



HAL
open science

Equilibres entre phases liquides et solides dans les systèmes H O-H PO -Solvant (DIPE ; TBP ; MIBK ; Hexane) en vue de la purification de l'acide phosphorique : Étude expérimentale et modélisation thermodynamique

Mohamed Mouhib

► **To cite this version:**

Mohamed Mouhib. Equilibres entre phases liquides et solides dans les systèmes H O-H PO -Solvant (DIPE ; TBP ; MIBK ; Hexane) en vue de la purification de l'acide phosphorique : Étude expérimentale et modélisation thermodynamique. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Hassan Ier (Settat, Maroc), 2024. Français. NNT : 2024LYO10276 . tel-04866654

HAL Id: tel-04866654

<https://theses.hal.science/tel-04866654v1>

Submitted on 6 Jan 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre NNT : 2024LYO10276

THESE de DOCTORAT
De l'Université Claude Bernard Lyon 1

Préparée en cotutelle avec l'Université Hassan Premier de Settat

Ecole Doctorale (France) : CHIMIE de LYON (ED n°206)
Ecole Doctorale (Maroc) : CEDoc Sciences et Techniques et Sciences
Médicales (STSM) à la FST de Settat
Spécialité de doctorat : Physico-Chimie des procédés

Soutenue publiquement le 06/12/2024, par :
Mohamed MOUHIB

Equilibres entre phases liquides et solides dans les systèmes $H_2O-H_3PO_4$ -Solvant (DIPE, TBP, MIBK, Hexane) en vue de la purification de l'acide phosphorique

Devant le jury composé de :

CARTIGNY Yann	Maître de conférences, Université de Rouen	Rapporteur
NADIFIYINE Mehdi	Professeur, Université Cadi Ayyad Marrakech	Rapporteur
MOUSTAID Khadija	Professeure, Université Hassan 1 Settat	Présidente
COUNIOUX Jean-Jacques	Professeur émérite, Université Lyon 1	Examinateur
BALLERAT-BUSSEROLLES Karine	Ingénieure de Recherche, Université Clermont-Auvergne	Examinatrice
EL BAZI Wail	Maître de conférences, Université Sultan Moulay Slimane Khouribga	Examinateur
GOUTAUDIER Christelle	Professeure, Université Lyon 1	Directrice de thèse
KADDAMI Mohammed	Professeur, Université Hassan 1 Settat	Co-directeur de thèse



À mes parents, pour leur amour et leur sacrifice.

*À ma fiancée si précieuse Ihsan, pour avoir été une source
constante d'amour, d'encouragement et de soutien.*

Et à mes frères et sœurs, pour avoir été ma force et ma joie.

Ceci est pour vous tous.



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Mme Christelle Goutaudier, Professeure à l'Université Lyon 1, et à mon Directeur, M. Mohammed Kaddami, Professeur à l'Université Hassan Premier de Settat. Leur immense expertise, leurs précieux conseils et leur patience ont été des piliers essentiels tout au long de cette aventure. Leur passion pour la recherche et leur énergie communicative ont constamment nourri ma motivation et orienté mes efforts.

Je souhaite également remercier chaleureusement le Professeur Jean-Jacques Counioux pour le temps qu'il m'a si généreusement accordé, ainsi que pour son accompagnement empreint de bienveillance et d'humanité. Son soutien indéfectible tout au long de notre collaboration a été inestimable, et il a su renforcer en moi une véritable passion pour les équilibres entre phases.

Mes remerciements les plus sincères vont aux membres de mon jury pour leur implication et leur contribution précieuse à l'évaluation de ce travail. Je tiens à remercier chaleureusement Yohann Cartigny, Maître de conférences à l'Université de Rouen, et Mehdi Nadifiyine, Professeur à l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, pour avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Je suis également profondément reconnaissant à Khadija Moustaid, Professeure à l'Université Hassan 1er de Settat, pour avoir présidé ce jury avec expertise et bienveillance.

Mes remerciements s'adressent également à Karine Ballerat-Busserolles, Ingénieure de Recherche à l'Université Clermont-Auvergne, à Wail El Bazi, Maître de conférences à l'Université Sultan Moulay Slimane de Khouribga, ainsi qu'à Jean-Jacques Counioux, Professeur émérite à l'Université Lyon 1, pour leur disponibilité et l'attention rigoureuse qu'ils ont portée à mon travail. Leurs remarques constructives et leurs retours éclairés ont considérablement enrichi ce projet et m'ont permis de le perfectionner.

Je tiens également à remercier toutes celles et ceux qui ont apporté leur soutien scientifique et technique à cette thèse. Un immense merci à Rodica Chiriac pour son expertise dans les analyses thermiques, son aide précieuse et le financement qui m'a permis de participer à des manifestations scientifiques. Je suis également profondément reconnaissant envers François Toche pour son appui indispensable dans les analyses DSC, ainsi qu'à Bruno Gardiola, dont les

conseils avisés m'ont grandement éclairé dans l'utilisation de la diffraction des rayons X sur poudre.

Mes pensées vont également à l'ensemble des membres des équipes Thermodynamique des Matériaux et Procédés (TMP) et Physico-Chimie des Procédés et Matériaux (PCPM). Leur dynamisme et leur esprit de camaraderie ont créé une ambiance de travail conviviale et stimulante, qui a grandement contribué à la réussite de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude la plus sincère à mes amis, qui ont été des soutiens inestimables tout au long de ce parcours. Je tiens tout particulièrement à remercier les résidents et mes compagnons du Crous Jean Meygret, ma véritable deuxième famille durant ces années. Leur présence chaleureuse, leur écoute et les moments partagés m'ont apporté un équilibre et une énergie précieuse, tant sur le plan personnel que professionnel.

Sur un plan plus intime, je tiens à remercier ma fiancée, Ihsan. Son soutien inconditionnel, sa patience et son amour m'ont porté dans les moments les plus exigeants de ce parcours.

Enfin, ma gratitude va tout particulièrement à ma famille, qui a toujours cru en moi. Leur confiance, leurs encouragements constants et leur présence bienveillante m'ont donné la force de surmonter chaque défi et d'aller toujours plus loin.

TABLE DES MATIÈRES

I.	Introduction générale.....	1
I.	Chapitre I : Contexte et Etat de l'art	7
I.1	Introduction.....	9
I.2	Les gisements de phosphates	9
I.2.1	Production et réserves mondiales de phosphates.....	9
I.2.2	Composition des roches de phosphate.....	11
I.3	Acide phosphorique : Utilisations, production et purification.....	13
I.3.1	Utilisations de l'acide phosphorique	13
I.3.2	Les différentes qualités d'acide phosphorique	14
I.4	Procédés de production de l'acide phosphorique.....	16
I.4.1	Procédé thermique	17
I.4.2	Procédé humide (WPA)	18
I.5	Méthodes de purification de l'acide phosphorique par voie humide.....	21
I.5.1	Extraction liquide-liquide	23
I.5.1.1	Introduction	23
I.5.1.2	Extraction sélective de l'acide et élimination des impuretés métalliques .	23
a.	Les alcools	26
b.	TBP	28
c.	Ethers	29
d.	Cétones.....	30
I.5.1.3	Élimination des impuretés organiques.....	31
I.5.2	Cristallisation.....	33
I.5.2.1	Équilibres entre phases solide-liquide du système H ₂ O-P ₂ O ₅	35
a.	Introduction.....	35
b.	Courbes de solubilité des acides phosphoriques	35

c.	Données cristallographiques des phases solides	41
I.6	Références Bibliographiques	43
II.	Chapitre II : Méthodologie de la thèse	53
II.1	Produits chimiques utilisés	55
II.2	Préparation et analyse des mélanges	55
II.2.1	Préparation des mélanges	55
II.2.2	Dosage des acides phosphoriques.....	56
II.3	Détermination expérimentale des ELL : Méthode du point trouble	58
II.3.1	Procédure expérimentale	58
II.3.1.1	Courbe binodale de solubilité.....	59
II.3.1.2	Lignes de conjugaison.....	60
II.3.1.3	Détermination de la composition des phases : Analyse chimique et méthode graphique	60
II.3.2	Fiabilité des mesures	61
II.4	Détermination expérimentale des ELS	61
II.4.1	Equilibres entre phases solide-liquide : Représentation des diagrammes de phases	61
II.4.2	Mesure isotherme de la solubilité.....	64
II.4.3	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	65
II.4.3.1	Analyse des courbes DSC	66
II.4.4	Caractérisation des solides.....	69
II.5	Modélisation thermodynamique	72
II.5.1	Thermodynamique des équilibres liquide-liquide	72
II.5.1.1	Critères d'équilibre entre phases.....	72
II.5.1.2	Modèles thermodynamiques	74
II.5.1.2.1	Modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid).....	74
II.5.1.2.2	Régression des paramètres du modèle	74

II.5.2	Thermodynamique des équilibres liquide-solide (ELS) : Modèle Quasi-idéal ..	75
II.6	Références Bibliographiques	77
III.	Chapitre III : Optimisation des conditions d'extraction liquide-liquide	81
III.1	Introduction	83
III.2	Systèmes ternaires limites : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE/TBP/ MIBK$	85
III.2.1	Système ternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE$	85
III.2.2	Système ternaire : $H_2O + H_3PO_4 + TBP$	87
III.2.3	Système ternaire : $H_2O + H_3PO_4 + MIBK$	88
III.3	Système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + TBP$	89
III.4	Système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + MIBK$	91
III.5	Système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + TBP + MIBK$	93
III.6	Corrélation des données	96
III.7	Coefficients de distribution et facteur de séparation	99
III.8	Conclusion.....	108
III.9	Références Bibliographiques.....	109
IV.	Chapitre IV : Optimisation des conditions de cristallisation.....	111
IV.1	Introduction	113
IV.2	Système binaire $H_2O-H_3PO_4$	113
IV.2.1	Étude expérimentale.....	113
IV.2.2	Modélisation thermodynamique	132
IV.3	Sous-système binaire $H_3PO_4-H_4P_2O_7$	137
IV.3.1	Résultats de l'analyse DSC.....	138
IV.3.2	Modélisation thermodynamique	143
IV.3.3	Caractérisation du $H_4P_2O_7$ solide.....	148
IV.4	Conclusion.....	149
IV.5	Références Bibliographiques.....	151

V. Chapitre V : Couplage de l'extraction liquide-liquide et la cristallisation pour éliminer la matière organique	153
V.1 Résultats expérimentaux	155
V.1.1 Cohérence des lignes de conjugaison	158
V.2 Modélisation thermodynamique	159
V.2.1 Zone de démixtion	160
V.2.2 Evolution des ELLS en fonction de la température.....	162
V.3 Conclusion	168
V.4 Références Bibliographiques	170
VI. Conclusion générale	171
VII. Annexes	177

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Composition des roches phosphatées provenant de différents sites ⁴	12
Tableau I.2. Différentes catégories de pureté de l'acide phosphorique ⁴	15
Tableau I.3. Limite d'impureté pour l'acide phosphorique de qualité électronique selon le programme Semi International standards ²⁶	16
Tableau I.4. Comparaison des procédés WPA.....	21
Tableau I.5. Méthodes courantes de purification de l'acide phosphorique par voie humide. ..	22
Tableau I.6. Brevets pour la purification de l'acide phosphorique par extraction par solvant .	25
Tableau I.7. Propriétés physico-chimiques des solvants couramment utilisés.....	26
Tableau I.8. Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures employés.	32
Tableau I.9. Brevets relatifs à la purification de l'acide phosphorique par cristallisation.....	34
Tableau I.10. Données calorimétriques des phases solides.	40
Tableau I.11. Transformations invariantes du système binaire H ₂ O-P ₂ O ₅ stables et métastables.....	40
Tableau I.12. Paramètres mailles et masses volumiques de l'acide phosphorique anhydre (H ₃ PO ₄) et son hémihydrate (2H ₃ PO ₄ .H ₂ O) ¹¹⁷⁻¹²⁶	41
Tableau II.1. Spécifications détaillées des produits chimiques utilisés dans cette étude.	55
Tableau II.2. Facteurs de conversion (compositions exprimées en w%).	57
Tableau II.3. Températures et enthalpies de fusion des étalons utilisés.	66
Tableau III.1. Les solvants retenus pour cette étude.	83
Tableau III.2. Paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL pour le système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K sous pression atmosphérique.....	94
Tableau III.3. Paramètres des équations d'Othmer-Tobias et de Hand à 298.2 K pour les systèmes ternaires : H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE ; H ₂ O + H ₃ PO ₄ + TBP ; H ₂ O + H ₃ PO ₄ + MIBK, ainsi que les systèmes quaternaires : H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE + TBP ; H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE + MIBK et H ₂ O + H ₃ PO ₄ + TBP + MIBK ; A et B correspondent respectivement aux régions biphasiques en bas et en haut du domaine triphasé.	97
Tableau III.4. Coefficients de distribution (D ₁ et D ₂) et facteur de séparation (S) dans les systèmes ternaire limites : H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE, H ₂ O + H ₃ PO ₄ + TBP, et H ₂ O + H ₃ PO ₄ + MIBK à 298.2 K et sous 1 atm.	100
Tableau III.5. Coefficients de distribution (D ₁ et D ₂) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE + TBP à 298.2 K et sous 1 atm.	100

Tableau III.6. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + MIBK$ à 298.2 K et sous 1 atm.....	101
Tableau III.7. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + TBP + MIBK$ à 298.2 K et sous 1 atm.	101
Tableau IV.1. Données d'équilibre solide-liquide pour le système : $H_2O + H_3PO_4$ à partir des courbes DSC pour $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	130
Tableau IV.2. Paramètres calculés des équations des courbes du liquidus pour le système binaire $H_2O-H_3PO_4$ et caractéristiques de fusion des composés purs.	135
Tableau IV.3. Points invariants du système $H_2O-H_3PO_4$ sous pression atmosphérique.....	135
Tableau IV.4. Résultats expérimentaux de solubilité pour le système $H_3PO_4 - H_4P_2O_7$ à la pression atmosphérique ^a	138
Tableau IV.5. Températures DSC expérimentales à 1, 2, 5 et 10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ en fonction de la composition en P_2O_5 et les valeurs extrapolées à une vitesse de chauffage nulle ($\beta = 0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) ^a	140
Tableau IV.6. Paramètres calculés des équations de la courbe du liquidus pour le sous-système binaire $H_3PO_4-H_4P_2O_7$ et caractéristiques de fusion des composés purs.....	145
Tableau IV.7. Points invariants du système $H_3PO_4 - H_4P_2O_7$ sous pression atmosphérique..	145
Tableau IV.8. Paramètres de maille et densité de la forme basse température (forme I) calculés à l'aide du logiciel EXPO 2014.	149
Tableau V.1. Données expérimentales de la courbe binodale du système : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (composition en fraction massique).....	156
Tableau V.2. Données expérimentales des lignes de conjugaison du système : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (composition en fraction massique).....	156
Tableau V.3. Données expérimentales des équilibres solide-liquide du système : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (S_1 : hémihydrate $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4 anhydre ; composition en fraction massique).	157
Tableau V.4. Régression linéaire selon Othmer-Tobias et Hand des conodes expérimentales à 293.2 et 298.2 K.	159
Tableau V.5. Paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL (a_{ij} et b_{ij}) et écart quadratique moyen (RMSD) pour le système ternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3).	160

Tableau V.6. Paramètres d'ajustement de l'équation de Merchuk pour les quatre isothermes 293.2, 298.2, 308.2 et 328.2 K.	160
Tableau V.7. Evolution des paramètres de l'équation de Merchuk et al. en fonction de la température.	161
Tableau V.8. Paramètres du modèle quasi-idéale des nappes de liquidus de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate.	163
Tableau V.9. Coordonnées des points de solubilité des phases solides ($S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 :$ H_3PO_4) et des invariants ternaires calculés à 293.2, 298.2 et 308.2 K (composition en fraction massique).....	166

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Capacité de production de phosphate naturel dans le monde entre 2016 et 2020, avec une prévision jusqu'en 2025 (en millions de tonnes (Mt)) ⁶	10
Figure I.2. Réserves de phosphates par pays en 2023(en millions de tonnes (Mt)) ¹⁰	11
Figure I.3. Les applications de l'acide phosphorique et ses dérivés ²⁵	14
Figure I.4. Aperçu de la production d'acide phosphorique et des dérivés phosphatés ⁴	17
Figure I.5. Schéma de production de l'acide phosphorique par attaque sulfurique.....	19
Figure I.6. Domaine de stabilité de $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température et de la teneur P_2O_5 ³⁷	20
Figure I.7. ELL dans le système eau + acide phosphorique + 1-butanol. Données expérimentales (—) et corrélées par le modèle UNIQUAC (.....) à 308.2 K ⁶¹	27
Figure I.8. ELL dans le système eau + acide phosphorique + 1-dodécanol à 303.2K ; (o) Courbe binodale, (●) lignes de conjugaison expérimentales, et calculées par (□) UNIQUAC, et (Δ) NRTL ⁶⁷	28
Figure I.9. Équilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (3) à 298.2 K ; (o--o) Dhoub-Sahnoun et al. ⁶⁸ , (o--o) Jin et al. ⁷⁴ , et (o--o) Liu et al. ⁷⁵	29
Figure I.10. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3): (o...o) Harrison et Roquero ⁸¹ à 293.2 K, et (o...o) Ruiz et al. ⁶⁹ à 298.2 K; Zone triphasée : (o--o) Harrison et Roquero ⁸¹ à 293.2 K et (o--o) Ruiz et al. ⁶⁹ à 298.2 K.	30
Figure I.11. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2)+ MIBK (3) à 298.2 K selon Feki et al. ⁸⁶	31
Figure I.12. Carbone Organique Total dans l'acide phosphorique de qualité semi-conducteur (85 g%) ⁹²	32
Figure I.13. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire eau + acide phosphorique + n-hexane à 308.2 K (a ₁) et 328.2 K (a ₂) en fraction massique ⁹⁴	33
Figure I.14. Présentation des principaux procédés de cristallisation.....	34
Figure I.15. Diagramme de phase du système binaire H_2O - H_3PO_4 , modélisé par le modèle e-UNIQUAC, avec un zoom sur le domaine de stabilité du composé $10\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁵	36
Figure I.16. Composition des acides polyphosphoriques pré-solubilisés à 623.2 K ; Hypoly- : Acides polyphosphoriques supérieurs $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (Données expérimentales selon Huhti et Gartaganis ¹¹⁰ lissées sous forme polynomiale).....	37

Figure I.17. Diagramme de phase du système acide orthophosphorique-acide pyrophosphorique rapporté par Wakefield et Egan ¹¹² ; avec les données de (Δ) Ross et Jones ¹⁰⁴ , et (\square) Bassett ¹¹¹	38
Figure I.18. Diagramme de phase du système binaire $H_2O-P_2O_5$: (\blacktriangledown), Bakher et Kaddami ¹⁰⁵ ; (\blacksquare), CRC ¹⁰⁶ ; (\diamond), Wakefield et Egan ¹¹² ; (\star), Bassett et al. ¹¹¹ ; (\circ), Ross et Jones ¹⁰⁴ ; (\square), Smith et Menzies ¹⁰³ ; (\bullet), Jones et al. ¹⁰⁷	39
Figure II.1. Courbe de titrage pH-métrique de l'acide phosphorique par l'hydroxyde de sodium.	57
Figure II.2. Forme typique du diagramme de phase ternaire d'extraction liquide-liquide (ELL).	58
Figure II.3. Montage expérimental pour la mesure des équilibres liquide-liquide par la méthode du point trouble 1- enveloppe à double paroi ; 2- thermomètre Testo 922 ; 3- microburette ; 4- barre d'agitation ; 5- agitateur ; 6- thermostat VWR 1197P.....	59
Figure II.4. Point trouble dans le système ternaire eau + H_3PO_4 + DIPE.	60
Figure II.5. Répartition des diagrammes de phases solide-liquide isobares de systèmes binaires ^{10, 11}	62
Figure II.6. Exemple de diagramme de phases isobare solide-liquide d'un mélange binaire A-B.....	63
Figure II.7. Illustration de la règle du levier ou des segments inversés.	63
Figure II.8. Application de l'équilibre solide-liquide à la cristallisation en milieu fondu.	64
Figure II.9. Montage expérimental pour les mesures isothermes de solubilité : (1) thermostat, (2) béccher à double paroi et (3) agitateur mécanique.	65
Figure II.10. Structure schématique de la chambre DSC.....	66
Figure II.11. Courbe DSC lors d'une transformation en mode chauffage (représentation schématique, selon Hemminger, 1994) ¹⁴ . ① ligne de base (interpolée), ② lignes auxiliaires, T_i température de pic initiale, T_e température de pic extrapolée (Onset), T_p température maximale du pic, T_c température de décalage (offset) du pic extrapolée (Endset), T_f température finale du pic.	67
Figure II.12. Corrélation entre la topologie du diagramme de phase et la forme des courbes DSC ¹⁵	68
Figure II.13. Schéma des étapes d'analyse DRX des acides phosphoriques solides.....	69
Figure II.14. Schéma des étapes d'analyse DRX des hydrates à basse température.....	70
Figure II.15. Fond de diffusion du kapton®.....	70

Figure II.16. Diffractogrammes de l'acide phosphorique anhydre (H_3PO_4) ¹⁶⁻²¹ .	71
Figure II.17. Diffractogrammes de l'acide phosphorique hémihydrate ($2H_3PO_4.H_2O$) ^{20, 22-25} .	72
Figure II.18. Diffractogrammes de l'acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$) ^{16, 26} .	72
Figure III.2. Illustration de la coexistence de trois phases liquides dans le système $H_2O-H_3PO_4$ - DIPE.	85
Figure III.3. Données des équilibres liquide-liquide du système ternaire : Eau (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) à 298.2 K. (●) Courbe binodale ; Lignes de conjugaison : (■-■) Ce travail, (○...○) Harrison et Roquero ² à 293.2 K, et (○...○) Ruiz et al. ³ à 298.2 K ; Zone triphasée : (○--○) Ce travail ; (○--○) Harrison et Roquero ² à 293.2 K et (○--○) Ruiz et al. ³ à 298.2 K.	86
Figure III.4. Composition du domaine à trois phases : (○) Ce travail à 298.2 K, (□) Harrison et Roquero ² à 293.2 K, (□) Données d'Harrison et Roquero ² extrapolées à 298.2 K, et (◇) Ruiz et al. ³ à 298.2 K.	87
Figure III.5. Données expérimentales du système ternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (4) à 298.2 K : (●) Courbe binodale expérimentale; (●-●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculer par NRTL; Données de la littérature : {(●) Courbe binodale, (○--○) Lignes de conjugaison} Dhouib-Sahnoun et al. ¹⁰ , (○--○) Jin et al. ¹¹ , et (○--○) Liu et al. ¹² .	88
Figure III.6. Données expérimentales du système ternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + MIBK (5) à 298.2 K: (●) Courbe binodale expérimentale; (●-●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées; (○) Points de la littérature ⁵ .	89
Figure III.7. Données expérimentales du système ternaire limite : H_2O (1) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.	90
Figure III.8. Données expérimentales du système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + TBP (4) : (●) Courbes binodales, (■-■) lignes de conjugaison, et (○--○) zone triphasée. Seules sont représentées les coupes isopléthiques : (0.9 DIPE + 0.1 TBP), (0.7 DIPE + 0.3 TBP), (0.5 DIPE + 0.5 TBP), (0.2 DIPE + 0.8 TBP) à 298.2 K.	90
Figure III.9. Système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + TBP (4) et l'évolution de la zone triphasée en fonction de la composition de TBP à 298.2 K.	91
Figure III.10. Données expérimentales du système ternaire : H_2O (1) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.	92
Figure III.11. Données expérimentales du système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + MIBK (5) : (●) Courbes binodales, (■-■) lignes de conjugaison, et (○--○) zone triphasee. Seules sont indiquées les différentes coupes isopléthiques : (0.9 DIPE + 0.1	

MIBK), (0.7 DIPE + 0.3 MIBK), (0.5 DIPE + 0.5 MIBK), (0.2 DIPE + 0.8 MIBK) à 298.2 K.	92
Figure III.12. Système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) et l'évolution de la zone triphasée en fonction de la composition de MIBK à 298.2 K.	93
Figure III.13. Données expérimentales du système ternaire : H ₂ O (1) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.	94
Figure III.14. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + 0.3 TBP (4) + 0.7 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.....	94
Figure III.15. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + 0.5 TBP (4) + 0.5 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.....	95
Figure III.16. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + 0.8 TBP (4) + 0.2 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.....	95
Figure III.17. Système quaternaire H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (1) + TBP (4) + MIBK (5) illustrant l'évolution de la zone de démixtion en fonction du rapport du solvant mixte à 298.2 K. ..	96
Figure III.18. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE +TBP à 298.2 K ; TBP (◆), DIPE (A) (●), DIPE (B) (●), et les coupes isopléthiques DIPE/TBP: 90/10 (A) (●), 90/10 (B) (●), 70/30 (●), 50/50 (▲), 20/80 (★).	98
Figure III.19. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire H ₂ O + H ₃ PO ₄ + DIPE + MIBK à 298.2 K; MIBK (■), DIPE (A) (●), DIPE (B) (●), et les coupes isopléthiques DIPE/MIBK: 90/10 (A) (●), 90/10 (B) (●), 70/30 (A) (●), 70/30 (B) (●), 50/50 (A) (▲), 50/50 (B) (▲), 20/80 (★).	98
Figure III.20. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire H ₂ O + H ₃ PO ₄ + TBP +MIBK à 298.2 K; TBP (◆), MIBK (■), et les coupes isopléthiques TBP/MIBK: 30/70 (●), 50/50 (▲), 80/20 (★).	99
Figure III.21. Distribution de l'eau (D ₁) et l'acide phosphorique (D ₂) dans le système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K : (●) DIPE, (●) TBP, (*) w ₃ /w ₄ = 90/10, (◆) w ₃ /w ₄ = 70/30, (▲) w ₃ /w ₄ = 50/50, (■) w ₃ /w ₄ = 20/8 0;.....	102

Figure III.22. Distribution de l'eau (D ₁) et l'acide phosphorique (D ₂) dans le système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K : (●) DIPE, (✕) MIBK, (*) w ₃ /w ₅ = 90/10, (◆) w ₃ /w ₅ = 70/30, (▲) w ₃ /w ₅ = 50/50, (■) w ₃ /w ₅ = 20/80.....	102
Figure III.23. Distribution de l'eau (D ₁) et l'acide phosphorique (D ₂) dans le système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) + MIBK(5) à 298.2 K : (◆) TBP, (✕) MIBK, (◆) w ₃ /w ₅ = 70/30, (▲) w ₃ /w ₅ = 50/50, (■) w ₃ /w ₅ = 20/80.....	103
Figure III.24. Facteur de séparation (S) dans les systèmes quaternaires : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) (gauche) et H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) (à droite) à 298.2 K : (●) DIPE, (◆) TBP, (✕) MIBK, (*) w ₃ /w ₅ = 90/10, (◆) w ₃ /w ₅ = 70/30, (▲) w ₃ /w ₅ = 50/50, (■) w ₃ /w ₅ = 20/80.....	103
Figure III.25. Facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K : (◆) TBP, (✕) MIBK, (◆) w ₃ /w ₅ = 70/30, (▲) w ₃ /w ₅ = 50/50, (■) w ₃ /w ₅ = 20/80.....	104
Figure III.26. Facteur de séparation maximal (S _{max}) des solvants [(3) : DIPE, (4) : TBP, (5) : MIBK].	106
Figure IV.1. Profil du balayage en température adopté pour les analyses DSC.....	114
Figure IV.2. Représentation graphique des compositions des mélanges étudiés dans le diagramme binaire H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2).	116
Figure IV.3. Courbes DSC des mélanges M ₁ (x ₂ = 0.045) à 10 et 5 K.min ⁻¹ ; M ₂ (x ₂ = 0.112) à 5 K.min ⁻¹	117
Figure IV.4. Superposition des courbes DSC des mélanges M ₁ (x ₂ = 0.045) et M ₂ (x ₂ = 0.112) du liquidus de glace à 5 K.min ⁻¹	118
Figure IV.5. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage du mélange M ₃ (x ₂ = 0.303) à 5 K.min ⁻¹	119
Figure IV.6. Evolution en température des diffractogrammes de RX des échantillons correspondant à la composition théorique du 2H ₃ PO ₄ .H ₂ O.	121
Figure IV.7. Diffractogrammes de RX pour des analyses successives de l'échantillon (A)..	121
Figure IV.8. Diffractogrammes de RX pour des analyses successives de l'échantillon (B)..	122
Figure IV.9. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₇ (x ₂ = 0.488) et M ₈ (x ₂ = 0.512) à 5 K.min ⁻¹	122
Figure IV.10. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₉ (x ₂ = 0.520) et M ₁₀ (x ₂ = 0.551) à 5 K.min ⁻¹	123

Figure IV.11. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₁₁ (x ₂ = 0.643) et M ₁₂ (x ₂ = 0.674) à 5 K.min ⁻¹	123
Figure IV.12. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₁₃ (x ₂ = 0.722) et M ₁₄ (x ₂ = 0.782) à 5 K.min ⁻¹	124
Figure IV.13. Zoom du diagramme de phase du système H ₂ O + H ₃ PO ₄ dans le domaine de composition molaire [0.2 - 0.8] présente les points expérimentaux obtenus par calorimétrie.	125
Figure IV.14. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₁₅ (x ₂ = 0.788) et M ₁₆ (x ₂ = 0.814) à 5 K.min ⁻¹	126
Figure IV.15. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₁₇ (x ₂ = 0.837) et M ₁₈ (x ₂ = 0.853) à 5 K.min ⁻¹	127
Figure IV.16. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₁₉ (x ₂ = 0.897) et M ₂₀ (x ₂ = 0.925) à 5 K.min ⁻¹	127
Figure IV.17. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M ₂₁ (x ₂ = 0.940) et M ₂₂ (x ₂ = 0.962) à 5 K.min ⁻¹	128
Figure IV.18 . Diagramme de phase du système H ₂ O + H ₃ PO ₄ dans le domaine de composition molaire [0.75 – 1.0] présente les points expérimentaux obtenus par calorimétrie	129
Figure IV.19. Diagramme de phase du système H ₂ O + H ₃ PO ₄ présente les points mesurés par calorimétrie.	131
Figure IV.20. Courbes de solubilité calculées et données de solubilité expérimentales pour le système H ₂ O + H ₃ PO ₄ : (●) Mesures calorimétriques ; (∇) Bakher et Kaddami ¹ ; (⊕) CRC ² ; (o) Ross et Jones ³ ; (★) Smith et Menzies ⁴	136
Figure IV.21. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour les mélanges (a) et (b).	140
Figure IV.22. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour les mélanges (c) et (d).	141
Figure IV.23. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour le mélange (e) et l'acide pyrophosphorique pur (f).	141
Figure IV.24. Influence de la vitesse de chauffage sur les températures mesurées.	142
Figure IV.25. Courbes de solubilité calculées et données de solubilité expérimentales pour le système H ₃ PO ₄ -H ₄ P ₂ O ₇ : (1) ce travail ; (2) ¹⁶ ; (3) ¹⁵ ; (4) résultats DSC pour différentes vitesses de chauffage ; et (5) valeurs DSC extrapolées à une vitesse de chauffage nulle.	146

Figure IV.26. (—) Spectre DRX expérimental de $H_4P_2O_7$ (I), () les positions de Bragg correspondent au groupe d'espace (P1 $2_1/c1$) et aux cartes ICDD de la forme (I) à basse température et (I) à haute température.....	149
Figure V.1. Diffractogramme caractéristique de la phase solide S_1 ($2H_3PO_4.H_2O$; mélange M1)	157
Figure V.2. Diffractogramme caractéristique de la phase solide S_2 (H_3PO_4 anhydre ; mélange M4)	158
Figure V.3. Diffractogramme caractéristique du mélange ($S_1 + S_2$).....	158
Figure V.4. Corrélations d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des conodes expérimentales 293.2 et 298.2 K.	159
Figure V.5. Valeurs expérimentales et calculées des courbes de solubilité liquide-liquide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2, 298.2, 308.2 ³ et 328.2 K ³ (composition en fraction massique).....	161
Figure V.6. Evolution des paramètres d'ajustement de Merchuk et al. δ_1 , δ_2 , et δ_3 en fonction de la température.	162
Figure V.7. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2 K et vue rapprochée de la zone riche en acide phosphorique : (●) Courbe binodale ; (—) lignes de conjugaison expérimentales et (--) calculées par le modèle NRTL (Phases solides $S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 : H_3PO_4$; composition en fraction massique).....	163
Figure V.8. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 298.2 K et vue rapprochée de la zone riche en acide phosphorique : (●) Courbe binodale ; (—) lignes de conjugaison expérimentales et (--) calculées par le modèle NRTL (Phases solides $S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 : H_3PO_4$; composition en fraction massique).....	164
Figure V.9. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 308.2 (A) et 328.2 K (B) d'après Ye ¹ : (—) conodes expérimentales ³ et (--) calculées par le modèle NRTL (composition en fraction massique).	164
Figure V.10. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (--) et expérimentaux (--) à 293.2 K (Phases solides $S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 : H_3PO_4$; composition en fraction massique)....	166
Figure V.11. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (--) et expérimentaux (--) à 298.2 K (Phases solides $S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 : H_3PO_4$; composition en fraction massique)....	167
Figure V.12. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (--) à 308.2 K (Phases solides $S_1 : 2H_3PO_4.H_2O$; $S_2 : H_3PO_4$; composition en fraction massique).	167

Figure V.13. Projection sur le plan du binaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) des nappes de cristallisation de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate entre 283.2 et 315.2 K (composition en fraction massique)..... 168

LISTE DES ANNEXES

Tableau A 1. Courbes binodales des systèmes ternaires : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3), H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) et H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	179
Tableau A 2. Courbes binodales des systèmes ternaires : H ₂ O (1) + DIPE (3) + TBP (4), H ₂ O (1) + DIPE (3) + MIBK (5) et H ₂ O (1) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	180
Tableau A 3. Courbes binodales du système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K ^a .	181
Tableau A 4. Courbes binodales du système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	182
Tableau A 5. Courbes binodales du système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	183
Tableau A 6. Lignes de conjugaison du système ternaire : H ₂ O (1)+ H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) à 298.2 K ^a .	184
Tableau A 7. Lignes de conjugaison de la zone biphasée latérale du système ternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) à 298.2 K ^a .	184
Tableau A 8. Lignes de conjugaison du système ternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) à 298.2 K ^a .	184
Tableau A 9. Lignes de conjugaison du système ternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	185
Tableau A 10. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H ₂ O (1)+ H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K ^a .	186
Tableau A 11. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	187
Tableau A 12. Lignes de conjugaison de la zone biphasée latérale de la coupe : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + (0.9 DIPE (3) + 0.1 MIBK (5)) à 298.2 K .	188
Tableau A 13. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K ^a .	188
Tableau A 14. Composition de la zone triphasée des systèmes ternaires et quaternaires : H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3), H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4), and H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K .	189

LISTE DES ABREVIATIONS

DCE	1,2-dichloroéthane
a_i	Activité chimique du composant i
AAD	Average absolute deviation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
$\Delta_f C_p$	Capacité thermique isobare molaire de fusion
COT	Carbone organique total
CAS	Chemical Abstracts Service
γ_i	Coefficient d'activité chimique du composant i
COD	Crystallography Open Database
DCM	Dichlorométhane
DRX	Diffraction des Rayons X
DIBK	Diisobutylcétone
$\Delta_f H$	Enthalpie molaire de fusion
ELL	Equilibres liquide-liquide
ELLS	Equilibres liquide-liquide-solide
ELS	Equilibres liquide-solide
ELV	Equilibres liquide-vapeur
DIPE	Éther diisopropylique
Emaphos	Euro Maroc Phosphore
EP	European Patent
e-UNIQUAC	extended UNIversal QUAsiChemical
FMC	Food Machinery Corporation
f_i^ϕ	Fugacité à l'état de référence du composant i
f_i	Fugacité du composant i
GEFTA	Gesellschaft für Thermische Analyse
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IMI	Israel Mining Industries
LCD	Liquid crystal display
MIBK	Méthylisobutylcétone
Mt	Millions de tonnes
μ	Moment dipolaire

NRTL	Non-Random Two-Liquid
OCP	Office chérifien des phosphates
ppb	Partie par milliard
ppm	Partie par million
TBP	Phosphate de tributyle
PUREX	Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction
μ_i^\ominus	Potentiel chimique à l'état de référence du composant i
μ_i	Potentiel chimique du composant i
Y_i	Probabilité d'existence
R-P	Rhône–Poulenc
RMSD	Root mean square deviation
T_f	Température de fusion
US	United States
UNIQUAC	Universal QUAsiChemical
WPA	Wet process phosphoric acid (procédé humide)
WO	World

RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

L'acide phosphorique (H_3PO_4) est le deuxième acide inorganique le plus produit au monde, principalement utilisé dans la fabrication d'engrais. Cependant, son utilisation dans des applications technologiques de pointe, telles que l'industrie des semi-conducteurs, nécessite une pureté extrêmement élevée qui ne peut être obtenue qu'après élimination poussée des cations métalliques et matière organique dissous, dont l'origine est la roche phosphatée initiale. Pour optimiser la purification de l'acide phosphorique élaboré par voie humide (WPA), il est primordial de maîtriser les équilibres entre phases mis en jeu dans deux méthodes complémentaires et efficaces : l'extraction liquide-liquide et la cristallisation. Dans ce cadre, le présent travail est focalisé sur l'étude systématique et la modélisation des équilibres entre phases liquide-liquide, solide-liquide, liquide-liquide-solide impliquant l'acide phosphorique, l'eau et divers solvants organiques.

La 1^{ère} partie présente une analyse systématique des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-TBP, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-MIBK, et $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -TBP-MIBK) pour évaluer l'effet synergique de ces solvants mixtes sur l'efficacité d'extraction de l'acide phosphorique. En outre, dans le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE, l'efficacité est également évaluée en tenant compte de l'influence de l'addition des solvants TBP et MIBK sur la formation d'une troisième phase liquide.

La deuxième partie se concentre sur l'étude des équilibres solide-liquide dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, incluant l'étude des systèmes binaires $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ par des mesures de solubilité, calorimétrie et diffraction des rayons X. Cette étude permet de délimiter les domaines de stabilité de l'acide phosphorique et de ses hydrates, et de mettre en évidence l'existence de nouvelles phases stables, métastables, ainsi que d'éventuels polymorphismes. Ensuite, une modélisation par le modèle quasi-idéal permet d'affiner les données expérimentales et d'obtenir des informations sur la structure des solutions.

