespie et Wilson, 1982	20,7	38-315 °C	xy
Nighswander <i>et al.</i> , 1989*,***	2-10	80-200 °C	xy

* x : composition de la phase aqueuse ; y : composition de la phase vapeur ; xy : composition des deux phases.

** Y compris solutions de NaCl.

*** Y compris mesures de densité le long de la courbe de saturation.

TABLEAU 4

Études de solubilité dans l'eau du H₂S sous pression ($P > 5$ MPa)
Investigations concerning the solubility of H₂S in water at pressures exceeding 5 MPa

Auteurs	Pression maximale (MPa)	Température (°C)	Type de données*
Lee et Mather, 1977**	7	10-180	x
Suleimenov et Krupp, 1994	14	20-320	x
Gillespie et Wilson, 1982	20,7	38-315	xy
Selleck <i>et al.</i> , 1952	34,5	38-170	xy

* x : composition de la phase aqueuse ; y : composition de la phase vapeur ; xy : composition des deux phases.

** Données uniquement sous forme graphique.

où H est la constante de Henry à la tension de vapeur de l'eau (en bars) et T la température (en kelvins). Les paramètres A à E prennent, pour le H₂S, les valeurs suivantes :

$$A = 634,2702616$$

$$B = 0,2709284796$$

$$C = -0,1113202904 \times 10^{-3}$$

$$D = -0,16171907660 \times 10^5$$

$$E = -0,2619219571 \times 10^3$$

Gillespie et Wilson (1982) indiquent que l'eau est plus soluble dans l'hydrogène sulfuré et le dioxyde de carbone liquides que dans ces mêmes constituants en phase vapeur. Ceci est contraire au comportement de l'eau avec les hydrocarbures (plus soluble dans la vapeur que dans le liquide). Ce phénomène, illustré en figure 11, est important, et nous y reviendrons lors de l'étude des modèles. En effet, on peut considérer que la solubilité de l'eau dans une phase est fonction de la masse volumique de cette phase. À faible

pression, une phase vapeur est proche d'un gaz parfait et les interactions entre molécules sont par conséquent négligeables. Lorsque la pression monte, la masse volumique augmente et les interactions moléculaires deviennent de plus en plus importantes. Si la phase est essentiellement hydrocarbonée, le milieu est alors hydrophobe. Cependant, si on ajoute à cette phase des molécules di- ou quadripolaires, la solubilité de l'eau y augmente significativement.

1.2.2 Les propriétés monophasiques

Alors que de nombreux auteurs se soient efforcés d'obtenir de bonnes mesures le long de l'enveloppe des phases, beaucoup moins de données sont disponibles dans le domaine monophasique. Néanmoins, ce genre d'information est indispensable en vue de déterminer les fugacités des corps à haute pression lors du travail de modélisation.

Les publications rencontrées au cours de cette étude, qui fournissent des valeurs du volume molaire à l'état monophasique, sont résumées dans le tableau 5.

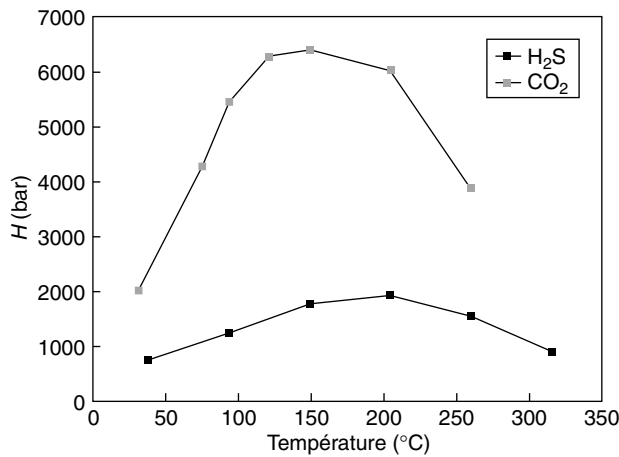


Figure 10

Constante de Henry du CO₂ et du H₂S dans l'eau à sa tension de vapeur (d'après Gillespie et Wilson, 1982).

Henry's constants of CO₂ and H₂S in water at its vapour pressure (from Gillespie and Wilson, 1982).

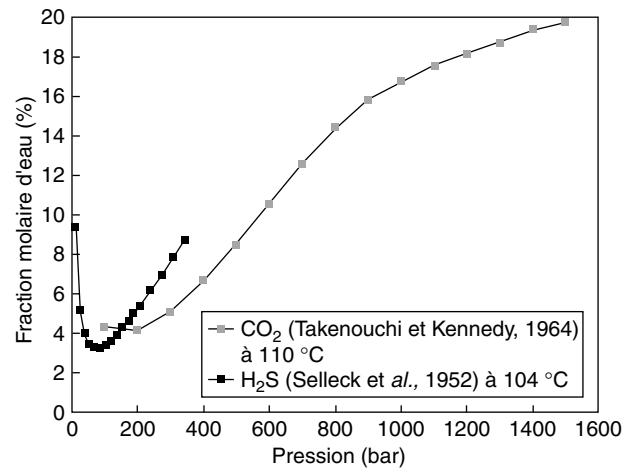


Figure 11

Solubilité de l'eau dans des gaz acides.
Water solubility in acid gases.

TABLEAU 5

Études des propriétés à l'état monophasique pour des binaires dont au moins un des constituants est le CO₂ ou le H₂S

Investigations of single-phase properties for binary systems containing either CO₂ or H₂S

Système	Référence	Domaine de composition (fraction H ₂ S)	Pression maximale (MPa)	Domaine de température (°C)
H ₂ S-nC ₁₀	Reamer <i>et al.</i> , 1953	0-1	70	4-170
H ₂ O-CO ₂	Fenghour <i>et al.</i> , 1996	0-1	35	142-427
H ₂ S-CO ₂	Gammon et Marsh, 1995	0,06-0,5	10	- 20-177
H ₂ S-CH ₄	Balley <i>et al.</i> , 1987	0,5	37	30-230
H ₂ S-CO ₂	Balley <i>et al.</i> , 1987	0,5	60	30-230
H ₂ S-toluene	Balley <i>et al.</i> , 1987	0,9	66	130-230
H ₂ S-methylcyclohexane	Balley <i>et al.</i> , 1987	0,9	50	30-230
CO ₂ -CH ₄	Hwang <i>et al.</i> , 1995	0-1	40	- 50-77
CO ₂ -C ₂ H ₄	Duarte-Garza <i>et al.</i> , 1995	0-1	35	- 33-47
	Reamer <i>et al.</i> , 1945	0,17-0,82	35	38-240
CO ₂ -C ₃ H ₆	Reamer <i>et al.</i> , 1951	0,2-0,8	35	4-238
CO ₂ -nC ₄	Olds <i>et al.</i> , 1949	0,17-0,83	35	38-238
CO ₂ -nC ₅	Kiran <i>et al.</i> , 1996	0-1	70	50-150
CO ₂ -nC ₁₀	Reamer et Sage, 1965	0,1-0,9	35	4-238

Les travaux effectués par le GPA (Gammon et Marsh, 1995 ; Duarte-Garza *et al.*, 1995 ; Balley *et al.*, 1987) corréllent les données volumétriques avec des modèles simples, qui donnent également les propriétés résiduelles des mélanges H₂S-CO₂.

Gallagher *et al.* (1993) proposent un modèle d'énergie libre de Helmholtz pour des mélanges aqueux contenant jusqu'à 30 % molaire de CO₂, valable dans un large domaine de température (127-727 °C) et de pression (jusqu'à 100 MPa).

1.3 Les données relatives à des mélanges multiconstituants

Dans le cadre de l'injection de gaz pour la récupération améliorée de bruts, beaucoup de données ont été obtenues pour les équilibres de fluides de gisements avec du CO₂. Sadus (1992) propose une analyse d'un grand nombre de ternaires contenant du CO₂ avec deux hydrocarbures. Nous ne nous attarderons pas sur ce sujet.

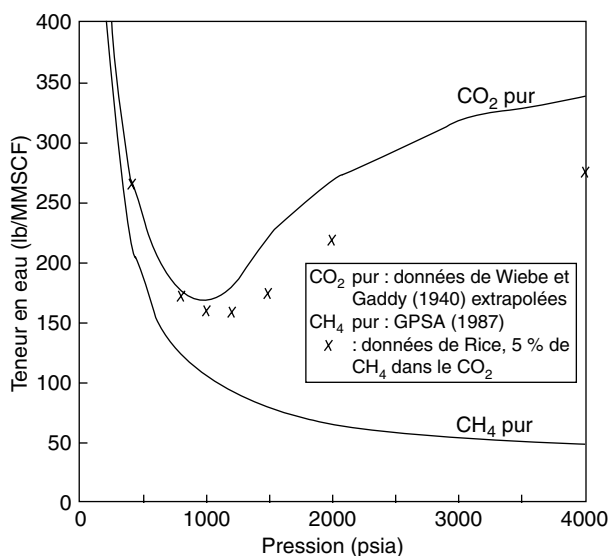


Figure 12

Teneur en eau de gaz contenant des teneurs variables en CO_2 et en CH_4 .