Enfin, la troisième partie explore les équilibres liquide-liquide-solide (LLSE) du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{C}_6\text{H}_{14}$ en fonction de la température. Les données expérimentales sont modélisées dans le domaine de température entre 283.2 K et la température de fusion de l'acide phosphorique anhydre, offrant une représentation précise des équilibres de démixtion et des SLE dans tout le domaine de composition.

RÉSUMÉ EN ANGLAIS

Phosphoric acid (H_3PO_4) is the second most widely produced inorganic acid in the world, mainly used in fertilizer manufacturing. However, its use in advanced technological applications, such as the semiconductor industry, requires extremely high purity, which can only be achieved after extensive removal of dissolved metal cations and organic matter, from the original phosphate rock. To optimize the purification of wet-process phosphoric acid (WPA), it is essential to master the phase equilibria involved in two complementary and effective methods: liquid-liquid extraction and crystallization. In this context, the present work focuses on the systematic study and modeling of liquid-liquid, solid-liquid, and solid-liquid-liquid phase equilibria involving phosphoric acid, water, and various organic solvents.

First part presents a systematic liquid-liquid equilibrium analysis of quaternary systems ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-TBP, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE-MIBK, and $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -TBP-MIBK) to assess the synergistic effect of these mixed solvents on phosphoric acid extraction efficiency. In addition, in the ternary $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -DIPE system, the efficiency was also evaluated taking into account the influence of the addition of TBP and MIBK solvents on the formation of a third liquid phase.

The second part focuses on the study of solid-liquid equilibria in the $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ system, including the study of the binary systems $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ and $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ by solubility measurements, calorimetry and X-ray diffraction. This study delimits the stability domains of phosphoric acid and its hydrates, and highlights the existence of new stable, metastable phases, as well as possible polymorphisms. Then, the Quasi-ideal model was used to refine the experimental data and obtain information on the structure of the solutions.

Finally, the third part explores the solid-liquid-liquid equilibria (SLLE) of the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ - C_6H_{14} system as a function of temperature. Experimental data was modeled from 283.2 K to the melting temperature of anhydrous phosphoric acid, providing an accurate representation of demixing equilibria and SLLE throughout the composition range.

Introduction générale

L'acide phosphorique H_3PO_4 est le deuxième acide inorganique produit dans le monde (près de 50 Mt en 2023, exprimées en t de P_2O_5). Il est majoritairement (90 %) utilisé dans le secteur des engrais pour pallier le manque de phosphore dans les sols, mais également, avec divers degrés de pureté, dans les secteurs de la chimie, de l'agroalimentaire et l'alimentation animale, du traitement de surface de métaux et en électronique. L'acide phosphorique de haute pureté, contenant moins de 0.1 ppm d'impuretés, est principalement utilisé dans la production de semi-conducteurs, d'écrans à cristaux liquides en couche mince et de circuits intégrés à grande échelle. Les propriétés acides de l'acide phosphorique de haute pureté éliminent les impuretés de la surface métallique des substrats, avant le dépôt des couches semi-conductrices.

L'acide phosphorique présente un intérêt économique de premier plan : selon Market Research Future, le marché mondial connaît une croissance substantielle, sous l'impulsion d'une part de la demande accrue des besoins en matière de production alimentaire pour répondre à l'augmentation de la population mondiale. Cette demande devrait propulser le marché à une valeur de 72.7 milliards de dollars d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel composé de 4.2 % entre 2023 et 2030 ¹. D'autre part, la demande d'acide phosphorique de qualité électronique devrait également augmenter. Une étude réalisée par the Persistence Market Research estime que le marché mondial, évalué à 827 millions de dollars fin 2018, devrait atteindre 1.7 milliard de dollars d'ici 2028, avec un taux de croissance annuel moyen de 7.8 % ².

L'acide phosphorique de qualité électronique peut être produit par le procédé thermique, qui consiste en une réduction par le carbone des roches phosphatées en P_4 gazeux, suivi de son oxydation en P_4O_{10} à très haute température puis de l'hydratation en H_3PO_4 . C'est la méthode de choix pour les grades de puretés élevés, efficace car toutes les impuretés se retrouvent dans les scories ³. Cependant, la consommation très élevée d'énergie reste l'inconvénient industriel majeur.

L'autre alternative, plus simple à mettre en œuvre et bien moins onéreuse, est le procédé humide : la roche phosphatée est attaquée en phase aqueuse, entre 80 et 100 °C, par l'acide sulfurique concentré. Après filtration, la solution titrant en moyenne 28 % en P_2O_5 est relativement chargée en impuretés dissoutes ou en suspension, dont la source est clairement le minerai initial. En effet, environ 10 % des impuretés contenues dans la roche phosphatée se

retrouvent dans l'acide produit. Ces impuretés, majoritairement des cations métalliques associés à des halogénures et/ou des sulfates, et dont la teneur varie de 5000 à 25000 ppm, sont gênantes car elles modifient les propriétés physicochimiques de l'acide, posent des problèmes lors de sa concentration, son stockage et sa commercialisation. Parmi les impuretés, certaines sont valorisables telles que l'uranium et les terres rares. Les autres, qualifiées de métaux lourds (Cd, Mg, Fe...) doivent être éliminées car, à partir d'une certaine concentration, elles deviennent nocives pour l'environnement et les êtres vivants. Des quantités non négligeables ($> 1 \text{ mg L}^{-1}$) de matière organique comme l'acide humique, des acides aminés ou encore des acides gras d'origine végétale ou animale ont également été détectées³. Quelles que soient ces impuretés elles doivent être impérativement éliminées pour obtenir un acide phosphorique de pureté alimentaire ou de grade électronique.

La purification de l'acide phosphorique par des voies chimiques, physiques ou thermodynamiques fait l'objet d'une littérature abondante. Parmi les techniques proposées, citons la flottation, l'extraction liquide-liquide, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, la précipitation sélective et l'adsorption⁴. Les méthodes industrielles de traitement présentent divers inconvénients, tels que l'utilisation coûteuse d'équipements sophistiqués, des opérations difficiles à mettre en œuvre sur les sites de production, ou des limitations de scale-up des procédés. De plus, des techniques telles que la filtration exigent une consommation d'énergie importante et peuvent entraîner des problèmes d'encrassement de la membrane, tandis que les procédés d'échange d'ions et la flottation nécessitent encore des améliorations pour une efficacité optimale dans l'élimination des métaux lourds à grande échelle de production.

L'analyse critique de la littérature nous a orienté vers deux méthodes de purification parmi les plus efficaces et les plus rentables : la cristallisation et l'extraction liquide-liquide. Ces deux méthodes apparaissent complémentaires pour produire de l'acide phosphorique de qualité électronique. L'extraction liquide-liquide peut être utilisée comme prétraitement, car elle est efficace pour éliminer les impuretés métalliques et permet de traiter des acides phosphoriques trop chargés en impuretés pour générer de l'acide de qualité alimentaire. La cristallisation peut ensuite être employée comme post-traitement pour atteindre l'acide phosphorique de qualité électronique. Cette dernière étape peut être renforcée par l'addition d'un solvant apolaire, pour éliminer non seulement les ions métalliques résiduels, mais aussi la matière organique, une étape cruciale pour obtenir un acide phosphorique de très haute pureté.

L'étude des équilibres entre phases est essentielle à la compréhension et au développement des procédés de séparation, en particulier pour le choix et la conception des opérations unitaires. Dans l'objectif de leur optimisation, il est également important de représenter les données expérimentales sous forme d'équations précises en utilisant les modèles thermodynamiques les plus adaptés. Ces informations sont fondamentales pour prédire le comportement des phases dans différentes conditions de température, de pression et de composition. En intégrant ces données expérimentales dans des modèles mathématiques et des simulations, il est possible d'optimiser les procédés industriels et d'améliorer l'efficacité des processus de séparations. De plus, une représentation précise des équilibres entre phases est indispensable pour le développement de nouvelles technologies de séparation et le design de procédés innovants.

Dans le cadre de cette thématique, le présent travail est focalisé sur une étude systématique des équilibres entre phases liquide-liquide, solide-liquide, solide-liquide-liquide et la modélisation de ces équilibres impliquant l'acide phosphorique, l'eau et divers solvants organiques.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du Partenariat Hubert Curien franco-marocain Toubkal, projet n° 22/152 – Campus France 47343RG, intitulé « Purification de l'acide phosphorique ». La thèse en cotutelle entre l'Université Claude Bernard Lyon 1 (France) et l'Université Hassan 1^{er} de Settat (Maroc), a été réalisée au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), UMR 5615 de l'UCB Lyon 1 et du Laboratoire de Physico-Chimie des Procédés et Matériaux (PCPM) de l'UHP de Settat.

La présente thèse s'articule comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art sur les méthodes de production et de purification de l'acide phosphorique, incluant les études des équilibres entre phases mis en jeu.
- Les méthodologies expérimentales et mathématiques employées dans ce travail font l'objet du second chapitre, qui s'attache à décrire les équilibres observés, la caractérisation et la quantification des phases solide et liquide en présence.
- Le troisième chapitre se focalise sur l'étude et la modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires combinant les solvants MIBK, TBP et DIPE, qui ont une grande affinité pour l'acide phosphorique et sont les plus usités au niveau industriel, afin d'optimiser l'extraction de l'acide phosphorique.

- Le chapitre IV reporte l'étude systématique et la modélisation des équilibres solide-liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ afin de clarifier et mettre en évidence l'existence de chaque phase solide stable/métastable et de déterminer leurs domaines de solubilité.
- L'étude du couplage de la cristallisation et de l'extraction liquide-liquide fait l'objet du chapitre V à partir des équilibres solide-liquide-liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ -Hexane.
- Enfin une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus dans chacune des parties de cette étude, en les plaçant dans une perspective d'optimisation des procédés.

Références Bibliographiques

- (1) Mandaokar, A. Phosphoric Acid Market Research Report Information By Source (Wet Process, Thermal Process), By Application (Fertilizers, Feed & Food Additives, Detergents, Water Treatment Chemicals and Others), and By Region - Global Forecast to 2030 Market Research Future, 2023. <https://www.marketresearchfuture.com/reports/phosphoric-acid-market-12065> (accessed 10 July 2024).
- (2) Electronic Grade Phosphoric Acid Market Size, 2030. Persistence Market Research, 2019. <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/electronic-grade-phosphoric-acid-market.asp> (accessed 11 July 2024).
- (3) Camenzind, M. J. Determination of Trace Organic Impurities in Semiconductor Processing Chemicals In Microcontamination Conference, San Jose California; 1991.
- (4) Gilmour, R. Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics; CRC Press, 2013.

Chapitre I : Contexte et Etat de l'art

I.1 Introduction

La purification de l'acide phosphorique revêt diverses significations. Dans le secteur des engrais, il peut s'agir simplement d'une filtration pour éliminer les solides, en particulier les complexes qui ont été délibérément formés, ou peut-être d'une défluorination partielle. Dans le secteur de l'électronique, il peut s'agir de l'ultrafiltration d'un acide déjà hautement purifié. L'utilisation de solutions d'acide phosphorique est courante dans l'industrie des semi-conducteurs pour nettoyer et graver les surfaces métalliques. La pureté de l'acide phosphorique est alors primordiale pour optimiser ces procédés d'élaboration de couches minces.

L'objectif de ce chapitre est de fournir une compréhension approfondie de l'industrie des phosphates, de l'acide phosphorique et de ces dérivés. Tout d'abord, les ressources naturelles en phosphore sont examinées, suivies d'un aperçu succinct des méthodes de production et de purification de l'acide phosphorique. Ensuite, une étude bibliographique détaille les équilibres liquide-liquide et solide-liquide mis en jeu dans les procédés d'extraction liquide-liquide et de cristallisation.

I.2 Les gisements de phosphates

I.2.1 Production et réserves mondiales de phosphates

La roche phosphatée est un minerai naturel d'origine sédimentaire ou ignée qui présente une forte concentration de minéraux phosphatés ^{1,2}. Ce terme comprend généralement à la fois le minerai de phosphate non traité et les produits phosphatés concentrés. Les plus grands gisements sédimentaires se trouvent en Afrique du Nord, au Moyen-Orient, en Chine et aux États-Unis. D'importants gisements ignés se trouvent au Brésil, au Canada, en Finlande, en Russie et en Afrique du Sud. D'importantes ressources en phosphate ont été identifiées sur les plateaux continentaux et les monts sous-marins de l'océan Atlantique et de l'océan Pacifique ³. Les roches phosphatées sont principalement extraites et traitées pour former de l'acide phosphorique ainsi que des engrais à base de phosphore monocomposant et multicomposants. Les roches phosphatées sont des ressources non renouvelables et n'ont pas de substitut dans l'agriculture. Leur demande mondiale est en constante augmentation en raison d'une population toujours croissante et, par conséquent, d'un besoin permanent en engrais. L'augmentation de la production est directement liée à la disponibilité des engrais P et, donc des roches phosphatées ^{4,5}. La Figure I.1 illustre la capacité de production de phosphate naturel dans le monde entre 2016 et 2020, avec une prévision jusqu'en 2025 ⁶. La capacité de production mondiale de phosphate s'élevait à quelque 243 millions de tonnes (Mt) en 2020, contre 226 Mt en 2016. Elle

devrait atteindre 264.7 Mt en 2025. Ce chiffre représente une augmentation d'environ 9 % par rapport à la capacité de production de 2020. Cela positionne l'acide phosphorique à la quatrième place en termes de production de matière minérale. Les principaux producteurs sont la Chine, le Maroc, les États-Unis et la Russie, qui représentent plus de 70 % de l'exploitation totale des gisements ³. L'Europe est presque totalement exclue de l'accès à cette richesse, à l'exception de la Russie et de petits gisements en Finlande ⁷. L'Union européenne dépend à près de 90 % des phosphates, c'est pourquoi la Commission européenne considère cette matière première comme critique pour l'économie européenne ⁸.

Les réserves mondiales pour les principaux des phosphates mondiaux sont présentées dans la Figure I.2. Le Maroc est de loin le plus grand producteur de phosphate au monde, puisqu'il détient actuellement une réserve d'environ 50 milliards de tonnes métriques, qui représente environ 70 % de la réserve mondiale ⁹.

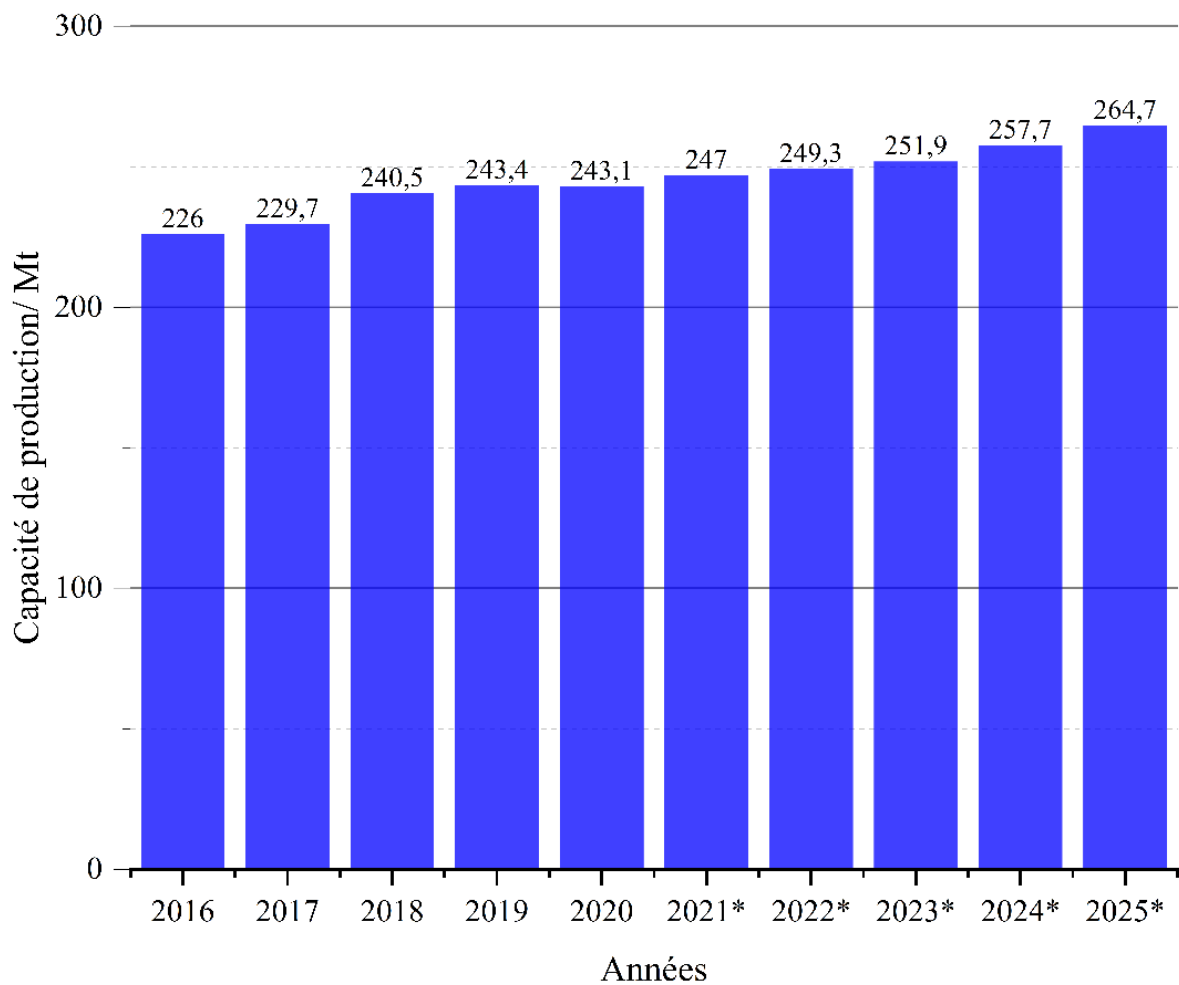


Figure I.1. Capacité de production de phosphate naturel dans le monde entre 2016 et 2020, avec une prévision jusqu'en 2025 (en millions de tonnes (Mt)) ⁶.

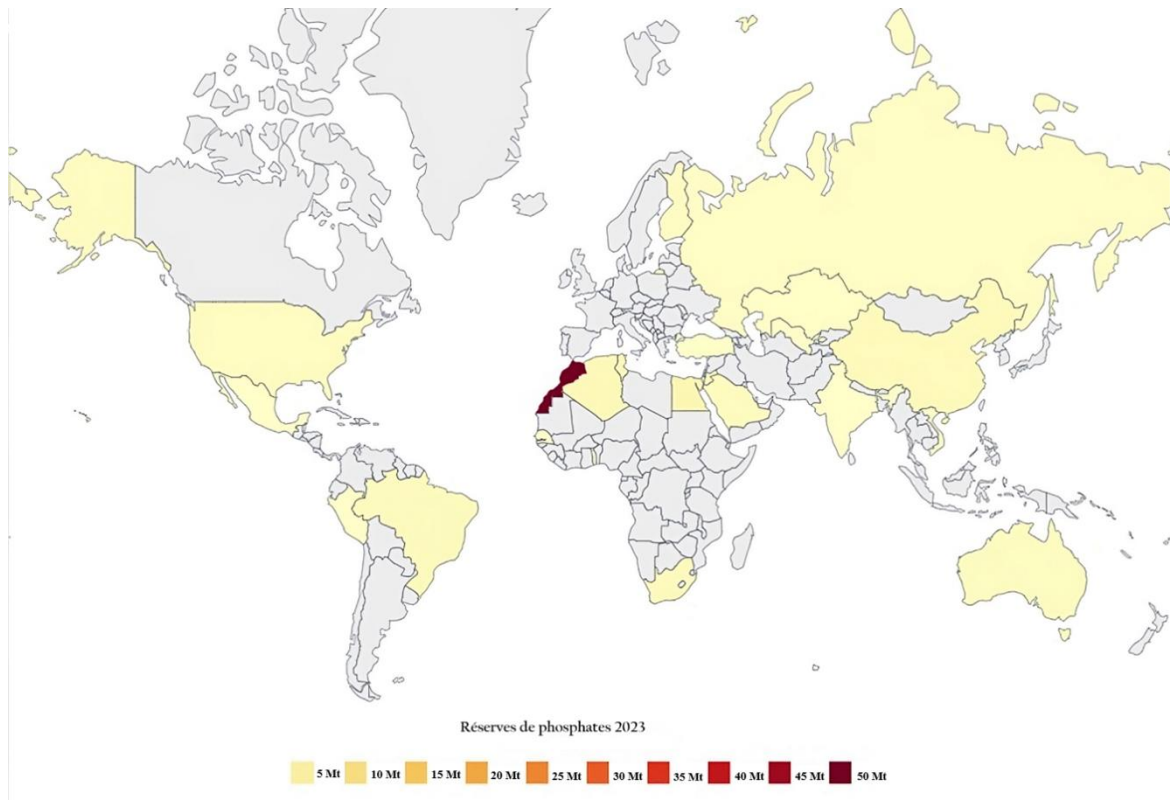


Figure I.2. Réserve de phosphates par pays en 2023(en millions de tonnes (Mt)) ¹⁰.

I.2.2 Composition des roches de phosphate

Les roches contenant une forte proportion de phosphate sont appelées roches phosphatées. Bien que plus de 200 minerais de phosphate existent, ceux actuellement exploités incluent principalement des halogénoapatites phosphocalciques telles que $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$, et des hydroxyapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. En général, le minerai commercial de phosphate est un concentré de calcium-phosphate titrant environ 35 à 38 % de P_2O_5 et 3 à 4 % de fluor. Les autres constituants majeurs sont :

- La silice, souvent sous forme de grains de quartz ;
- Les argiles ;
- L'aluminium sous forme de phosphates ;
- Les oxydes et hydroxydes de fer.

D'autres impuretés fréquemment présentes incluent l'uranium, le strontium, le baryum, le magnésium, le zinc et parfois des terres rares en quantités notables. Les fluorapatites, dont la formule générale est $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, constituent les principales sources de roches phosphatées. Leur composition chimique spécifique dépend de la localisation de la mine et de l'histoire géologique de la roche, comme illustré dans le Tableau I.1 ⁴.

Tableau I.1. Composition des roches phosphatées provenant de différents sites ⁴.

Origine de la roche	% massique											ppm		
	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CO ₂	SO ₃	F	Na ₂ O	K ₂ O	C ^a	Cl	As
Algérie	34.5	54.5	2.4	0.3	0.25	0.45	1.3	1.6	4	0.45				
Australie ^b	32	45	14.5	0.65	0.5	0.1	1.2	0.3	3.4	0.15				
Brésil	35.5	47.5	0.4	1.7	0.2	0.05	1.7		2.5	0.1				
Chine ^c	33.8	44.6	9.88	1.7	0.98	0.21	1.12	0.31	2.79					
Île Christmas (Australie)	37.5	50.5	0.6	1.4	1.5	0.1	2.3		1.3	0.4				
Égypte	28.5	45.5	8.3	0.9	0.2	0.15	5	2	2.9	1				
Israël	32	51	1.6	0.2	0.1	0.2	6	2	4	0.6				
Jordanie	34	52	3.2	0.12	0.1	0.15	4.2	1.3	4	0.4	0.02			
Maroc ^d	34	52	2.4	0.15	0.2	0.2	4.2	1.2	3.9	1.2	0.8	0.2	200	10
Maroc ^e	33	53	2	0.2	0.3	0.35	3.1	2.1	4.4	0.7	0.06	< 0.1	600	2
Nauru ^f	38	52.4	0.16	0.18	0.34	0.29	3.3	0.28	2.75	0.2		0.4	32	
Togo	35.5	50.5	5	1.6	1.1	0.12	1.8	0.3	4.1	0.2	0.04	0.04	375	

^a Carbone organique^b Gisement de Duchess. Phosphate Hill. Queensland^c Étude mondiale des gisements de phosphate. 4^e édition. British Sulphur Corporation Limited. 1980.^d Khouribga^e Youssoufia-calciné^f Maintenant épuisée

En général, les roches sédimentaires se caractérisent par une grande diversité de compositions chimiques en raison des divers types de gangues qui leur sont associées. Comparativement aux roches phosphatées d'origine ignée, elles contiennent des quantités plus élevées de carbonate, de fluorure, de fer et d'aluminium. Elles sont également riches en cadmium, une impureté toxique interdite dans les engrais phosphatés.

Les impuretés insolubles peuvent causer l'érosion et l'usure des composants métalliques des équipements, en particulier des parties mobiles comme les agitateurs, les pompes et les systèmes de filtration, ce qui peut parfois mener à l'encrassement des équipements. Par ailleurs, les impuretés solubles présentes dans le jus de lixiviation augmentent la viscosité et/ou modifient la couleur de l'acide phosphorique.¹¹

I.3 Acide phosphorique : Utilisations, production et purification

I.3.1 Utilisations de l'acide phosphorique

L'industrie chimique du phosphore est une industrie stratégique dans le monde, impliquant l'industrie militaire, la défense nationale, l'agriculture, l'alimentation humaine et animale, l'énergie, la technologie chimique et d'autres domaines. Avec le développement rapide des sciences sociales et de la technologie, la demande de ressources en phosphore augmente progressivement^{7, 12}. Comme le montre la Figure I.3, la plupart des produits de la vie quotidienne sont dérivés de l'acide phosphorique en tant que matière première¹³. L'acide phosphorique est une matière première importante pour les engrais phosphatés (superphosphate¹⁴, dihydrogénophosphate de potassium¹⁵, phosphate d'ammonium, etc.)¹⁶, ainsi que pour la production d'aliments pour animaux (dihydrogénophosphate de calcium)¹⁶. Dans l'industrie, l'acide phosphorique est utilisé pour générer une couche de phosphate insoluble sur les surfaces métalliques afin de protéger les métaux contre la corrosion^{17, 18}. L'acide phosphorique mélangé à l'acide nitrique est utilisé comme agent de polissage chimique¹⁹ pour améliorer l'état de surface des métaux. En outre, l'acide phosphorique a été utilisé comme matière première pour la production de produits de lavage, de pesticides¹⁹ et de retardateurs de flamme²⁰. En termes de transformation des aliments, l'acide phosphorique est l'un des principaux additifs alimentaires et il peut être utilisé comme agent acidifiant, comme nutriment pour les levures ou comme exhausteur de nutriments²¹. Dans le domaine médical, l'acide phosphorique peut être utilisé pour préparer des médicaments contenant du phosphore, tels que le glycérophosphate de sodium²². Dans l'électronique l'acide phosphorique de haute pureté est utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques, y compris, mais sans s'y limiter, les semi-conducteurs,

les cartes de circuits imprimés, les écrans LCD, les cellules photovoltaïques et les produits connexes ^{23, 24} . En résumé, l'acide phosphorique concerne tous les aspects de la production sociale et de la vie et constitue l'une des ressources indispensables.

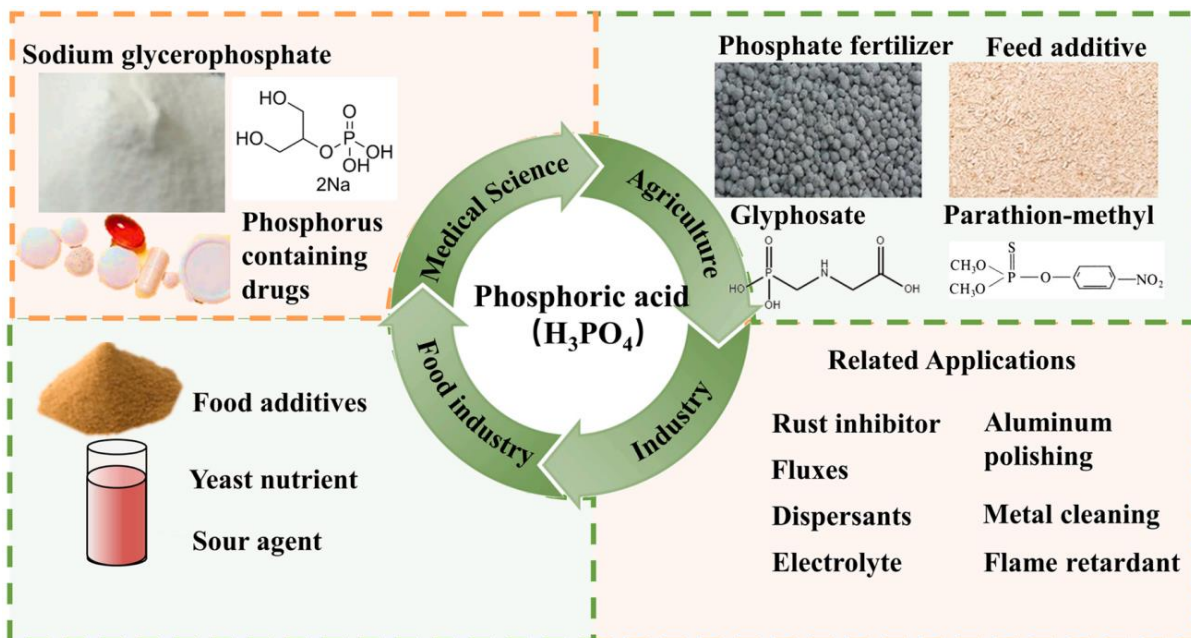


Figure I.3. Les applications de l'acide phosphorique et ses dérivés ²⁵.

I.3.2 Les différentes qualités d'acide phosphorique

Au sein d'une entreprise de phosphates, différentes qualités d'acide phosphorique sont produites, soit pour être vendues en tant qu'acide, soit pour être transformées en dérivés phosphatés. Le Tableau I.2 présente une classification générale en fonction de la concentration et de la tolérance d'impuretés:

- L'acide de filtre est le jus obtenu par filtration immédiatement après lixiviation de la roche phosphatée par l'acide sulfurique (voie humide WPA) ;
- L'acide d'engrais ou acide marchand est l'acide prêt à l'élaboration d'engrais. Il a été concentré par évaporation et purifié ;
- L'acide d'alimentation est un acide de filtre ou d'engrais qui a subi un traitement suffisant pour pouvoir être ré-introduit dans le procédé WPA ; les acides de filtre, d'engrais, marchand et d'alimentation WPA sont généralement appelés collectivement acide vert (parce qu'ils sont souvent de cette couleur), en particulier dans le contexte de la purification ;
- L'acide technique est un acide partiellement purifié qui peut être transformé en dérivés phosphatés pour les marchés techniques ;

- L'acide de qualité alimentaire peut être utilisé directement comme additifs pour l'alimentation humaine et animale ;
- L'acide de qualité pharma est d'une pureté légèrement supérieure à celle d'un acide de qualité alimentaire et reflète les exigences des fournisseurs de soda (cola) et de l'industrie pharmaceutique.
- La pureté de l'acide destiné à l'industrie électronique varie en fonction de l'application technologique. Pour les écrans à cristaux liquides (LCD), les seuils de pureté de certains métaux sont similaires à ceux de l'acide de qualité alimentaire. Pour la fabrication de semi-conducteurs, une très grande pureté est requise, la plupart des seuils étant inférieurs à 50 ppb.

Tableau I.2. Différentes catégories de pureté de l'acide phosphorique ⁴.

Catégorie	Concentration % P ₂ O ₅	Teneur en impureté ppm
Acide de filtre	28	5000 – 25000
Acide d'engrais ou acide marchand	42 – 54	10000 – 50000
Acide d'alimentation	54 – 59	5000 – 25000
Acide de qualité technique	50 – 61.6	500 – 5000
Acide de qualité alimentaire	61.6	0.5 – 250
Acide de qualité pharmaceutique	61.6	0.5 – 100
Acide de qualité électronique (LCD)	61.6	0.1 – 1
Acide de qualité électronique (Semiconducteurs)	61.6	0.01 – 0.1

La Tableau I.3 regroupe les normes des impuretés majeures de l'acide phosphorique de qualité électronique (selon l'organisation Semiconductor Equipment and Materials International SEMI ²⁶).

Tableau I.3. Limite d'impureté pour l'acide phosphorique de qualité électronique selon le programme Semi International standards ²⁶.

Références SEMI	C1.13-96, C1.27-96	C7.24-0697	C36-0301
	Grade 1 (Spécifications)	Grade 2 (Spécifications)	Grade 3 (Spécifications)
Essai (H ₃ PO ₄) (80 %)	79.0-81.0 %	79.0-81.0 %	79.0-81.0 %
Essai (H ₃ PO ₄) (86 %)	85.0-87.0%	85.0-87.0 %	85.0-87.0 %
Nitrate (NO ₃)	5 *	5 *	5 *
Sulfate (SO ₄)	--	12 *	12 *
Soufre total (SO ₄)	12 *	--	--
Chlorure (Cl)	1 *	1 *	1 *
Aluminium (Al)	0.5 *	300 **	50 **
Antimoine (Sb)	10 *	3500 **	1,000 **
Arsenic (As)	0.05 *	50 **	50 **
Baryum (Ba)	--	--	50 **
Bore (B)	--	--	50 **
Cadmium (Cd)	--	450 **	50 **
Calcium (Ca)	1.5 *	1100 **	150 **
Chrome (Cr)	0.2 *	200 **	50 **
Cobalt (Co)	0.05 *	50 **	50 **
Cuivre (Cu)	0.05 *	50 **	50 **
Or (Au)	0.3 *	150 **	50 **
Fer (Fe)	2.0 *	700 **	100 **
Plomb (Pb)	0.3 *	300 **	50 **
Lithium (Li)	0.1 *	100 **	10 **
Magnésium (Mg)	0.2 *	200 **	50 **
Manganèse (Mn)	0.1 *	100 **	50 **
Nickel (Ni)	0.2 *	200 **	50 **

(*) ppm max ; (**) ppb max.

I.4 Procédés de production de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est produit par deux méthodes, le procédé humide (Wet Phosphoric Acid WPA) et le procédé thermique ⁴. Historiquement, la méthode de production de l'acide phosphorique était déterminée par son utilisation finale : l'acide phosphorique de haute pureté, de qualité électronique et alimentaire, était produit par le procédé thermique ⁴ alors que l'acide

phosphorique de moindre pureté, principalement utilisé dans l'alimentation animale et les engrais, était obtenu par voie humide ^{4, 27}. En raison du coût élevé du procédé thermique, les méthodes de purification de l'acide phosphorique par voie humide n'ont cessé de se développer et les procédés WPA prédominent désormais ⁴. La Figure I.4 présente un organigramme de la production de l'acide phosphorique et des dérivés phosphates.

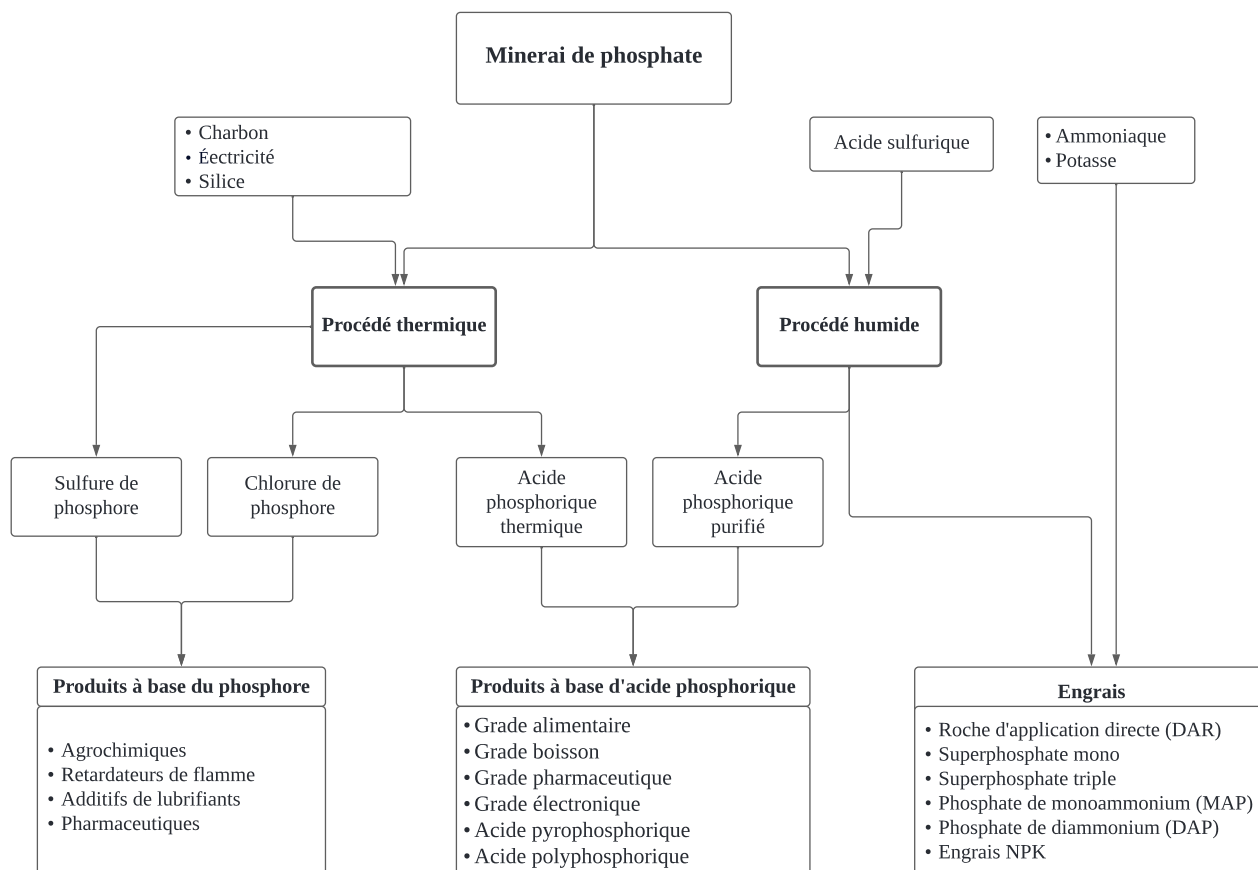


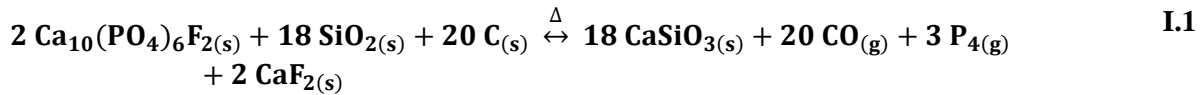
Figure I.4. Aperçu de la production d'acide phosphorique et des dérivés phosphatés ⁴.