Water content of gases containing various amounts of CO_2 and CH_4 .

La présence simultanée d'eau et de CO_2 a été beaucoup moins étudiée. Elle présente néanmoins un intérêt non négligeable au vu des observations notées ci-dessus concernant l'augmentation notable de la solubilité de l'eau dans le dioxyde de carbone pur avec la pression. Son et Kobayashi (1989) présentent la figure 12 qui illustre la teneur en eau d'un gaz contenant du méthane et du CO_2 , et la compare avec les binaires de chacun de ces gaz purs avec l'eau.

Comme mesures de saturation en eau de fluides de gisements réels contenant du CO_2 , seule l'étude de Ng et Robinson (1986) a été trouvée.

D'autres auteurs qui étudient l'effet simultané de l'eau et du dioxyde de carbone sur les équilibres de phases de mélanges hydrocarbonés (Pollack *et al.*, 1986) montrent comment l'absorption du CO_2 dans l'eau peut affecter ceux-ci. L'influence de l'eau présente en phase vapeur n'est mentionnée que de manière marginale.

Cinq études du système ternaire CO_2 - H_2S - CH_4 ont été recensées dans la littérature. Défontaines (1997) en mentionne trois (Robinson et Bailey, 1957 ; Robinson *et al.*,

1959 ; Ng *et al.*, 1985). Les deux autres études sont celles de Wilson et Peterson (1975) et de Hensel et Massoth (1964). En présence de 50 % de méthane, on observe une démixtion liquide-liquide à basse température (-50 à -60 °C). L'enveloppe de phases couvre en température un domaine qui s'étend jusqu'à la température critique du H_2S (100 °C), et en pression, le point critique le plus élevé est celui du binaire CH_4 - H_2S (1800 psi ou 125 bar d'après Kohn et Kurata, 1959).

Robinson *et al.* (1982) ont également étudié deux systèmes quaternaires contenant de l'eau, du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfuré. En présence d'une phase aqueuse, ils ont déterminé les solubilités mutuelles pour des systèmes diphasiques (contenant plus de H_2S) et triphasiques (avec plus de CO_2).

Les propriétés PVT (pression, volume, température) à l'état monophasique d'un mélange contenant des hydrocarbures « lourds » (50 % CH_4 ; 30 % H_2S ; 10 % toluène et 10 % de méthylcyclohexane) ont été publiées par Balley *et al.* (1987). Leurs mesures couvrent le domaine jusqu'à 30 MPa et de 30 à 230 °C. Ils ne présentent cependant pas de mesures d'équilibres de phases.

L'équipe de Guo a publié des données d'équilibres de gaz contenant de très grandes teneurs en H_2S (Li *et al.*, 1994). Trois mélanges ont été étudiés par ces auteurs. Les compositions sont résumées dans le tableau 6.

Il est à noter que la méthode de calcul préconisée par la GPA (1994), basée sur des abaques, et présentée en détail ailleurs (de Hemptinne, 1997), nécessite une correction sévère lorsque le gaz contient un composé acide, tel que le CO_2 ou le H_2S .

2 LES MODÈLES DISPONIBLES

2.1 Coefficients de partage

Lorsque les phases en équilibre peuvent être considérées idéales, c'est-à-dire lorsque les fugacités des constituants sont proportionnelles à leurs fractions molaires, on peut dire que les coefficients de partage, définis par :

$$K_i(P, T) = \frac{y_i}{x_i}$$

TABLEAU 6

Composition des mélanges étudiés par Li *et al.* (1994)
Composition of the mixtures investigated by Li *et al.* (1994)

(% mol)	H_2S	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	C_5H_{12}
1	91,67			8,33					
2	70,83	0,31	0,30	25,70	1,79	0,83	0,12	0,10	0,02
3	50,64	0,62	0,59	42,53	3,53	1,64	0,24	0,20	0,01

sont indépendants de la composition des phases. C'est une approche relativement classique qui permet de déterminer pour chaque constituant une fonction $K_i(P, T)$.

Chappelaer *et al.* (1969), Asano *et al.* (1971) (mélange méthane-*n*-octane) et Mundis *et al.* (1977) (les mélanges C_1-nC_7 ; C_1 -méthylcyclohexane; C_1 -toluène et C_1-nC_8) donnent par exemple des graphiques représentant ce coefficient de partage pour le CO_2 et le H_2S . On constate qu'en réalité, ce coefficient est également fonction de la composition du système. La figure 13, reprise de Eakin et De Vanay (1974), montre cette fonction pour le H_2S .

L'hypothèse d'idéalité n'est donc valable que lorsque la teneur en gaz acides reste très faible, car leur présence dans un milieu rend le mélange fortement non idéal.

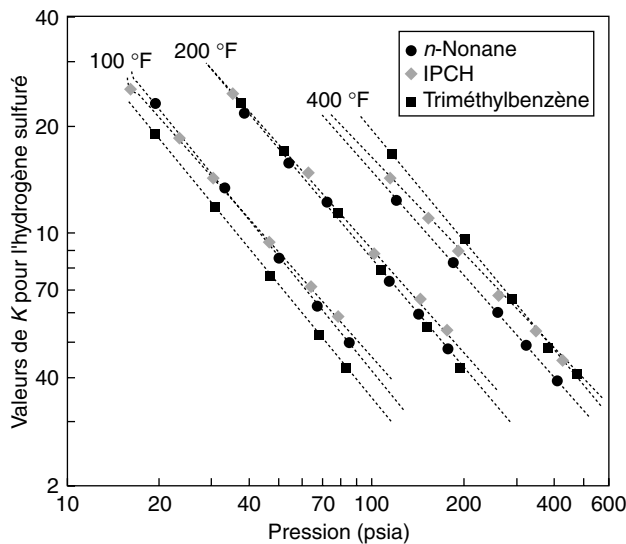


Figure 13

Coefficient de partage du H_2S en fonction de la pression, tel que mesuré pour différents systèmes et à différentes températures par Eakin et De Vanay (1974).

Partition coefficient of H_2S as a function of pressure, measured for different systems at different temperatures by Eakin and De Vanay (1974).

2.2 Constante de Henry

Dans la plupart des analyses rencontrées lors de cette étude, la solubilité d'un gaz acide (CO_2 ou H_2S) dans un liquide aqueux ou hydrocarboné est exprimée à l'aide de la constante de Henry. La constante de Henry est définie comme le rapport de la fugacité du soluté i à sa concentration molaire dans le solvant s à la dilution infinie :

$$H_{i,s} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{f_i^L}{x_i} \right)$$

De ce fait, la condition d'égalité des fugacités pour décrire un équilibre liquide-vapeur, devient :

$$f_i^v = H_{i,s} x_i$$

Cette expression est très utile à faible pression, où la fugacité en phase vapeur est proche de la pression partielle du constituant i . Pour pouvoir généraliser cette expression, il faut tenir compte de la composition de la phase solvante, de la pression et de la température.

2.2.1 Composition du solvant

Comme indiqué par le double indice de la constante H , on voit qu'elle n'est pas uniquement fonction du corps i . En effet, elle est fonction de la composition totale de la phase liquide. Afin de séparer les différentes contributions, on peut utiliser un coefficient d'activité, γ_i (Dhima *et al.*, 1998) :

$$f_i^v = \gamma_i H_{i,s} x_i$$

Ce coefficient décrit l'écart au comportement idéal de la « constante » de Henry, écart lié d'une part au fait que le soluté n'est pas nécessairement présent à dilution infinie, et d'autre part au fait qu'il n'est pas seul dans le solvant. Dans les deux cas, une expression peut être développée pour le coefficient d'activité (voir par exemple Carroll, 1991). Cette correction est cependant rarement prise en compte.

Lorsque le solvant est un mélange de différents constituants, O'Connell et Prausnitz (1964) proposent une règle de mélange pour les constantes de Henry :

$$\ln(H_{i,mix}) = \sum_l x_{s_l} \ln(H_{i,s_l}) + \sum_k \sum_l a_{kl} x_{s_k} x_{s_l}$$

avec :

- $H_{i,mix}$ constante de Henry du soluté i dans le mélange
- H_{i,s_l} constante de Henry du soluté i dans le solvant s_l
- a_{kl} coefficient d'interaction qui corrige la règle de simple additivité. Ce coefficient doit être évalué à partir de données expérimentales. Bien qu'en théorie il soit indépendant du soluté i , Carroll (1992) suggère qu'il est plus prudent de tenir compte du type de soluté

Si le solvant est une solution d'électrolytes, la constante de Henry sera également fonction de la teneur en sels. L'approche la plus simple (Carroll, 1992) est d'utiliser une expression du type de celle de Setchenow :

$$\ln \left(\frac{H_{i,w}}{H_{i,w}^0} \right) = K C_s$$

avec :

- $H_{i,w}$ constante de Henry dans la solution d'électrolytes
- $H_{i,w}^0$ constante de Henry dans l'eau pure
- C_s concentration molaire en sels
- K constante de Setchenow

Afin de rendre cette expression prédictive, Weisenberger et Schumpe (1996) ont récemment proposé d'écrire cette constante comme une somme de contributions de tous les ions présents dans la solution :

$$K = \sum (h_i + h_G)n_i$$

avec :

h_i contribution de l'ion i

h_G contribution du gaz G

n_i nombre d'ions i dans la formule du sel

Des valeurs pour h_i et h_G sont publiées par Weisenberger et Schumpe (1996) pour un grand nombre d'ions et de gaz, dont le CO_2 et le H_2S .