I.4.1 Procédé thermique

Le procédé thermique se décompose en plusieurs étapes (Eq. 3.1 -3.3) ⁴:

- La 1^{ère} consiste à réduire à haute température la roche phosphatée broyée par un léger excès de coke et de silice et libérer le phosphore jaune élémentaire P_4 à l'état gazeux ;
- Lors de la seconde étape de combustion, le phosphore P_4 réagit avec l'oxygène de l'air, qui oxyde le phosphore de son état d'oxydation 0 à V. La chaleur de combustion du phosphore est très endothermique et la réaction doit être effectuée à des températures élevées (1650 - 2760 °C), cette étape nécessite un apport d'énergie considérable ;

- L'oxyde P_4O_{10} subit ensuite un processus d'hydratation généralement avec de l'eau, bien que dans certains cas, des solutions diluées d'acide phosphorique soient utilisées²⁸ ;
- La dernière étape de désembuage collecte l'acide phosphorique sous forme de brouillard à l'aide de dévésiculateurs à haute pression.



Le processus thermique produit des solutions d'acide phosphorique à des concentrations de P_2O_5 comprises entre 54 et 62 % en masse, qui sont suffisamment pures pour être utilisées dans des applications des semiconducteurs, pharmaceutiques et alimentaires^{4,28}. En effet la plupart des impuretés du minerai restent dans les scories de l'étape 1²⁹. Toutefois, en raison de sa forte consommation d'énergie ($\Delta H = 27.9 \text{ MJ/kg}$ de P_4 produit³⁰), ce procédé est trop onéreux pour être utilisé dans l'industrie des engrais : l'acide produit par cette voie a un coût entre 2 à 3 fois plus important que celui de l'acide par voie humide³¹. Déjà en 2007, seule 5 % de la production totale d'acide phosphorique provenait encore de la voie thermique et était réservée aux grades de pureté élevés³².

I.4.2 Procédé humide (WPA)

Le procédé humide consiste à lixivier les roches phosphatées naturelles, fluorapatites, chlorapatites et d'hydroxyapatites de formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ par une solution aqueuse d'acide minéral concentrée^{4,27,28,33}. La Figure I.5 montre les 4 principales étapes du procédé.

- La roche phosphatée est préalablement broyée et moulue pour augmenter la surface de contact pour l'attaque acide^{28,33}.
- La solution lixiviante est généralement l'acide sulfurique à 98% mais d'autres acides inorganiques forts (par exemple, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique) peuvent également être utilisés. Cependant, la plupart des procédés commerciaux utilisent l'acide sulfurique car il conduit à des rendements d'acide phosphorique plus élevés, des coûts plus faibles et une forme solide de calcium^{4,27}. L'attaque par l'acide sulfurique se produit selon la réaction I.4, et la prédominance de la fluorapatite parmi

les phosphates minéraux produit également de l'acide fluorhydrique (HF). Après vieillissement de la solution, le calcium précipite sous forme de sulfate plus ou moins hydraté selon les conditions de température et de concentration : le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)



- Le solide formé est éliminé par filtration. Une fois retiré, le gâteau solide subit plusieurs cycles de lavage aqueux pour éliminer l'acide phosphorique résiduel, conduisant à des rendements d'acide de 99 %^{4, 28}. Les solutions de lavage sont renvoyées dans la cuve de réaction pour faciliter la conversion des phosphates minéraux^{4, 28}. La présence de silicium minéral dans la roche initiale réagit avec l'acide fluorhydrique pour produire des formes moins réactives de tétrafluorure de silicium (SiF_4) et d'ions SiF_6^{2-} , dont certains sont éliminés sous forme de solides avec le gypse⁴.

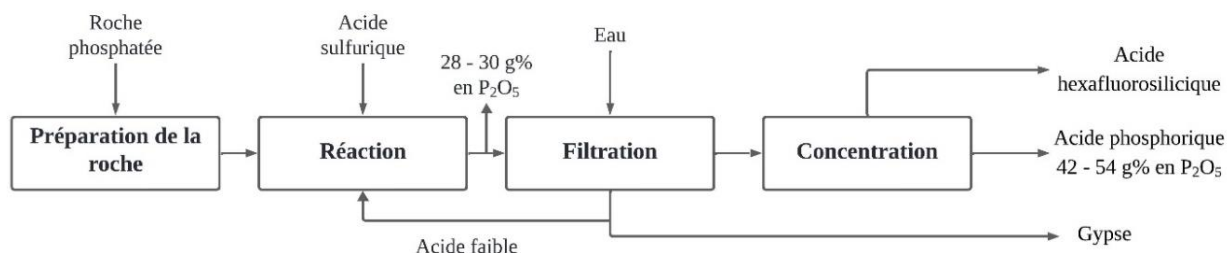


Figure I.5. Schéma de production de l'acide phosphorique par attaque sulfurique

- La solution filtrée d'acide phosphorique est relativement diluée, avec des concentrations de P_2O_5 comprises entre 26 et 30 %^{4, 28}. L'évaporation sous vide est nécessaire pour éliminer l'eau et concentrer l'acide phosphorique à 42 - 54 % de P_2O_5 . De la silice activée ou de l'argile est ajoutée pendant le processus de concentration pour réagir avec l'acide fluorhydrique résiduel. Le tétrafluorure de silicium isolé lors de l'étape de concentration est hydrolysé et valorisé en acide fluorosilicique (H_2SiF_6)⁴.

Les technologies conventionnelles de la voie humide sont guidées par les conditions de température et de concentration lors de l'attaque acide de la roche : selon la nature du solide formé (Figure I.6), on distingue le procédé dihydrate, le procédé hémihydrate et des méthodes mixtes dihydrate-hémihydrate³⁴⁻³⁶.

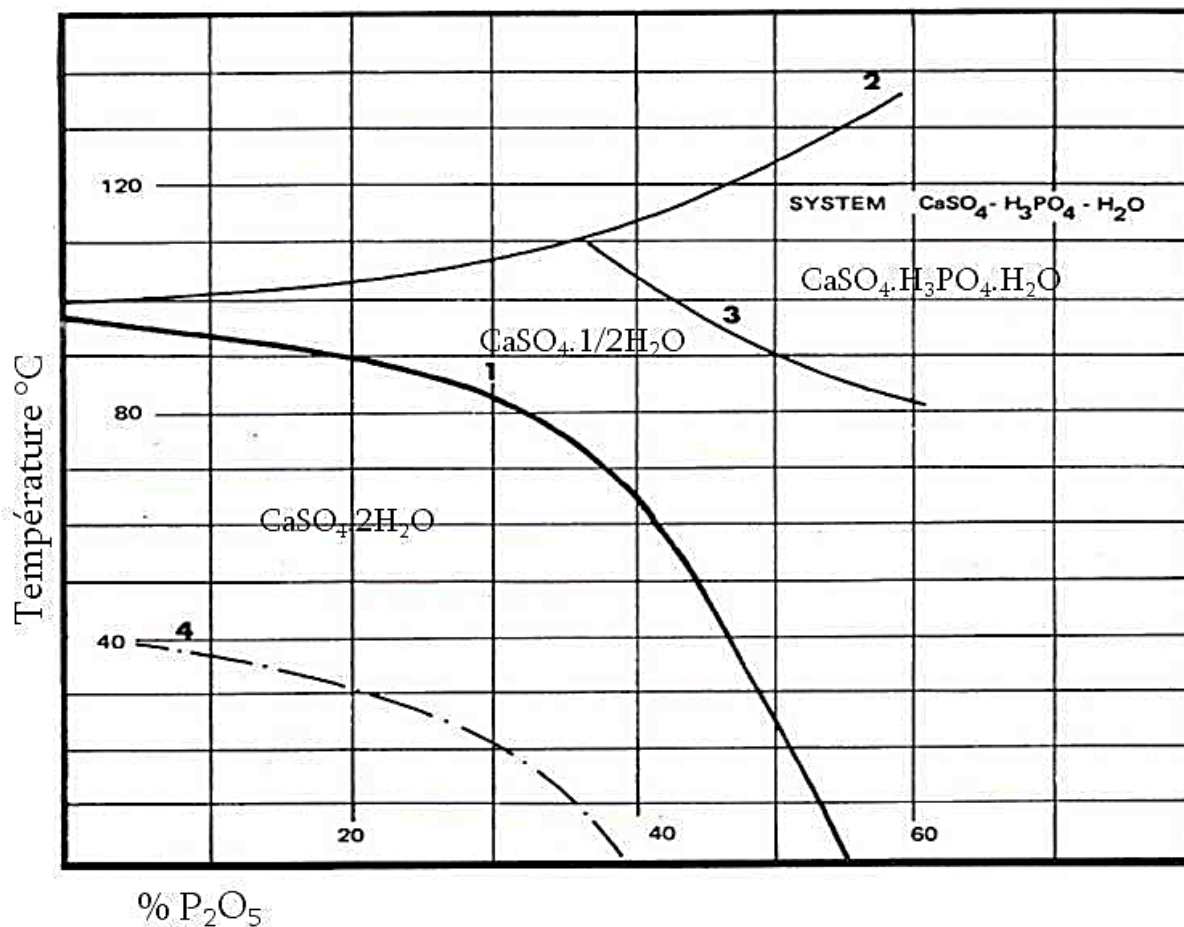


Figure I.6. Domaine de stabilité de $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température et de la teneur P_2O_5 ³⁷.

Plus de 90 % de la production d'acide phosphorique par voie humide utilise le procédé dihydrate^{38,39}. Des méthodes non conventionnelles de production par voie humide adaptées au traitement des roches phosphatées de qualité moyenne et faible sont proposées (attaque par l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique) mais à ce jour elles ne sont pas exploitées industriellement⁴⁰. Le Tableau I.4. récapitule les conditions opératoires des procédés di- et hémihydrate.

Tableau I.4. Comparaison des procédés WPA

Etape		Procédé dihydrate	Procédé hémihydrate
Attaque H ₂ SO ₄ 98 %		T = 70 – 85 °C	T = 100 – 120 °C
Filtration	Phase solide	CaSO ₄ .2H ₂ O (aiguilles)	CaSO ₄ .1/2H ₂ O
	Phase liquide	H ₃ PO ₄ à 20 - 25 % P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄ à 40 % P ₂ O ₅
Evaporation		Jusqu'à 54 % P ₂ O ₅	Jusqu'à 54 % P ₂ O ₅
Rendement global (par rapport phosphate initial)		94 à 96 %	90 à 94 %
Avantages		<ul style="list-style-type: none"> • Maîtrise du procédé car large domaine de cristallisation du gypse • Bon rendement 	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration élevée de l'acide
Inconvénients		<ul style="list-style-type: none"> • Evaporation coûteuse en énergie • Etape cruciale de filtration (pertes importantes d'acide) 	<ul style="list-style-type: none"> • Maîtrise difficile de température • Rendement plus faible • Corrosion des installations

I.5 Méthodes de purification de l'acide phosphorique par voie humide

Différentes technologies ont été mises au point pour purifier les solutions d'acide phosphorique issues de la voie humide. L'échange ionique sur colonne ^{41, 42}, adsorption sur surfaces poreuses (charbon actif, l'argile, etc.) ^{43, 44}, précipitation de sels métalliques ^{41, 45}, filtration membranaire ^{42, 46}, flottation ⁴⁷, extraction par solvant ^{48, 49} et cristallisation à basse température ^{15, 50, 51} sont cités dans la littérature. Le Tableau I.5 présente les avantages et les inconvénients de chaque technique rapportée.

Tableau I.5. Méthodes courantes de purification de l'acide phosphorique par voie humide.

Techniques	Avantages	Inconvénients	Réf.
Échange ionique	- Processus rapide et efficace - Sélectivité élevée pour certains métaux	- Contraintes de coût (coûts initiaux et d'entretien) - Régénération nécessaire.	41, 42
Adsorption	- Disponibilité de matériaux naturels. - Faible coût - Efficace sur une large gamme de métaux,	- Régénération coûteuse - Faible capacité d'adsorption	43, 44
Précipitation	- Équipement simple - Élimination sélective des métaux - Processus rapide	- Adsorption d'ions métalliques faible à des concentrations élevées, - Génération de boues.	41, 45
Filtration membrane	- Fonctionne basse pression, simple - Mise à l'échelle facile - Haute sélectivité de séparation	- Faible durée de vie des membranes par encrassement - Coûts d'exploitation élevés	42, 46
Flottation	- Élimination et sélectivité élevées des métaux - Taux de débordement élevés.	- Coûts élevés d'exploitation et d'entretien	47
Extraction par solvant	- Traitement simple, exploitation rapide et facile - Réduction de la plupart des impuretés < 1 ppm, et peut produire un acide de qualité alimentaire.	- Nécessité d'une étape de concentration - Moins efficace pour les impuretés anioniques (SO ₄ ²⁻ entre 100-5000 ppm).-	48, 49
Cristallisation	- Simple, économique, respectueuse de l'environnement - Capable de réduire la plupart des impuretés au ppm voire < 50 ppb.	Nécessite de l'acide phosphorique de haute qualité (qualité alimentaire).	15, 50, 51

Une analyse critique de la littérature oriente vers la purification par extraction liquide-liquide et la cristallisation, car ces deux méthodes peuvent être complémentaires pour produire de l'acide phosphorique de qualité élevée.

I.5.1 Extraction liquide-liquide

I.5.1.1 Introduction

L'extraction par solvant est une méthode de purification traditionnelle basée sur la différence de solubilité d'un composé entre deux phases liquides non miscibles ⁵².

L'extraction peut servir comme une étape de prétraitement afin de réduire la charge d'impuretés dans l'acide phosphorique par voie humide, permettant ainsi la production d'acide de qualité alimentaire ⁴. Après extraction par un solvant organique, l'acide phosphorique est transféré en phase aqueuse. Les solvants organiques résiduels sont éliminés par évaporation simultanément à la concentration de l'acide phosphorique ^{4,53}. Le succès de l'extraction liquide-liquide et la compréhension précise de ses performances sont mesurés par les données relatives aux équilibres liquide-liquide (ELL) dans les systèmes eau + acide phosphorique + solvant : le coefficient de distribution de l'eau (D_1), le coefficient de distribution de l'acide phosphorique (D_2), ainsi que le facteur de séparation (S). Les calculs de ces paramètres sont réalisés selon les relations suivantes :

$$D_1 = \frac{w_1^\beta}{w_1^\alpha} \quad \text{I.5}$$

$$D_2 = \frac{w_2^\beta}{w_2^\alpha} \quad \text{I.6}$$

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad \text{I.7}$$

Où w_i^α et w_i^β sont la fraction massique du composant i ($i = 1$ (eau), $i = 2$ (acide phosphorique)) dans les phases riches en eau (alpha) et riches en solvant (beta), respectivement.

I.5.1.2 Extraction sélective de l'acide et élimination des impuretés métalliques

En 1966, Albright & Wilson ont développé un procédé de purification de l'acide phosphorique par l'éther diisopropylique (DIPE) en collaboration avec l'IMI (Israel Mining Industries). S'inspirant des conclusions d'un brevet néerlandais ⁵⁴ utilisant la méthylisobutylcétone (MIBK) pour séparer l'acide nitrique de l'acide phosphorique, l'équipe a élaboré un procédé d'extraction aujourd'hui utilisé dans la plus grande usine de WPA au monde,

à Aurora, en Caroline du Nord, et a eu l'impact commercial le plus important sur l'ensemble de l'industrie.

Le procédé le plus prolifique est le procédé Prayon développé par la Société Anonyme Métallurgique de Prayon à Engis, en Belgique en 1882. Les procédés WPA de Prayon, dont le plus important est la voie du dihydrate, ont commencé à se développer à partir des travaux de la Dorr Company dans les années 1930. Aujourd'hui, plus de la moitié des usines WPA dans le monde utilisent la technologie Prayon. Dans les années 1970, Prayon a mis au point et breveté⁵⁵ son propre procédé d'extraction par solvant, utilisant un mélange de DIPE et de phosphate de tributyle (TBP) comme solvant. En 1992, Prayon et Rhône-Poulenc ont formé une entreprise commune, Europhos. En 1997, Prayon, Budenheim et l'Office chérifien des phosphates (OCP, Maroc) ont créé une entreprise commune, Euro Maroc Phosphore (Emaphos) à Jorf Lasfar, au Maroc, en utilisant la technologie Prayon. En 1998, Prayon a racheté Rhône-Poulenc de l'entreprise commune Europhos.

Le procédé R-P (Rhône-Poulenc) est ainsi nommé pour couvrir le procédé de purification, basé sur 100 % TBP, qui a été mis au point par des fabricants français de produits chimiques qui se sont regroupés dans les années 1960 pour former le groupe R-P. Les brevets pertinents, avec des auteurs cohérents, sont attribués à différentes sociétés⁵⁶⁻⁵⁸ qui ont fini par être regroupées sous l'égide de R-P. La température de l'extraction est de 50 °C à 55 °C en raison de la viscosité élevée du TBP.

FMC Process est un acteur majeur dans le secteur des phosphates aux États-Unis et en Europe par l'intermédiaire de son entreprise espagnole, FMC Foret à Huelva. Foret s'appuyait toutefois sur l'acide humide pour ses procédés et a installé une petite unité de purification basée sur la technologie IMI au début des années 1970. FMC avait entrepris un programme de développement de procédés dans les années 1960 aux États-Unis et avait obtenu un brevet⁵⁹ utilisant un mélange TBP/ kérosène comme solvant. Le procédé décrit permettait de produire un acide répondant aux normes de qualité alimentaire. D'autres brevets ont été déposés, modifiant le solvant pour améliorer l'efficacité en remplaçant le kérosène par de la diisobutylcétone (DIBK)⁶⁰.

La plupart des entreprises actives dans le secteur des phosphates industriels ont mis au point des procédés d'extraction par solvant, comme le montre la littérature sur les brevets. Le Tableau I.6 présente une liste des brevets les plus importants dans ce domaine.

Tableau I.6. Brevets pour la purification de l'acide phosphorique par extraction par solvant

Procédé	Brevet	Solvant	Solution d'alimentation/ % P ₂ O ₅
Prayon	US3970741 (1976)	DIPE + TBP	61
Rhône-Poulenc	US4769226 (1987)	TBP	< 40
	EP0030487 (1985)		
IMI	US3304157 (1967)	Ethers + Alcools	> 35
	US3311450 (1967)		
	US3573005 (1971)		
Albright & Wilson	US3947499 (1976)	MIBK	Jusqu'à 62
	US3914382 (1975)		
	US3912803 (1975)		
FMC	US3410656 (1968)	TBP + Kérosène	47 – 52
	US4780295 (1988)		
	US4311681 (1982)	ou	
	US4676963 (1987)	TBP + DIBK	

Les brevets antérieurs démontrent l'importance cruciale de certaines substances chimiques dans les procédés de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide, parmi lesquelles on trouve notamment le tributyle de phosphate (TBP), la méthylisobutylcétone (MIBK), ainsi que plusieurs alcools et éthers, en particulier l'éther diisopropylique (DIPE). Ces composés sont souvent sélectionnés en raison de leurs propriétés spécifiques qui les rendent particulièrement efficaces dans les applications concernées. Le tableau ci-dessous (Tableau I.7) synthétise les caractéristiques physico-chimiques principales de ces solvants.

Les valeurs maximales de facteurs de séparation (S_{max}) et le coefficient de distribution de l'acide phosphorique (D_2), ainsi que la température de mesure et la température d'ébullition du solvant sont indiquées dans le Tableau I.7.

Tableau I.7. Propriétés physico-chimiques des solvants couramment utilisés

Nature du solvant dans le système ternaire	Type de solvant	T/ K	D ₂	S _{max}	T _{éb/} K	Réf
Eau + acide phosphorique + solvant						
1-butanol	Alcool	308.2	1.12	1.65	390.9	61
2-méthyl-2-butanol	Alcool	298.2	1.14	1.82	375.2	62
alcool isoamylique	Alcool	308.2	0.32	1.82	404.2	63
2-éthyl-1-hexanol	Alcool	298.2	0.56	1.54	459.2	64
1-octanol	Alcool	298.2	1.92	6.35	468.2	65
1-nanonol	Alcool	298.2	0.33	3.54	487.2	66
+ 1-décanol	Alcool	303.2	0.33	3.80	503.2	67
1-dodécanol	Alcool	303.2	0.23	4.30	534.2	67
cyclohexanol	Alcool cyclique	308.2	0.31	1.57	455.0	63
Tributyl phosphate	Ester	298.2	0.34	4.87	562.2	68
éther diisopropylique	Ether	298.2	0.68	2.15	342.2	69
éther bis(2-méthylpropyl)	Ether	298.2	0.36	3.75	543.3	70
méthylisobutylcétone	Cétone	298.2	0.33	1.99	389.4	63

Les paragraphes qui suivent fourniront des informations plus détaillées sur les propriétés individuelles de ces solvants, en expliquant comment leurs caractéristiques spécifiques influencent leur performance dans l'extraction de l'acide phosphorique. Nous examinerons également les mécanismes d'action de ces solvants, les avantages et les inconvénients de leur utilisation. Ces explications détaillées permettront une compréhension approfondie des raisons de la sélection des solvants et comment ils peuvent être utilisés de manière optimale pour atteindre les résultats souhaités.

a. Les alcools

L'utilisation des alcools pour la purification de l'acide phosphorique a été largement étudiée dans la littérature⁶¹⁻⁶⁷. En 1932, Milligan⁷¹ proposa le premier procédé de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide en employant des alcools aliphatiques contenant jusqu'à huit atomes de carbone dans leurs chaînes. Parmi les molécules étudiées, celle présentant les meilleurs résultats en termes de sélectivité de l'acide phosphorique est l'octanol.

Plusieurs inconvénients limitent leur utilisation pratique. Bien que les alcools puissent extraire efficacement l'acide phosphorique, leur sélectivité vis-à-vis des impuretés présentes dans le jus de procédé est généralement faible, nécessitant des étapes de purification supplémentaires pour obtenir un acide phosphorique pur. Les alcools à faible poids moléculaire, tels que le butanol, présentent une faible sélectivité de l'acide phosphorique par rapport à l'eau en raison de la solubilité significative de l'eau dans la phase organique, ce qui conduit à un domaine biphasé restreint et un rendement d'extraction faible, comme illustré par Ghanadzadeh et al. ⁶¹ (Figure I.7). En revanche, les alcools à poids moléculaire élevé, comme le dodécanol, offrent une meilleure sélectivité, mais sont pénalisés par leur viscosité élevée et leur haut point d'ébullition, compliquant le processus d'extraction et augmentant les coûts énergétiques. De plus, la quantité d'acide transférée dans la phase organique reste faible, comme montré par Gilani et al. ⁶⁷ (Figure I.8).

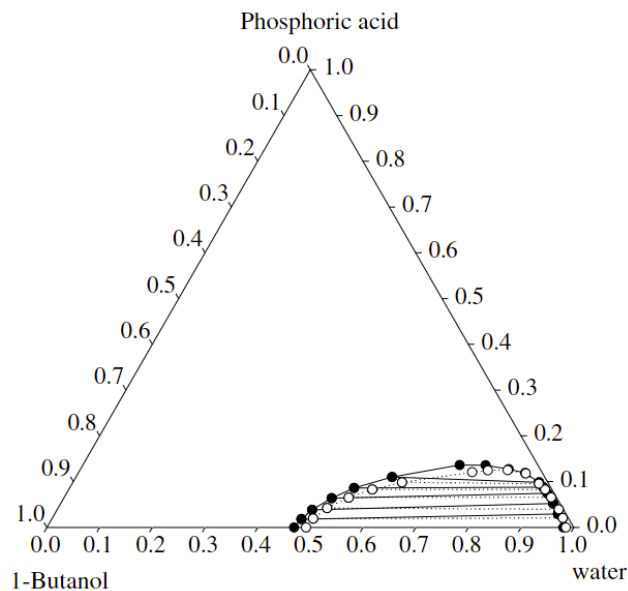


Figure I.7. ELL dans le système eau + acide phosphorique + 1-butanol. Données expérimentales (—) et corrélées par le modèle UNIQUAC (.....) à 308.2 K ⁶¹.

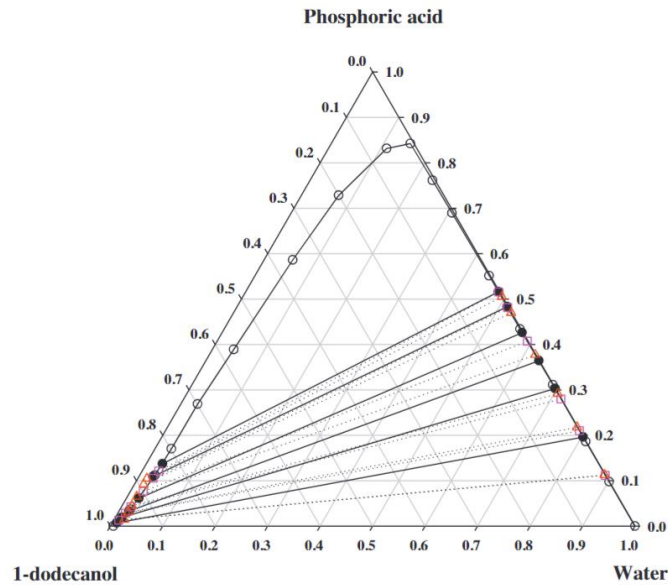


Figure I.8. ELL dans le système eau + acide phosphorique + 1-dodécanol à 303.2K ; (o) Courbe binodale, (●) lignes de conjugaison expérimentales, et calculées par (□) UNQUAC, et (▲) NRTL⁶⁷.

b. TBP

L'extraction de l'acide phosphorique en utilisant le phosphate de tributyle (TBP) comme agent de solvation a été largement étudiée par plusieurs auteurs^{68, 72-77}. Le TBP est couramment utilisé dans les procédés industriels, notamment dans le traitement du combustible nucléaire usé par le procédé PUREX (Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction)⁷⁸. Des études menées par Ziat et al.^{76, 77} ont montré qu'en milieu dilué, diverses espèces telles que $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{TBP}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ et $(\text{TBP})_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ sont formées au cours du processus d'extraction.

Dhouib-Sahnoun et al.⁶⁸ ont développé ces résultats en étudiant l'extraction de H_3PO_4 à l'aide de TBP sur une large gamme de concentration. Ils ont observé que la composition du complexe extrait variait en fonction de la concentration de TBP dans la phase organique. En outre, Dhouib-Sahnoun et al.⁶⁸ ont noté une contradiction avec les recherches précédentes⁷³ concernant l'extraction de l'eau par le TBP pur. Ils ont constaté que le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ diminuait continuellement lorsque le rapport molaire $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{org}}/[\text{TBP}]_{\text{org}}$ augmentait de 0 à 1, ce qui suggère que H_3PO_4 est extrait entrant en compétition avec l'extraction de l'eau. Le TBP peut également agir comme un modificateur de phase, empêchant la formation d'une troisième phase. Les équilibres liquide-liquide pour le système ternaire eau + acide phosphorique + phosphate de tributyle à 298.2 K reportés par Dhouib-Sahnoun et al.⁶⁸, Liu et al.⁷⁵, et Jin et al.⁷⁴ sont présentés dans la Figure I.9.

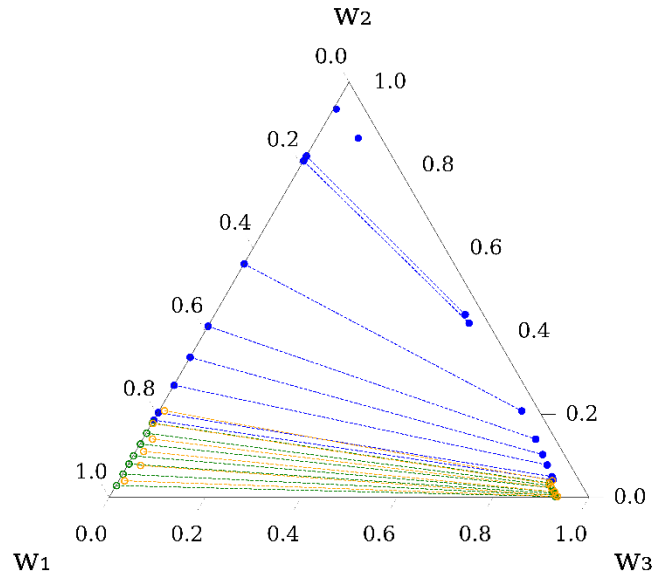


Figure I.9. Équilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (3) à 298.2 K ; (○--○) Dhouib-Sahnoun et al. ⁶⁸, (○--○) Jin et al. ⁷⁴, et (○--○) Liu et al. ⁷⁵

c. Ethers

Les éthers appartiennent à une famille de composés contenant des atomes donneurs (ici l'oxygène) qui peuvent former des liaisons hydrogène avec l'acide phosphorique ou l'eau. Il y a donc une compétition entre l'extraction de l'acide phosphorique et l'extraction de l'eau. D'une manière générale, ces composés sont très sélectifs en faveur de H_3PO_4 vis-à-vis des impuretés présentes dans le jus de procédé mais l'extraction n'est efficace que pour des solutions concentrées en acide de 67 g% en raison de la formation d'un domaine à trois phases. Même à forte concentration en acide, les rendements d'extraction de l'acide phosphorique dépassent rarement 60 %. Deux procédés industriels exploitent les propriétés extractives des éthers pour purifier l'acide phosphorique, le procédé Prayon ⁵⁵ et le procédé IMI ⁷⁹ qui utilise le diisopropyl éther pour extraire l'acide phosphorique d'un jus de procédé contenant entre 53 et 54 % massique de P_2O_5 . L'extraction de H_3PO_4 par le DIPE employé seul a été étudiée par plusieurs auteurs ^{69, 80, 81}. La Figure I.10 donne une représentation graphique des données des équilibres liquide-liquide du système ternaire eau + acide phosphorique + DIPE, rapportées par Ruiz et al. ⁶⁹ à 298.2 K et par Harrison et Roquero ⁸¹ à 293.2 K. Selon la classification de Treybal ⁸², ce système ternaire est de type III, caractérisé par trois lacunes de miscibilité binaires et une zone triphasée.

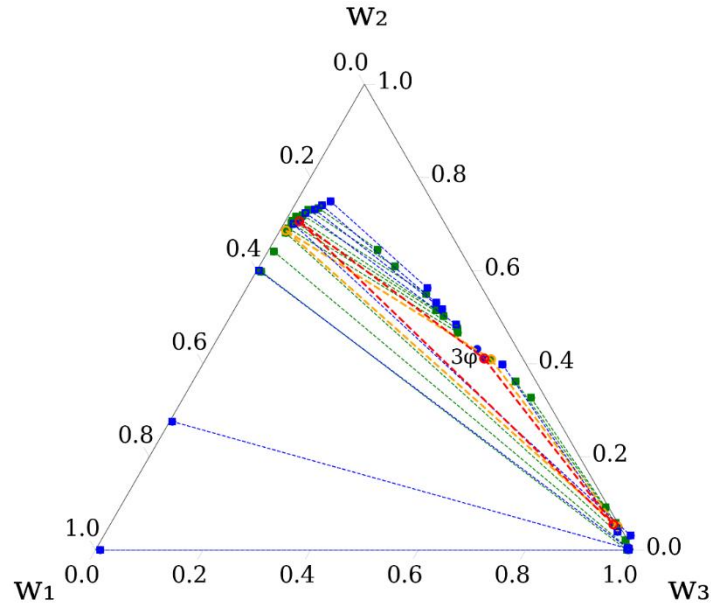


Figure I.10. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3): (○---○) Harrison et Roquero ⁸¹ à 293.2 K, et (○---○) Ruiz et al. ⁶⁹ à 298.2 K; Zone triphasée : (○- -○) Harrison et Roquero ⁸¹ à 293.2 K et (○---○) Ruiz et al. ⁶⁹ à 298.2 K.

d. Cétones

L'utilisation de cétones, sous leur forme pure, a fait l'objet d'études approfondies par divers auteurs ⁸³⁻⁸⁷ et est également mentionnée dans de nombreux brevets ⁸⁸⁻⁹⁰. Les cétones présentent une sélectivité élevée, et l'application de cétones de faible poids moléculaire semble particulièrement prometteuse pour obtenir des rendements d'extraction élevés et maintenir une faible viscosité dans la phase organique. Parmi les cétones étudiées, la méthylisobutylcétone (MIBK) est apparue comme un solvant prometteur pour la purification de l'acide phosphorique, notamment utilisé dans le procédé industriel Albright & Wilson. Ce solvant s'avère efficace principalement pour les phases aqueuses dont la concentration en acide phosphorique dépasse 50 g% de H_3PO_4 et présente une sélectivité accrue vis-à-vis des impuretés métalliques. La Figure I.11 représente les équilibres liquide-liquide du système ternaire H_2O + H_3PO_4 + MIBK à 298.2 K étudiés par Feki et al. ⁸⁶.

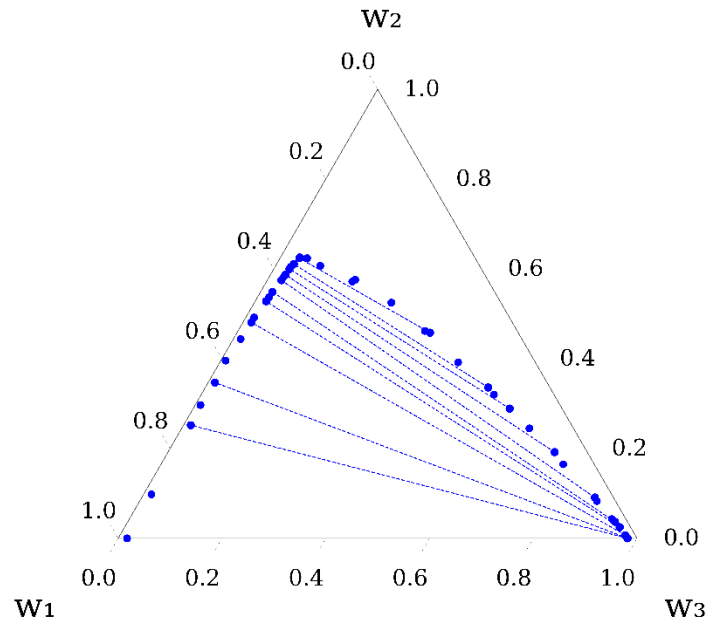


Figure I.11. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + MIBK (3) à 298.2 K selon Feki et al.⁸⁶

I.5.1.3 Elimination des impuretés organiques

Selon les techniques de production et l'origine des minerais, un acide phosphorique industriel contient en proportions variables des impuretés organiques comme l'acide humique, des acides aminés ou encore des acides gras d'origine végétale ou animale. A titre d'exemple, ces composés forment des mousses et des émulsions stables⁹¹ qui peuvent fortement affecter l'extraction de l'uranium présent dans les minerais. D'une façon plus impérative, ces impuretés doivent être éliminées pour obtenir un acide phosphorique de pureté alimentaire ou de grade électronique. Leur présence peut entraîner des pertes importantes de rendement pendant la fabrication des semi-conducteurs. Elles peuvent adhérer à la surface des plaquettes sous forme de particules ou de films minces, ce qui peut affecter la mouillabilité de la surface, réduire la vitesse de gravure, et provoquer une mauvaise adhérence. Ces impuretés organiques peuvent également s'intercaler entre les couches et former une film de carbure de silicium rédhibitoire lors du traitement à haute température⁹². A titre d'exemple la Figure I.12 illustre le taux du carbone organique total (COT) en mg/L dans l'acide de qualité semi-conducteur stocké dans des bouteilles en verre et en plastiques.

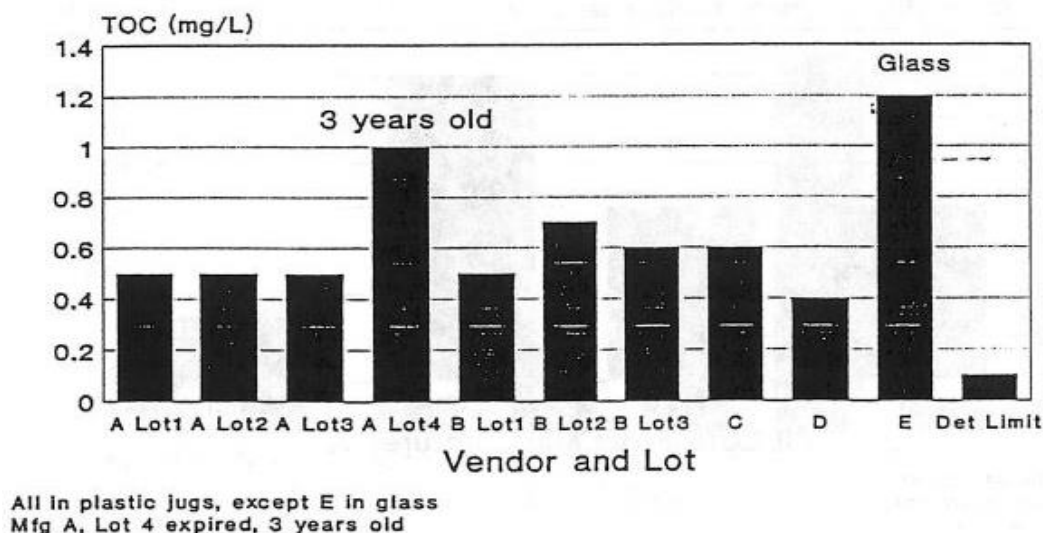


Figure I.12. Carbone Organique Total dans l'acide phosphorique de qualité semi-conducteur (85 g%)⁹².

Une évaluation détaillée des capacités d'extraction de la matière organique par différents hydrocarbures mentionnés dans la littérature est présentée dans le Tableau I.8.

La distribution de l'eau (D₁), de l'acide phosphorique (D₂) et le facteur de séparation (S) sont calculés selon les équations I.5, I.6 et I.7. Les valeurs maximales de facteurs de séparation (S_{max}) et le coefficient de distribution de l'acide correspondant (D₂), ainsi que la température de mesure et la température d'ébullition du solvant utilisé sont indiquées dans le Tableau I.8.

Tableau I.8. Propriétés physico-chimiques des Hydrocarbures employés.

Nature du solvant dans le système ternaire	T/ K	S	D ₂	T _{éb} / K	Réf
Eau + acide phosphorique + solvant					
éthylbenzène	298.2	32.7	0.004	409.2	93
isopropylbenzène	298.2	23.7	0.004	425.6	93
n-hexane	308.2	4.6	0.013	341.9	94
2-méthylpentane	308.2	3.4	0.018	333.2	94
n-pentane	308.2	15.1	0.032	309.3	94
cyclohexane	298.2	0.5	0.065	353.9	95
dichlorométhane (DCM)	298.2	1.0	0.089	312.8	96
1,2-dichloroéthane (DCE)	298.2	1.1	0.114	357.2	96
méthyl cyclohexane	308.2	43.1	0.169	374.2	95
toluène	308.2	26.5	0.180	383.8	95
cyclohexane	298.2	9.46	0.49	353.9	62, 97

L'hexane est le solvant idéal pour éliminer la matière organique de l'acide phosphorique en raison d'un bon équilibre entre une faible solubilité de l'acide phosphorique et de l'eau et un point d'ébullition relativement bas. Ce compromis fait de l'hexane un solvant tout en minimisant les pertes d'acide phosphorique et en facilitant la récupération du solvant après l'extraction.

La Figure I.13 présente les données des équilibres liquide-liquide pour le système ternaire eau + H₃PO₄ + n-hexane à 308.2 K et 328.2 K, rapportées par Ye ⁹⁴.

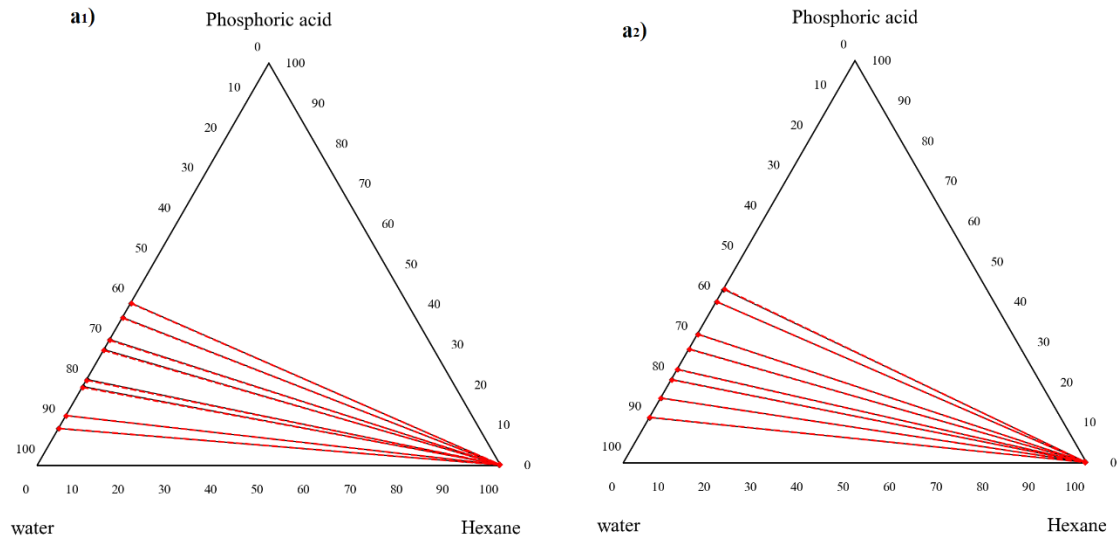


Figure I.13. Equilibres liquide-liquide dans le système ternaire eau + acide phosphorique + n-hexane à 308.2 K (a₁) et 328.2 K (a₂) en fraction massique ⁹⁴.

I.5.2 Cristallisation

La cristallisation est considérée comme une méthode de purification efficace pour la préparation de l'acide phosphorique de qualité électronique. Les procédés de cristallisation sont divisés en deux catégories : la cristallisation en solution et la cristallisation en milieu fondu.

La Figure I.14 rappelle l'ensemble des procédés de cristallisation, selon le régime de fonctionnement (batch ou continu).

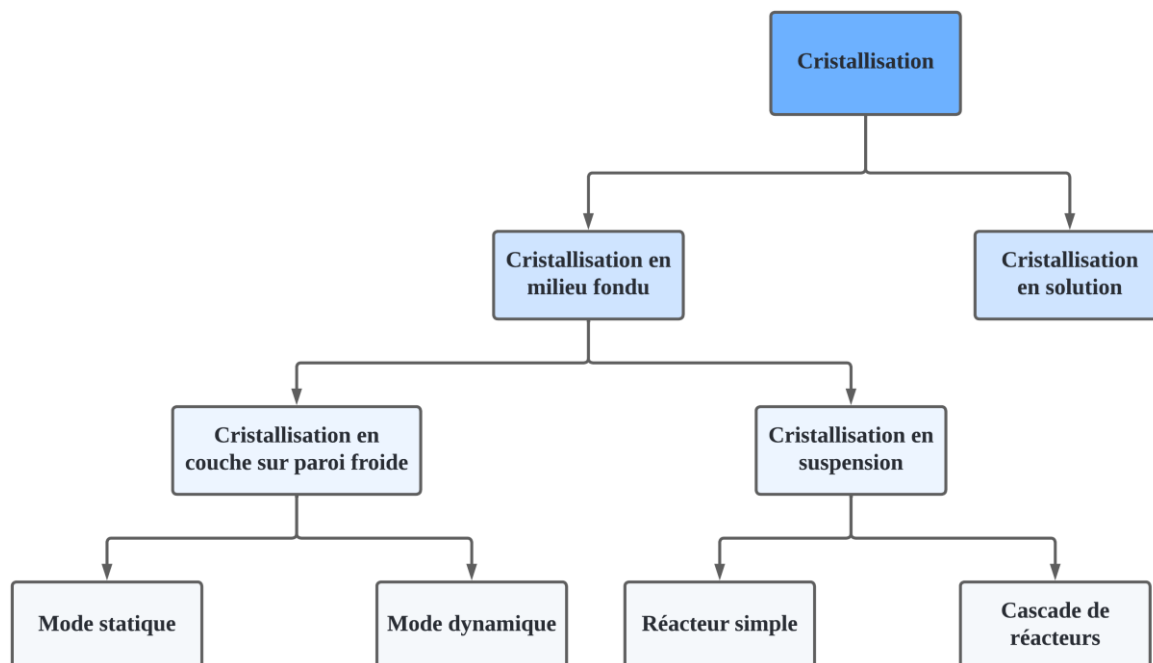


Figure I.14. Présentation des principaux procédés de cristallisation

Traditionnellement, la cristallisation repose sur le refroidissement contrôlé d'un mélange impur afin de favoriser la formation d'une phase solide enrichie en produit d'intérêt, tandis que les impuretés se concentrent dans la phase liquide. Le Tableau I.9 présente une liste des brevets les plus importants dans l'étude de la cristallisation de l'acide phosphorique hémihydrate ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Tableau I.9. Brevets relatifs à la purification de l'acide phosphorique par cristallisation

Brevet	Température de fonctionnement/ °C	Solution d'alimentation/ % P_2O_5
US 8034312 B2 (2011)	5 – 20	58 - 65
WO 00/59827 (2000)	< 17	> 58
EP 0209920 B1 (1992)	-10 – 25	58 - 63
EP 0209919 B1 (1989)	< -10	60 - 66
US 4655789 (1987)	-10 – 25	58 - 63
US 4657559 A (1987)	5 – 10	60 - 66
US 3912803 (1975)	8 – 12	61 - 63

L'analyse des brevets dans ce domaine souligne le rôle crucial de la température et de la concentration de la solution d'alimentation pour une cristallisation efficace de l'acide

phosphorique hémihydrate. Ces brevets indiquent des plages de températures opératoires comprises entre -10 °C et 25 °C , avec des concentrations de P_2O_5 variant de 58 % à 66 %. À l'échelle industrielle, l'utilisation de températures très basses est peu pratiquée en raison des coûts élevés de réfrigération, ce qui incite à l'emploi de concentrations d'acide plus élevées. Toutefois, des concentrations supérieures à 66 % de P_2O_5 augmentent significativement la viscosité de la solution et favorisent la formation de phases indésirables, rendant le processus de cristallisation plus complexe.

En comparaison avec l'extraction par solvant, l'atteinte de la pureté requise par cristallisation à partir d'un acide phosphorique par voie humide (WPA) typique est complexe et nécessite de nombreuses études pour le soutien du procédé⁹⁸. Pour optimiser le procédé de cristallisation, il est essentiel de maîtriser les équilibres thermodynamiques entre les phases solide-liquide, qui déterminent les conditions de formation des cristaux. Les courbes de solubilité et les diagrammes de phases solide-liquide constituent des outils thermodynamiques fondamentaux pour concevoir des procédés de cristallisation en milieu fondu.

Ainsi, une compréhension approfondie des équilibres de phases solide-liquide est indispensable pour définir les conditions optimales de température et de composition, afin d'obtenir un produit pur avec une efficacité maximale.

I.5.2.1 Equilibres entre phases solide-liquide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

a. Introduction

Les premiers articles décrivant la cristallisation de l'acide phosphorique ont été publiés dans les années 1870 par Thomsen⁹⁹, Joly¹⁰⁰ et Berthelot¹⁰¹ et continuent d'être publiés aujourd'hui 15, 50, 51.

b. Courbes de solubilité des acides phosphoriques

L'existence d'un hydrate d'acide orthophosphorique a été décrite pour la première fois par Joly¹⁰⁰ qui a préparé un acide cristallin de composition $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans une étude sur les hydrates des acides phosphoriques, Giran¹⁰² en 1908 conclut également à l'existence d'un seul hydrate d'acide orthophosphorique, mais Smith et Menzies¹⁰³ annoncent l'année suivante la découverte d'un nouvel hydrate de composition $10\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par mesure de solubilité. En 1925, les résultats de Ross et Jones¹⁰⁴ montrent l'inexistence de la courbe de solubilité du déci-hydrate. Récemment, en 2018, Bakher et Kaddami¹⁰⁵ ont déterminé la courbe de solubilité du binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ par la méthode conductimétrique et ils ont attribué un nouveau diffractogramme DRX à l'acide phosphorique déci-hydrate ($10\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La Figure I.15 donne la représentation globale du système binaire $H_2O-H_3PO_4$ modélisé par le modèle e-UNIQUAC (extended universal quasichemical model), incluant les différents domaines d'équilibre solide-liquide. Cette figure, rapportée par Bakher et Kaddami, compare également les valeurs expérimentales issues de la littérature^{103, 106, 107} à l'exception des données de Ross et Jones¹⁰⁴. On y observe la présence de trois points invariants : deux eutectiques (E_1 , E_2) et une péritectique (P_1).

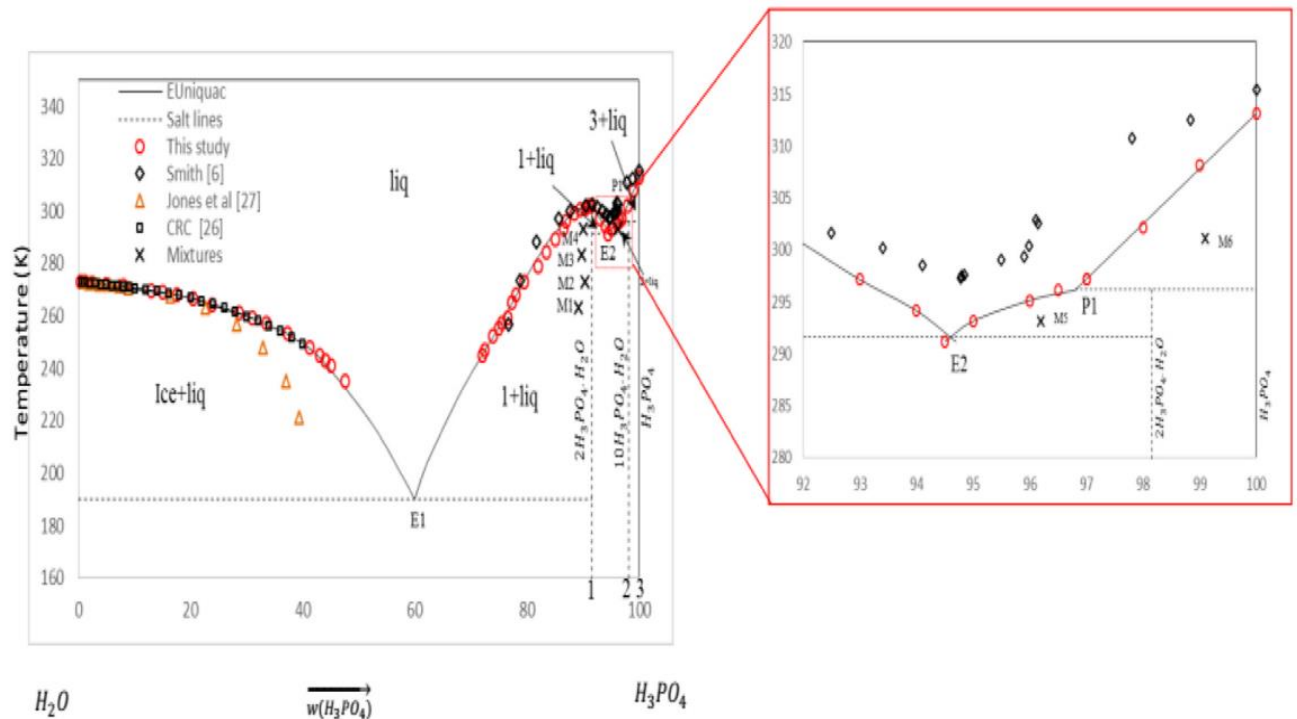


Figure I.15. Diagramme de phase du système binaire $H_2O-H_3PO_4$, modélisé par le modèle e-UNIQUAC, avec un zoom sur le domaine de stabilité du composé $10H_3PO_4 \cdot H_2O$ ¹⁰⁵.

L'acide orthophosphorique se condense et se concentre au fur et à mesure de l'élimination de l'eau par évaporation, jusqu'à atteindre une concentration maximale de 95 % de H_3PO_4 . À mesure que l'eau est éliminée, des acides plus élevés commencent à se former, notamment l'acide pyrophosphorique ($H_4P_2O_7$). Pendant que la condensation progresse, l'acide pyrophosphorique se forme davantage et l'acide triphosphorique ($H_5P_3O_{10}$) apparaît, puis l'acide tétraphosphorique ($H_6P_4O_{13}$), et ainsi de suite selon la formule $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$.

Les solutions aqueuses riches en hémipentaoxyde de phosphore (P_2O_5) ont fait l'objet de travaux variés. Dès 1910 Balareff¹⁰⁸ avait observé l'existence d'acides polyphosphoriques avec des concentrations supérieures à celle de l'acide orthophosphorique. Plus tard, Bell¹⁰⁹ a signalé l'évolution des propriétés physico-chimiques des solutions d'acides polyphosphoriques en fonction de la teneur en P_2O_5 . Par ailleurs Huhti et Gartaganis¹¹⁰ ont utilisé la chromatographie

sur papier pour analyser, dans un large domaine de concentration, la composition chimique des constituants des solutions aqueuses de P_2O_5 . En particulier ils mettent en évidence (**Figure I.16**) la présence d'une quantité non négligeable d'acide triphosphorique $H_5P_3O_{10}$ ainsi que de faibles quantités d'acide tétraphosphorique $H_6P_4O_{13}$ dans le domaine de composition étudié à 623.2 K.

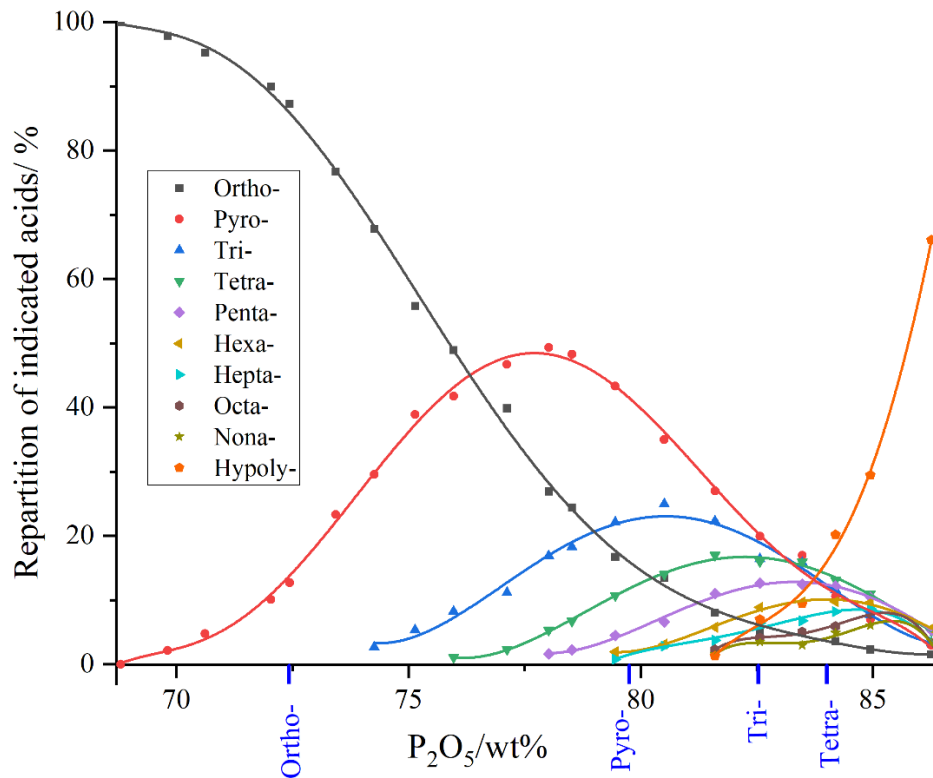


Figure I.16. Composition des acides polyphosphoriques pré-solubilisés à 623.2 K ; Hypoly- : Acides polyphosphoriques supérieurs $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (Données expérimentales selon Huhti et Gartaganis ¹¹⁰ lissées sous forme polynomiale).

Les équilibres solide-liquide du système H_3PO_4 - $H_4P_2O_7$ ont également été étudiés par plusieurs auteurs. En 1958, Bassett ¹¹¹ définit expérimentalement les courbes de liquidus des acides ortho- et pyrophosphoriques qui ne cristallisent que sous une seule variété cristalline. Cependant en 1962, Wakefield et Egan ¹¹² proposent deux courbes de liquidus pour l'acide pyrophosphorique. Elles correspondraient à l'existence d'une forme cristalline (I) basse température fondant à 54.3 °C et une forme (II) haute température fondant à 71.5 °C. Cependant, Les résultats rapportés par Wakefield et Egan ¹¹² montrent que les courbes de liquidus de H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$ (I) et $H_4P_2O_7$ (II) se croisent en un seul point, comme le montre la Figure I.17. Cette intersection ne permet pas de déterminer la stabilité relative de ces deux variétés, ce qui entraîne un équilibre entre H_3PO_4 (s), $H_4P_2O_7$ (I) (s), $H_4P_2O_7$ (II) (s) et la phase liquide. Comme la définition de la variance ne permet pas une valeur négative, un équilibre à quatre phases n'est pas possible dans des conditions isobariques pour un système binaire.

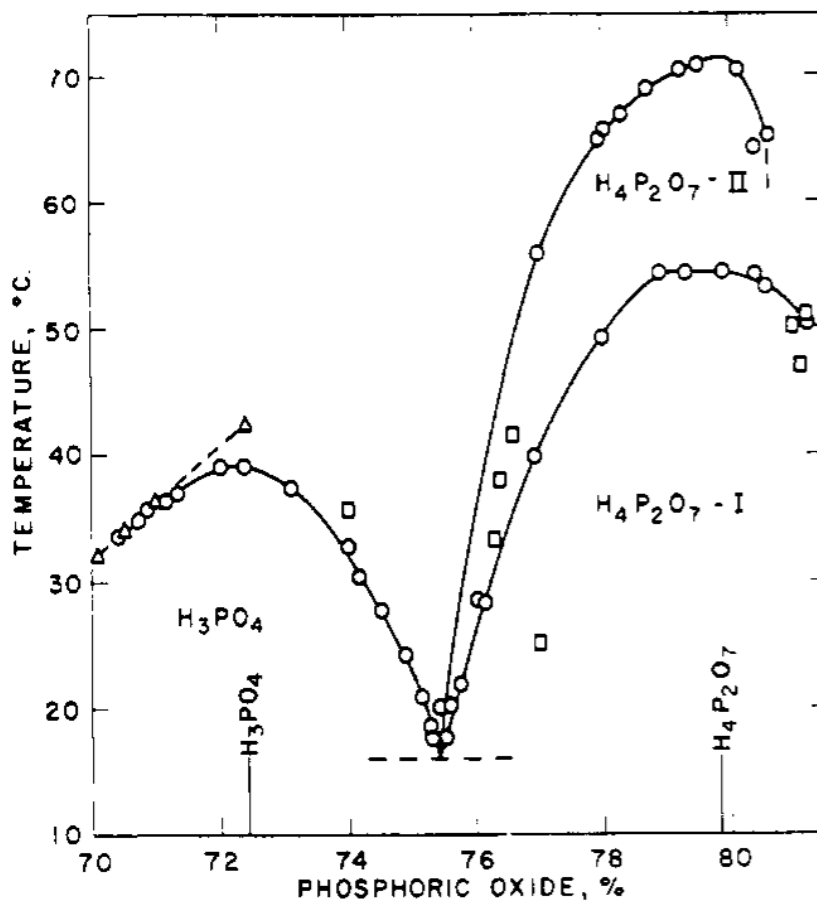


Figure I.17. Diagramme de phase du système acide orthophosphorique-acide pyrophosphorique rapporté par Wakefield et Egan ¹¹²; avec les données de (Δ) Ross et Jones ¹⁰⁴, et (\square) Bassett ¹¹¹.

La Figure I.18 est une représentation graphique de toutes les données de la littérature existantes sur le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, illustrant les domaines de stabilité des acides phosphoriques et des hydrates de H_3PO_4 dans leurs états cristallisés stables et métastables. Toutes les données calorimétriques des solides et les transformations invariantes dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ sont regroupés dans les tableaux I.10 et I.11.

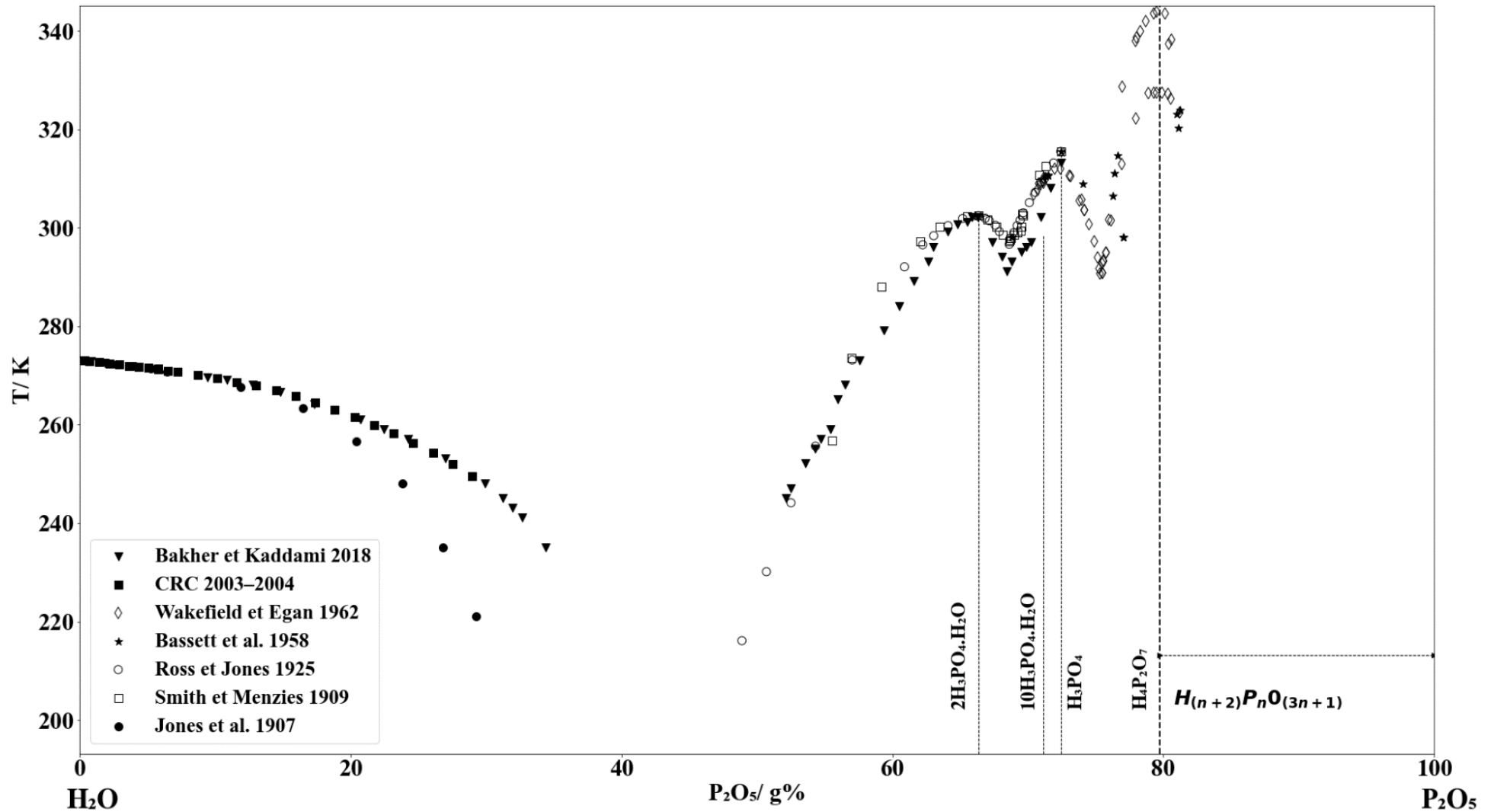


Figure I.18. Diagramme de phase du système binaire H₂O-P₂O₅: (▼), Bakher et Kaddami ¹⁰⁵; (■), CRC ¹⁰⁶; (◇), Wakefield et Egan ¹¹²; (★), Bassett et al. ¹¹¹; (○), Ross et Jones ¹⁰⁴; (□), Smith et Menzies ¹⁰³; (●), Jones et al. ¹⁰⁷.

Tableau I.10. Données calorimétriques des phases solides.

Composé	T _f / K	Δ _f H/ kJ.mol ⁻¹	Δ _f C _p / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Glace	273.2	6.0	38.1
2H ₂ O.H ₃ PO ₄	300.2 ¹⁰⁰	30.5 ¹⁰⁰	
	302.4 ¹¹³	36.7 ¹¹³	
	302.2 ¹⁰²		
	302.5 ^{103, 104}		
	302.7 ¹⁰⁵		
10H ₂ O.H ₃ PO ₄	295.2 ¹⁰⁵		
	299.4 ¹⁰³		
H ₃ PO ₄	311.8 ⁹⁹	11.1 ¹¹⁴	
	312.0 ¹¹²	12.9 ± 0.1 ¹¹³	
	314.9 ¹⁰¹		
	315.5 ^{103, 104, 115}		
H ₄ P ₂ O ₇	334.2 ¹⁰²		
H ₄ P ₂ O ₇ (I)	327.5 ¹¹²		
H ₄ P ₂ O ₇ (II)	344.7 ¹¹²		

Tableau I.11. Transformations invariantes du système binaire H₂O-P₂O₅ stables et métastables.

Transformations invariantes	T/ K	P ₂ O ₅ / g%	Réaction à l'équilibre	Réf
E ₁	188.2	--	L ₁ ⇌ Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄	102
	191.2	43.1	L ₁ ⇌ Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄	105
	192.2	45.3	L ₁ ⇌ Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄	104
E ₂	291.2	68.2	L ₁ ⇌ 2H ₃ PO ₄ .H ₂ O + 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O	105
	296.7	68.6	L ₁ ⇌ 2H ₃ PO ₄ .H ₂ O + H ₃ PO ₄	104
	296.7	68.3	L ₁ ⇌ 2H ₃ PO ₄ .H ₂ O + 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O	103
P	295.2	70.3	L ₁ + H ₃ PO ₄ ⇌ 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O	105
	299.4	69.5	L ₁ + H ₃ PO ₄ ⇌ 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O	103
E ₃	289.2	75.4	L ₂ ⇌ H ₃ PO ₄ + H ₄ P ₂ O ₇	112
	289.2	76.0	L ₂ ⇌ H ₃ PO ₄ + H ₄ P ₂ O ₇	116

c. Données cristallographiques des phases solides

L'acide orthophosphorique cristallise sous forme anhydre, H_3PO_4 , et sous forme hémihydrate, $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La structure cristalline de la forme anhydre a été rapportée par Furberg (1955)¹¹⁷, Smith et al. (1955)¹¹⁸, Blessing (1988)¹¹⁹, Frazier et al. (1991)¹²⁰, Moss et al. (1995)¹²¹, et Souhassou et al. (1995)¹²². Également, la structure cristalline de l'hémihydrate est bien connue, les données cristallographiques existantes sur $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont rapportées par Smith et al. (1955)¹¹⁸, Mootz et Goldmann (1969)¹²³, Mighell et al. (1969)¹²⁴, Norbert et al. (1972)¹²⁵ et Dickens et al. (1974)¹²⁶.

La structure cristalline du H_3PO_4 anhydre est similaire à plusieurs égards à celle de l'hémihydrate, les deux composés cristallisant dans un système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/c$. La liaison hydrogène joue un rôle important dans la structure cristalline, chaque H_3PO_4 est associé à cinq molécules voisines. Comme dans l'hémihydrate, la liaison P-O est nettement plus courte que les liaisons P-OH. De plus, l'atome d'oxygène phosphoryle est à nouveau au centre de la formation de la liaison hydrogène la plus forte. Cet atome d'oxygène est attaché à deux atomes d'oxygène OH de molécules H_3PO_4 séparées par des liaisons hydrogène fortes. Les données cristallographiques de l'acide phosphorique décahydrate restent inconnues.

Les bases de données cristallographiques ne contiennent que deux anciens enregistrements de mauvaise qualité et sans description structurale (paramètres de maille ou groupe d'espace) de l'acide pyrophosphorique^{112, 120}.

Les paramètres de maille et les masses volumiques calculées (ρ_c) et mesurées (ρ_e) de l'acide orthophosphorique et son hémihydrate sont indiqués dans le Tableau I.12.

Tableau I.12. Paramètres mailles et masses volumiques de l'acide phosphorique anhydre (H_3PO_4) et son hémihydrate ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹¹⁷⁻¹²⁶.

a/ Å	b/ Å	c/ Å	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	Z	$\rho_c/$ g.cm ⁻³	$\rho_e/$ g .cm ⁻³
$2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$								
7.45 ± 0.03	12.96 ± 0.03	7.91 ± 0.03	90	109.87 ± 0.04	90	8	1.98 ± 0.02	1.91 ± 0.1
H_3PO_4								
5.78 ± 0.01	4.84 ± 0.01	11.62 ± 0.02	90	95.36 ± 0.11	90	4	2.01 ± 0.01	2.00

En conclusion, l'analyse critique des équilibres solide-liquide des systèmes formés par H_2O - H_3PO_4 et le sous-système H_3PO_4 - $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ revêt une importance cruciale pour plusieurs raisons : la clarification des domaines de cristallisation et les conditions précises dans lesquelles l'acide phosphorique et de ses hydrates se forment. L'examen approfondi du système formé par les acides ortho- et pyrophosphorique permet de mettre en évidence l'existence potentielle de polymorphismes, ajoutant une dimension essentielle à la compréhension de leurs propriétés physiques et chimiques. Des études complémentaires sont nécessaires non seulement pour améliorer les processus industriels et les applications pratiques de ces acides, mais aussi pour approfondir les connaissances scientifiques fondamentales concernant leur comportement thermodynamique.

I.6 Références Bibliographiques

- (1) Barker, A. V. *Encyclopedia of analytical science*; Elsevier, 2005.
- (2) Mar, S. S.; Okazaki, M. Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer. *Microchemical Journal* **2012**, *104*, 17-21. DOI: 10.1016/j.microc.2012.03.020.
- (3) Center, N. M. I. *Mineral Commodity Summaries. Phosphate Rock Statistics and Information 2000–2023*. U. S. Geological Survey, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/phosphate-rock-statistics-and-informationfiles/442/phosphate-rock-statistics-and-information.html> (accessed 2024/03/25).
- (4) Gilmour, R. *Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics*; CRC Press, 2013.
- (5) Elzoghby, A. A. Kinetic and equilibrium studies for U(VI) and Cd(II) sorption from commercial phosphoric acid using C100H resin. *J Radioanal Nucl Chem* **2021**, *329* (2), 899-911. DOI: 10.1007/s10967-021-07832-7.
- (6) Jaganmohan, M. *Phosphate rock production capacity worldwide*. Statista, 2021. <https://www.statista.com/statistics/1288972/global-phosphate-rock-production-capacity/files/421/global-phosphate-rock-production-capacity.html> (accessed 2024/03/22).
- (7) Geissler, B.; Mew, M. C.; Steiner, G. Phosphate supply security for importing countries: Developments and the current situation. *Science of The Total Environment* **2019**, *677*, 511-523. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.356.
- (8) *Publication du règlement européen sur les matières premières critiques*. Minéral Info, 2023. <https://www.mineralinfo.fr/fr/actualite/actualite/publication-du-reglement-europeen-sur-matieres-premier-critiquesfiles/423/publication-du-reglement-europeen-sur-matieres-premier-critiques.html> (accessed 2024/03/22).
- (9) Tessa, D. G. *Mapped: Where is the Best Phosphate For LFP Batteries?* Visual capitalist, 2023. <https://www.visualcapitalist.com/sp/mapped-where-is-the-best-phosphate-for-lfp-batteries/> (accessed 2024/03/22).
- (10) *Phosphate Reserves by Country 2024*. World Population Review, 2024. <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/phosphate-reserves-by-country> (accessed 2024/03/22).
- (11) Rodrigues, S. A. Avaliação de diferentes misturas de extratantes comerciais aplicadas à purificação de ácido fosfórico industrial. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011. <http://www.ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1396M.PDF>.
- (12) Wu, F.; Zhao, C.; Qu, G.; Liu, S.; Ren, Y.; Chen, B.; Li, J.; Liu, L. A critical review of the typical by-product clean ecology links in the Chinese phosphorus chemical industry in China: Production technologies, fates and future directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10* (2), 106685. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106685.

- (13) Spainhour, C. B. Phosphoric Acid. In *Encyclopedia of Toxicology*, Elsevier, 2014; pp 916-919.
- (14) Hakam, A.; Khoulood, M.; Zeroual, Y. Manufacturing of Superphosphates SSP & TSP from Down Stream Phosphates. *Procedia Engineering* **2012**, *46*, 154-158. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.459.
- (15) Chen, A.; Zhu, J.; Chen, K.; Wu, B.; Ji, L.; Wu, Y. Melt suspension crystallization for purification of phosphoric acid. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **2013**, *8* (3), 354-361. DOI: 10.1002/apj.1668.
- (16) Qamouche, K.; Chetaine, A.; Elyahyaoui, A.; Moussaif, A.; Touzani, R.; Benkdad, A.; Amsil, H.; Laraki, K.; Marah, H. Radiological characterization of phosphate rocks, phosphogypsum, phosphoric acid and phosphate fertilizers in Morocco: An assessment of the radiological hazard impact on the environment. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *27*, 3234-3242. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.703.
- (17) Golshah, A.; Bagheri, N.; Moslem Imani, M.; Safari-Faramani, R. Effects of different types of laser etching versus phosphoric acid etching on shear bond strength of metal brackets to human enamel: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *International Orthodontics* **2020**, *18* (4), 673-683. DOI: 10.1016/j.ortho.2020.10.001.
- (18) Han, F.; Sun, Z.; Xie, H.; Chen, C. Improved bond performances of self-etch adhesives to enamel through increased MDP–Ca salt formation via phosphoric acid pre-etching. *Dental Materials* **2022**, *38* (1), 133-146. DOI: 10.1016/j.dental.2021.10.017.
- (19) Fang, L.; Xu, L.; Zhang, N.; Shi, Q.; Shi, T.; Ma, X.; Wu, X.; Li, Q. X.; Hua, R. Enantioselective degradation of the organophosphorus insecticide isocarbophos in *Cupriavidus nantongensis* X1T: Characteristics, enantioselective regulation, degradation pathways, and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *417*, 126024. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126024.
- (20) Wan, C.; Liu, M.; He, P.; Zhang, G.; Zhang, F. A novel reactive flame retardant for cotton fabric based on a thiourea-phosphoric acid polymer. *Industrial Crops and Products* **2020**, *154*, 112625. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112625.
- (21) Tuominen, M.; Karp, H. J.; Itkonen, S. T. Phosphorus-Containing Food Additives in the Food Supply—An Audit of Products on Supermarket Shelves. *Journal of Renal Nutrition* **2022**, *32* (1), 30-38. DOI: 10.1053/j.jrn.2021.07.010.
- (22) Shinitzky, M.; Friedman, P.; Haimovitz, R. Formation of 1,3-cyclic glycerophosphate by the action of phospholipase C on phosphatidylglycerol. *Journal of Biological Chemistry* **1993**, *268* (19), 14109-14115. DOI: 10.1016/S0021-9258(19)85215-8.
- (23) Jiang, X.; Zhao, Y.; Hou, B.; Zhang, M.; Bao, Y. Density, Viscosity, and Thermal Conductivity of Electronic Grade Phosphoric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56* (2), 205-211. DOI: 10.1021/jc100938j.