2.2.2 Influence de la pression

À haute pression, la « constante » de Henry doit être corrigée. L'expression de Krichevsky-Kasarnovsky permet de décrire cette fonction (Prausnitz *et al.*, 1986) :

$$H_{i,s}(P) = H_{i,s}(P_0) \exp \frac{\bar{v}_i^\infty (P - P_0)}{RT}$$

où P_0 est une pression de référence choisie (souvent la pression de saturation du solvant) et \bar{v}_i^∞ est le volume molaire partiel du corps i à dilution infinie dans le solvant. Brelvi et O'Connell (1972), de même que Lyckman *et al.* (1965), ont proposé des corrélations permettant de décrire ce paramètre pour un grand nombre de couples solvant-soluté.

2.2.3 Influence de la température

Plusieurs auteurs ont corrélié la « constante » de Henry avec la température (Harvey et Levelt-Sengers, 1990 ; Harvey, 1996). De manière générale, toutes ces corrélations permettent une bonne description de la constante de Henry.

Dans le cadre d'un autre travail (Dhima *et al.*, 1998, 1999), nous avons utilisé l'expression développée par Harvey et Levelt-Sengers (1990) :

$$\ln H_{i,w} = A_0 + \frac{A_1}{T} + \frac{A_2}{T^2} + B_0 \frac{T_{c,w} - T}{T} \ln \left(\frac{T_{c,w} - T}{T_{c,w}} \right)$$

Bien que le modèle proposé se concentre surtout sur les températures proches du point critique du solvant, les valeurs obtenues étaient très proches des valeurs expérimentales pour les solubilités du méthane, de l'éthane et du butane dans l'eau.

Plus récemment (de Hemptinne *et al.*, 2000b), nous avons étudié les deux corrélations suivantes de la « constante » de Henry dans l'eau en fonction de la température :

$$\ln(H_{i,w}^0(T)) = A_i + \frac{B_i}{T} + \frac{C_i}{T^2}$$

et :

$$\ln(H_{i,w}^0(T)) = A'_i + \frac{B'_i}{T} + C'_i \ln(T)$$

Des paramètres ont été proposés pour ces deux corrélations, pour un grand nombre de corps dont le CO_2 et le H_2S . La première de ces corrélations semble être la plus adaptée pour ces deux corps.

2.2.4 Applications

L'avantage essentiel de la loi de Henry est sa simplicité. En ce qui concerne les solutions d'électrolytes, elle a en outre l'avantage, comme nous le verrons plus loin, de pouvoir s'adapter relativement facilement aux méthodes déjà existantes de description des équilibres ioniques.

Afin de pouvoir la généraliser, il faut cependant tenir compte de ses limites :

- elle ne peut que décrire une phase liquide ;
- elle ne s'applique qu'à dilution infinie.

Par ailleurs, il faut connaître la « constante » de Henry, ainsi que le volume molaire partiel à dilution infinie des solutés dans le solvant à la température désirée. Malgré la quantité de données disponibles, nous n'avons trouvé aucune corrélation permettant de décrire ces grandeurs pour les systèmes qui nous intéressent à l'aide de la loi des états correspondants ou d'une méthode de contribution de groupes.

Li et Nghiem (1986) utilisent la loi de Henry pour calculer des équilibres liquide-vapeur de fluides réels avec de l'eau et des saumures. La phase vapeur est dans ce cas décrite à l'aide d'une équation d'état cubique.

2.3 Modèles de coefficient d'activité

2.3.1 Pour un liquide hydrocarboné

Les modèles de coefficients d'activité, souvent utilisés en génie des procédés pour décrire des liquides fortement non idéaux à faible pression, sont beaucoup plus rarement utilisés dans le génie pétrolier. En effet, ces modèles supposent que la pression n'a pas d'influence sur le comportement de la phase liquide, ou que le volume d'excès est nul.

À faible pression, quelques auteurs ont néanmoins utilisé la théorie des solutions régulières pour décrire la solubilité de gaz acides dans des liquides pétroliers (King et Al-Najjar, 1977 ; Chandler *et al.*, 1996). Cette approche reste cependant marginale.

2.3.2 Pour une solution d'électrolytes

La description de la solubilité des gaz acides dans une solution d'électrolytes, surtout à haute pression, nécessite de combiner les modèles de fugacité classiques pour une phase vapeur avec des modèles spécifiques de solutions d'électrolytes. De nombreux auteurs ont étudié ce problème (Zemaitis, 1986 ; Rafal *et al.*, 1994).

Les équilibres en phase aqueuse sont généralement définis à partir des activités des espèces qui interviennent. Ainsi, par exemple, pour l'équilibre (3), la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Cependant, la définition de l'« activité » varie suivant que l'on parle d'une espèce ionique ou neutre. En effet, la définition de l'activité est :

$$a_i = \frac{f_i(P, T, \bar{z})}{f_i^{\text{ref}}}$$

où $f_i(P, T, \bar{z})$ est la fugacité du corps i dans les conditions du mélange (pression P , température T et vecteur de composition \bar{z}), et f_i^{ref} une fugacité de référence pour le corps i . Deux choix s'offrent pour la fugacité de référence :

- pour les constituants neutres et présents en grande quantité dans la phase aqueuse (eau, alcools, etc.), on choisit la fugacité du corps pur liquide, à la même pression et la même température que le mélange ;
- pour les constituants fortement dilués, tels les gaz dissous, ou pour les sels et les ions, qui ne peuvent pas exister à l'état pur liquide dans les mêmes conditions de pression et de température, on choisit l'état de dilution infinie.

Étant donné l'état de référence utilisé pour les gaz dissous, on voit l'intérêt de l'approche de la constante de Henry pour décrire la solubilité de gaz pouvant participer à des réactions chimiques en phase aqueuse. La loi de Henry s'écrit alors :

$$f_i^v = a_i H_{i,s}$$

La définition du coefficient d'activité dépend également du type de constituant considéré. Il est défini soit comme :

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

où x_i est la fraction molaire du constituant (dans le cas de molécules neutres), soit comme :

$$\gamma_i = \frac{a_i \frac{1 \text{ mol}}{\text{kg H}_2\text{O}}}{m_i}$$

où m_i est la molalité (mol/kg de H₂O) du constituant (soit un sel, soit une espèce ionique).

La relation entre les coefficients d'activité à base de molalité et à base de fraction molaire est simple à établir :

$$\gamma_i = \frac{18 x_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} \gamma_i$$

Les définitions généralement utilisées sont résumées dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Résumé des définitions utilisées pour le coefficient d'activité
Usual definitions for the activity coefficient

État de référence	Coefficient d'activité	Fraction molaire	Molalité
Corps pur		solvants (eau, alcools, etc.)	–
Dilution infinie		solutés neutres	sels, espèces ioniques

Par ailleurs, étant donné que les ions ne peuvent pas exister dans l'eau sans la présence simultanée d'ions de signes opposés, on utilise plutôt le coefficient d'activité moyen, qui est défini à partir des nombres d'anions ν_+ et de cations ν_- dans la formule du sel :

$$\gamma_{\pm} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$$

De nombreux modèles de coefficients d'activité existent dans la littérature (Zeimaitis *et al.*, 1986). Ils sont tous basés sur la relation de Debye-Hückel (1923a, 1923b) qui décrit le coefficient d'activité moyen d'un sel en fonction de la force ionique du milieu. La loi de Debye-Hückel ne s'applique comme telle qu'à une solution très diluée d'un sel dans l'eau. Diverses améliorations y ont été apportées en vue de décrire des solutions plus concentrées en sel — jusqu'à une molalité de 0,5 (Guggenheim, 1935) :

$$\ln \gamma_{\pm}^{D-H} = \alpha |z_+ z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}}$$

avec :

α et b constantes fonction de la température, propres au solvant

$|z_+ z_-|$ valeur absolue du produit des valences des ions

I force ionique, définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$$

où m_i est la molalité de l'ion i et z_i sa valence.

La loi de Gibbs-Duhem donne la relation qui existe entre les coefficients d'activité de tous les constituants d'un mélange. Son application à la loi de Debye-Hückel améliorée donne, pour le coefficient d'activité du solvant (Nicolaisen *et al.*, 1993) :

$$\ln \gamma_s^{D-H} = \frac{2AM_s}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right]$$

où M_s est la masse molaire du solvant (0,018015 kg/mol pour l'eau), A la constante de Debye-Hückel qui dépend de la température et $b = 1,50$ (kg/mol)^{1/2}.