- (24) Takhim, M. Process for the production of high purity phosphoric acid. US20110200509A1, 2011.
- (25) Liu, X.; Wu, F.; Qu, G.; Jin, C.; Liu, Y.; Kuang, L.; Li, H.; Chen, X.; Wang, Z.; Cheng, Y. Application prospect of advanced oxidation technology in wet process phosphoric acid production. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10* (6), 108868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108868>.
- (26) Semi International, s. *SEMI C36-0301 - Specification for Phosphoric Acid*; 2001. <http://www.semi.org/files/569/Fulltext51836643.html>.
- (27) Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; OUP Oxford, 2009.
- (28) United States Environmental Protection, A. Chapter 8.9: Phosphoric acid in AP-42: Compilation of air emissions factors. 1995.
- (29) Wahba, C. M.; Hill, K.; More, A. I. *Phosphoric acid: outline of the industry*. 1984. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19841981635> (accessed 2024/03/27).
- (30) Leder, F.; Park, W. C.; Chang, P.; Ellis, J. D.; Megy, J. A.; Hard, R. A.; Kyle, H. E.; Mu, J.; Shaw, B. W. New process for technical-grade phosphoric acid. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1985**, *24* (3), 688-697. DOI: 10.1021/i200030a028.
- (31) van der Sluis, S.; van Rosmalen, G. M. A Clean Technology Phosphoric Acid Process. *Environmental Technology* **1987**, 153-154. DOI: 10.1007/978-94-009-3663-8_20.
- (32) Awwad, N. S.; El-Nadi, Y. A.; Hamed, M. M. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2013**, *74*, 69-74. DOI: 10.1016/j.cep.2012.11.009.
- (33) Haghani, M.; Daneshpazhuh, S. A novel multi-step purification method for production of profitable food grade phosphoric acid and ammonium based fertilizers from a sedimentary ore. *Int. J. Environ. Anal. Chem* **2020**, *7*, 273.
- (34) Boumnijel, I.; Ben Amor, H.; Chtara, C. Effect of calcinated and activated perlite on improving efficiency of dihydrate process for phosphoric acid. *International Journal of Mineral Processing* **2013**, *125*, 112-117. DOI: 10.1016/j.minpro.2013.10.005.
- (35) Hakkar, M.; Ezzahra Arhouni, F.; Mahrou, A.; Bilal, E.; Bertau, M.; Roy, A.; Steiner, G.; Haneklaus, N.; Mazouz, H.; Boukhair, A.; et al. Enhancing rare earth element transfer from phosphate rock to phosphoric acid using an inexpensive fly ash additive. *Minerals Engineering* **2021**, *172*, 107166. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107166.
- (36) Belboom, S.; Szöcs, C.; Léonard, A. Environmental impacts of phosphoric acid production using di-hemihydrate process: a Belgian case study. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *108*, 978-986. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.06.141.
- (37) Becker, P. *Phosphates and phosphoric acid: raw materials, technology, and economics of the wet process*; M. Dekker, 1989.

- (38) Du, H.; Chen, A.; Yang, L. Research on Dihydrate Calcium Sulphate Crystallization during the Production of Phosphoric Acid by Wet Process. *MSCE* **2014**, *02* (12), 7-11. DOI: 10.4236/msce.2014.212002.
- (39) Jamialahmadi, M.; Müller-Steinhagen, H. Heat Exchanger Fouling and Cleaning in the Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid. *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, *85* (2), 245-255. DOI: 10.1205/cherd06050.
- (40) Antar, K.; Jemal, M. Kinetics and thermodynamics of the attack of fluorapatite by a mixture of sulfuric and phosphoric acids at 55°C. *Thermochimica Acta* **2007**, *452* (1), 71-75. DOI: 10.1016/j.tca.2006.09.019.
- (41) Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* **2019**, *17* (1), 145-155. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- (42) Saleh, T. A.; Gupta, V. K. *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*; Elsevier, 2016.
- (43) Kouzbour, S.; Gourich, B.; Gros, F.; Vial, C.; Allam, F.; Stiriba, Y. Comparative analysis of industrial processes for cadmium removal from phosphoric acid: A review. *Hydrometallurgy* **2019**, *188*, 222-247. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.06.014.
- (44) Zhu, Y.; Fan, W.; Zhou, T.; Li, X. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of The Total Environment* **2019**, *678*, 253-266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.416.
- (45) Lewis, A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy* **2010**, *104* (2), 222-234. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.06.010.
- (46) Rajendran, S.; Shahbaz, K.; Walvekar, R. A fundamental study on solubility of heavy metal oxides in ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents. *J. Eng. Sci. Technol* **2016**, *11*, 82-96.
- (47) Purkayastha, D.; Mishra, U.; Biswas, S. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering* **2014**, *2*, 105-128. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.05.009.
- (48) Hannachi, A.; Habaili, D.; Chtara, C.; Ratel, A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology* **2007**, *55* (2), 212-216. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.12.014.
- (49) Wang, B.; Zhou, Q.; Chen, C.; Liu, H.; Yang, L. Separation of phosphoric acid and magnesium from wet process phosphoric acid by solvent extraction. *Canadian Metallurgical Quarterly* **2023**, *62* (4), 791-802. DOI: 10.1080/00084433.2022.2152251.
- (50) Tsushima, I.; Maeda, K.; Yamamoto, T.; Arafune, K.; Miki, H. Continuous Crystallization of Phosphoric Acid Using Suspension Crystallizer: Effect of Operating Conditions on Purity of Crystals. *Crystal Research and Technology* **2022**, *57* (1), 2100102. DOI: 10.1002/crat.202100102.

- (51) Wang, B.; Li, J.; Qi, Y.; Jia, X.; Luo, J. Phosphoric acid purification by suspension melt crystallization: Parametric study of the crystallization and sweating steps. *Crystal Research and Technology* **2012**, *47* (10), 1113-1120. DOI: 10.1002/crat.201200178.
- (52) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel, R. G. *Introduction to organic laboratory techniques : a microscale approach*; Saunders College Publishing : Harcourt College Publishers, 1999.
- (53) Shlewit, H.; Alibrahim, M. Counter current extraction of phosphoric acid: food grade acid production. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2008**, *52* (1), 7. DOI: 10.3311/pp.ch.2008-1.02.
- (54) De, R. A. H.; Jan, E. Process for recovering phosphoric acid from aqueous solutions containing nitric acid and phosphoric acid. US3363978A, 1968.
- (55) Pavonet, E. W. Method for purifying phosphoric acid. US3970741A, 1976.
- (56) Goret, J. R.; Winand, L. M. Continuous process for solvent purification of phosphoric acid. US3607029A, 1971.
- (57) Winand, L.; Goret, J. Extraction of phosphoric acid at saline solutions state. US3767769A, 1973.
- (58) Roger, C.; Michel, M.; Louis, W. Purification of phosphoric acid derived from phosphate rock. US3397955A, 1968.
- (59) Bunin, D. S.; Kelso, F. J.; Olson, R. A. Phosphoric acid purification. US3410656A, 1968.
- (60) Khanna, N. K. Manufacture of sodium tripolyphosphate from wet acid. US4676963A, 1987.
- (61) Ghanadzadeh, H.; Ghanadzadeh, A.; Bahrpaima, K. Liquid phase equilibria of (water+phosphoric acid+1-butanol or butyl acetate) ternary systems at T=308.2K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2008**, *40* (12), 1666-1670. DOI: 10.1016/j.jct.2008.07.001.
- (62) Ghanadzadeh, H.; Ghanadzadeh, A.; Aghajani, Z.; Abbasnejad, S.; Shekarsaraee, S. (Liquid+liquid) equilibria in ternary aqueous mixtures of phosphoric acid with organic solvents at T=298.2K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42* (6), 695-699. DOI: 10.1016/j.jct.2010.01.001.
- (63) Ananthanarayanan, P.; Rao, P. B. Ternary liquid equilibria of the water-phosphoric acid-isoamyl alcohol, cyclohexanol, or methyl isobutyl ketone systems at 35.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1968**, *13* (2), 194-196. DOI: 10.1021/je60037a015 (accessed 2024-07-16 07:22:23).DOI.org (Crossref).
- (64) Gómez-Siurana, A.; Ruiz-Beviá, F.; Fernández-Sempere, J.; Torregrosa-Fuerte, E. Purification of phosphoric acid by extraction with 2-ethyl-1-hexanol: Equilibrium data and mass transfer coefficients. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (3), 892-897.

- (65) Ghanadzadeh Gilani, H.; Ghanadzadeh Gilani, A.; Shekarsaraee, S.; Uslu, H. Liquid phase equilibria of the system (water+phosphoric acid+1-octanol) at T=(298.2, 308.2, and 318.2)K. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *316*, 109-116. DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.016.
- (66) Shekarsaraee, S. Phase equilibria of the ternary system water+ phosphoric acid+ 1-nonanol at different temperatures. *Physical Chemistry Research* **2016**, *4* (3), 507-518.
- (67) Gilani, H. G.; Gilani, A. G.; Shekarsaraee, S. Solubility and tie line data of the water–phosphoric acid–solvents at T=303.2, 313.2, and 323.2K: An experimental and correlational study. *Thermochimica Acta* **2013**, *558*, 36-45. DOI: 10.1016/j.tca.2013.02.006.
- (68) Dhouib-Sahnoun, R.; Feki, M.; Ayedi, H. F. Liquid–Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Phosphoric Acid + Tributyl Phosphate at 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2002**, *47* (4), 861-866. DOI: 10.1021/je010293r.
- (69) Ruiz, F.; Marcilla, A.; Ancheta, A., M.; Rico, C. Liquid-Liquid Equilibrium of the Three Liquid Phases at Equilibrium System Water-Phosphoric Acid-Di-Isopropyl Ether at 25 and 40°C. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, *4* (4), 789-802. DOI: 10.1080/07366298608917893.
- (70) Marcilla, A.; Ruiz, F.; Sabater, M. Two-phase and three-phase liquid-liquid equilibrium for bis (2-methylpropyl) ether+ phosphoric acid+ water. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1994**, *39* (1), 14-18.
- (71) Milligan, C. H.; Simon, K. Process for obtaining orthophosphoric acid and/or conversion products thereof. US1857470A, 1932.
- (72) Alibrahim, M. Extraction of phosphoric acid from various aqueous solutions using tributyl phosphate (TBP). *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2007**, *51* (1), 39-42. DOI: 10.3311/pp.ch.2007-1.07.
- (73) Higgins, C. E.; Baldwin, W. H. Interactions between tributyl phosphate, phosphoric acid and water. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1962**, *24* (4), 415-427. DOI: 10.1016/0022-1902(62)80038-4.
- (74) Jin, Y.; Li, J.; Luo, J.; Zheng, D.; Liu, L. Liquid–Liquid Equilibrium in the System Phosphoric Acid/Water/Tri-n-butyl Phosphate/Calcium Chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (9), 3196-3199. DOI: 10.1021/je100054k.
- (75) Liu, C.; Ren, Y.; Wang, Y. n. Liquid–Liquid Equilibria for the Quaternary System H₃PO₄–NaCl–H₂O–TBP at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59* (1), 70-75. DOI: 10.1021/je400817m.
- (76) Ziat, K.; Mesnaoui, B.; Bounahmidi, T.; Boussen, R.; de la Guardia, M.; Garrigues, S. Modelling of the ternary system H₃PO₄/H₂O/TBP. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *201* (2), 259-267. DOI: 10.1016/S0378-3812(02)00134-6.

- (77) Ziat, K.; Messnaoui, B.; Bounahmidi, T.; de la Guardia, M.; Garrigues, S. Liquid-liquid equilibria in the system $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O-tri-n-butyl phosphate}$: experiments and modelling. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 224 (1), 39-46. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.05.004.
- (78) Irish, E. R.; Reas, W. H. The Purex Process: A Solvent Extraction Reprocessing Method for Irradiated Uranium. 1957.
- (79) Baniel, A. M.; Blumberg, R. Process for cleaning phosphoric acid. US3573005A, 1971.
- (80) Ruiz, F.; Marcilla, A.; Ancheta, A., M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with propyl ethers. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1987**, 5 (6), 1141-1150. DOI: 10.1080/07366298708918613.
- (81) Harrison, C. H.; Roquero, P. Liquid-Liquid Equilibria of the System Water/Phosphoric Acid/Diisopropyl Ether at (273.15, 283.15, and 293.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, 49 (2), 218-220. DOI: 10.1021/je030158+.
- (82) Treybal, R. E. *Extracción en fase líquida*; Uteha, 1968.
- (83) Feki, M. Study of the multicomponent system wet process phosphoric acid-methyl isobutyl ketone at 40 °C phase equilibria and extraction performances. *Chemical Engineering Journal* **2002**, 88 (1-3), 71-80. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00246-7.
- (84) Feki, M.; Ayedi, H. F. Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with Methyl Isobutyl Ketone: Systematic Study of Impurity Distribution. *Separation Science and Technology* **1998**, 33 (16), 2609-2622. DOI: 10.1080/01496399808545322.
- (85) Feki, M.; Ayedi, H. F. Modélisation du traitement de purification de l'acide phosphorique de voie humide par la méthylisobutylcétone. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2000**, 78 (3), 540-546. DOI: 10.1002/cjce.5450780313.
- (86) Feki, M.; Fourati, M.; Chaabouni, M. M.; Ayedi, H. F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40°C of the system water-phosphoric acid-methylisobutylketone. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1994**, 72 (5), 939-944. DOI: 10.1002/cjce.5450720523.
- (87) Kijkowska, R.; Pawlowska-Kozinska, D.; Kowalski, Z.; Jodko, M.; Wzorek, Z. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals. *Separation and Purification Technology* **2002**, 28 (3), 197-205. DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00048-5.
- (88) Edwards, R. H.; Williams, T. A.; Hall, K. Phosphoric acid purification. US3947499A, 1976.
- (89) Williams, T. A. Purification of wet process phosphoric acid using methyl-iso-butyl ketone. US3914382A, 1975.
- (90) Williams, T. A.; Cussons, F. M. Purification of phosphoric acid. US3912803A, 1975.

- (91) Boualia, A.; Mellah, A.; Aissaoui, T. T.; Menacer, K.; Silem, A. Adsorption of organic matter contained in industrial H₃PO₄ onto bentonite: batch-contact time and kinetic study. *Applied Clay Science* **1993**, *7* (6), 431-445. DOI: 10.1016/0169-1317(93)90013-Q.
- (92) Camenzind, M. J. Determination of Trace Organic Impurities in Semiconductor Processing Chemicals In Microcontamination Conference, San Jose California; 1991.
- (93) Ghanadzadeh Gilani, A.; Ghanadzadeh Gilani, H.; Ahmadifar, S. Experimental and correlational study of phase equilibria in aqueous mixtures of phosphoric acid with aromatic hydrocarbons at various temperatures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *91*, 121-126. DOI: 10.1016/j.jct.2015.07.020.
- (94) Ye, C. Liquid–liquid equilibria for the ternary system containing water+phosphoric acid+organic entrainers at 308.15 and 328.15K. *Journal of Molecular Liquids* **2013**, *186*, 39-43. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.05.006.
- (95) Ghanadzadeh Gilani, H.; Ghanadzadeh Gilani, A.; Shekarsaraee, S.; Uslu, H. (Liquid+liquid) equilibrium data of (water+phosphoric acid+solvents) systems at T=(308.2 and 318.2)K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *53*, 52-59. DOI: 10.1016/j.jct.2012.04.011.
- (96) Bahrpaima, K.; Ebrahimi, M.; Madani, H.; Shekarriz, S. Retraction notice to: Salting-out effect on the (liquid+liquid) equilibrium for the ternary systems (water+phosphoric acid+dichloromethane or 1,2-dichloroethane) *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *121*, 221. DOI: 10.1016/j.jct.2016.09.019.
- (97) Bakher, Z.; Kaddami, M. Liquid–Liquid–Solid Equilibria in the Ternary System Water–Phosphoric Acid–Cyclohexane at 25 and 35 °C: Stability Domain of Hemihydrate and Anhydrous Phosphoric Acid. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64* (1), 161-168. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00666.
- (98) Mollere, P. D.; Astley, V. C.; Taravella, J. J. Process for seed crystal preparation for phosphoric acid crystallization. 1987.
- (99) Thomsen, J. Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1874**, *7* (2), 996-1002. DOI: 10.1002/cber.18740070213.
- (100) Joly, M. A. Sur un hydrate cristallisé de l'acide phosphorique. *C,R, Hebd. Séances l'Académie Sci.* **447** **1885**.
- (101) Berthelot, M. Sur la mesure des basses températures et sur quelques points de fusion. *C,R, Hebd. Séances l'Académie Sci.* **441** **1878**.
- (102) Giran, M. H. Sur les hydrates des acides phosphoriques. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences* **1908**, 1270-1272.

- (103) Smith, A.; Menzies, A. W. C. The solubilities of orthophosphoric acid and its hydrates. a new hydrate. *Journal of the American Chemical Society* **1909**, *31* (11), 1183-1191. DOI: 10.1021/ja01941a001.
- (104) Ross, W. H.; Jones, R. M. The solubility and freezing-point curves of hydrated and anhydrous orthophosphoric acid. *Journal of the American Chemical Society* **1925**, *47* (8), 2165-2170. DOI: 10.1021/ja01685a015.
- (105) Bakher, Z.; Kaddami, M. Thermodynamic equilibrium study of phosphorus pentoxide-water binary system: The stability and solubility of $10\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Calphad* **2018**, *63*, 148-155. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.09.006.
- (106) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004.
- (107) Jones, H. C. *Hydrates in aqueous solution: evidence for the existence of hydrates in solution, their approximate composition, and certain spectroscopic investigations bearing upon the hydrate problem*; Carnegie institution of Washington, 1907.
- (108) Balareff, D. Über den gegenseitigen Übergang der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäuren ineinander beim Erhitzen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1910**, *67* (1), 234-241. DOI: 10.1002/zaac.19100670117.
- (109) Bell, R. N. Composition of Strong Phosphoric Acids. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40* (8), 1464-1467. DOI: 10.1021/ie50464a027.
- (110) Huhti, A.-L.; Gartaganis, P. A. The composition of the strong phosphoric acids. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, *34* (6), 785-797. DOI: 10.1139/v56-102.
- (111) Bassett, H. 601. The phosphates of calcium. Part V. Revision of the earlier space diagram. *J. Chem. Soc.* **1958**, (0), 2949-2955. DOI: 10.1039/JR9580002949.
- (112) Wakefield, Z. T.; Egan, E. P. Fertilizer Materials, Melting Points in Orthophosphoric Acid-Pyrophosphoric Acid System. *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10* (4), 344-346. DOI: 10.1021/jf60122a023.
- (113) Egan Jr, E. P.; Wakefield, Z. T. Low temperature heat capacity and entropy of crystalline orthophosphoric acid. *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61* (11), 1500-1504. From Google Scholar.
- (114) Farr, T. *Phosphorus: Properties of the element and some of its compounds*; Division of chemical engineering, 1950.
- (115) Greenwood, N. N.; Thompson, A. 701. The mechanism of electrical conduction in fused phosphoric and trideutero phosphoric acids. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3485. DOI: 10.1039/jr9590003485.
- (116) Van Wazer, J. R. *Phosphorus and Its Compounds*. **1958**, *1*, 2046.
- (117) Furberg, S. The Crystal Structure of Phosphoric Acid. *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1557-1566. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1557.

- (118) Smith, J. P.; Brown, W. E.; Lehr, J. R. Structure of Crystalline Phosphoric Acid. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (10), 2728-2730. DOI: 10.1021/ja01615a013.
- (119) Blessing, R. H. New analysis of the neutron diffraction data for anhydrous orthophosphoric acid and the structure of H₃PO₄ molecules in crystals. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1988**, *44* (4), 334-340. DOI: 10.1107/S0108768188001429.
- (120) Frazier, A. W.; Dillard, E. F.; Thrasher, R. D.; Waerstad, K. R.; Hunter, S. R.; Kohler, J. J.; Scheib, R. M. *Crystallographic properties of fertilizer compounds*; 1991. DOI: 10.2172/6905382.
- (121) Moss, G. R.; Souhassou, M.; Blessing, R. H.; Espinosa, E.; Lecomte, C. Computational studies of crystalline H₃PO₄. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1995**, *51* (5), 650-660. DOI: 10.1107/S0108768194012851.
- (122) Souhassou, M.; Espinosa, E.; Lecomte, C.; Blessing, R. H. Experimental electron density in crystalline H₃PO₄. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1995**, *51* (5), 661-668. DOI: 10.1107/S0108768194014643.
- (123) Mootz, D.; Goldmann, J. Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. III. Orthophosphorsäure-hemihydrat, 2H₃PO₄ · H₂O. *Zeitschrift anorg allge chemie* **1969**, *368* (5-6), 231-242. DOI: 10.1002/zaac.19693680503.
- (124) Mighell, A. D.; Smith, J. P.; Brown, W. E. The crystal structure of phosphoric acid hemihydrate, H₃PO₄·1/2H₂O. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, *25* (4), 776-781. DOI: 10.1107/S0567740869002950.
- (125) Norbert, A.; Maurin, M.; André, D.; Larbot, A. Constantes cristallographiques de l'acide orthophosphorique anhydre et hémihydraté. *bulmi* **1972**, *95* (1), 154-156. DOI: 10.3406/bulmi.1972.6661.
- (126) Dickens, B.; Prince, E.; Schroeder, L. W.; Jordan, T. H. A refinement of the crystal structure of H₃PO₄·1/2H₂O with neutron diffraction data. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1974**, *30* (6), 1470-1473. DOI: 10.1107/S0567740874005097.

Chapitre II : Méthodologie de la thèse

Ce chapitre traite de la théorie et des méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord, une présentation des produits chimiques employés dans cette étude est donnée à la section 1. Par la suite, la section 2 aborde la préparation et l'analyse chimique des mélanges. Les sections 3 et 4 sont dédiées à l'analyse des équilibres liquide-liquide (ELL) et solide-liquide (ELS) à travers des mesures de solubilité et de la calorimétrie, ainsi qu'à la caractérisation des phases solides par diffraction des rayons X (DRX), incluant une discussion détaillée sur la théorie d'analyse des courbes DSC. Enfin la dernière section est consacrée à la modélisation thermodynamique.

II.1 Produits chimiques utilisés

Les substances chimiques employées sont des produits commerciaux de pureté élevée fournis par Sigma-Aldrich. Le Tableau II.1 regroupe les spécifications de chacun (numéro CAS, pureté, masse molaire, masse volumique et viscosité pour les liquides). Les valeurs de la masse volumique et de la viscosité sont données à 298.2 K et sous la pression atmosphérique.

Tableau II.1. Spécifications détaillées des produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produits chimiques	N° CAS	Formule	Pureté	M/ g.mol ⁻¹	ρ/ g.cm ⁻³	μ/ mPa.s
Éther diisopropylique	108-20-3	C ₆ H ₁₄ O	0.998	102.17	0.7182 ¹	0.304 ¹
Méthylisobutylcétone	108-10-1	C ₆ H ₁₂ O	0.999	100.16	0.7963 ²	0.560 ³
Phosphate de tributyle	126-73-8	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	0.997	266.32	0.9700 ⁴	3.450 ³
N-hexane	110-54-3	C ₆ H ₁₄	0.994	86.18	0.6552 ⁵	0.296 ⁵
Hydroxyde de sodium	1310-73-2	NaOH	Titripur®	40.00	--	--
Hémipentaoxyde de phosphore	1314-56-3	P ₂ O ₅	1.002	141.94	--	--
Acide orthophosphorique	7664-38-2	H ₃ PO ₄	0.998	98.00	--	--
Acide pyrophosphorique	2466-09-3	H ₄ P ₂ O ₇	0.969	177.97	--	--

L'eau utilisée tout au long du processus est déionisée avec une valeur conductimétrique comprise entre 1-2 μS à 298.2 K. La composition des solides P₂O₅, H₃PO₄ et H₄P₂O₇ a été vérifiée à l'aide d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium (1M).

II.2 Préparation et analyse des mélanges

II.2.1 Préparation des mélanges

Les solutions d'acide phosphorique utilisées dans cette étude ont été préparées en dissolvant du pentaoxyde de phosphore (P₂O₅) pur dans de l'eau déionisée. Afin de garantir la pureté et la stabilité des solutions, des précautions spécifiques ont été prises pour éviter la formation d'acide pyrophosphorique (H₄P₂O₇) dans le domaine de concentration du système H₂O-H₃PO₄, où la

teneur en P₂O₅ varie entre 0 et 72.4 g%, car la probabilité de formation de H₄P₂O₇ métastable augmentait significativement lorsque les concentrations en P₂O₅ dépassaient 68.8 g%.

Les solutions d'acides phosphoriques plus concentrées sont préparées soit par un mélange de P₂O₅ et d'eau pour les mesures de solubilité, soit par la dissolution et recristallisation ultérieure d'acide ortho et pyrophosphorique solides pour les mesures calorimétriques.

II.2.2 Dosage des acides phosphoriques

Les mélanges d'acides situés dans le domaine de composition H₃PO₄-H₄P₂O₇, avec des concentrations en P₂O₅ comprises entre 72.4 et 79.8 g%, ont été dilués et conservés à une température de 25 °C pendant une durée de 48 heures, pour assurer l'hydrolyse complète de l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique. Ensuite, les solutions ont été soumises à l'analyse chimique par la soude.

L'acide orthophosphorique est un triacide relativement faible. Les équations de dissociation et les valeurs des constantes de dissociation à 298.2 K sous pression atmosphérique sont présentées ci-dessous (Equations de II.1 à II.6) ⁶:



Avec

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 6.9 \times 10^{-3} \quad \text{II.4}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} \quad \text{II.5}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13} \quad \text{II.6}$$

La Figure II.1 montre la courbe de titrage d'une solution d'acide orthophosphorique avec de l'hydroxyde de sodium. La courbe de titrage ne présente que deux points d'inflexion et l'acide phosphorique peut être titré soit comme un acide monoprotique, soit comme un acide diprotique.

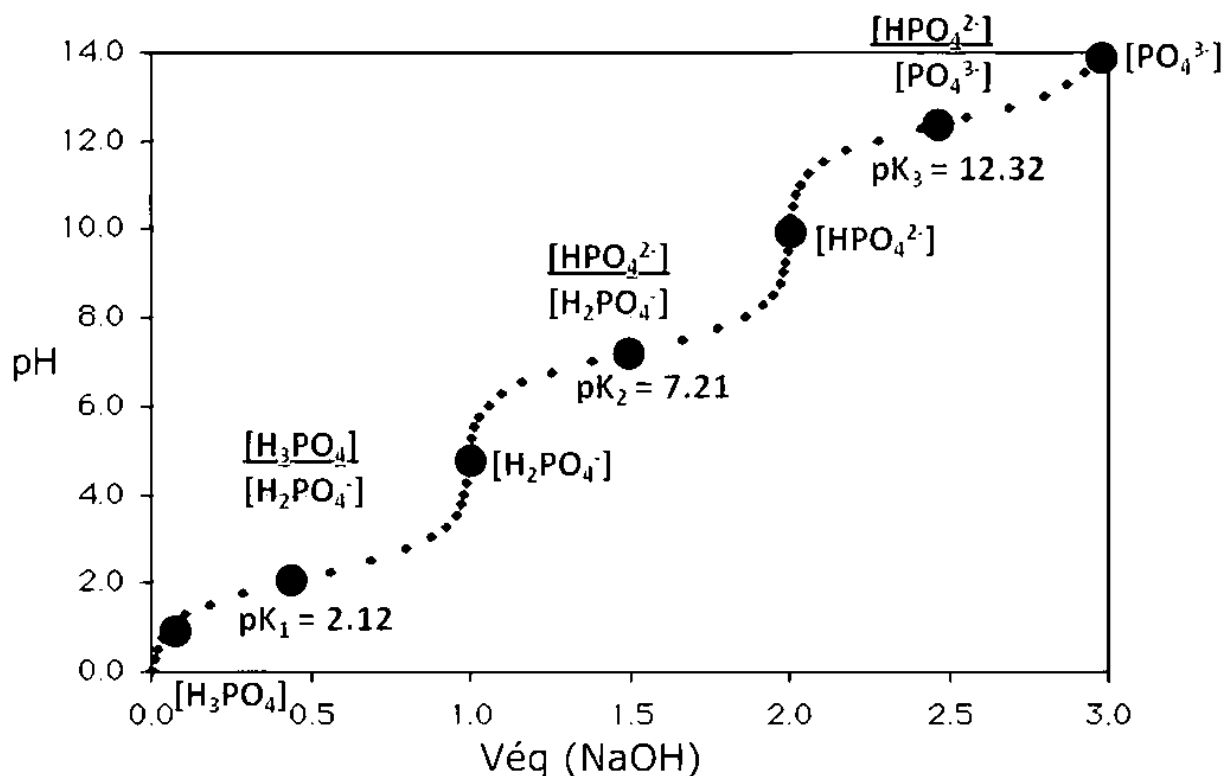


Figure II.1. Courbe de titrage pH-métrique de l'acide phosphorique par l'hydroxyde de sodium.

Les concentrations d'acide phosphorique peuvent être exprimées de plusieurs manières : pourcentage massique d'acide orthophosphorique (w% H₃PO₄), d'acide pyrophosphorique (w% H₄P₂O₇) ou d'hémipentoxyde de phosphore (w% P₂O₅). Le Tableau II.2 indique les facteurs de conversion d'une unité de concentration à l'autre.

Tableau II.2. Facteurs de conversion (compositions exprimées en w%).

		À		
		H ₃ PO ₄	H ₄ P ₂ O ₇	P ₂ O ₅
De	H ₃ PO ₄	1	0.908	0.724
	H ₄ P ₂ O ₇	1.101	1	0.798
	P ₂ O ₅	1.381	1.254	1

II.3 Détermination expérimentale des ELL : Méthode du point trouble

Les données des équilibres liquide-liquide pour les systèmes ternaires limites et les coupes isopléthiques ont été établies dans les conditions isotherme (à diverses températures) et isobare (pression atmosphérique) en utilisant la méthode du point trouble (Cloud point method) et la méthode graphique d'Othmer et al. ⁷. Les spécifications détaillées de la procédure utilisée dans ce travail pour la détermination des ELL sont indiquées dans les paragraphes qui suivent.

II.3.1 Procédure expérimentale

Le principe d'extraction par solvant s'appuie sur la différence de solubilité du soluté entre deux solvants non ou partiellement miscibles, comme le montre la Figure II.2. Le cas le plus simple implique :

- une paire de liquides non miscibles (généralement l'eau et un solvant organique) ;
- deux paires de liquides miscibles (eau + soluté et solvant + soluté).

Il en résulte une lacune de miscibilité (2 phases liquides en équilibre) dans laquelle les solubilités mutuelles peuvent varier considérablement. Une courbe binodale sépare le domaine diphasé du domaine monophasé.

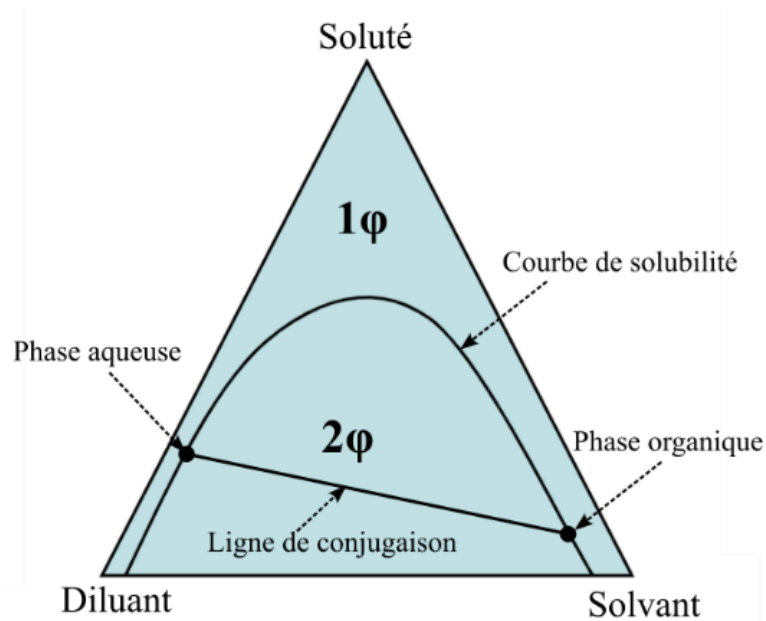


Figure II.2. Forme typique du diagramme de phase ternaire d'extraction liquide-liquide (ELL).

II.3.1.1 Courbe binodale de solubilité

La solubilité mutuelle des constituants a été déterminée par une méthode isopléthique à l'aide du montage expérimental présenté sur la Figure II.3 : un mélange binaire homogène d'eau + acide phosphorique ou de solvant + acide phosphorique de composition connue est placé dans un bécher à double paroi de 250 ml alimenté par un thermostat VWR 1197P, sous agitation magnétique. L'eau ou le solvant est ensuite ajouté goutte à goutte jusqu'à l'apparition du point de trouble. La transition de la région monophasée à la région biphasée est facilement détectable à l'œil nu comme le montre la Figure II.4, et chaque point a été répété plusieurs fois pour garantir une bonne fiabilité des données. La température du mélange a été mesurée in situ à l'aide d'un thermomètre numérique Testo 922 avec une précision de ± 0.5 K, et toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance analytique précise à ± 0.0001 g.

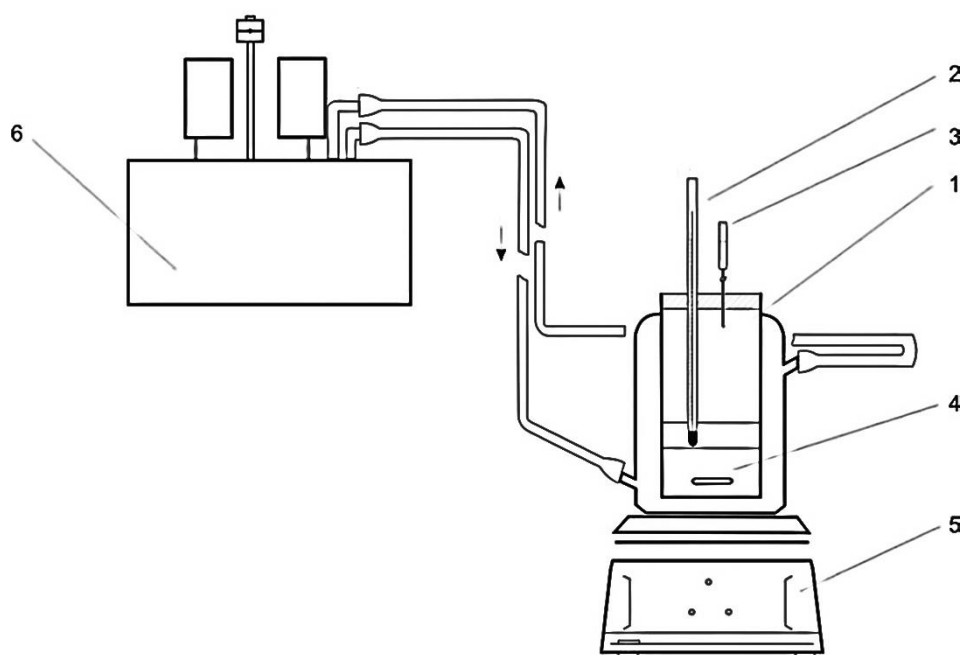


Figure II.3. Montage expérimental pour la mesure des équilibres liquide-liquide par la méthode du point trouble 1- enveloppe à double paroi ; 2- thermomètre Testo 922 ; 3- microburette ; 4- barre d'agitation ; 5- agitateur ; 6- thermostat VWR 1197P.

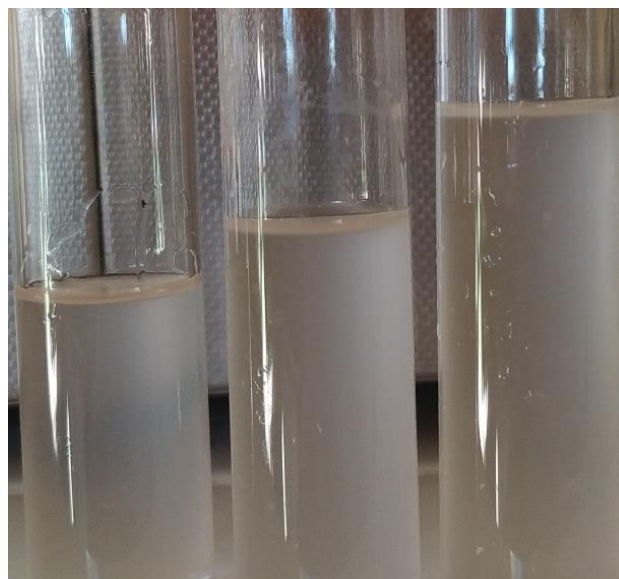


Figure II.4. Point trouble dans le système ternaire eau + H_3PO_4 + DIPE.

II.3.1.2 Lignes de conjugaison

Les lignes de conjugaison ont été déterminées en préparant des mélanges dans la région biphasique, qui ont été vigoureusement agités à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 heures dans un bécher à double paroi. Les mélanges préparés ont ensuite été laissés pendant 5 heures pour assurer la séparation des phases. Les phases aqueuse et organique en équilibre ont ensuite été échantillonnées à l'aide de seringues et la composition en acide phosphorique titrée par la soude.

II.3.1.3 Détermination de la composition des phases : Analyse chimique et méthode graphique

La teneur en acide phosphorique dans toutes les phases a été déterminée par titrage volumétrique par la soude titrée (1M) en présence de phénolphtaléine comme indicateur.

Les teneurs en solvant et en eau ont ensuite été déterminées en utilisant la méthode graphique décrite par Othmer et al. ⁷ comme suit : L'intersection de la composition en acide phosphorique avec la courbe de solubilité indique la composition globale du mélange dans chaque phase. Car les concentrations respectives de soluté dans chacune des deux phases conjuguées, lorsqu'elles sont représentées l'une par rapport à l'autre, permettent de situer un point sur la courbe de distribution. Elles représentent également les intersections d'une ligne de conjugaison avec les branches respectives de la courbe de solubilité.

II.3.2 Fiabilité des mesures

La cohérence des données expérimentales des lignes de conjugaison a été évaluée à l'aide des équations d'Othmer-Tobias ⁸ et de Hand ⁹ (Eqn II.7 et II.8).

$$\ln\left(\frac{1 - w_s^\beta}{w_s^\beta}\right) = a + b \ln\left(\frac{1 - w_1^\alpha}{w_1^\alpha}\right) \quad \text{II.7}$$

$$\ln\left(\frac{w_2^\alpha}{w_1^\alpha}\right) = a + b \ln\left(\frac{w_2^\beta}{w_3^\beta}\right) \quad \text{II.8}$$

Les fractions massiques w_i^j représentent la composition du constituant i dans la phase j . Les coefficients $i = 1, 2$ et s correspondent respectivement à l'eau, à l'acide phosphorique et au solvant organique pur ou mixte, tandis que les indices $j = \alpha, \beta$, sont liés à la phase aqueuse et à la phase organique légère, respectivement.

II.4 Détermination expérimentale des ELS

La détermination expérimentale des équilibres solide-liquide a été réalisée par analyse chimique de solutions saturées et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les phases solides ont été identifiées par analyse chimique et par diffraction des rayons X sur poudre (DRX).

II.4.1 Equilibres entre phases solide-liquide : Représentation des diagrammes de phases

Selon la miscibilité mutuelle des phases à l'état solides, les équilibres solide-liquide dans les systèmes binaires, sous une pression donnée, sont représentés par différents diagrammes, comme le montre la Figure II.5 ^{10, 11} :

- Diagramme à eutectique avec ou sans produits intermédiaires respectivement (A,B) et diagramme à péritectique (C). Dans ces diagrammes les phases solides sont totalement non miscibles ;
- Diagramme à miscibilité totale à l'état solide (D, F) ;
- Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide (E).

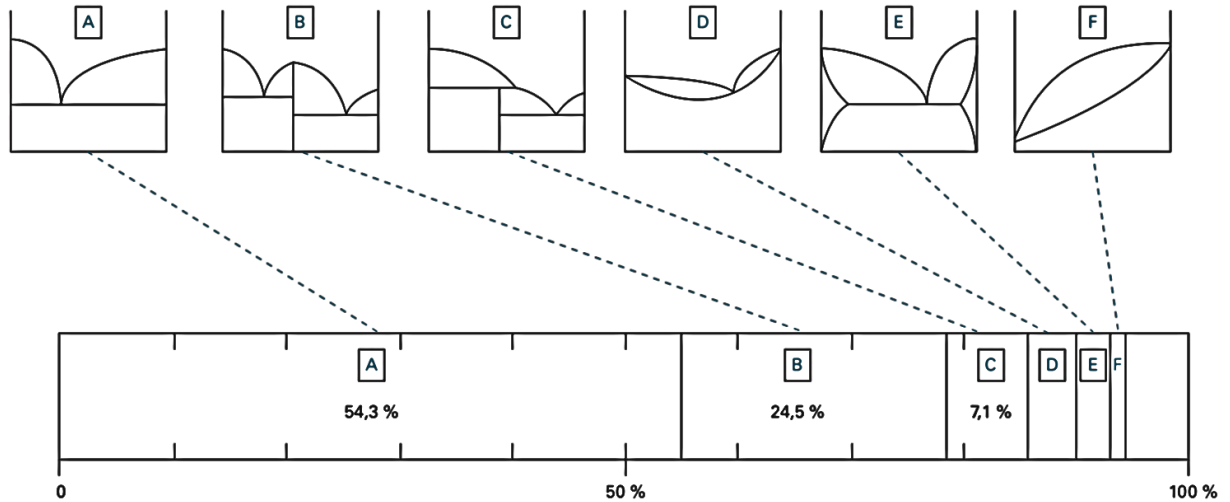


Figure II.5. Répartition des diagrammes de phases solide-liquide isobares de systèmes binaires 10, 11.

La Figure II.6 détaille un diagramme de phases solide-liquide d'un mélange binaire constitué d'un composé A et d'un produit B avec $T_{\text{fus,A}}$ et $T_{\text{fus,B}}$ les températures de fusion des composés purs respectifs. Il se forme entre les 2 constituants un composé défini P. Pour un mélange maintenu à une température T, la composition de la phase liquide d'un système à l'équilibre solide-liquide est donnée par la courbe de liquidus. De la même manière, le solidus indique la composition de la phase solide. Cet exemple comporte deux équilibres de variance nulle entre deux phases solides et une phase liquide :

- **l'équilibre eutectique : $L_{\text{eutectique}} \leftrightarrow S_P + S_B$** **II.9**
- **l'équilibre péritectique : $S_A + L_{\text{peritectique}} \leftrightarrow S_P$** **II.10**

Le diagramme de phases permet, grâce à la règle du levier ou des segments inversés, de déterminer, à partir d'un mélange liquide initial de composition connue et de la température finale du milieu, la proportion de phase solide par rapport à la quantité de phase liquide résiduelle, comme le montre la Figure II.7. Cela est particulièrement utile pour déterminer la température finale à atteindre afin d'obtenir le taux de cristallisation fixé. Cette règle permet de prévoir la quantité de phase solide par rapport à la masse de milieu fondu résiduel, à partir du diagramme de phase solide-liquide.

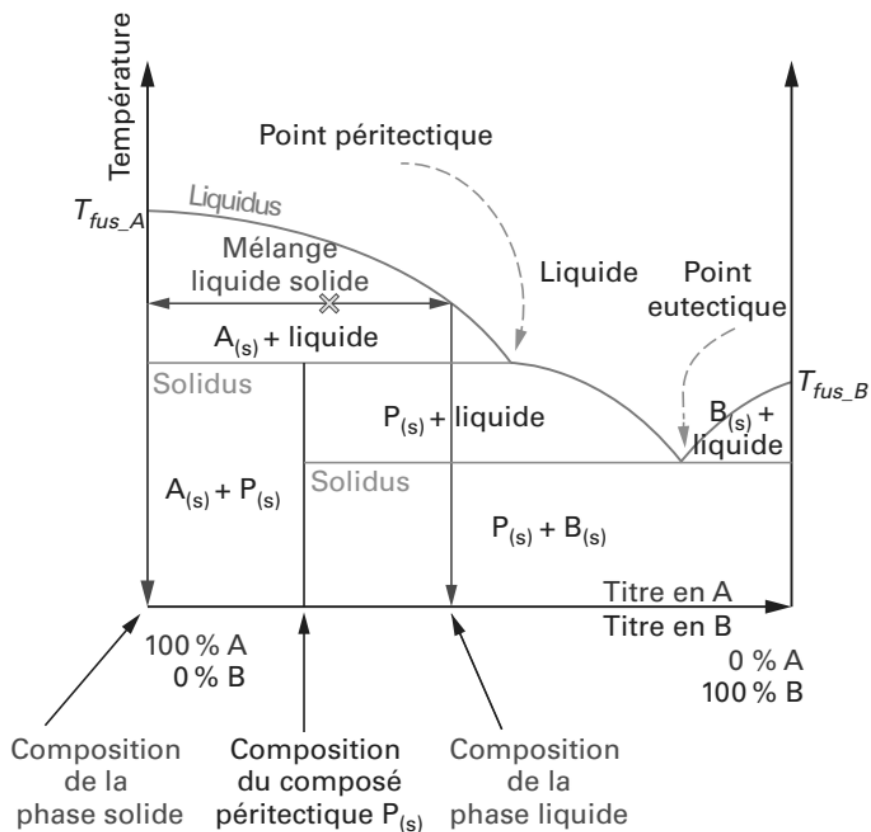


Figure II.6. Exemple de diagramme de phases isobare solide-liquide d'un mélange binaire A-B.

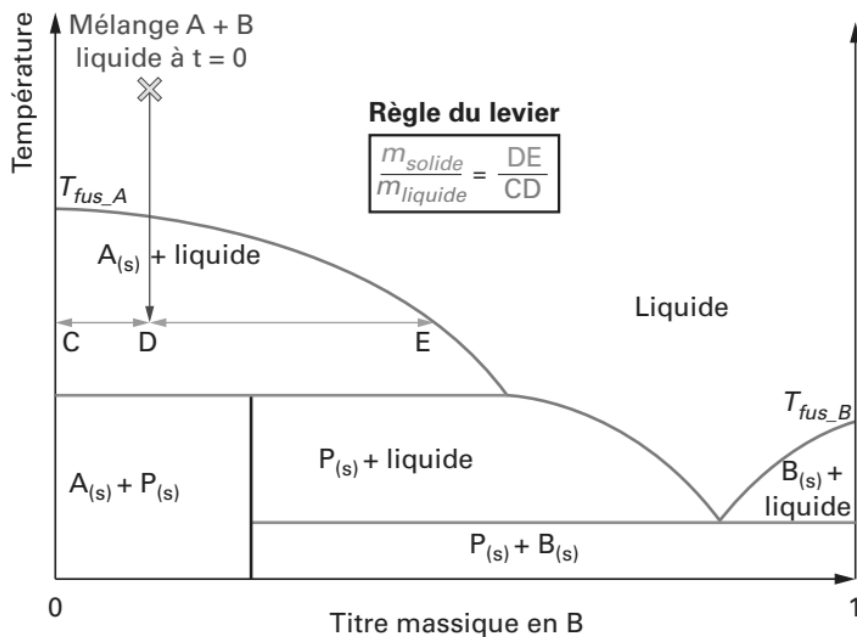


Figure II.7. Illustration de la règle du levier ou des segments inversés.

Un mélange liquide binaire A + B à purifier de composition initiale w_0 , représenté par le point M_0 est refroidi (Figure II.8). La phase solide ainsi formée contient d'après le diagramme de phases 100 % de B, alors que la phase liquide s'enrichit en A. La force motrice de la cristallisation est la sursaturation qui est directement liée à l'écart entre la température du mélange à l'équilibre thermodynamique et celle du milieu. Ainsi, en une seule étape, il est possible, thermodynamiquement, de produire une phase solide totalement pure. Ce cas de figure est valable pour les binaires dont le diagramme de phases liquide- solide ne présente pas de solution solide, soit pour les diagrammes de type A, B et C, représentant 85.9 % des équilibres solide/liquide répertoriés.

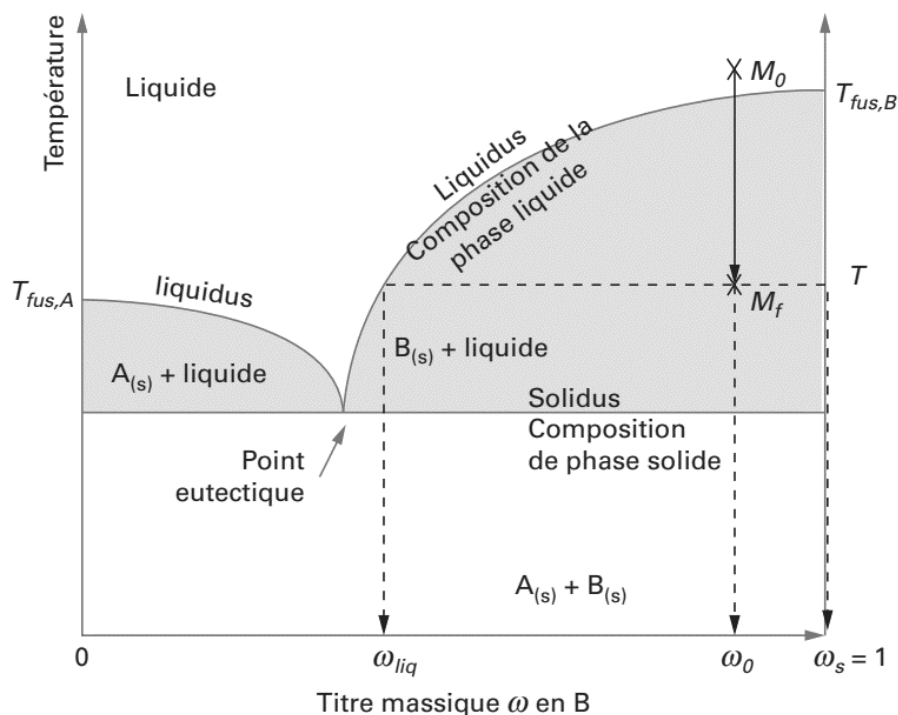


Figure II.8. Application de l'équilibre solide-liquide à la cristallisation en milieu fondu.

II.4.2 Mesure isotherme de la solubilité

Les mesures de solubilité ont été réalisées de manière classique par analyse chimique de solutions saturées en équilibre thermodynamique. Le protocole opératoire a été conçu pour tenir compte de la viscosité des solutions et surtout de la difficulté de cristalliser des phases solides dans cette gamme de concentration. La composition des mélanges a été vérifiée par titrage volumétrique à l'aide d'hydroxyde de sodium (1M). Toutes les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance analytique d'une précision de ± 0.0001 g.

Un mélange d'eau déminéralisée et de P_2O_5 , pesant environ 150 g, a été préparé et placé dans un thermostat (VWR modèle 1197P) équipé d'une circulation reliée à un béccher à double paroi.

Un thermomètre numérique (Testo 922) vérifie la température interne du mélange avec une précision de ± 0.5 K. L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique (Karl Hecht Rührer, Type R17). Lorsque l'équilibre thermique a été atteint, 3 heures de décantation ont été observées avant l'échantillonnage. Trois échantillons de 0.5 ml du liquide surnageant ont alors été prélevés pour l'analyse chimique. La teneur en P_2O_5 a été déterminée par titrage volumétrique avec de l'hydroxyde de sodium. La température a ensuite été augmentée de quelques degrés et une nouvelle mesure a été effectuée au moins 3 heures plus tard. Le même processus a été répété jusqu'à ce que la courbe de solubilité soit complètement établie.

La cristallisation de l'acide orthophosphorique a été systématiquement réalisée par ensemencement avec des cristaux commerciaux de H_3PO_4 . Par contre, la cristallisation de l'acide pyrophosphorique a été obtenue sans ensemencement, mais les mélanges ont été stockés à température ambiante pendant un mois avant l'analyse. La Figure II.9 représente le montage expérimental employé pour les mesures de solubilité.

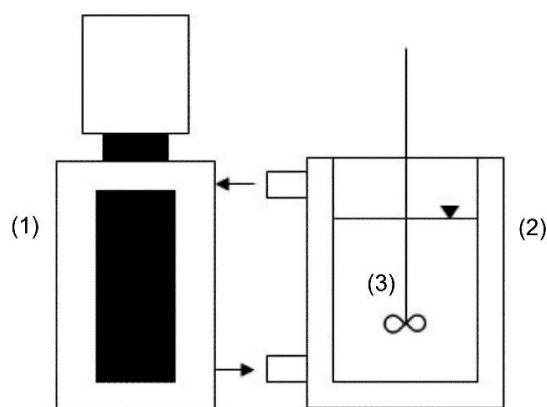


Figure II.9. Montage expérimental pour les mesures isothermes de solubilité : (1) thermostat, (2) bécher à double paroi et (3) agitateur mécanique.

II.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures calorimétriques ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre Mettler-Toledo DSC1. L'enthalpie de transition de standards est utilisée pour étalonner la sensibilité de l'instrument et la température d'apparition du pic de transition est utilisée pour l'étalonnage de la température. La procédure d'étalonnage est effectuée à la même vitesse de chauffage que celle prévue pour la mesure. Par conséquent, les composants purs, la fusion eutectique, incongruente et congruente ainsi que les enthalpies de transition sont moins sensibles à la vitesse de chauffage, puisque la vitesse de chauffage est prise en compte dans la procédure d'étalonnage. Les étalonnages ont été effectués à l'aide d'étalons d'indium, de mercure et de

toluène, dont les propriétés (température de fusion et enthalpie) sont présentées dans le Tableau II.3. L'erreur sur le flux thermique est inférieure à 1 % et l'erreur sur la température est inférieure à ± 0.2 K. Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance électronique Mettler-Toledo MS205DU avec une précision de 0.01 mg. Les échantillons de masses comprises entre 25 et 40 mg ont été scellés dans des creusets en acier inoxydable (X5CrNi18-10) de 120 μL .

Tableau II.3. Températures et enthalpies de fusion des étalons utilisés.

Etalon	T_f / K	ΔH_f /kJ.mol ⁻¹
In	429.8	3.29
Hg	234.3	2.30
C ₇ H ₈	178.2	6.64

II.4.3.1 Analyse des courbes DSC

La Figure II.10 montre une représentation schématique du principe de l'analyse DSC. Deux creusets, l'un vide et l'autre contenant l'échantillon, sont placés dans un four et soumis à un refroidissement ou à un chauffage. Lorsque l'échantillon subit un changement de phase, telle que la fusion, la cristallisation ou la transition solide-solide, la chaleur est absorbée par l'échantillon sous forme de chaleur latente, de sorte que la température du creuset de l'échantillon reste constante. Le signal DSC représente une mesure de la différence entre la température des deux creusets, qui est proportionnelle au flux de chaleur.

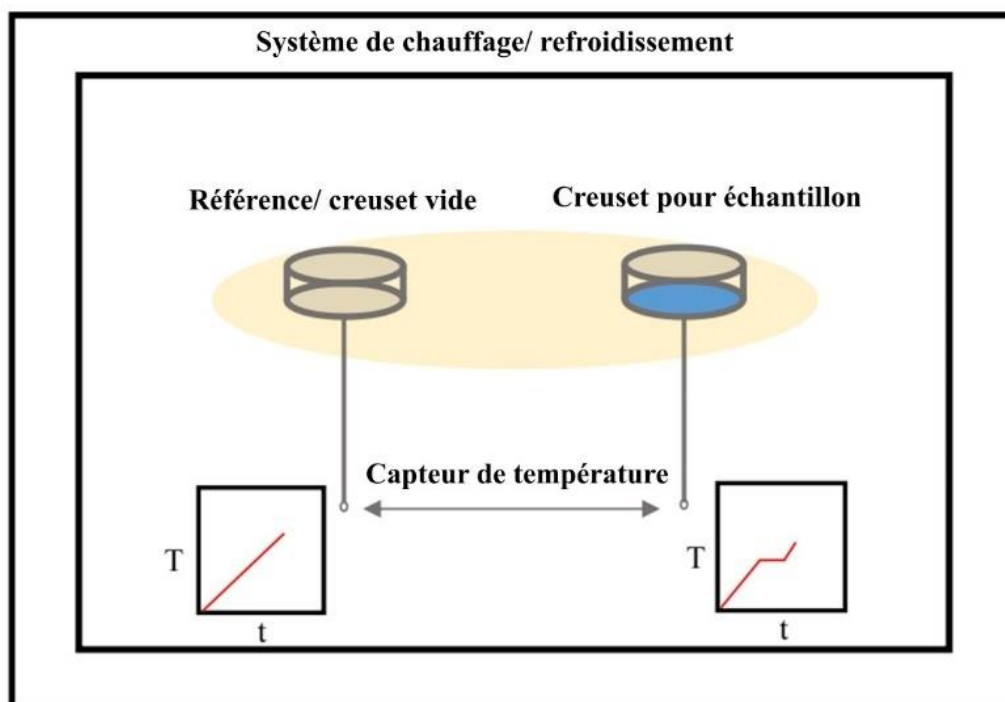


Figure II.10. Structure schématique de la chambre DSC.

Les paramètres de l'analyse DSC sont la vitesse de chauffage, la masse de l'échantillon et la plage de température de mesure. Les vitesses de chauffage utilisées dans l'analyse DSC peuvent affecter la forme des pics. Des vitesses de chauffage plus lentes éliminent l'effet de la conductivité thermique de l'échantillon et donnent plus de temps à l'échantillon pour atteindre l'équilibre. Cependant, les vitesses de chauffage plus lentes affectent la sensibilité de l'analyse DSC, ce qui peut empêcher la détection de certaines transformations, en particulier celles dont l'enthalpie est faible ¹². Les vitesses de chauffage couramment utilisées se situent entre 1 et 10 K min⁻¹.

- **Interprétation des courbes DSC**

Conformément à la littérature ¹³ et à la Société allemande d'analyse thermique (GEFTA) ¹⁴, les températures de fusion des composés purs, des eutectiques et des transitions ont été identifiées à partir de la température Onset, et les températures de liquidus correspondent au maximum du pic de dissolution (T_{peak}) comme le montre la Figure II.11.

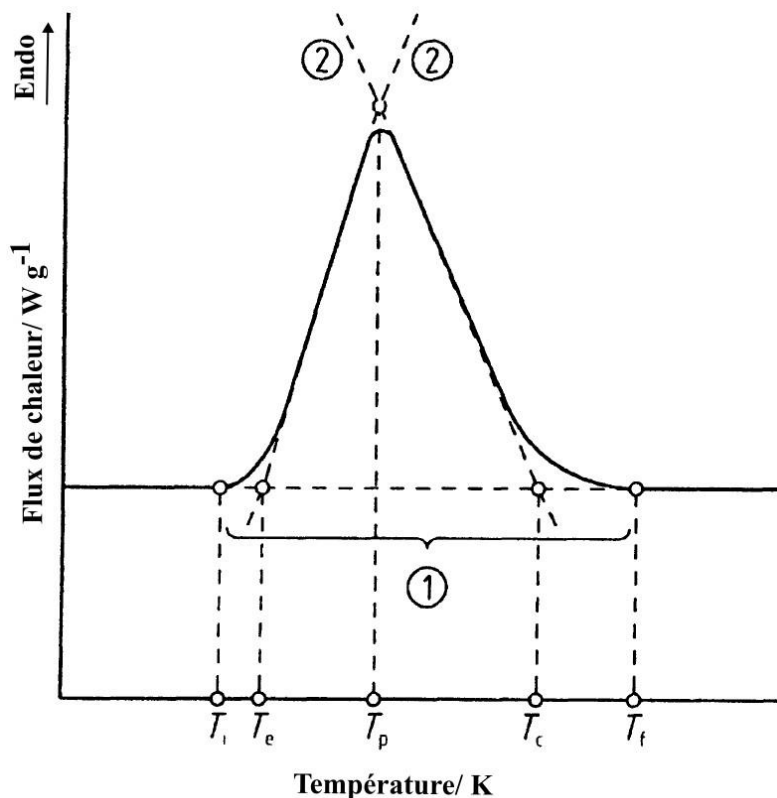


Figure II.11. Courbe DSC lors d'une transformation en mode chauffage (représentation schématique, selon Hemminger, 1994) ¹⁴. ① ligne de base (interpolée), ② lignes auxiliaires, T_i température de pic initiale, T_e température de pic extrapolée (Onset), T_p température maximale du pic, T_c température de décalage (offset) du pic extrapolée (Endset), T_f température finale du pic.

La Figure II.12 illustre de manière schématique le diagramme de phase d'un mélange binaire hypothétique A-B contenant à la fois une eutectique et une péritectique. La forme des courbes DSC pour différents mélanges est présentée ci-dessous.

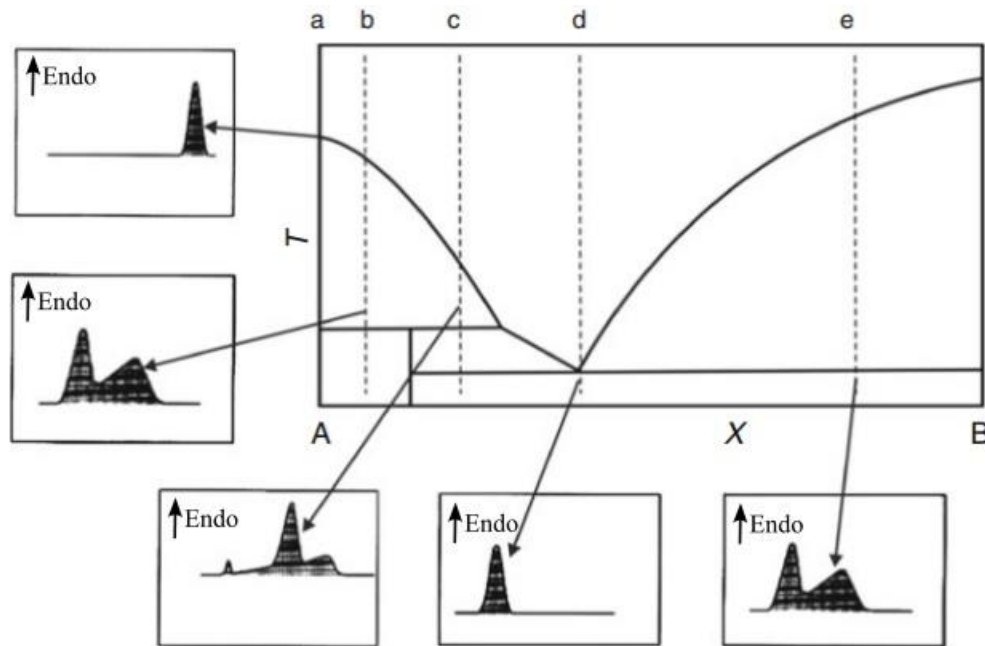


Figure II.12. Corrélation entre la topologie du diagramme de phase et la forme des courbes DSC ¹⁵.

En général, on peut observer une dépendance entre la topologie du diagramme de phase et la forme des courbes DSC. Pour les composés purs, nous n'observons qu'un seul pic de fusion sur la courbe DSC plus ou moins symétrique (a). Pour l'isoplèthe b, deux effets thermiques sont observés sur la courbe de chauffage DSC. Le premier correspond à la fusion incongruente et le second, avec la forme caractéristique d'une queue plus ou moins longue, correspond au liquidus. Pour l'échantillon de composition c, trois effets liés à l'eutectie, à la fusion incongruente et au liquidus apparaissent. Pour des raisons de chevauchement des phénomènes thermiques, le retour à la ligne de base aura lieu après le liquidus. La forme de l'eutectique pur (d) est identique à celle des composés purs. Enfin, pour l'échantillon avec la fraction molaire e, deux pics, liés à l'eutectique et au liquidus, sont présents sur la courbe DSC.

Malgré la capacité de l'analyse DSC à déterminer n'importe quelle température de transformation de phase, l'interprétation des courbes DSC n'est pas simple. Des méthodes d'analyse supplémentaires, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse critique des données à travers la modélisation, sont donc nécessaires pour comprendre le comportement

des mélanges et les phases solides cristallisées dans chaque domaine de composition et, par conséquent, pour attribuer les pics observés à la transformation appropriée.

II.4.4 Caractérisation des solides

Les phases solides ont été titrées avec une solution de NaOH (1 M), puis caractérisées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D₂ (Cu-K α , 1,541874 Å) pendant 6 minutes, utilisant un détecteur LYNXEYE.

Les échantillons en poudre compactés sont enveloppés d'un film étanche (Kapton®) afin d'éviter tout contact avec l'air et l'humidité. Même si le Kapton est transparent aux rayons X, il génère un fond de diffusion dans la plage de 10 à 30° (2 θ) (Figure II.15). L'identification des phases solides a été réalisée en comparant le diffractogramme avec les fiches de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) issues des bases de données PDF-2 / COD 24 (Figures de Figure II.16 à Figure II.18). Le logiciel X'Pert HighScore a servi au traitement des données. Toutes les analyses ont été effectuées à température ambiante par analyse directe des solides restants sous forme solide lorsqu'ils sont soumis aux rayons X, comme le montre la Figure II.13. En revanche, pour les hydrates stables ou métastables à basse température, une procédure différente a été suivie : l'acide phosphorique a d'abord été immergé dans de l'azote liquide. Une fois que le mélange s'est cristallisé, des analyses successives des échantillons ont été réalisées à température ambiante, comme illustré dans la Figure II.14.

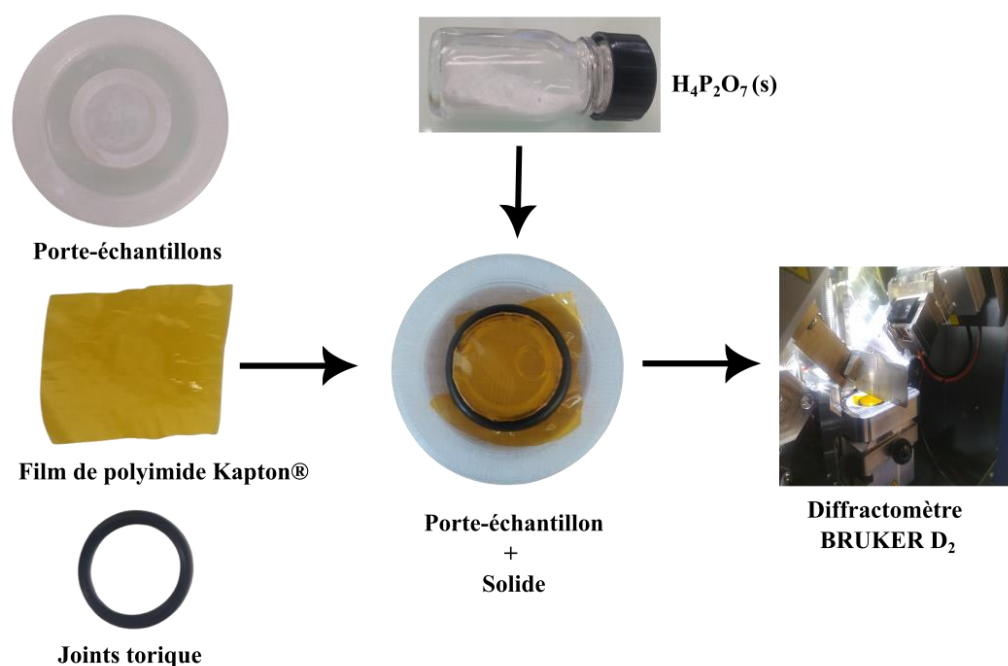


Figure II.13. Schéma des étapes d'analyse DRX des acides phosphoriques solides

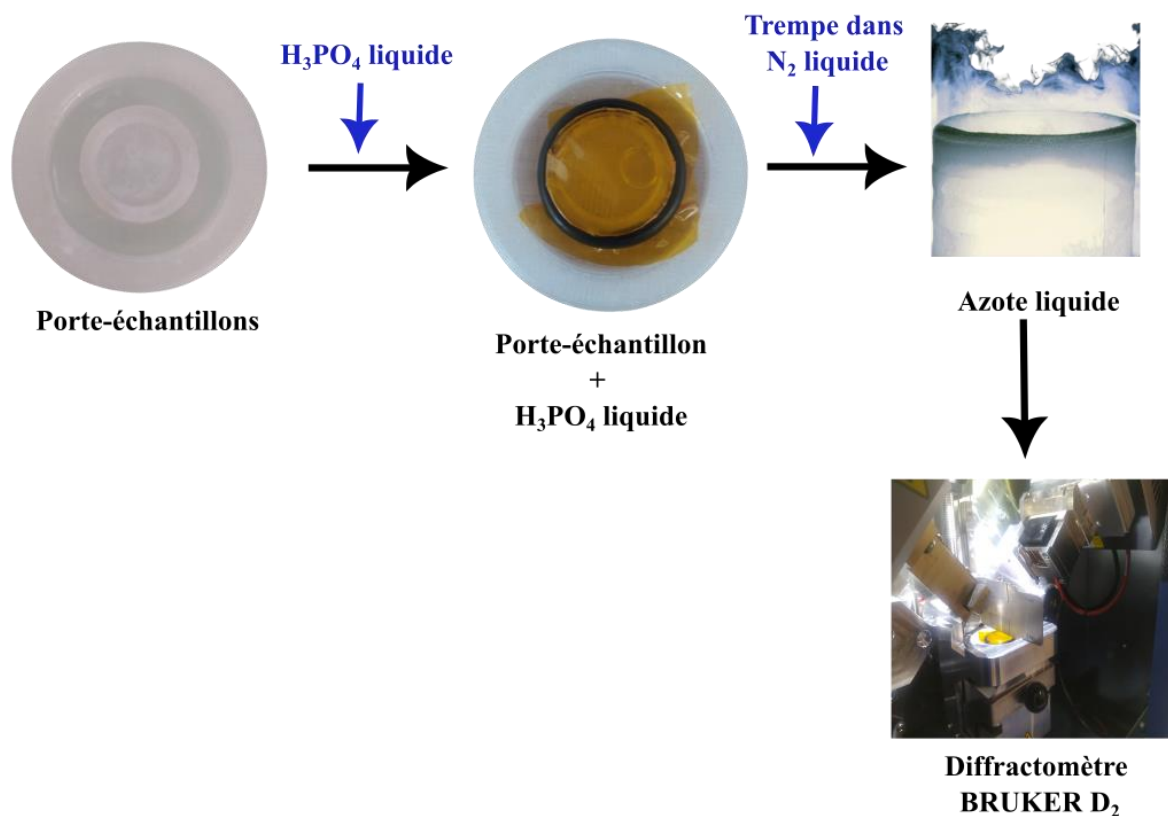


Figure II.14. Schéma des étapes d'analyse DRX des hydrates à basse température

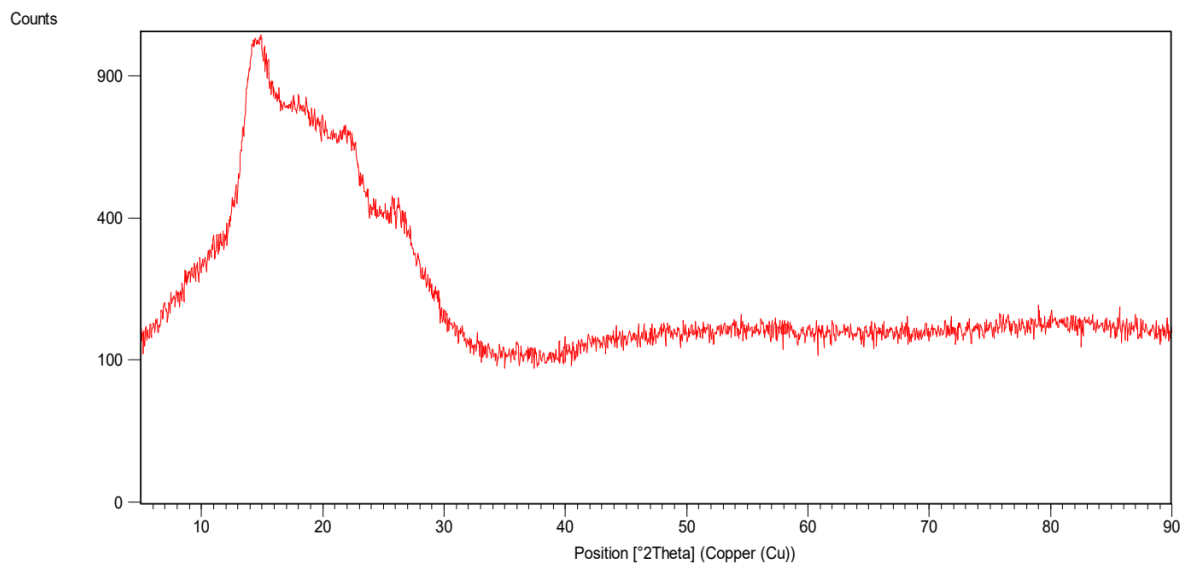


Figure II.15. Fond de diffusion du kapton®.

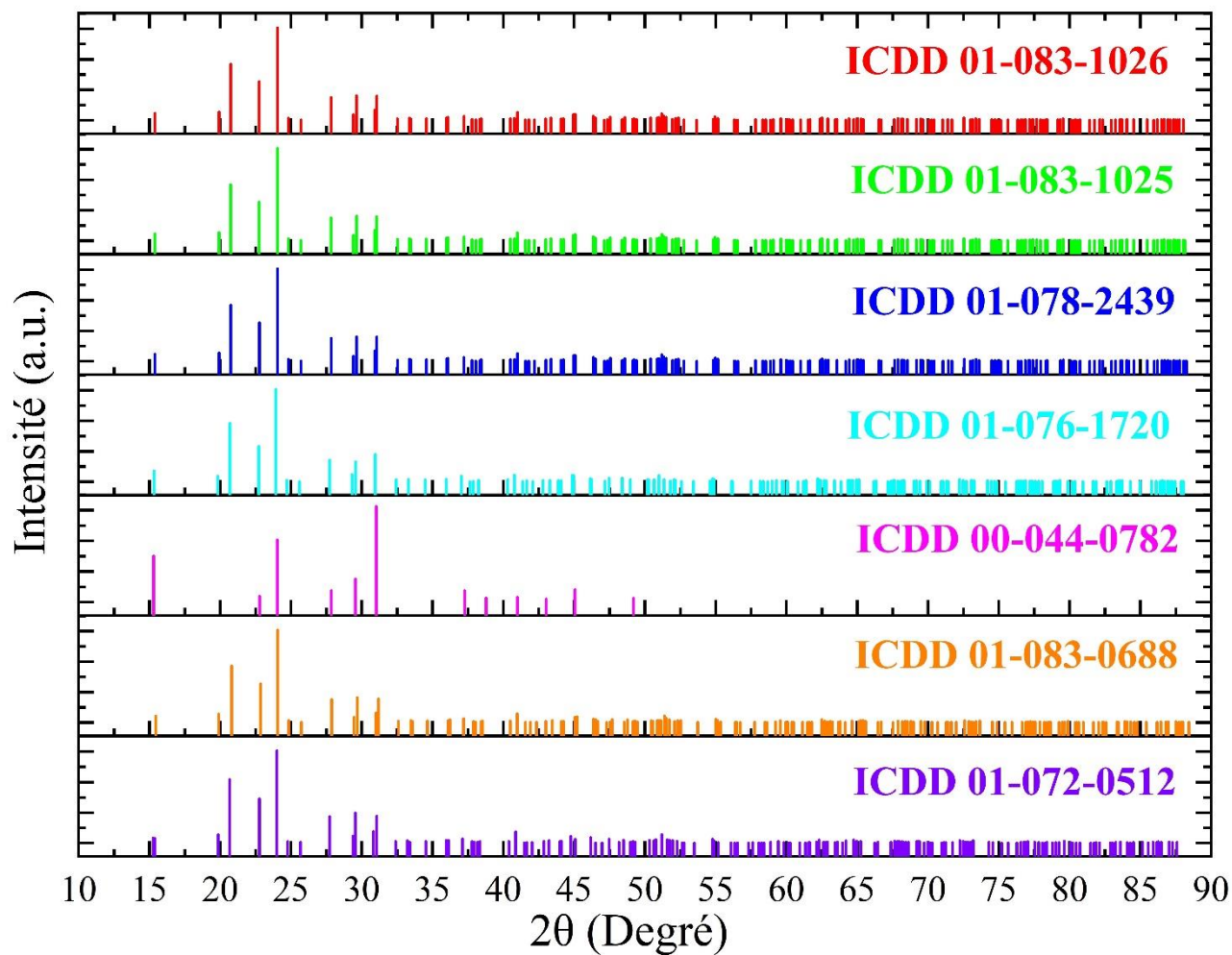


Figure II.16. Diffractogrammes de l'acide phosphorique anhydre (H_3PO_4)¹⁶⁻²¹.