Macedo *et al.* (1990) ont étendu cette expression à des solvants mixtes.

Étant donné que le coefficient d'activité du solvant ne varie que très peu avec la concentration en sel, le coefficient osmotique, Φ , est souvent utilisé :

$$\Phi = - \frac{\Omega \ln \gamma_w}{\sum_i m_i}$$

où Ω et γ_w représentent respectivement le nombre de moles du solvant par kilogramme (55,5 pour l'eau) et le coefficient d'activité du solvant.

Pour des concentrations en sel plus élevées, la méthode de Debye-Hückel ne suffit pas. Rafal *et al.* (1994) donnent un résumé des méthodes les plus importantes pour le calcul des coefficients d'activité des espèces ioniques (Bromley, Helgeson, Chen, Meissner, Pitzer). Le modèle de Pitzer (1980) est sans doute le plus utilisé dans le domaine des solutions d'électrolytes (Carrier, 1996). Il propose une extension empirique du modèle de Debye-Hückel de manière à décrire des solutions très concentrées en sel. Il tient compte des interactions ion-ion, des interactions ion-molécule et des interactions molécule-molécule. Ye *et al.* (1994) ont adapté le modèle de Pitzer aux solvants mixtes.

Du fait qu'il permet d'exprimer les interactions entre molécules, le modèle de Pitzer permet également d'exprimer les coefficients d'activité de solutés neutres. Cependant, du fait de sa forme empirique, la méthode n'est applicable que dans le domaine de régression des paramètres. La méthode de Setchenow, présentée plus haut, est une alternative qui donne de bons résultats pour des solutions faiblement concentrées.

Pour décrire les activités dans un mélange contenant d'autres solvants que l'eau, l'approche généralement adoptée consiste à greffer au modèle de Pitzer un modèle d'énergie libre d'excès classique, du type NRTL (Mock *et al.*, 1986 ; Chen et Evans, 1986), UNIQUAC (Sander *et al.*, 1986) ou UNIFAC (Kikic *et al.*, 1991). L'enthalpie libre d'excès du mélange est alors une somme des contributions de longue portée (par exemple Debye-Hückel ou Pitzer-Debye-Hückel, PDH) et des contributions de courte portée, souvent scindées en un terme résiduel (Rés) et un terme combinatoire (Comb) :

$$G^{E*} = G^{E*}_{PDH} + G^{E*}_{Rés} + G^{E*}_{Comb}$$

L'astérisque dans l'expression ci-dessus indique que la définition des propriétés d'excès dans la phase aqueuse n'est pas symétrique, comme nous l'avons souligné plus haut (l'état de référence n'est pas le même pour tous les constituants). Cette convention est déjà incluse dans la contribution de Pitzer-Debye-Hückel. Une correction doit cependant être apportée aux modèles traditionnels qui utilisent comme état de référence pour tous les constituants le corps pur liquide aux mêmes pression et température. L'expression utilisée est la suivante :

$$G^{E*} = G^E - RT \sum_i N_i \ln \gamma_i^\infty$$

où la somme porte uniquement sur les solutés non ioniques, et où :

N_i est le nombre de moles du soluté i

γ_i^∞ est son coefficient d'activité à dilution infinie, tel que calculé par le même modèle, avec la convention symétrique

À partir de ce modèle d'enthalpie libre d'excès, les coefficients d'activité (sur la base des fractions molaires) de tous les constituants peuvent être calculés par dérivation :

$$RT \ln \gamma_i = \left. \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right|_{P,T,N_{j \neq i}}$$

Les paramètres pour les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC sont disponibles dans la littérature pour la plupart des liquides. En revanche, ces modèles n'étant pas conçus pour traiter des gaz, les paramètres correspondants n'existent généralement pas. La seule publication, à notre connaissance, utilisant un tel modèle pour les gaz est celle de Li *et al.* (1997), développée dans le cadre de l'ARTEP.

L'influence de la température sur le coefficient d'activité est généralement incluse dans la formulation des modèles. Cependant, l'hypothèse que la pression n'a pas d'influence sur le coefficient d'activité est toujours faite. En réalité, cette dépendance peut être déduite des lois de la thermodynamique :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,N_{i,j}} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT}$$

où \bar{v}_i^E est le volume molaire partiel d'excès du constituant i .

En ce qui concerne les espèces neutres, les relations de Brelvi et O'Connell (1972) permettent de déterminer cette grandeur. En revanche, pour les ions (les sels), l'influence de la pression sur le coefficient d'activité est généralement négligée. Nous n'avons cependant trouvé aucune référence permettant de valider cette approximation. Seuls Lown *et al.* (1968), ainsi que Owen et Brinkley (1941), ont traité le problème de l'augmentation des constantes de dissociation ionique avec la pression. Leurs observations montrent qu'aux pressions élevées, les coefficients d'activité sont fonction de la pression. Les mesures de vitesse du son dans des saumures, réalisées à l'université de Pau dans le cadre du projet ARTEP « Eau-Hydrocarbures », doivent permettre d'obtenir les valeurs de \bar{v}_i^E .

En conclusion, il est possible de coupler les modèles de coefficients d'activité pour les solutions d'électrolytes avec les modèles d'équations d'état pour les mélanges d'hydrocarbures. Les premiers sont indispensables si on désire prendre en compte les équilibres ioniques. Ces modèles restent cependant limités aux liquides sous pression modérée. Il reste des efforts à faire pour les étendre aux domaines qui intéressent les conditions de gisements.

2.4 Équations d'état

Étant donné le domaine de pression rencontré en génie pétrolier, et le besoin de décrire des équilibres proches de la région critique, l'utilisation d'équations d'état est très fréquente. Elle présente l'avantage d'utiliser le même modèle dans toutes les phases en équilibre.

2.4.1 Les équations cubiques

Les équations cubiques sont les plus utilisées car elles sont relativement simples et suffisent pour décrire les constituants non polaires. Les règles de mélange classiques peuvent être corrigées à l'aide d'un coefficient d'interaction binaire, k_{ij} . Lorsque deux corps sont « semblables » (nombres d'atomes de carbone proches et même famille chimique), on peut considérer leur k_{ij} comme égal à zéro. En revanche, lorsqu'ils sont différents, ce coefficient doit être ajusté à partir de données expérimentales. Il peut être fonction de la température.

Pour les binaires comprenant le CO₂, plusieurs auteurs (Kato *et al.*, 1981 ; Nishiumi *et al.*, 1988 ; Valderrama *et al.*, 1988 ; Yau et Tsai, 1992) ont effectué un traitement d'un grand nombre de données. Leurs corrélations montrent que le k_{ij} CO₂-hydrocarbures se situe entre 0,1 et 0,13 indépendamment de l'hydrocarbure considéré, et présente une faible variation avec la température. Valderrama *et al.* (1988) proposent une relation de la forme :

$$k_{ij} = A - \frac{B}{T_r}$$

où T_r est la température réduite de l'hydrocarbure, A et B se calculant à partir d'un polynôme du deuxième degré en fonction de son facteur acentrique.

Une corrélation semblable a été développée par Kato *et al.* (1981). Leur fonction est quadratique avec la température :

$$k_{ij} = a(T - b)^2 + c$$

où les paramètres a , b et c sont corrélés avec le facteur acentrique des hydrocarbures.

Le travail effectué par Abdoul à Marseille a permis une amélioration significative du pouvoir prédictif des équations d'état cubiques grâce à un modèle de contributions de groupes (Abdoul *et al.*, 1991). Ce modèle s'applique essentiellement aux hydrocarbures non polaires, mais permet aussi de décrire des équilibres avec des molécules légèrement polaires telles que le CO₂ et le H₂S.

Le sulfure d'hydrogène a été également étudié par Nishiumi *et al.* (1988). Une publication récente (Carroll et Mather, 1995) propose plusieurs corrélations décrivant l'interaction entre le H₂S et les hydrocarbures. Dans tous les cas, cette interaction est considérée comme étant indépendante de la température. La forme générale de ces corrélations est :

$$k_{ij} = A + BX + CX^2$$

où le paramètre X peut être le nombre d'atomes de carbone, la masse molaire, la température d'ébullition normale

(recommandée par les auteurs), le paramètre de solubilité, la température critique, la pression critique ou le facteur acentrique de l'hydrocarbure. Les coefficients A , B et C sont donnés pour chacun de ces cas. Les coefficients d'interaction proposés sont présentés en figure 14. Ils sont positifs pour les binaires avec un hydrocarbure léger et deviennent négatifs pour les hydrocarbures les plus lourds.

Il est intéressant de noter que ces paramètres d'interaction varient entre 0,06 et -0,06 et sont donc plus faibles que pour les couples hydrocarbures-CO₂.

En ce qui concerne les interactions avec l'eau, de nombreux auteurs ont étudié le problème. Nous n'en reparlerons pas ici car nous avons déjà présenté le sujet dans le cadre d'autres travaux (de Hemptinne, 1997 ; Dhima *et al.*, 1998, 1999). Les conclusions de ces travaux étaient les suivantes :

- pour décrire une phase hydrocarbonée, les coefficients d'interaction binaire sont tous proches de 0,5. L'ordre de grandeur de ces coefficients est tel que la règle de mélange n'a plus de signification prédictive. Par ailleurs, une légère modification de ces paramètres modifie de manière importante les calculs de la solubilité d'eau dans une phase vapeur hydrocarbonée (de Hemptinne, 1997) ;
- en ce qui concerne la phase aqueuse, une description correcte nécessite l'utilisation de coefficients d'interaction binaire différents de ceux utilisés dans la phase hydrocarbonée. Différents ajustements de paramètres ont par ailleurs indiqué qu'une fonction de la température et de la teneur en sel dans l'eau est nécessaire.

Nous concluons donc que pour la description des systèmes hydrocarbonés incluant eau et gaz acides, les équations cubiques ne sont pas entièrement adaptées.

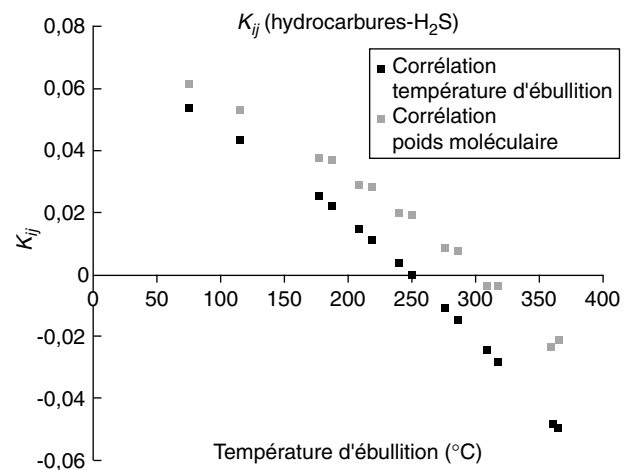


Figure 14

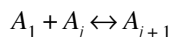
Corrélation du k_{ij} en fonction de la température d'ébullition (d'après Carroll et Mather, 1995).

Correlation of the k_{ij} as a function of the boiling temperature (from Carroll and Mather, 1995).

2.4.2 Les équations avec terme associatif

Étant donné que le comportement particulier de l'eau est lié aux liaisons hydrogènes qui sont créées à l'état dense, de nombreux auteurs se sont attelés à décrire le comportement de ce corps à l'aide de modèles tenant compte de ces associations (Anderko, 1992 ; Economou et Donohue, 1992 ; Economou et Tsonopoulos, 1997).

À l'origine, Ikonomou et Donohue (1986, 1987) ont proposé des modèles qui couplent une équation d'état à des équilibres chimiques du type :



auxquels ils associent une constante d'équilibre K_j . De ce fait, le nombre d'espèces dans le mélange augmente et la fraction molaire de chaque espèce associée doit être déterminée à partir de ces constantes d'équilibre (généralement $K_j = K$ pour tous les j). Une équation d'état est ensuite utilisée pour calculer les coefficients de fugacité de chacune des espèces associées. N'importe quelle équation peut être utilisée dans ce but.

Anderko (1992) démontre que l'approche en deux étapes ci-dessus peut être unifiée en exprimant le facteur de compressibilité, Z , de la manière suivante :

$$Z = Z^{\text{phys}} + Z^{\text{chim}} - 1$$

où Z^{phys} correspond au facteur de compressibilité sans tenir compte de l'association, et Z^{chim} constitue une correction qui permet d'introduire une constante d'équilibre chimique K .

Si l'équilibre d'association se limite à la formation de dimères uniquement, Anderko (1992) propose l'expression :

$$Z^{\text{chim}} = \frac{2 - 2RTK/v}{1 - 4RTK/v + \sqrt{1 + 8RTK/v}}$$

où v est le volume molaire du système.

D'autres expressions sont proposées en fonction du type et du nombre d'associations (formation de polymères infinis, associations croisées, etc.). Le cas de l'eau est en réalité assez complexe étant donné que chaque molécule contient trois sites où une association peut se produire, formant de ce fait un réseau tridimensionnel.

Cette approche mérite sans doute une étude plus détaillée en vue de la description des systèmes qui nous intéressent.

2.4.3 Méthode des états correspondants

La méthode de Lee et Kesler est maintenant bien enracinée dans les usages pétroliers. Elle a l'avantage d'être très précise (Barreau *et al.*, 1993 ; de Hemptinne et Ungerer, 1995), mais comporte deux inconvénients majeurs. Le premier est sa complexité. Elle nécessite en effet la résolution d'équations d'état du type BWR pour la détermination du volume de chacun des deux corps de référence. De ce fait, elle est peu appliquée pour des calculs d'équilibres de phases.

Par ailleurs, elle perd une grande partie de ses qualités en extrapolation au-delà du corps de référence lourd. Pour les mélanges, sa précision dépend fortement de la règle de mélange utilisée (Ye, 1990), et pour les corps polaires, elle est inutilisable.

Afin d'étendre le principe des états correspondants aux corps polaires, Platzer et Maurer (1989) ont proposé d'ajouter aux trois caractéristiques habituelles des corps purs (T_c , P_c et facteur acentrique ω), une quatrième caractéristique qu'ils nomment *facteur de polarité*. Ils le définissent à l'aide de la courbe de tension de vapeur à basse température :

$$\chi = \log \left(\frac{P^\sigma(T_r = 0,6)}{P_c} \right) + 1,7\omega + 1,552$$

Ensuite, ils utilisent trois corps de référence, (1), (2) et (3) pour calculer le facteur de compressibilité Z :

$$Z = Z^{(0)} + \lambda(Z^{(1)} - Z^{(0)}) + \mu(Z^{(2)} - Z^{(0)})$$

où :

$$\lambda = \frac{(\omega - \omega^{(0)}) - \mu(\omega^{(2)} - \omega^{(0)})}{\omega^{(1)} - \omega^{(0)}}$$

et :

$$\mu = \frac{(\omega - \omega^{(0)})(\chi^{(1)} - \chi^{(0)}) - (\omega^{(1)} - \omega^{(0)})(\chi - \chi^{(0)})}{(\omega^{(2)} - \omega^{(0)})(\chi^{(1)} - \chi^{(0)}) - (\omega^{(1)} - \omega^{(0)})(\chi^{(2)} - \chi^{(0)})}$$

Ils proposent d'utiliser comme corps de référence, outre le méthane et le *n*-octane, soit l'eau soit le méthanol. Ils donnent par ailleurs tous les paramètres nécessaires (20 pour chaque corps de référence) pour calculer les facteurs de compressibilité de chacun des corps de référence.

L'absence de règles de mélange pour les paramètres caractéristiques des corps purs limite l'application de ce modèle aux corps purs.

2.5 Couplage équation d'état modèle de coefficient d'activité

Les équations d'état habituellement utilisées ne tiennent pas compte de la présence d'ions. Plusieurs méthodes de couplage avec un modèle de coefficient d'activité sont possibles afin de décrire l'influence de telles espèces.

La première consiste à corriger le coefficient de fugacité de la phase aqueuse avec un coefficient d'activité :

$$\varphi_i^{\text{aq}} = \varphi_i^{\text{sans sel}} \gamma_i'$$

L'état de référence auquel correspond le coefficient d'activité dans ce cas est le *mélange sans sel*, dans les mêmes conditions de pression et de température. Il doit par conséquent être corrigé par rapport à l'état de référence habituel, qui est le corps pur pour la plupart des hydrocarbures, de l'eau et des autres solvants.

Fürst et Renon (1993) ainsi que Benaouda *et al.* (1995) sont partis de l'expression de l'énergie libre résiduelle, exprimée par l'équation SRK, et y ont ajouté des termes concernant les interactions de courte et longue portée dans une phase électrolyte. La dérivation de cette expression leur donne l'influence de chaque corps sur toutes les grandeurs thermodynamiques (volume, fugacités). Ils arrivent ainsi à bien décrire la solubilité de gaz dans des solutions d'électrolytes.

Finalement, les méthodes de type MHV2 permettent d'utiliser les modèles de coefficients d'activité comme règles de mélange des équations d'état. C'est l'approche proposée par Li *et al.* (1997).