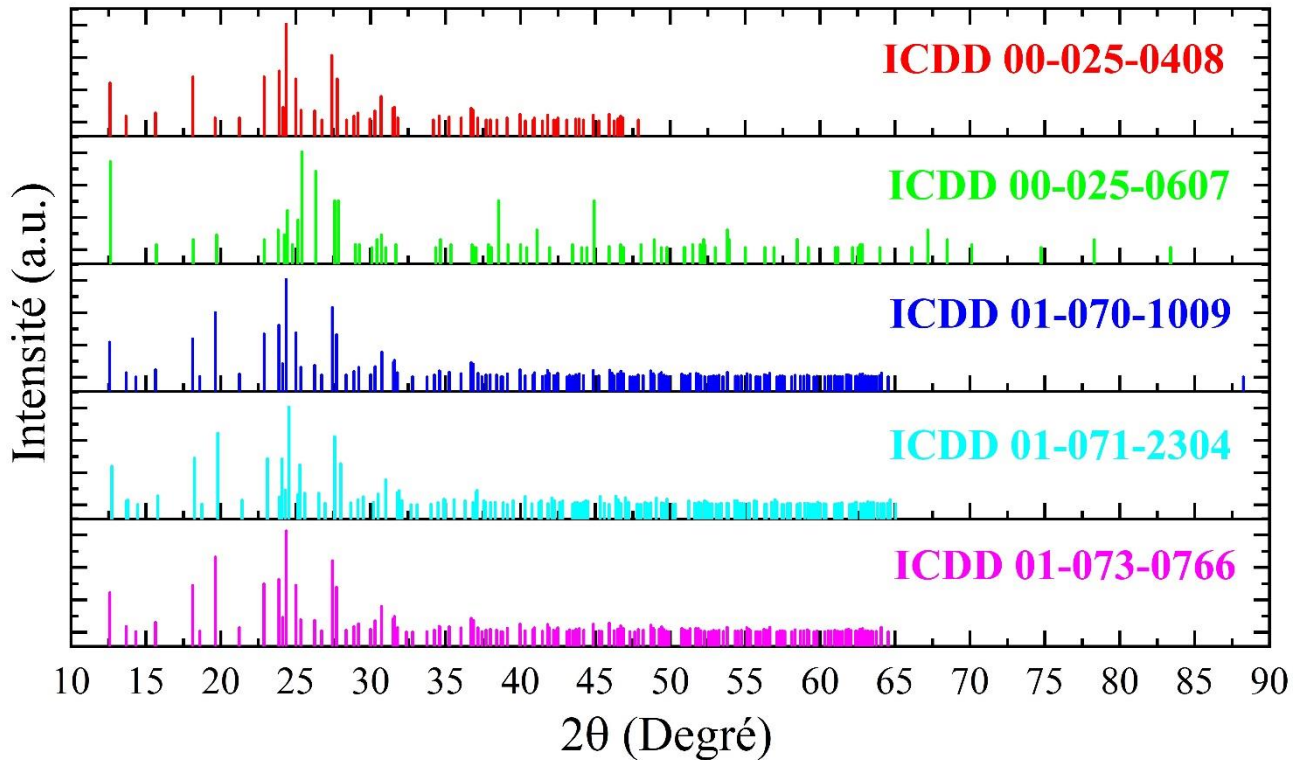


Figure II.17. Diffractogrammes de l'acide phosphorique hémihydrate ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^{20, 22-25}.

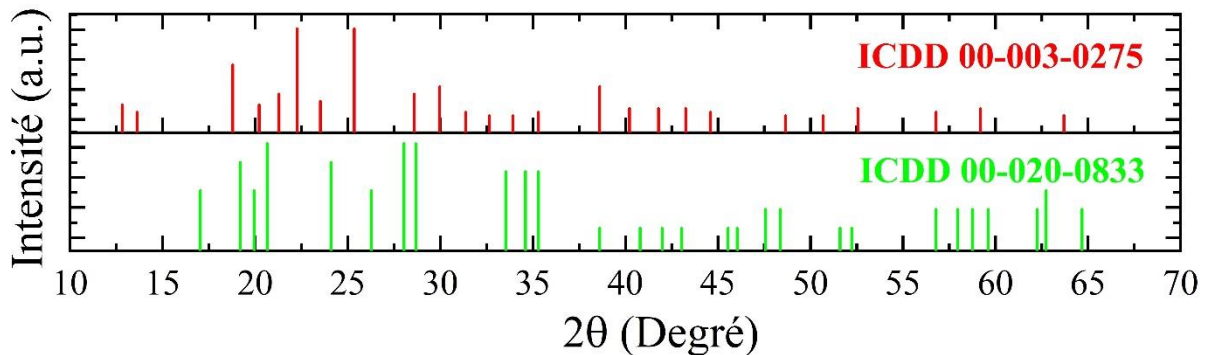


Figure II.18. Diffractogrammes de l'acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)^{16, 26}.

II.5 Modélisation thermodynamique

II.5.1 Thermodynamique des équilibres liquide-liquide

II.5.1.1 Critères d'équilibre entre phases

Le potentiel chimique μ_i régit le transfert de masse dans un système fermé à l'équilibre. μ_i doit être uniforme dans tout le système²⁷. Le potentiel chimique à l'équilibre pour un système fermé hétérogène composé de φ phases et de N composants à pression et température constantes est donnée comme suit^{27, 28}.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(\varphi)} \quad \text{II.11}$$

où i est le composant considéré. Bien qu'il soit difficile de calculer une valeur absolue du potentiel chimique, le calcul des variations du potentiel chimique qui accompagnent les changements de température, de pression et de composition est possible ²⁷. Le potentiel chimique en fonction de la fugacité f_i est défini comme suit ²⁷ :

$$\mu_i - \mu_i^\emptyset = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\emptyset} \quad \text{II.12}$$

où μ_i^\emptyset et f_i^\emptyset représentent le potentiel chimique et la fugacité à l'état de référence.

Prenons l'exemple d'un système avec deux phases α et β . Les potentiels chimiques pour les deux phases sont :

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\alpha\emptyset} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\alpha\emptyset}} \quad \text{II.13}$$

Et

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\beta\emptyset} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\beta\emptyset}} \quad \text{II.14}$$

En substituant les équations (II.13) et (II.14) à l'équilibre, on obtient :

$$\mu_i^{\alpha\emptyset} + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\alpha\emptyset}} = \mu_i^{\beta\emptyset} + RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\beta\emptyset}} \quad \text{II.15}$$

Nous considérons les deux phases ont le même état de référence. Après des réarrangements mathématiques de l'équation (II.15), nous pouvons obtenir l'équation (II.16).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad \text{II.16}$$

Cela signifie que la condition d'équilibre en termes de potentiel chimique abstrait peut être remplacée par l'égalité des fugacités dans deux phases sans perdre de sa généralité. La fugacité définit en outre l'activité du composant i à une certaine température, pression et de la composition comme suit :

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^\emptyset(T, P^\circ, x^\circ)} = \gamma_i(T, P, x)x_i \quad \text{II.17}$$

Où P° et x° sont respectivement la pression et la composition à l'état de référence, γ_i et x_i sont le coefficient d'activité et la composition du constituant i . Il convient de noter qu'à l'équilibre, les fugacités d'un composant dans différentes phases sont égales quels que soient les états de référence choisis pour chaque phase, mais les activités d'un composant dans différentes

phases ne sont égales que lorsque le même état de référence est utilisé pour toutes les phases. Dans la pratique, le composé pur à pression standard utilisé comme état de référence $\gamma_{x,i}(x_i \rightarrow 1) = 1$.

En général, le même état de référence est utilisé pour toutes les phases d'un système afin de faciliter les calculs et les équations d'isoactivité peuvent donc être utilisées pour calculer les équilibres de phase ²⁹.

II.5.1.2 Modèles thermodynamiques

II.5.1.2.1 Modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid)

Le modèle thermodynamique utilisés dans cette étude pour la modélisation des ELL est le modèle NRTL. Ce modèle, développé par Renon et Prausnitz en 1968 ³⁰, est basé sur la théorie de la composition locale de Wilson ³¹ et la théorie de la solution à deux liquides de Scott ³². Le modèle fournit une représentation précise des systèmes ELV et ELL fortement non idéaux. L'expression du coefficient d'activité NRTL (γ) est donnée dans l'équation II.18 :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k^N x_k G_{ki}} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m^N x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k^N x_k G_{kj}} \right) \quad \text{II.18}$$

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})} \quad \text{II.19}$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad \text{II.20}$$

où a_{ij} et b_{ij} sont les paramètres d'interaction entre les molécules i et j , α est la répartition non-aléatoire des molécules, $R/ J K^{-1} mol^{-1}$ est la constante universelle des gaz et T/ K est la température du mélange.

II.5.1.2.2 Régression des paramètres du modèle

L'algorithme a été mis en œuvre dans le langage de programmation Python en utilisant la méthode du simplexe de Nelder-Mead. Afin d'évaluer la qualité de la régression du modèle NRTL, l'écart quadratique moyen (RMSD) et l'écart moyen absolu (AAD) ont été calculés. Les valeurs RMSD et AAD ont été déterminées à partir du carré et des différences absolues entre les fractions de poids expérimentales et estimées, respectivement. L'écart quadratique moyen (RMSD) et l'écart moyen absolu (AAD) sont définis comme suit :

$$\text{RMSD} = \left\{ \frac{1}{2nm} \sum_i^n \sum_j^m \left(w_{ij}^{\alpha \text{ exp}} - w_{ij}^{\alpha \text{ cal}} \right)^2 + \left(w_{ij}^{\beta \text{ exp}} - w_{ij}^{\beta \text{ cal}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{II.21}$$

$$\text{AAD} = \frac{1}{2nm} \sum_i^n \sum_j^m \left| w_{ij}^{\alpha \text{ exp}} - w_{ij}^{\alpha \text{ cal}} \right| + \left| w_{ij}^{\beta \text{ exp}} - w_{ij}^{\beta \text{ cal}} \right| \quad \text{II.22}$$

où n et m sont respectivement le nombre de composants et le nombre de points de données. $w^{\alpha \text{ exp}}$, $w^{\alpha \text{ calc}}$, $w^{\beta \text{ exp}}$, et $w^{\beta \text{ calc}}$ sont les fractions de poids expérimentales et calculées dans la phase riche en eau et la phase riche en solvant respectivement.

II.5.2 Thermodynamique des équilibres liquide-solide (ELS) : Modèle Quasi-idéal

Comme défini dans les publications du « Solubility Data Project »³³, l'objectif principal de l'évaluation critique des données de solubilité est d'affiner les valeurs expérimentales et de proposer une représentation analytique des SLE. Cette évaluation fondée sur le modèle Quasi-idéal³⁴ permet également d'améliorer notre connaissance de la structure de la solution. Ce modèle a été développé pour les solutions électrolytiques et est particulièrement bien adapté à l'étude des solutions concentrées qui peuvent impliquer des coefficients d'activité très élevés.

L'équation exprimant le développement isobarique, en fonction de la température et de la composition du liquidus pour un composé stœchiométrique donné (terminal ou intermédiaire) dans un système binaire peut être écrite sous la forme générale :

$$R \sum_i x_i^* \ln \left(\frac{a_{i(l)}}{a_{i(s)}} \right) + \int_{T_f}^T \Delta H d \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \quad \text{II.23}$$

Où $a_{i(l)}$ et $a_{i(s)}$ sont les activités respectives des espèces physico-chimiques i dans les phases liquide et solide, pour une composition donnée. x_i^* est la fraction molaire globale des espèces indépendantes i pour la composition de référence, c'est-à-dire pour la phase solide stœchiométrique pure.

T_f est la température de fusion, stable ou métastable, de la phase solide stœchiométrique pure. ΔH est l'enthalpie molaire isobarique de la phase solide stœchiométrique pure à la température T. Si on introduit les probabilités d'existence Y_i des entités hypothétiques i et leurs coefficients d'activité associés γ_i , le ratio d'activités devient :

$$\frac{a_{i(l)}}{a_{i(s)}} = \left(\frac{Y_{i(l)}}{Y_{i(s)}} \right) \left(\frac{\gamma_{i(l)}}{\gamma_{i(s)}} \right) \quad \text{II.24}$$

En outre, l'hypothèse de solvabilité³⁴ permet de supposer que la relation suivante est satisfaite :

$$\sum_i x_i^* \ln \left(\frac{Y_{i(l)}}{Y_{i(s)}} \right) = 0 \quad \text{II.25}$$

Sous pression constante, la relation (II.23) s'exprime alors sous cette forme :

$$R \sum_i x_i^* \ln \left(\frac{Y_{i(l)}}{Y_{i(s)}} \right) + \int_{T_f}^T \Delta H d \left(\frac{1}{T} \right) = 0 \quad \text{II.26}$$

Sur la base de l'hypothèse que la différence de capacités de chaleur ΔC_p est une constante dans la plage de température, l'équation II.26 devient après intégration :

$$R \sum_i x_i^* \ln \left(\frac{Y_{i(l)}}{Y_{i(s)}} \right) = A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) + B \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) = \frac{A}{T} + B \ln(T) + C \quad \text{II.27}$$

Les paramètres A, B et C sont des constantes définies comme suit :

$$A = (-\Delta H_f + T_f \Delta C_{p_f}) / R \quad \text{II.28}$$

$$B = \Delta C_{p_f} / R \quad \text{II.29}$$

$$C = -\frac{A}{T_f} - B \ln(T_f) \quad \text{II.30}$$

Les coefficients A, B et C sont déterminés par la méthode du moindre carré à partir des valeurs expérimentales. Le calcul des quantités $Y_{i(l)}$ est effectué à partir de la fraction molaire x_i du constituant i de la phase liquide.

II.6 Références Bibliographiques

- (1) Marigliano, A. C. G. Density, Viscosity, Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Molar Enthalpy and IR Spectroscopy of [Chloroform+Di-isopropyl Ether (DIPE)]. *J Phys Chem Biophys* **2015**. DOI: 10.4172/2161-0398.1000179.
- (2) Ebrahimkhani, M. J.; Ghanadzadeh Gilani, H. Experimental Data and Thermodynamic Modeling of Liquid–Liquid Equilibrium for Valeric Acid Extraction from Aqueous Solutions with Methyl Ethyl Ketone and Methyl Isobutyl Ketone at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, 65 (5), 2422-2434. DOI: 10.1021/acs.jced.9b01055.
- (3) Huang, M.; Zhong, B.; Li, J. Viscosity of the Tributyl Phosphate + Methyl Isobutyl Ketone + Phosphoric Acid System. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, 53 (9), 2029-2032. DOI: 10.1021/je700746a.
- (4) Hua, J.; Ma, X.; Ji, W.; Li, Q.; He, B.; Cui, Z.; Liang, X.; Yan, F.; Li, J. Unveiling the mechanism of liquid-liquid extraction separation of Li⁺/Mg²⁺ using tributyl phosphate/ionic liquid mixed solvents. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 365, 120080. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120080.
- (5) Cartes, M.; Chaparro, G.; Alonso, G.; Mejía, A. Density and viscosity of liquid mixtures formed by n-hexane, ethanol, and cyclopentyl methyl ether. *Journal of Molecular Liquids* **2022**, 359, 119353. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119353.
- (6) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004.
- (7) Othmer, D. F.; White, R. E.; Trueger, E. Liquid-Liquid Extraction Data. *Ind. Eng. Chem.* **1941**, 33 (10), 1240-1248. DOI: 10.1021/ie50382a007.
- (8) Othmer, D. F.; Tobias, P. E. Liquid -Liquid Extraction Data -Toluene and Acetaldehyde Systems. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 34 (6), 690-692. DOI: 10.1021/ie50390a011.
- (9) Hand, D. B. Dimeric Distribution. *The Journal of Physical Chemistry* **1930**, 34 (9), 1961-2000. DOI: 10.1021/j150315a009.
- (10) Lewis, A.; Seckler, M.; Kramer, H.; Van Rosmalen, G. *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press, 2015.
- (11) Matsuoka, M. *Developments in melt crystallization*; Butterworth-Heinemann Ltd., London, 1991.
- (12) Saeed, R. M.; Schlegel, J. P.; Castano, C.; Sawafta, R. Uncertainty of thermal characterization of phase change material by differential scanning calorimetry analysis. *Int. J. Eng. Res. Technol* **2016**, 5 (1), 405-412.
- (13) Chelouche, S.; Trache, D.; Khimeche, K. Suitable temperature assignment for liquidus line in SLE investigation by DSC. *J Therm Anal Calorim* **2020**, 139 (1), 475-487. DOI: Ferreir.

- (14) Höhne, G. W. H.; Cammenga, H. K.; Eysel, W.; Gmelin, E.; Hemminger, W. The temperature calibration of scanning calorimeters. *Thermochimica Acta* **1990**, *160* (1), 1-12. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80235-Q.
- (15) Rycerz, L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *113* (1), 231-238. DOI: 10.1007/s10973-013-3097-0.
- (16) Frazier, A. W.; Dillard, E. F.; Thrasher, R. D.; Waerstad, K. R.; Hunter, S. R.; Kohler, J. J.; Scheib, R. M. *Crystallographic properties of fertilizer compounds*; 1991. DOI: 10.2172/6905382.
- (17) Blessing, R. H. New analysis of the neutron diffraction data for anhydrous orthophosphoric acid and the structure of H_3PO_4 molecules in crystals. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1988**, *44* (4), 334-340. DOI: 10.1107/S0108768188001429.
- (18) Furberg, S. The Crystal Structure of Phosphoric Acid. *Acta Chem. Scand.* **1955**, *9*, 1557-1566. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1557.
- (19) Moss, G. R.; Souhassou, M.; Blessing, R. H.; Espinosa, E.; Lecomte, C. Computational studies of crystalline H_3PO_4 . *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1995**, *51* (5), 650-660. DOI: 10.1107/S0108768194012851.
- (20) Smith, J. P.; Brown, W. E.; Lehr, J. R. Structure of Crystalline Phosphoric Acid. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77* (10), 2728-2730. DOI: 10.1021/ja01615a013.
- (21) Souhassou, M.; Espinosa, E.; Lecomte, C.; Blessing, R. H. Experimental electron density in crystalline H_3PO_4 . *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1995**, *51* (5), 661-668. DOI: 10.1107/S0108768194014643.
- (22) Dickens, B.; Prince, E.; Schroeder, L. W.; Jordan, T. H. A refinement of the crystal structure of $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$ with neutron diffraction data. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1974**, *30* (6), 1470-1473. DOI: 10.1107/S0567740874005097.
- (23) Mighell, A. D.; Smith, J. P.; Brown, W. E. The crystal structure of phosphoric acid hemihydrate, $H_3PO_4 \cdot 1/2H_2O$. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, *25* (4), 776-781. DOI: 10.1107/S0567740869002950.
- (24) Mootz, D.; Goldmann, J. Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. III. Orthophosphorsäure-hemihydrat, $2H_3PO_4 \cdot H_2O$. *Zeitschrift anorg allge chemie* **1969**, *368* (5-6), 231-242. DOI: 10.1002/zaac.19693680503.
- (25) Norbert, A.; Maurin, M.; André, D.; Larbot, A. Constantes cristallographiques de l'acide orthophosphorique anhydre et hémihydraté. *bulmi* **1972**, *95* (1), 154-156. DOI: 10.3406/bulmi.1972.6661.
- (26) Wakefield, Z. T.; Egan, E. P. Fertilizer Materials, Melting Points in Orthophosphoric Acid-Pyrophosphoric Acid System. *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10* (4), 344-346. DOI: 10.1021/jf60122a023.

- (27) Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, E. G. d. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*; Pearson Education, 1998.
- (28) Tester, J. W.; Modell, M. *Thermodynamics and its applications*; Prentice-Hall PTR, 1997.
- (29) Sørensen, J. M.; Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. Liquid—liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria* **1979**, *3* (1), 47-82. DOI: 10.1016/0378-3812(79)80027-8.
- (30) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* **1968**, *14* (1), 135-144. DOI: 10.1002/aic.690140124.
- (31) Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86* (2), 127-130.
- (32) Scatchard, G.; Wood, S. E.; Mochel, J. M. Vapor-Liquid Equilibrium. VII. Carbon Tetrachloride-Methanol Mixtures ¹. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (10), 1960-1963. DOI: 10.1021/ja01214a025.
- (33) Balarew, C.; Zagnit'ko, E. V.; Eysseltova, J.; Counioux, J.-J. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 85. Transition and 12–14 Main Group Metals, Lanthanide, Actinide, and Ammonium Halates. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2008**, *37* (2), 933-1118. DOI: 10.1063/1.2804088.
- (34) Tenu, R.; Goutaudier, C.; El Goundali, B.; Kaddami, M.; Counioux, J.-J. Solvation phenomena and revision of solid–liquid equilibria in aqueous solutions of two precursors of mixed oxides, the hydrates of cobalt and nickel nitrates. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *112* (1), 263-270. DOI: 10.1007/s10973-012-2852-y.

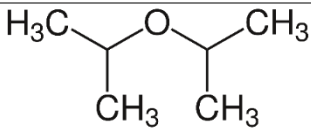
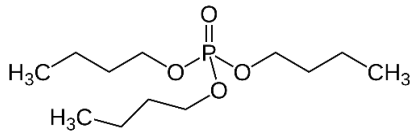
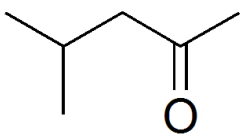
Chapitre III : Optimisation
des conditions d'extraction
liquide-liquide

III.1 Introduction

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux solvants disponibles commercialement en quantité suffisante, peu chers et efficaces pour extraire l'acide phosphorique. Nous avons donc sélectionné le phosphate de tributyle (TBP), la méthylisobutylcétone (MIBK) et l'éther diisopropylique (DIPE).

Le Tableau III.1 présente les molécules qui ont été retenues pour cette étude.

Tableau III.1. Les solvants retenus pour cette étude.

Abréviation	Nom	Formule chimique	Formule topologique	CAS N°
DIPE	Éther diisopropylique	C ₆ H ₁₄ O		108-20-3
TBP	Phosphate de tributyle	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P		126-73-8
MIBK	Méthylisobutylcétone	C ₆ H ₁₂ O		108-10-1

Toutefois, l'analyse de la littérature met en lumière des difficultés d'utilisation à l'échelle industrielle pour la purification de l'acide phosphorique :

- En raison de sa viscosité relativement élevée ($\mu = 3.45 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$), le TBP doit être employé à des températures plus élevées ou dilué dans des solvants.
- La forte charge du DIPE en acide phosphorique conduit à la formation d'une démixtion à trois phases liquide, ce qui rend le solvant efficace qu'à des concentrations d'acide élevées, supérieures à 67 g%^{2,3}.
- La MIBK a été identifiée comme un solvant approprié pour la purification de l'acide phosphorique en raison de sa forte sélectivité vis-à-vis des impuretés métalliques^{4,5}, mais elle est moins efficace à faibles concentrations.

Hannachi et al.⁶ ont démontré que l'utilisation de mélanges TBP + MIBK pour la purification de l'acide phosphorique améliore le rendement d'extraction. Ils ont observé qu'un mélange contenant 45 % TBP + 55 % MIBK atteint un rendement élevé d'extraction par rapport au TBP

seul à 30 °C. En outre, Shlewit et al. ⁷ ont déclaré que le TBP ou le DIPE dans le kérosène extraient efficacement l'acide phosphorique de l'acide humide commercial. Cependant, l'utilisation d'une fraction de masse de 0.8 de TBP dans le kérosène entraîne toujours une viscosité élevée. Par conséquent, Shlewit et al. ⁷ ont suggéré que la combinaison du DIPE et du TBP pourrait en fait conduire à un effet synergique, améliorant l'efficacité de l'extraction.

Dans une étude récente d'Assuncao et al. ⁸ ont examiné le système pseudo-ternaire composé de 0.9 DIPE et 0.1 TBP à 298.2 K et ont mis en évidence la complexité de la spéciation dans la phase organique. L'étude manque de données publiées et n'explore pas la formation potentielle d'une troisième phase - un aspect critique pour comprendre le comportement et la stabilité du système d'extraction.

Par conséquent, l'étude de l'utilisation de mélanges de solvants dans les procédés d'extraction est motivée par plusieurs facteurs. Les solvants mixtes permettent d'améliorer les propriétés physico-chimiques des solvants individuels, telles que la viscosité chez le TBP, éviter la formation d'une troisième phase liquide indésirable chez le DIPE ; ou accroître le rendement et la sélectivité de l'extraction de l'acide phosphorique, en exploitant des phénomènes synergiques ou antagonistes. Ces mélanges de solvants peuvent également permettre de travailler à température ambiante.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'effectuer une étude systématique, exhaustive et complète des équilibres liquide-liquide pour ces systèmes quaternaires : H₂O + H₃PO₄ + DIPE + TBP, H₂O + H₃PO₄ + DIPE + MIBK et H₂O + H₃PO₄ + TBP + MIBK à température ambiante et sous pression atmosphérique afin d'évaluer leurs effets synergiques pour l'extraction de l'acide phosphorique d'une part. D'autre part étudier l'effet des solvants TBP et MIBK sur la formation de la troisième phase liquide dans le système ternaire H₂O-H₃PO₄-DIPE.

Ces études ont donné lieu à 2 publications parues :

- « *Enhancement of Orthophosphoric Acid Extraction by the Synergic Effect of Tributyl Phosphate and Methyl Isobutyl Ketone in the Quaternary System H₂O–H₃PO₄–TBP–MIBK at 298.2 K* ». M. Mouhib ; M. Kaddami ; J.J. Counieux ; C. Goutaudier. J. Chem. Eng. Data, **2024**, 69, p.2264-2272
- « *Three-liquid-phase behavior in the quaternary systems of water + phosphoric acid + diisopropyl ether + tributyl phosphate/methyl isobutyl ketone at 298.2 K* ». M. Mouhib ; M. Kaddami ; J.J. Counieux ; C. Goutaudier. J. Mol. Liquids, **2024**, 413, p.126061

III.2 Systèmes ternaires limites : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE/TBP/MIBK}$

III.2.1 Système ternaire : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE}$

Les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide du système ternaire eau + acide phosphorique + DIPE ont été mesurées à 298.2 K sous la pression atmosphérique. A cette température, la coexistence de trois phases liquides est observée (Figure III.1) : une phase aqueuse dense, une phase organique lourde et une phase organique légère. Afin de déterminer la composition de la zone triphasée, des mélanges ont été préparés avec soin, laissés en repos pendant 24 heures pour permettre une séparation efficace des phases, puis des échantillons de chaque phase ont été prélevés et analysés par titrage volumétrique à la soude (1M).

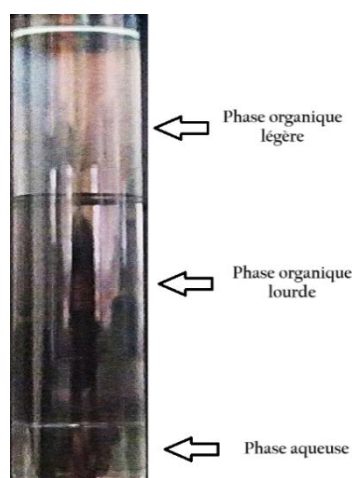


Figure III.1. Illustration de la coexistence de trois phases liquides dans le système H_2O - H_3PO_4 -DIPE.

Les données de la courbe binodale, les lignes de conjugaison et la composition du domaine triphasé sont fournies dans l'annexe tableaux A1, A6, A7 et A14. La représentation graphique du diagramme de phase est illustrée dans la Figure III.2. Nos données expérimentales sont superposées aux résultats de Ruiz et al ³ à 298.2 K et de Harrison et Roquero ² à 293.2 K. Toutes les données sont exprimées en fraction massique (w).

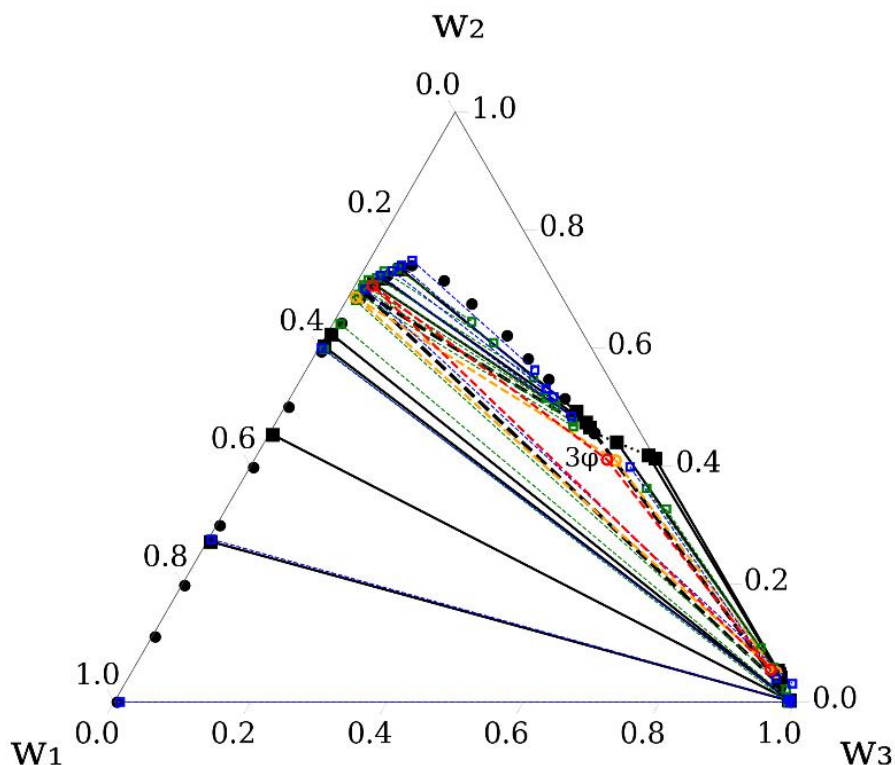


Figure III.2. Données des équilibres liquide-liquide du système ternaire : Eau (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) à 298.2 K. (●) Courbe binodale ; Lignes de conjugaison : (■-■) Ce travail, (○...○) Harrison et Roquero ² à 293.2 K, et (○...○) Ruiz et al. ³ à 298.2 K ; Zone triphasée : (○--○) Ce travail ; (○--○) Harrison et Roquero ² à 293.2 K et (○--○) Ruiz et al. ³ à 298.2 K.

Selon la classification de Treybal ⁹, le système ternaire H₂O + H₃PO₄ + DIPE est de type III, composé de trois paires binaires, partiellement miscibles, et d'un domaine à trois phases liquides..

Les résultats expérimentaux rapportés par Harrison et Roquero à 293.2 K ² et Ruiz et al. à 298.2 K ³ montrent des similitudes dans le comportement du système par rapport à nos mesures, avec de légères fluctuations observées dans la région la plus difficile à mesurer près du point critique (plait point). En outre, une petite différence dans l'orientation des lignes de conjugaison dans la zone biphasique supérieure peut être attribuée aux erreurs expérimentales inhérentes à l'analyse de phase et à la différence de température de 5 K avec les données de Harrison et Roquero ². La différence observée dans la taille de la zone triphasée peut être attribuée à la différence de température entre les différents résultats.

La Figure III.3 présente les compositions des trois phases en équilibre dans le domaine triphasé à 298.2 K, ainsi que les résultats rapportés par Ruiz et al. à 298.2 K ³, Harrison et Roquero à 293.2 K ², et les valeurs de Harrison et Roquero extrapolées à 298.2 K ². La composition des phases en équilibre se sont avérées plus cohérentes avec les valeurs extrapolées

à 298.2 K rapportées par Harrison et Roquero ². En outre, nous pouvons observer que la phase organique lourde est la plus sensible aux faibles changements de la température.

Ces observations mettent en évidence la sensibilité du domaine triphasé à la température et soulignent l'importance de prendre en compte les variations thermiques dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

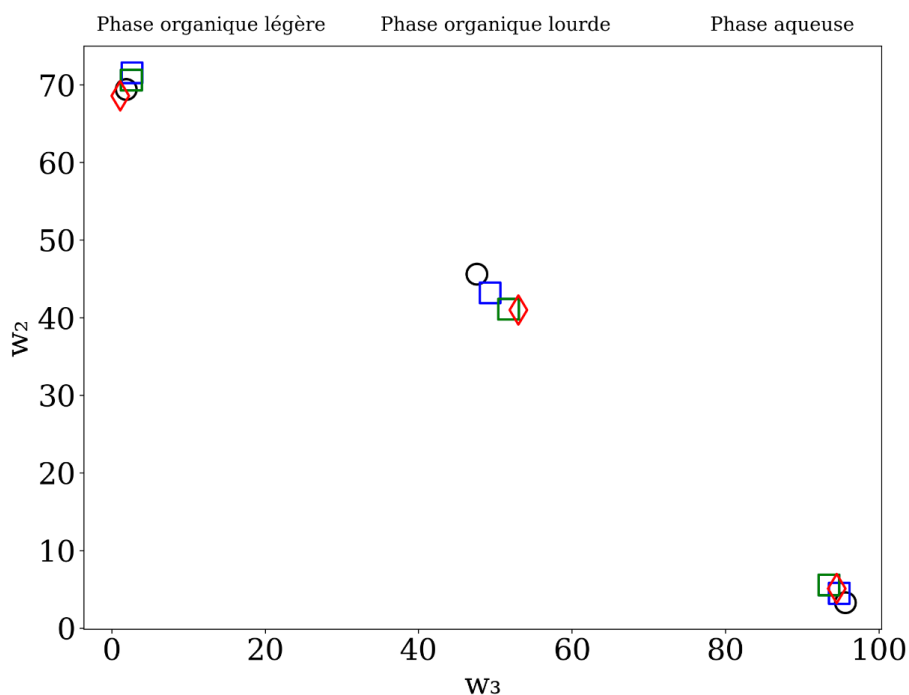


Figure III.3. Composition du domaine à trois phases : (○) Ce travail à 298.2 K, (□) Harrison et Roquero ² à 293.2 K, (□) Données d'Harrison et Roquero ² extrapolées à 298.2 K, et (◇) Ruiz et al. ³ à 298.2 K.

III.2.2 Système ternaire : H₂O + H₃PO₄ + TBP

Les données expérimentales du système ternaire eau + acide phosphorique + TBP ont été mesurées à 298.2 K sous pression atmosphérique et corrélées par le modèle NRTL. Les résultats de la courbe binodale ainsi que les lignes de conjugaison sont présentés dans les tableaux A1 et A8 de l'annexe. Le diagramme de phase correspondant est illustré dans la Figure III.4. Toutes les données sont exprimées en fraction massique (w).

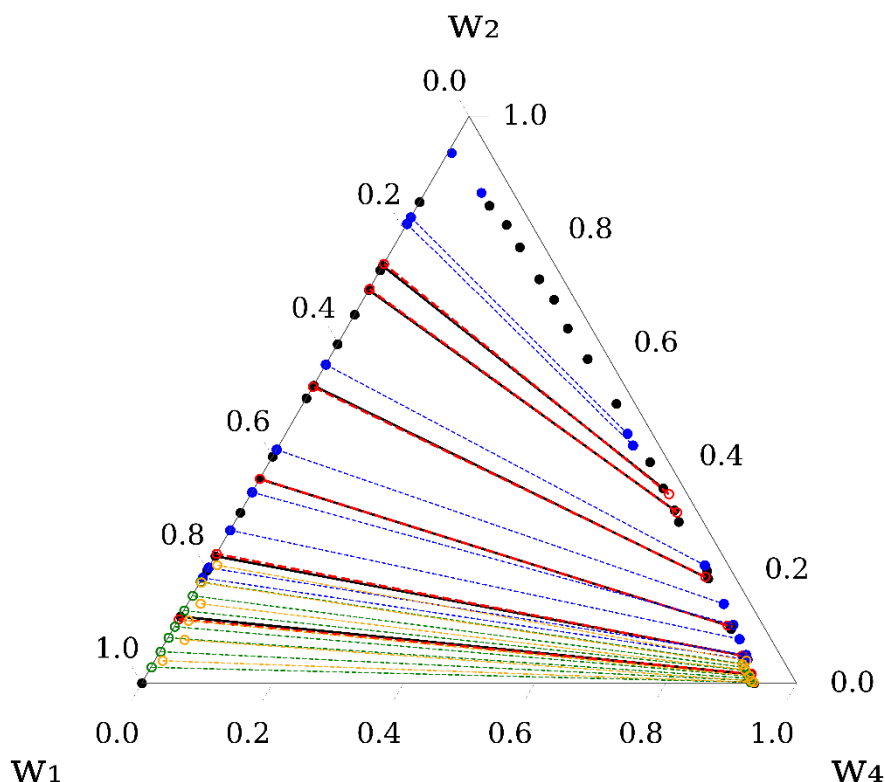


Figure III.4. Données expérimentales du système ternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (4) à 298.2 K : (●) Courbe binodale expérimentale; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○—○) calculer par NRTL; Données de la littérature : {(●) Courbe binodale, (○--○) Lignes de conjugaison} Dhouib-Sahnoun et al. ¹⁰, (○--○) Jin et al. ¹¹, et (○--○) Liu et al. ¹².

Selon la classification de Treybal ⁹, le système ternaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP}$ est de type I, composé d'une paire binaire, partiellement miscible. Les résultats expérimentaux rapportés par Dhouib-Sahnoun et al. ¹⁰ et Jin et al. ¹¹ montrent un comportement similaire du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{TBP}$ à 298.2 K, alors que Liu et al. ¹² montrent de légères différences dans la couche organique. Nous pouvons expliquer ces différences par le fait que les données de Liu et al. sont moins cohérentes selon les corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand, avec des valeurs R^2 de 0.976 et 0.867, respectivement, par rapport aux valeurs de nos données expérimentales de 0.990 (cf. paragraphe III.6).

III.2.3 Système ternaire : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MIBK}$

Les mesures expérimentales pour l'équilibre liquide-liquide du mélange ternaire eau + acide phosphorique + MIBK ont été mesurées à 298.2 K sous pression atmosphérique et les données corrélées par le modèle NRTL. Les résultats de la courbe binodale et les lignes de conjugaison sont répertoriés dans les tableaux A1 et A9 de l'annexe. La Figure III.5 illustre le diagramme de phase, avec l'ensemble des données exprimées en fractions massiques (w). le système est

également de type I selon la classification de Treybal ⁹. Nos mesures de solubilité sont en bon accord avec les données expérimentales existantes de la littérature ⁵.

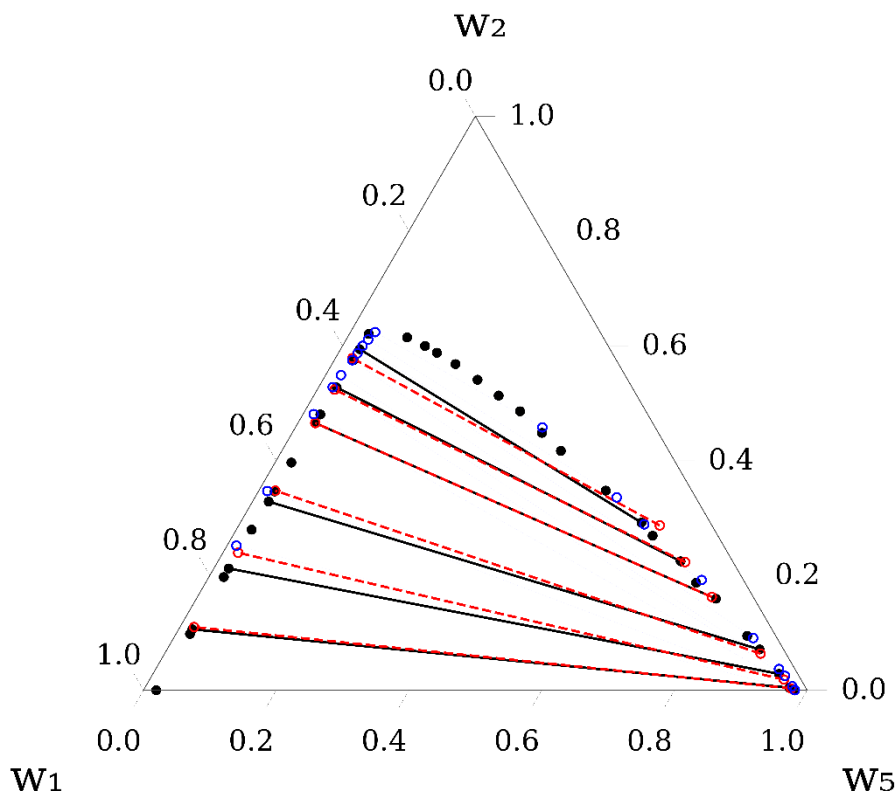


Figure III.5. Données expérimentales du système ternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + MIBK (5) à 298.2 K: (●) Courbe binodale expérimentale; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (—○—) calculées; (○) Points de la littérature ⁵.