CONCLUSION

Besoins industriels

Les systèmes contenant du dioxyde de carbone (CO₂), de l'hydrogène sulfuré (H₂S), et éventuellement de l'eau en plus des hydrocarbures, étaient jusqu'à présent peu étudiés. Plusieurs évolutions du monde pétrolier rendent ce genre de systèmes de plus en plus actuels :

- la découverte de gisements contenant de fortes teneurs en H₂S. Des études en géochimie (Worden *et al.*, 1995) montrent que la présence de ce gaz peut être due à la transformation du méthane en présence d'anhydrite (thermoréduction des sulfates). Cette réaction se produirait en phase aqueuse. Une bonne connaissance de l'équilibre de phases entre des saumures et un gaz riche en H₂S est indispensable pour pouvoir décrire ce phénomène ;
- l'exploitation des gisements contenant ces grandes quantités de gaz acide nécessite de trouver une décharge pour le sulfure d'hydrogène ainsi produit. Le marché du soufre étant saturé, plusieurs projets (Davison *et al.*, 1996 ; Wichert et Royan, 1996) proposent la réinjection de ce gaz acide dans un gisement. Pour ce faire, une bonne connaissance des propriétés volumétriques de ces gaz est nécessaire en plus des équilibres de phases déjà évoqués ci-dessus ;
- l'exploitation de gisements de gaz profonds à haute température et pression élevée donne lieu à des problèmes particuliers. Dans ces conditions, le pouvoir solvant des gaz pour l'eau est d'autant plus important qu'il contient des composés acides. Lorsque, autour du puits, l'eau s'évapore, les sels risquent de précipiter et de former des dépôts réduisant localement la perméabilité du gisement (Morin et Montel, 1996). La prévision de la quantité d'hydrocarbures en place dans le gisement doit également tenir compte de la quantité d'eau dissoute dans le fluide hydrocarboné (de Hemptinne *et al.*, 1996) en présence de composés acides. Il est par conséquent important de pouvoir décrire l'ensemble de ces phénomènes correctement ;
- la solubilité des gaz acides dans l'eau est généralement bien supérieure à celle des hydrocarbures. Lors de la

décompression d'un gisement de gaz, la composition du fluide produit peut donc évoluer de manière importante à cause de la présence de grandes quantités d'eau. C'est ainsi que dans le gisement de Lacq (Pyrénées-Atlantiques, France), on a vu la teneur en H₂S croître lorsque la pression est passée en dessous de 20 MPa (Paux et Zhou, 1997). La prévision de ce type de comportement est donc indispensable afin de dimensionner convenablement les installations de surface pour toute la vie d'un gisement.

Perspectives

Le présent travail résume, d'une part, les données expérimentales disponibles pour les systèmes eau-gaz acides-hydrocarbures, et fait, d'autre part, le point sur les modèles qui peuvent être utilisés pour décrire les équilibres thermodynamiques de ces mélanges. Les questions suivantes semblent correspondre à des besoins non encore résolus.

Acquisition de données

En ce qui concerne les équilibres en présence d'eau, aussi bien la solubilité dans des saumures de mélanges gazeux contenant des composés acides que la saturation en eau de ces mélanges gazeux aux hautes pressions et températures sont importantes pour les applications industrielles.

Des études concernant l'influence de la présence de CO₂ et/ou de H₂S sur l'extension du domaine polyphasique, ainsi que sur la répartition de ces corps entre les phases en équilibre, sont également nécessaires.

Le comportement volumétrique de systèmes contenant des gaz acides, en particulier du sulfure d'hydrogène, devrait également être exploré. En effet, compte tenu de la position du point critique de ce corps (100 °C), situé au centre du domaine de température habituel des gisements, toute variation de la pression ou de la température peut entraîner des variations très sensibles de son volume. Par conséquent, des données expérimentales doivent être acquises sur des mélanges contenant du sulfure d'hydrogène afin d'évaluer la performance des modèles pour restituer le comportement observé.

Modélisation

Rien ne peut être fait en modélisation si les données expérimentales n'existent pas. Néanmoins, sur les données qui sont déjà disponibles, et sur les données qui pourraient être acquises par la suite, différentes approches peuvent être envisagées, en fonction de l'information recherchée.

En ce qui concerne les équilibres thermodynamiques des mélanges eau-gaz acides-hydrocarbures, il semble que l'approche la plus logique soit l'utilisation d'un modèle différent pour chaque phase :

- pour la phase hydrocarbonée, les équations d'état cubiques donnent de bons résultats pour les constituants majoritaires que sont les hydrocarbures. Cependant, ces

équations ne sont pas faites pour le calcul des fugacités des gaz acides, et à plus forte raison de l'eau. Des règles de mélange originales devraient être explorées (à l'aide de la méthode MHV2 par exemple). Sinon, des modèles un peu plus complexes, qui tiendraient compte des phénomènes d'association, pourraient donner de bons résultats ;

- pour la phase aqueuse, la présence d'espèces ioniques complique considérablement le calcul. La combinaison de modèles d'énergie d'excès avec une expression pour les constantes de Henry dans l'eau pure pourrait être utile.

En l'absence d'eau, les données actuelles d'équilibres de phases de mélanges gaz acides-hydrocarbures sont bien reproduites par les équations d'état cubiques traditionnelles, à condition d'utiliser des coefficients d'interaction binaire (k_{ij}) adéquats.

Pour calculer les propriétés volumétriques de mélanges contenant une grande quantité de gaz acides, il faut s'appuyer sur des modèles qui décrivent correctement leur comportement dans la région critique. Ces modèles (du type BWR) sont forcément plus complexes. Ils devraient être utilisés avec des règles de mélange adaptées.

Par conséquent, pour répondre aux besoins industriels exposés, il apparaît nécessaire d'accroître les efforts entrepris, aussi bien pour l'acquisition de données que pour la modélisation.

RÉFÉRENCES

- Abdoul, W., Rauzy, E. et Pénéloux, A. (1991) Group-Contribution Equation of State for Correlating and Predicting Thermodynamic Properties of Weakly Polar and Non-Associating Mixtures; Binary and Multicomponent Systems. *Fluid Phase Eq.*, **68**, 47-102.
- Anderko, A. (1992) Modeling Phase Equilibria using an Equation of State Incorporating Association. *Fluid Phase Eq.*, **75**, 89-103.
- Asano, K., Nakahara, T. et Kobayashi, R. (1971) K-Values at Essentially Infinite Dilution for Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in the Methane-*n*-octane System at Low Temperatures and Elevated Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 1, 16-18.
- Balley, D.M., Chung, H.L., Holste, J.C., Hall, K.R., Eubank, P.T. et Marsh, K.M. (1987) Thermodynamic Properties of Pure Hydrogen Sulfide and Mixtures Containing Hydrogen Sulfide with Methane, Carbon Dioxide, Methylcyclohexane and Toluene. *Rapport GPA*, RR107.
- Barreau, A., Vidal, J. et Mogensen, G. (1993) Isobaric Heat Capacity Calculation of Light Hydrocarbons by Means of Equations of State. *Revue de l'Institut français du pétrole*, **48**, 5, 515-525.
- Benaouda, A., Fürst, W. et Watansiri, S. (1995) Représentation de la solubilité des gaz à haute pression à l'aide d'une équation d'état applicable aux solutions d'électrolytes. *Récents progrès en génie des procédés*.
- Brelvi, S.W. et O'Connell, J.P. (1972) Corresponding States Correlations for Liquid Compressibility and Partial Molar Volumes of Gases at Infinite Dilution in Liquids. *AIChE J.*, **18**, 6, 1239-1243.
- Carrier, H. (1996) Contribution à l'étude thermodynamique de solutions d'électrolytes sous haute pression, haute température. *Thèse*, université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Carroll, J.J. (1991) What is Henry's Law? *Chem. Eng. Progress*, **87**, 9, 48-52.
- Carroll, J.J. (1992) Use Henry's Law for Multicomponent Mixtures. *Chem. Eng. Progress*, **88**, 8, 53-58.
- Carroll, J.J. et Mather, A.E. (1995) A Generalized Correlation for the Peng-Robinson Interaction Coefficients for Paraffin-Hydrogen Sulfide Binary Systems. *Fluid Phase Eq.*, **105**, 221-228.
- Chandler, K., Pouillot, F.L.L. et Eckert, C. (1996) Phase Equilibria of Alkanes in Natural Gas Systems. Alkanes in Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 6-10.
- Chappelaer, P.S., Asano, K., Nakahara, T. et Kobayashi, R. (1969) Analysis and Recommendations for K-Values for Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide at Infinite Dilution in the Methane-*n*-octane System. *Proc. of the 49th Annual Convention of the National Gas Processor's Association*.
- Chen, C.C. et Evans, L.B. (1986) A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. *AIChE J.*, **32**, 444-454.
- Davison, R., Mayder, A., Hladiuk, D. et Jarrell, J.L. (1996) Zama Acid Gas Disposal/Miscible Flood Implementation and Results. *47th Annual Technical Meeting of The Petroleum Society*, Calgary, Alberta, Canada.
- Debye, P. et Hückel, E. (1923a) Zur Theorie der Elektrolyte I : Gefrierpunktniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Phys. Z.*, **24**, 9, 185-207.
- Debye, P. et Hückel, E. (1923b) Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. *Phys. Z.*, **24**, 15, 305-325.
- Défontaines, A.D. (1997) Étude bibliographique sur les mélanges H₂S-CO₂ et CH₄-H₂S-CO₂. *Note technique ADD/ADD*, 71.
- De Hemptinne, J.C. (1994) Comparaison de différents modèles de calcul pour la solubilité des gaz (CH₄, CO₂, et H₂S) dans l'eau en présence de sels. *Rapport IFP*, réf. 41439.
- De Hemptinne, J.C. (1997) Étude de modèles permettant de décrire la saturation en eau d'un gaz. *Rapport ARTEP*, réf. IFP 43594.
- De Hemptinne, J.C. et Ungerer, P. (1995) Accuracy of the Volumetric Predictions of some Important Equations of State, Including a Modified Version of the Lee et Kesler Method. *Fluid Phase Eq.*, **106**, 81-109.
- De Hemptinne, J.C., Brunella, I., Moracchini, G. et Zhou, H. (1996) Influence of Water on the Estimate of Gas in Place. *Annual Technical Conference and Exhibition*, octobre 1996, *Rapport ARTEP, SPE 36669*.
- De Hemptinne, J.C., Duchet-Suchaux, P., Zhou, H., Rauzy, E., Ye, S. et Dordain, L. (2000a) Propriétés des systèmes eau hydrocarbures : rapport de synthèse. *Rapport IFP-ARTEP*, réf. 52982.
- De Hemptinne, J.C., Dhima, A. et Shakir, S. (2000b) The Henry Constant for 20 Hydrocarbons, CO₂ and H₂S in Water as a Function of Pressure and Temperature. *J. Chem. Eng. Data* (submitted).
- Dhima, A., de Hemptinne, J.C. et Moracchini, G. (1998) Solubility of Light Hydrocarbons and their Mixtures in Pure Water under High Pressure. *Fluid Phase Eq.*, **145**, 129-150.
- Dhima, A., de Hemptinne, J.C. et Jose, J. (1999) Solubility of Hydrocarbons in Water under High Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3144-3161.
- DIPPR (1985) Data Compilation of Pure Compound Properties Version 8.0. *NIST Standard Reference Database 11*, AIChE.
- Duarte-Garza, H., Hwang, C.A., Kidd, M.W., Lau, W.W.R., Möller, D., Eubank, P.T., Holste, J.C. et Hall, K.R. (1995) Thermodynamic Properties of CO₂ + C₂H₆ Mixtures. *Rapport GPA*, RR139.

- Eakin, B.E. et De Vaney, W.E. (1974) Vapor-Liquid Equilibria in Hydrogen-Hydrogen Sulfide- C_0 Hydrocarbon Systems. *AIChE Symposium Series*, **70**, 140, 80-90.
- Economou, I.G. et Donohue, M.D. (1992) Equation of State with Multiple Associating Sites for Water and Water-Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2388-2394.
- Economou, I.G. et Tsonopoulos, C. (1997) Associating Models and Mixing Rules in Equations of State for Water-Hydrocarbon Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4, 511-525.
- Feng, G.X. et Mather, A.E. (1992) Solubility of Hydrogen Sulfide in *n*-eicosane at Elevated Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 412-413.
- Feng, G.X. et Mather, A.E. (1993) Solubility of H_2S in *n*-dodecane. *Fluid Phase Eq.*, **87**, 341-146.
- Fenghour, A., Wakeham, W.A. et Watson, J.T.R. (1996) Densities of (Water + Carbon Dioxide) in the Temperature Range 415 K to 700 K and Pressures up to 35 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **28**, 433-446.
- Fogg, P.G.T. et Gerrard, W. (1991) *Solubility of Gases in Liquids*, J. Wiley & Sons, Chichester.
- Fürst, W. et Renon, H. (1993) Representation of Excess Properties of Electrolyte Solutions using a New Equation of State. *AIChE J.*, **39**, 2, 335-343.
- Gallagher, J.S. Crovetto, R. et Levelt-Sengers, J.M.H. (1993) The Thermodynamic Behavior of the CO_2 - H_2O System from 400 K to 1000 K, up to 100 MPa and 30% Mole Fraction of CO_2 . *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 2, 431-449.
- Gammon, B.E. et Marsh, K.N. (1995) Thermodynamic Properties of $CO_2 + H_2S$ Mixtures. *Rapport GPA*, RR141.
- Gillespie, C. et Wilson, G.M. (1982) Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane; Water-Carbon Dioxide; Water-Hydrogen Sulfide; Water-*n*-pentane; Water-Methane-*n*-pentane. *Rapport GPA*, RR48, Provo, UT.
- GPA (1994) *Engineering Data Book*, 10^e éd., Gas Processors Suppliers Association, 2.
- Guggenheim, E.A. (1935) The Specific Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Phil. Mag.*, **19**, 588.
- Harvey, A.H. (1996) Semiempirical Correlation for Henry's Constants over Large Temperature Ranges. *AIChE J.*, **42**, 1491-1494.
- Harvey, A.H. et Levelt-Sengers, J.M.H. (1990) Correlation of Aqueous Henry's Constants from 0°C to the Critical Point. *AIChE J.*, **36**, 4, 539-546.
- Hensel, W.E. et Massoth, F.E. (1964) Phase Equilibria for the Ternary System: CH_4 - CO_2 - H_2S at Low Temperatures. *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 3.
- Hwang, C.A., Duarte-Gaza, H., Eubank, P.T., Holste, J.C. et Hall, K.R. (1995) Thermodynamic Properties of $CO_2 + CH_4$ Mixtures. *Rapport GPA*, RR138.
- Ikononou, G.D. et Donohue, M.D. (1986) Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory. *AIChE J.*, **32**, 10, 1716-1725.
- Ikononou, G.D. et Donohue, M.D. (1987) COMPACT: A Simple Equation of State for Associated Molecules. *Fluid Phase Eq.*, **33**, 61-90.
- Kato, K., Nagahama, K. et Hirata, M. (1981) Generalized Interaction Parameters for the Peng-Robinson Equation of State: Carbon Dioxide-*n*-paraffin Binary Systems. *Fluid Phase Eq.*, **7**, 219-231.
- Kikic, I., Fermeglia, M. et Rasmussen, P. (1991) UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems. *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 11, 2775-2780.
- King, M.B. et Al-Najjar, H. (1977) The Solubilities of Carbon Dioxide, Hydrogen Sulphide and Propane in some Normal Alkane Solvents—I: Experimental Determinations in the Range 15-70°C and Comparison with Ideal Solution Values. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1241-1246.
- Kiran, E., Pöhler, H. et Xiong, Y. (1996) Volumetric Properties of Pentane + Carbon Dioxide at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 158-165.
- Kohn, A. et Kurata, F. (1959) Volumetric Behavior of the Methane-Hydrogen Sulfide System at Low Temperatures and High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 1, 33-36.
- Leder, F. et Irani, C.A. (1975) Upper Critical Solution Temperatures in Carbon Dioxide-Hydrocarbon Systems. *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 3, 323-327.
- Lee, J.I. et Mather, A.E. (1977) Solubility of Hydrogen Sulfide in Water. *Ber. Bunsen-Gesellschaft*, **81**, 10, 1020-1023.
- Leu, A.D. et Robinson, D.B. (1989) Equilibrium Phase Properties of the *n*-butane-Hydrogen Sulfide and Isobutane-Hydrogen Sulfide Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 315-319.
- Li, J., Van der Beken, I., Ye, S., Carrier, H. et Xans, P. (1997) Prediction of the Solubility and Gas-Liquid Equilibria for Gas-Water and Light Hydrocarbon-Water Systems at High Temperatures and Pressures with a Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Eq.*, **131**, 107-118.
- Li, Q., Gu, M., Chen, W., Zhou, X. et Guo, T. (1994) Détermination expérimentale et modélisation pour des modèles prédictifs du comportement de phases de gaz naturels riches en H_2S . *J. Chem. Eng. of Chinese Universities*, **8**, 3, 209-215 (trad. française).
- Li, Y.K. et Nghiem, L.X. (1986) Phase Equilibria of Oil, Gas and Water/Brine Mixtures from a Cubic Equation of State and Henry's Law. *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 486-496.
- Liphard, K.G. et Schneider, G.M. (1975) Phase Equilibria and Critical Phenomena in Fluid Mixtures of Carbon Dioxide + 2,6,10,15,19,23 Hexamethyl Tetracosane. *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 805-814.
- Lown, D.A., Thirsk, H.R. et Wynne-Jones, L. (1968) Effect of Pressure on Ionization Equilibria in Water at 25°C. *J. Sol. Chem.*, 2073-2080.
- Lyckman, E.W., Eckert, C.A. et Prausnitz, J.M. (1965) Generalized Reference Fugacities for Phase Equilibrium Thermodynamics. *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 685-691.
- Macedo, E., Skovborg, P. et Rasmussen, P. (1990) Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 875-882.
- Mock, B., Evans, L.B. et Chen, C.C. (1986) Thermodynamic Representation of Phase Equilibria of Mixed Solvent Electrolyte Systems. *AIChE J.*, **32**, 1655-1664.
- Morin, E. et Montel, F. (1996) Accurate Predictions for the Production of Vaporized Water. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 30719.
- Mundis, C.J., Yarborough, L. et Robinson, R.L. Jr (1977) Vaporization Equilibrium Ratios for CO_2 and H_2S in Paraffinic, Naphtenic and Aromatic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**, 2, 254-259.
- Ng, H.J., Robinson, D.B. et Leu, A.D. (1985) Critical Phenomena in a Mixture of Methane, Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide. *Fluid Phase Eq.*, **19**, 273.

- Ng, H.J. et Robinson, D.B. (1986) The Influence of Water and Carbon Dioxide on the Phase Behavior and Properties of a Condensate Fluid. *61st Annual Technical Conference and Exhibition*, Nouvelle-Orléans, LA, octobre, SPE 15401.
- Nicolaisen, H., Rasmussen, P. et Sorensen, J.M. (1993) Correlation and Prediction of Mineral Solubilities in the Reciprocal Salt System (Na⁺, K⁺)(Cl⁻, SO₄⁻)-H₂O at 0-100°C. *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 18, 3149-3158.
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N. et Mehrotra, A.K. (1989) Solubilities of Carbon Dioxide in Water and 1 wt% NaCl Solution at Pressures up to 10 MPa and Temperatures from 80°C to 200°C. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 355-360.
- Nishiumi, H., Tsutomu, A. et Takeuchi, K. (1988) Generalization of the Binary Interaction Parameter of the Peng-Robinson Equation of State by Component Family. *Fluid Phase Eq.*, **42**, 43-62.
- O'Connell, J. et Prausnitz, J.M. (1964) Thermodynamics of Gas Solubility in Mixed Solvents. *I&EC Fundamentals*, **3**, 4, 347-351.
- Ohgaki, K. et Katayama, T. (1977) Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethane-Carbon Dioxide System at High Pressures. *Fluid Phase Eq.*, **1**, 27-32.
- Olds, R.H., Reamer, H.H., Sage, B.H. et Lacey, W.N. (1949) Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: The *n*-butane-Carbon Dioxide System. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 3, 475-482.
- Owen, B.B. et Brinkley, S.R. (1941) *Chem. Rev.*, **29**, 461.
- Paux, F. et Zhou, H. (1997) Field Case: Match of a 600 Bars Depletion and 40 Years of History in a Fractured Carbonate Sour Gas Field. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE 38909.
- Pitzer, K.S. (1980) Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 9, 2902-2906.
- Platzer, B. et Maurer, G. (1989) A Generalized Equation of State for Pure Polar and Nonpolar Fluids. *Fluid Phase Eq.*, **51**, 223-236.
- Poetmann, F.H. et Katz, D.L. (1945) Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems. *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 9, 847-853.
- Pollack, N.R., Enick, R.M., Holder, G.D. et Mangone, J. (1986) The Effect of an Aqueous Phase on the CO₂/Tetradecane and CO₂/Maljamar Oil Systems: Experimental and Modelling Results. *61st Annual Technical Conference and Exhibition*, Nouvelle-Orléans, LA, octobre, SPE 15400.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. et de Azevedo, E.G. (1986) *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2^e éd., Prentice Hall, NJ.
- Prutton, C.F. et Savage, R.L. (1945) The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120° and High Pressure. *Am. Chem. Soc. J.*, **67**, 1550-1554.
- Rafal, M., Berthold, J.W., Scrivner, N.C. et Grise, S.L. (1994) *Models for Electrolyte Solutions, Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Sandler, S.I. (éd.), Marcel Dekker, Inc., NY, 601-670.
- Reamer, H.H. et Sage, B.H. (1965) Partial Volumetric Behavior in Hydrocarbon Systems: *n*-decane and Carbon Dioxide in the Liquid Phase of the *n*-decane-Carbon Dioxide System. *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 1, 49.
- Reamer, H.H., Olds, R.H., Sage, B.H. et Lacey, W.N. (1945) Phase Equilibria of Hydrocarbon Systems: Volumetric Behavior of Ethane-Carbon Dioxide System. *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 7, 688.
- Reamer, H.H., Sage, B.H. et Lacey, W.N. (1951) Phase Equilibria of Hydrocarbon Systems: Volumetric Behavior of Propane-Carbon Dioxide System. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 11, 2515-2520.
- Reamer, H.H., Selleck, F.T., Sage, B.H. et Lacey, W.N. (1953) Volumetric and Phase Behavior of Decane-Hydrogen Sulfide System. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 8, 1810-1812.
- Robinson, D.B. et Bailey, J.A. (1957) The Hydrocarbon-Hydrogen Sulfide-Methane System Part I: Phase Behavior at 100°F. *Can. J. Chem. Eng.*, **35**, 151.
- Robinson, D.B., Lorenzo, A. et Macryogeorgos, C.A. (1959) The Hydrocarbon-Hydrogen Sulfide-Methane System Part II: Phase Behavior at 40 and 160°F. *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, 212.
- Robinson, D.B., Huang, S.S., Leu, A.D. et Ng, H.J. (1982) The Phase Behavior of Two Mixtures of Methane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide and Water. *Rapport GPA*, RR57.
- Sadus, R.J. (1992) *High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Sander, B., Fredenslund, A. et Rasmussen, P. (1986) Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation. *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1171-1183.
- Schneider, G.M., Alwani, Z., Heim, W., Horvath, E. et Franck, E.U. (1967) Phasengleichgewichten und Kritische Erscheinungen in Binären Ischsystemen bis 1500 bar. *Chemie Ing. Techn.*, **39**, 11, 649-656.
- Selleck, F.T., Carmichael, L.T. et Sage, B.H. (1952) Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 9, 2219-2226.
- Son, K.Y. et Kobayashi, R. (1989) Water Content of a CO₂-5.31 Mol Percent Methane Mixture. *Rapport GPA*, RR120.
- Suleimenov, O.M. et Krupp, R.E. (1994) Solubility of Hydrogen Sulfide in Pure Water and in NaCl Solutions, from 20 to 320°C and at Saturation Pressures. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **58**, 11, 2433-2444.
- Takenouchi, S. et Kennedy, G.C. (1964) The Binary System H₂O-CO₂ at High Temperatures and Pressures. *Am. J. Sci.*, **262**, 1055-1074.
- Takenouchi, S. et Kennedy, G.C. (1965) The Solubility of Carbon Dioxide in NaCl Solutions at High Temperatures and Pressures. *Am. J. Sci.*, **263**, 445-454.
- Tiffin, D.L., Devera, A.L., Luks, K.D. et Kohn, J.P. (1978) *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 45.
- Valderrama, J.O., Obaid-Ur-Rehman, S. et Cisternas, L.A. (1988) Generalized Interaction Parameters in Cubic Equations of State for CO₂-*n*-alkane Mixtures. *Fluid Phase Eq.*, **40**, 217-233.
- Van der Beken, I. (1998) *Thèse*, université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Weisenberger, S. et Schumpe, A. (1996) Estimation of Gas Solubilities in Salt Solutions at Temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE J.*, **42**, 1.
- Wichert, E. et Royan, T. (1996) Sulfur Disposal by Acid Gas Injection. *Gas Technology Conference*, Canada, SPE 35585.
- Wichterle, I., Linek, J., Wagner, Z. et Kehiaian, H. (1993) *Vapor-Liquid Equilibrium Bibliographic Database*, Eldata SARL.
- Wichterle, I., Linek, J., Wagner, Z. et Kehiaian, H. (1995) *Vapor-Liquid Equilibrium Bibliographic Database, Supplement to 1993*, Eldata SARL.
- Wiebe, R. et Gaddy, V.L. (1940) The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40° and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical phenomena. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 815-817.

Wilson, G.M. et Peterson, J.M. (1975) Enthalpy and Phase Boundary Measurements on Carbon Dioxide and Mixtures of Carbon Dioxide with Methane, Ethane and Hydrogen Sulfide. *Rapport GPA*, RR12, GPA, Tulsa, OK.

Worden, R.H., Smalley, C. et Oxtoby, N.H. (1995) Gas Sourcing by Thermochemical Sulfate Reduction at 140°C. *AAPG Bulletin*, **79**, 6, 854-863.

Yau, J.S. et Tsai, F.N. (1992) Correlation of Solubilities of Carbon Dioxide in Aromatic Compounds. *Fluid Phase Eq.*, **73**, 1-25.

Ye, S. (1990) Mesure et exploitation de la vitesse d'ultrasons dans des liquides en pression ; Application à des fluides complexes

d'origine pétrolière. *Thèse*, université de Pau et des Pays de l'Adour.

Ye, S., Xans, P. et Lagourette, B. (1994) Modification of the Pitzer Model to Calculate the Mean Activity Coefficients of Electrolytes in a Water-Alcohol Mixed Solution. *J. Sol. Chem.*, **23**, 12, 1301-1315.

Zemaitis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M. et Scrivner, N.C. (1986) *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, DIPPR (sponsored by AIChE).

Manuscrit définitif reçu en août 2000