III.3 Système quaternaire : H₂O + H₃PO₄ + DIPE + TBP

Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire H₂O + DIPE + TBP et de 4 isoplèthes H₂O + H₃PO₄ + (DIPE + TBP en proportion massique 0.9/0.1 ; 0.7/0.3 ; 0.5/0.5 et 0.2/0.8) ont été mesurés à 298.2 K sous pression atmosphérique. Les données des courbes binodales sont fournies en annexe, dans les tableaux A2 et A3. La composition des lignes de conjugaison et de la zone triphasées est détaillée dans les tableaux A10 et A14. Les représentations graphiques des diagrammes de phase, y compris les courbes binodales et les lignes de conjugaison, sont illustrées dans les figures III.6 et III.7. Toutes les données sont exprimées en fraction massique (w).

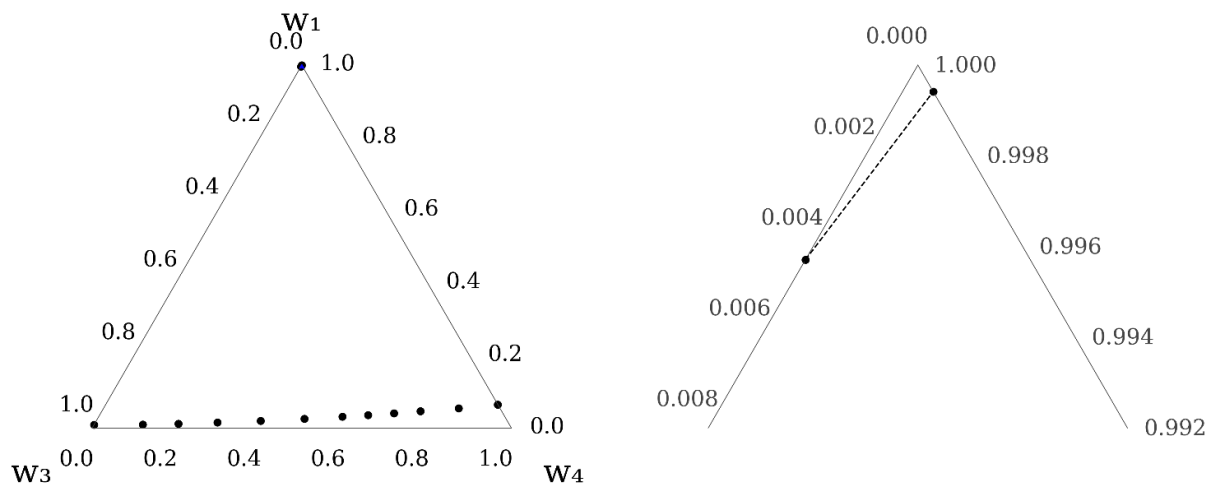


Figure III.6. Données expérimentales du système ternaire limite : H₂O (1) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.

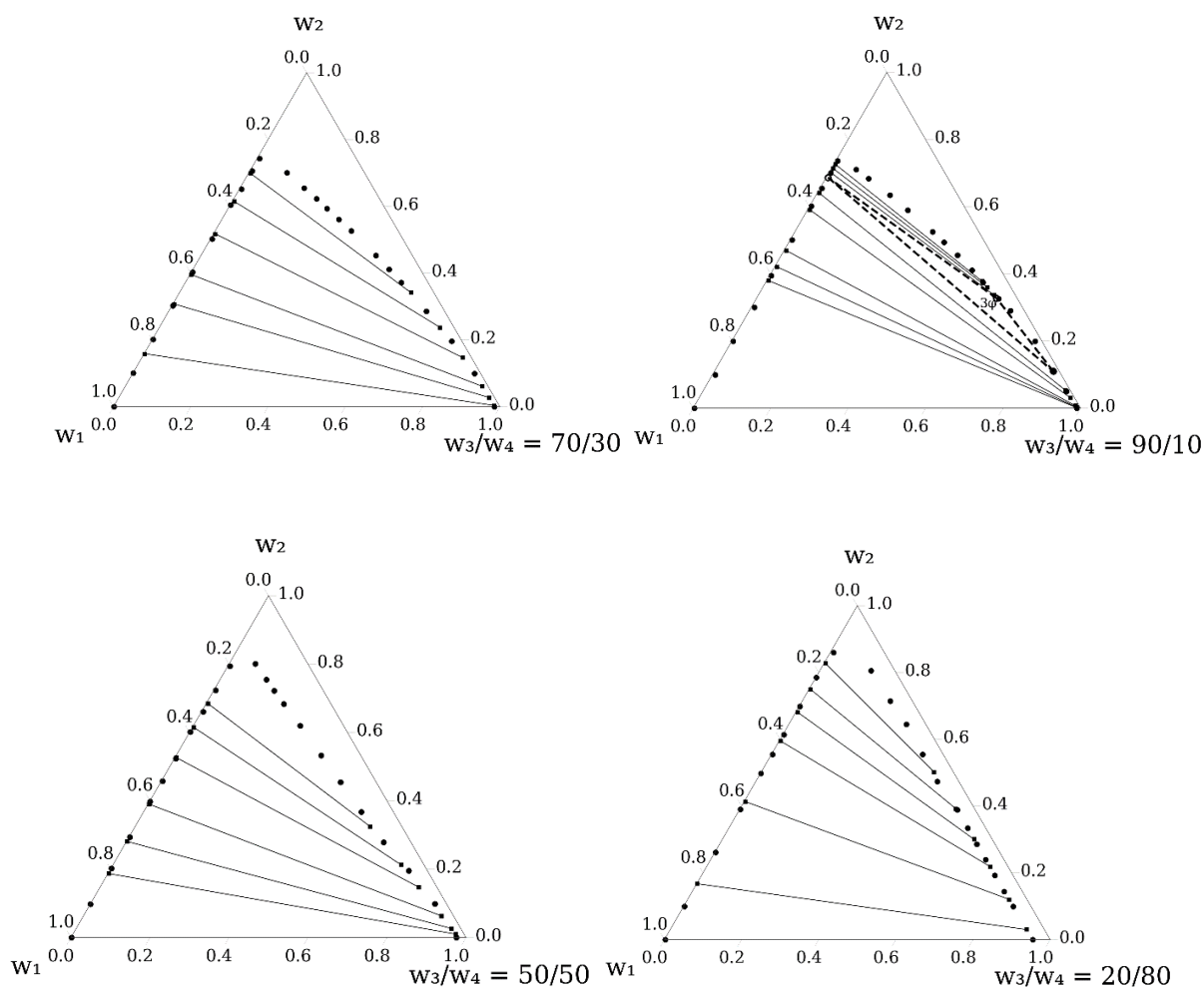


Figure III.7. Données expérimentales du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) : (●) Courbes binodales, (■-■) lignes de conjugaison, et (○-○) zone triphasée. Seules sont représentées les coupes isopléthiques : (0.9 DIPE + 0.1 TBP), (0.7 DIPE + 0.3 TBP), (0.5 DIPE + 0.5 TBP), (0.2 DIPE + 0.8 TBP) à 298.2 K.

Selon la classification de Treybal ⁹, le système ternaire H₂O + DIPE + TBP est de type II, le système pseudo-ternaire H₂O + H₃PO₄ + 0.9 DIPE + 0.1 TBP est de type III. Par ailleurs, les systèmes pseudo-ternaires H₂O + H₃PO₄ + 0.7 DIPE + 0.3 TBP, H₂O + H₃PO₄ + 0.5 DIPE + 0.5 TBP, et H₂O + H₃PO₄ + 0.2 DIPE + 0.8 TBP sont de type I.

La Figure III.8 montre l'impact de l'addition de TBP sur la taille du domaine triphasé qui décroît progressivement. En extrapolant la composition de la région triphasée en fonction de la fraction massique de TBP, nous avons déterminé avec précision le rapport DIPE/TBP au point de disparition du domaine à trois phases. Lorsque la quantité de TBP augmente, la composition des phases organiques légère et lourde converge vers un point unique : 0.206 TBP + 0.794 DIPE.

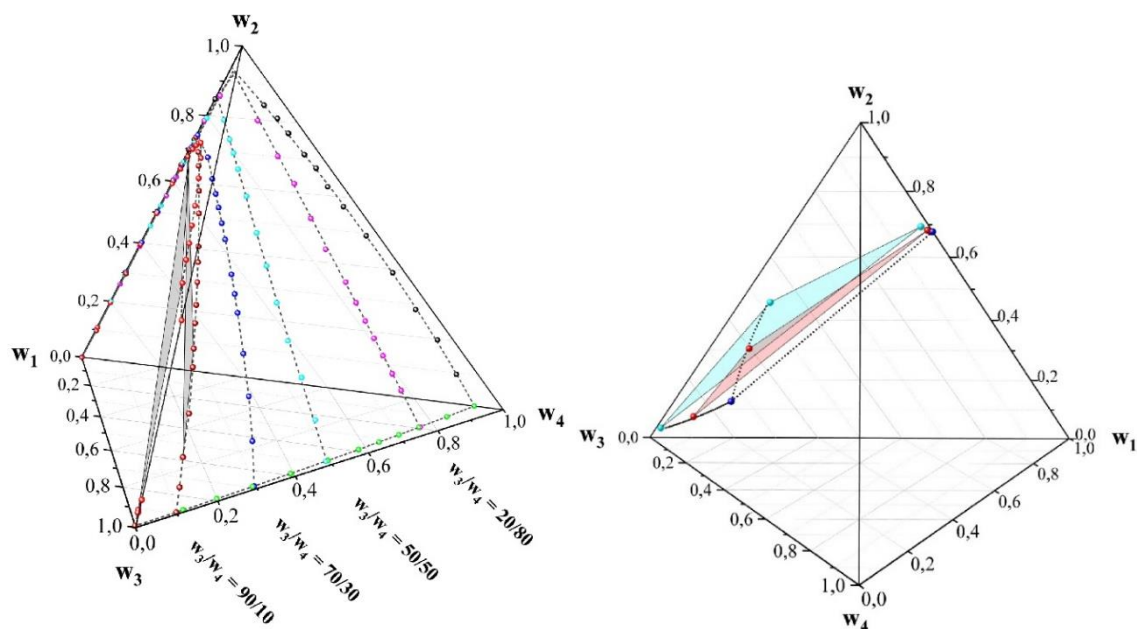


Figure III.8. Système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) et l'évolution de la zone triphasée en fonction de la composition de TBP à 298.2 K.

III.4 Système quaternaire : H₂O + H₃PO₄ + DIPE + MIBK

Les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire H₂O + DIPE + MIBK et les coupes isopléthiques : H₂O + H₃PO₄ + (DIPE + MIBK en proportion massique 0.9/0.1 ; 0.7/0.3 ; 0.5/0.5 et 0.2/0.8) ont été mesurées à 298.2 K sous pression atmosphérique. Les données des courbes binodales sont fournies dans les tableaux A2 et A4 de l'annexe. La composition des lignes de conjugaison et des zones triphasées est détaillée dans les tableaux A11, A12, et A14. Les représentations graphiques des diagrammes de phase, y compris les courbes binodales et les lignes de conjugaison, sont illustrées dans les figures III.9 et III.10. Toutes les données sont exprimées en fraction massique (w).

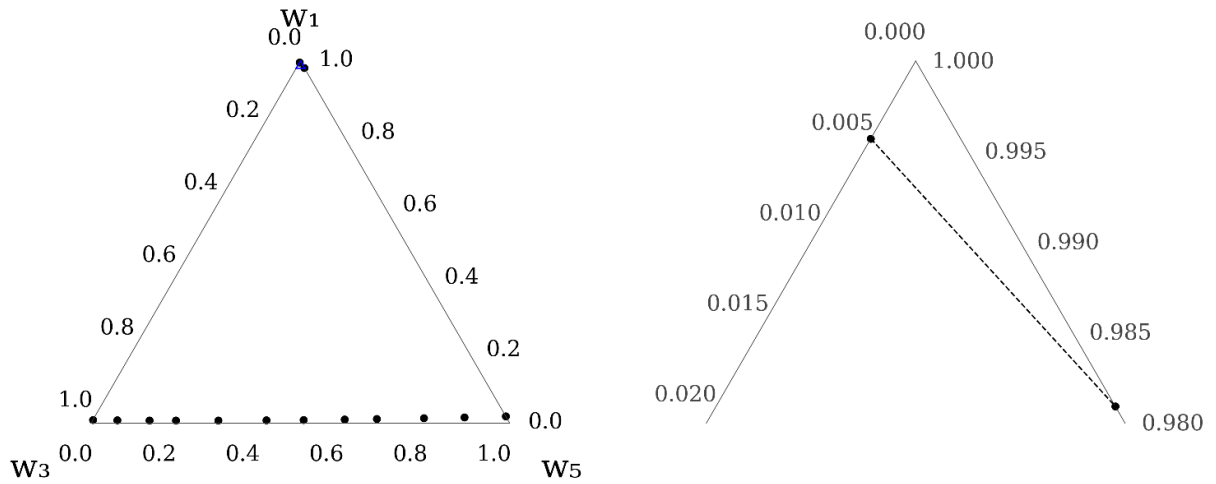


Figure III.9. Données expérimentales du système ternaire : H₂O (1) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.

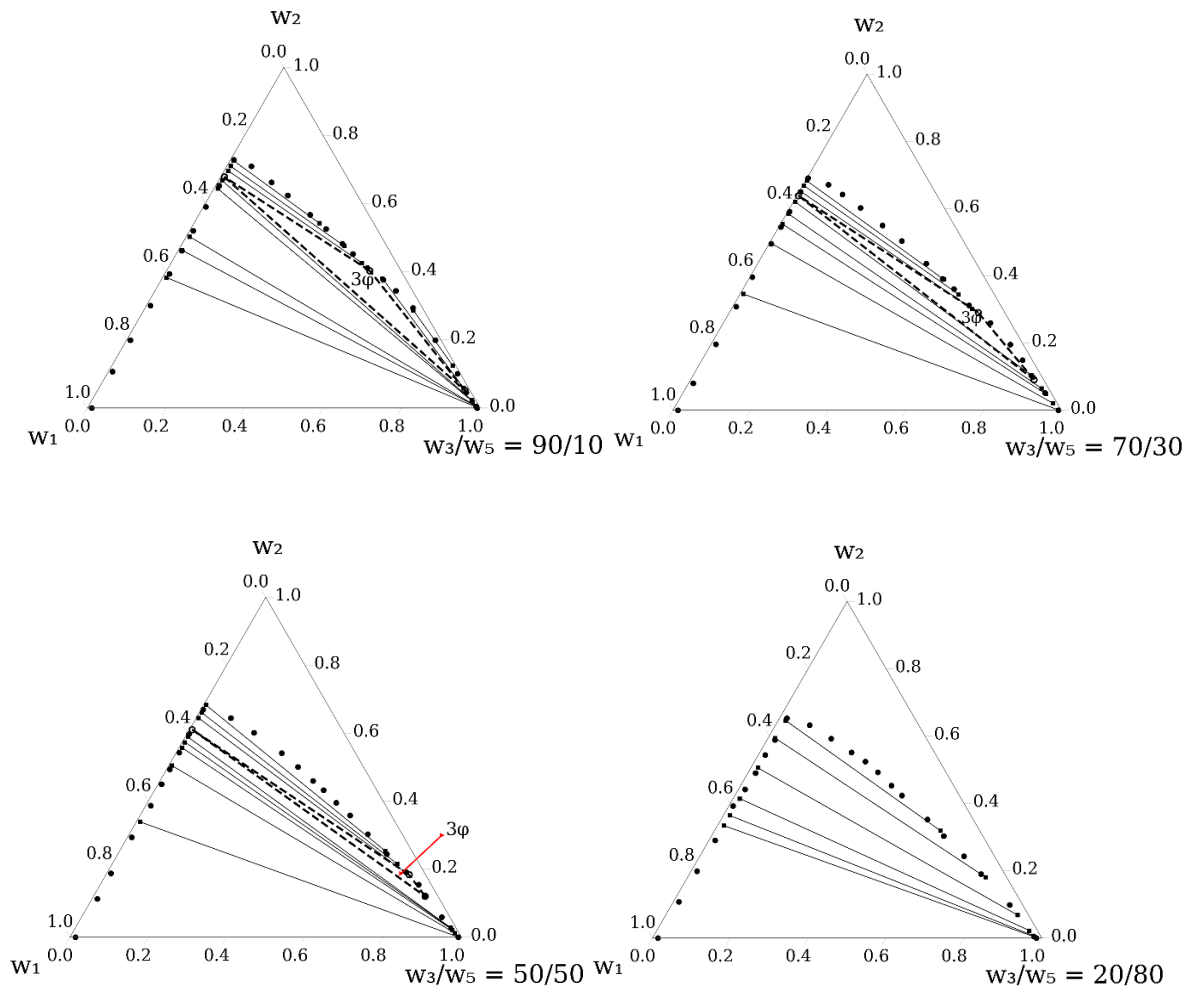


Figure III.10. Données expérimentales du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) : (●) Courbes binodales, (■-■) lignes de conjugaison, et (○--○) zone triphasée. Seules sont indiquées les différentes coupes isopléthiques : (0.9 DIPE + 0.1 MIBK), (0.7 DIPE + 0.3 MIBK), (0.5 DIPE + 0.5 MIBK), (0.2 DIPE + 0.8 MIBK) à 298.2 K.

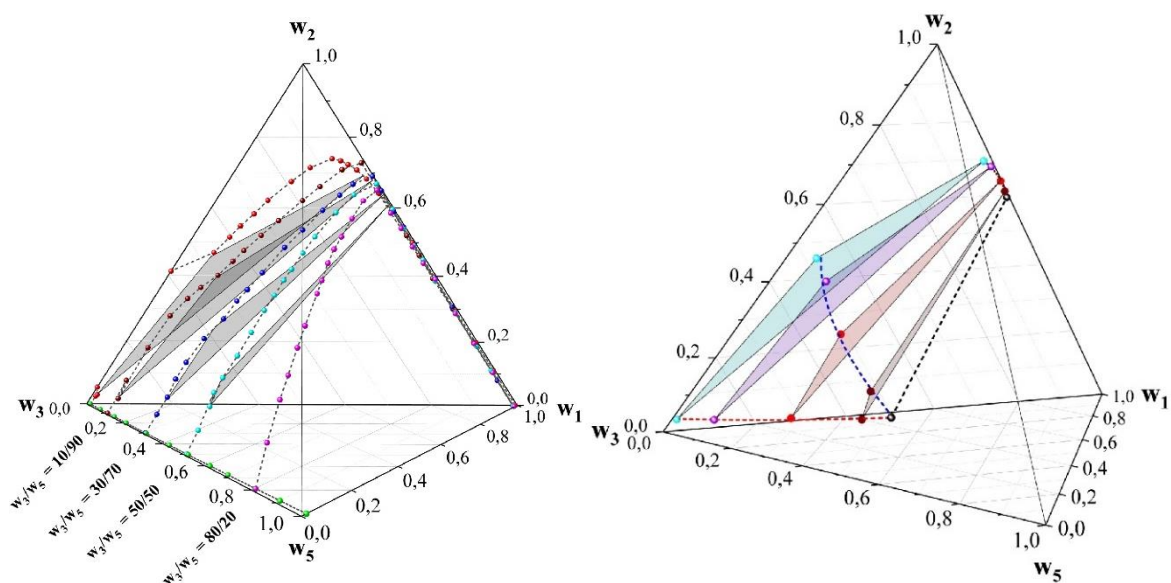


Figure III.11. Système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) et l'évolution de la zone triphasée en fonction de la composition de MIBK à 298.2 K.

La troisième phase est observée dans trois isoplèthes différentes : 0.9 DIPE + 0.1 MIBK, 0.7 DIPE + 0.3 MIBK et 0.5 DIPE + 0.5 MIBK pour le système quaternaire H₂O + H₃PO₄ + DIPE + MIBK. Comme avec le TBP, l'ajout de la méthylisobutylcétone contrôle la taille du domaine triphasé. Lorsque la quantité de la MIBK augmente, la composition des phases organiques légère et lourde converge jusqu'à atteindre un point unique : l'extrapolation de la zone triphasée en fonction du rapport massique du solvant révèle que la troisième phase disparaît à 0.583 MIBK + 0.417 DIPE. La **Figure III.11** illustre l'impact de l'addition de MIBK sur la taille de la zone triphasée.

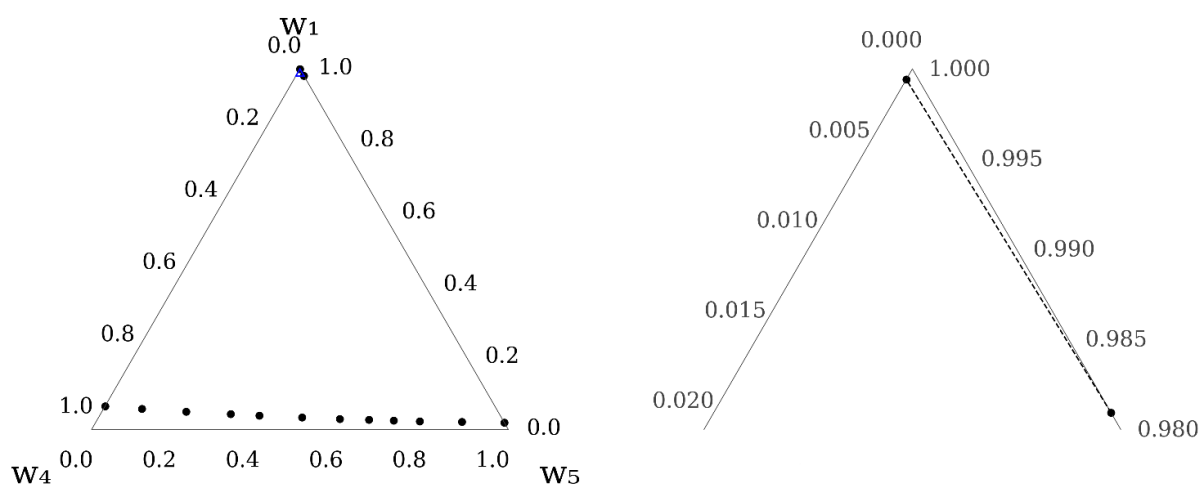
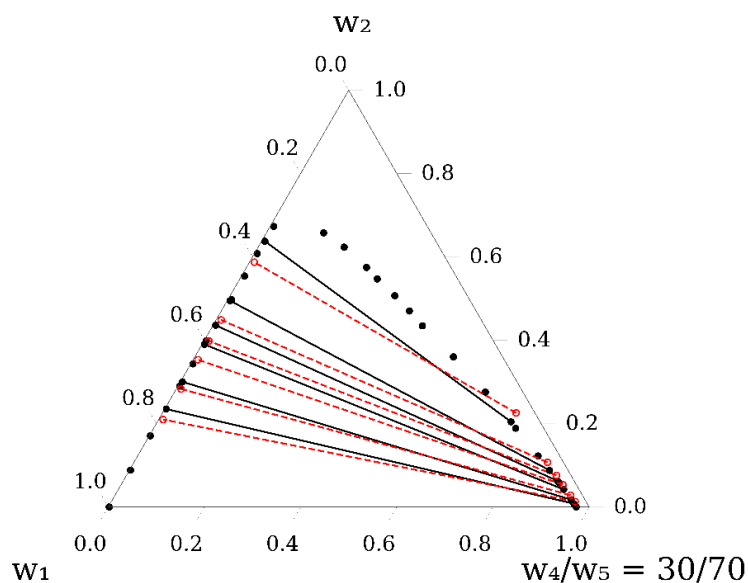
III.5 Système quaternaire : H₂O + H₃PO₄ + TBP + MIBK

L'équilibre liquide-liquide du système quaternaire : H₂O + H₃PO₄ + TBP + MIBK a été mesuré à 298.2 K sous pression atmosphérique. Les tableaux A2, A5, et A13 de l'annexe reportent les données expérimentales pour le système ternaire eau + TBP + MIBK, ainsi que les coupes isopléthiques pour les rapports massiques TBP/MIBK (30/70, 50/50 et 80/20). Les données expérimentales et corrélées des lignes de conjugaison par le modèle NRTL sont présentées dans les figures de III.12 à III.15.

Afin de démontrer la précision du modèle NRTL, les paramètres d'interaction, l'écart quadratique moyen (RMSD) et les valeurs d'écart moyen absolu (AAD) calculées sont indiquées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL pour le système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K sous pression atmosphérique.

Paramètres d'interaction	1-2	1-4	1-5	2-4	2-5	4-5
α_{ij}	0.60	0.15	0.27	0.09	0.50	0.08
τ_{ij}	1.077	12.589	4.707	27.484	23.674	-12.574
τ_{ji}	-1.962	-2.257	1.340	-7.661	-1.006	12.999
RMSD				0.0135		
AAD				0.0093		


Figure III.12. Données expérimentales du système ternaire : H₂O (1) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K avec un zoom de la phase riche en eau à droite.

Figure III.13. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + 0.3 TBP (4) + 0.7 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.

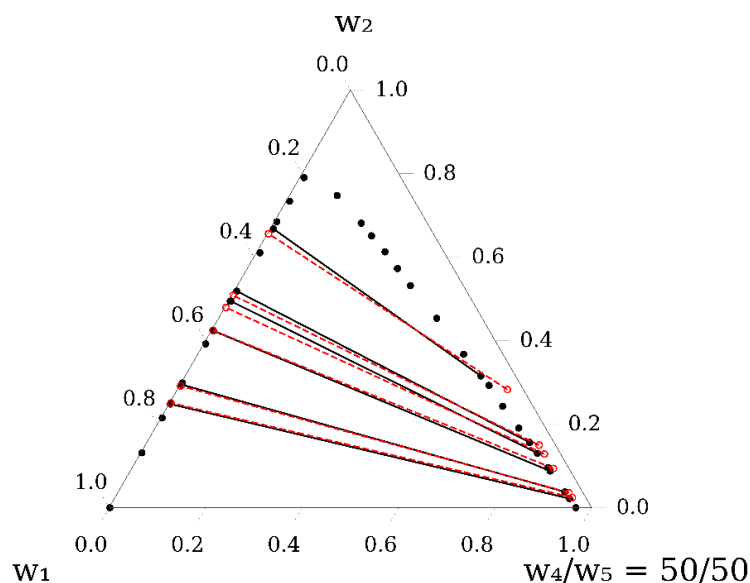


Figure III.14. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + 0.5 TBP (4) + 0.5 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.

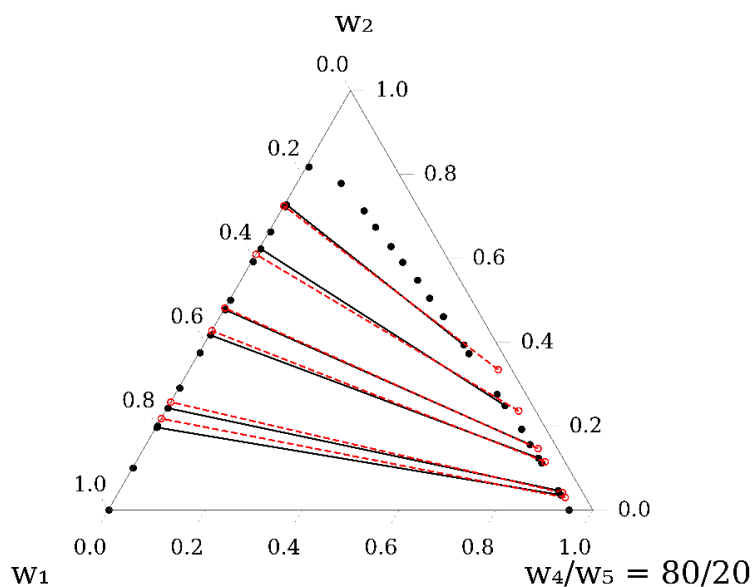


Figure III.15. Corrélation des données expérimentales de la coupe isopléthique : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + 0.8 TBP (4) + 0.2 MIBK (5) à 298.2 K : (●) Courbe binodale ; (●—●) Lignes de conjugaison expérimentales et (○--○) calculées par NRTL.

Les valeurs RMSD et AAD sont respectivement égales à 0.0135 et 0.0093, ce qui indique une très bonne concordance entre le modèle NRTL et les données ELL mesurées. En outre, les figures III.13 à III.15 montrent que la capacité de prédiction de ce modèle pour le solvant mixte (MIBK + TBP) diminue légèrement dans la couche organique à mesure que l'on ajoute du TBP à des concentrations d'acide plus élevées, principalement en raison de la capacité de solvation

du TBP¹³, et il pourrait en fait former des agrégats avec la MIBK. De plus, à mesure que la concentration d'acide phosphorique augmente, l'intensité des liaisons hydrogène augmente également. La combinaison du phénomène d'agrégation et des fortes liaisons hydrogène entraîne une augmentation de l'écart à l'idéalité, ce qui est traduit par la légère divergence entre les valeurs prédits par le modèle et les résultats expérimentaux.

Le diagramme ci-dessous (Figure III.16) montre l'évolution de la zone de démixtion en fonction des rapports TBP/MIBK en pourcentage massique pour le système quaternaire eau + acide phosphorique + phosphate de tributyle + méthylisobutylcétone.

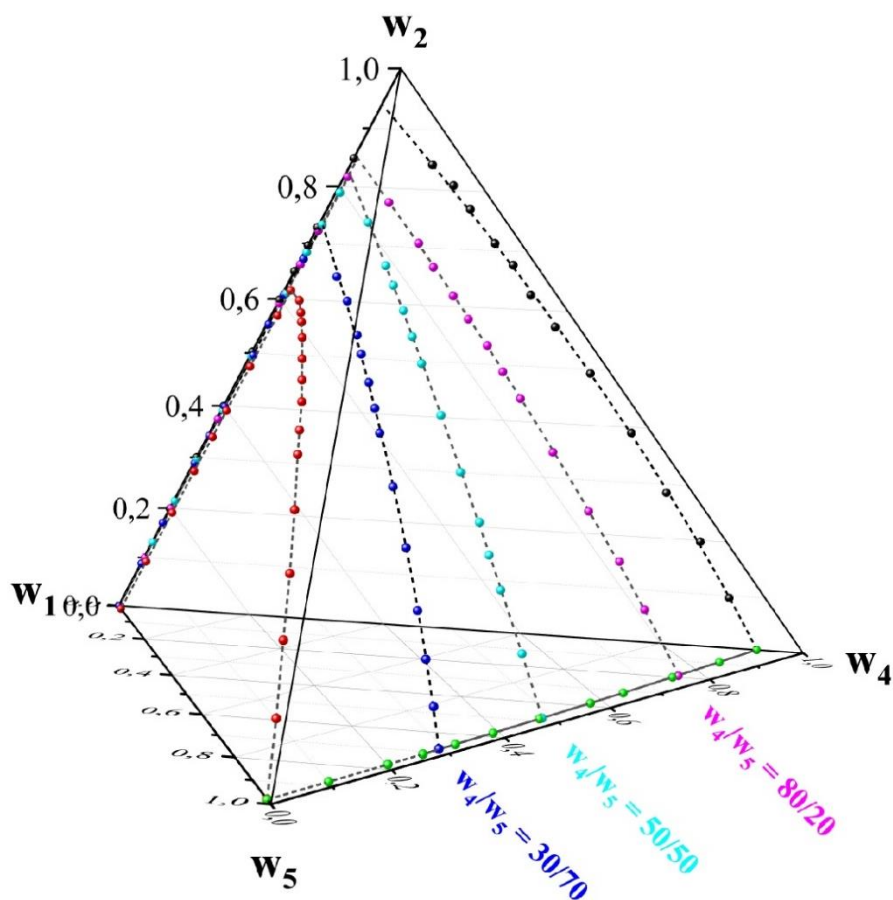


Figure III.16. Système quaternaire H₂O (1) + H₃PO₄ (1) + TBP (4) + MIBK (5) illustrant l'évolution de la zone de démixtion en fonction du rapport du solvant mixte à 298.2 K.

III.6 Corrélation des données

Les données expérimentales des lignes de conjugaison ont été corrélées à l'aide des équations d'Othmer-Tobias (II.7) et de Hand (II.8) à 298.2 K. Ces modèles empiriques ont été utilisés exclusivement pour l'analyse des équilibres liquide-liquide. Ils sont connus pour évaluer la cohérence des données expérimentales. Les paramètres de corrélation et l'analyse statistique ont été réalisés à l'aide d'un tableur Excel.

Les paramètres (a et b) des équations des droites II.7 et II.8, ainsi que le coefficient de détermination (R^2) de tous les systèmes ternaires et pseudo-ternaires précédemment étudiés, sont indiqués dans le Tableau III.3 et les corrélations sont présentées sur les figures de III.17 à III.19.

Tableau III.3. Paramètres des équations d'Othmer-Tobias et de Hand à 298.2 K pour les systèmes ternaires : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE$; $H_2O + H_3PO_4 + TBP$; $H_2O + H_3PO_4 + MIBK$, ainsi que les systèmes quaternaires : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + TBP$; $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + MIBK$ et $H_2O + H_3PO_4 + TBP + MIBK$; A et B correspondent respectivement aux régions biphasiques en bas et en haut du domaine triphasé.

(3) : DIPE, (4) : TBP, (5) : MIBK.

	Hand			Othmer-Tobias		
	a	b	R^2	a	b	R^2
DIPE (A)	14.517	2.483	0.998	-4.457	0.103	0.993
DIPE (B)	0.979	1.972	0.999	-0.324	0.457	1.000
TBP	1.450	0.890	0.990	-1.247	0.663	0.990
MIBK	0.783	0.553	0.992	-1.178	1.285	0.989
$w_3/w_4 = 90/10$ (A)	1.408	0.298	0.991	-3.786	1.784	0.990
$w_3/w_4 = 90/10$ (B)	1.209	0.578	0.994	-2.004	1.790	0.994
$w_3/w_4 = 70/30$	1.022	0.498	0.991	-1.759	1.492	0.990
$w_3/w_4 = 50/50$	1.135	0.577	0.998	-1.586	1.358	0.993
$w_3/w_4 = 20/80$	1.469	0.916	0.999	-1.224	0.831	0.992
$w_3/w_5 = 90/10$ (A)	2.542	0.493	0.993	-4.195	1.072	0.994
$w_3/w_5 = 90/10$ (B)	0.894	0.219	0.998	-4.198	4.846	0.998
$w_3/w_5 = 70/30$ (A)	0.986	0.246	0.994	-3.282	2.511	0.990
$w_3/w_5 = 70/30$ (B)	0.858	0.309	0.998	-2.627	3.340	0.997
$w_3/w_5 = 50/50$ (A)	1.277	0.271	0.992	-3.708	1.555	0.991
$w_3/w_5 = 50/50$ (B)	1.217	0.440	1.000	-2.597	2.336	0.999
$w_3/w_5 = 20/80$	0.793	0.272	0.991	-2.308	2.647	0.990
$w_4/w_5 = 30/70$	1.138	0.493	0.991	-1.890	1.310	0.990
$w_4/w_5 = 50/50$	1.079	0.595	0.997	-1.460	1.273	0.995
$w_4/w_5 = 80/20$	1.279	0.825	0.998	-1.202	0.918	0.989

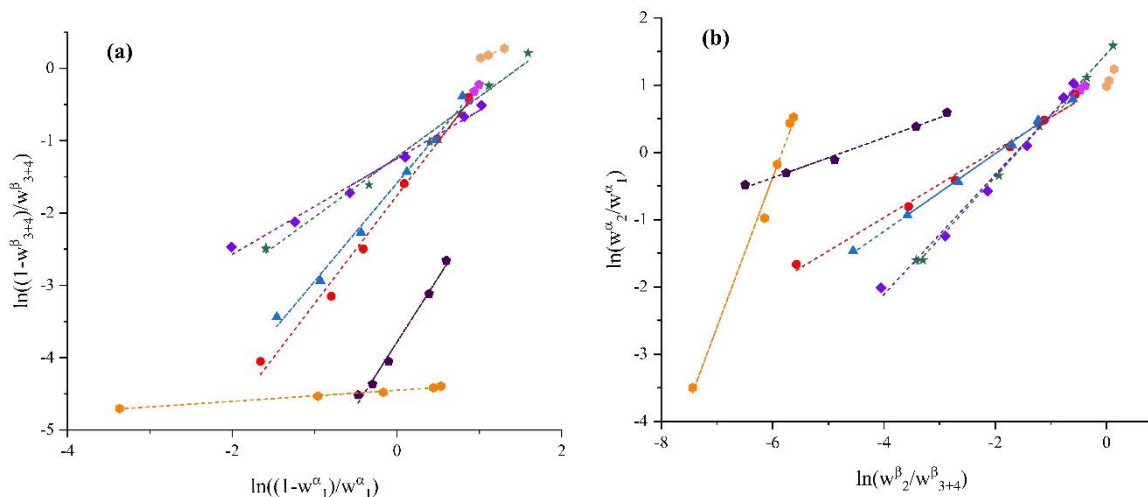


Figure III.17. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{TBP}$ à 298.2 K ; TBP (\blacklozenge), DIPE (A) (\blacklozenge), DIPE (B) (\blacklozenge), et les coupes isopléthiques DIPE/TBP: 90/10 (A) (\blacklozenge), 90/10 (B) (\blacklozenge), 70/30 (\bullet), 50/50 (\blacktriangle), 20/80 (\blackstar).

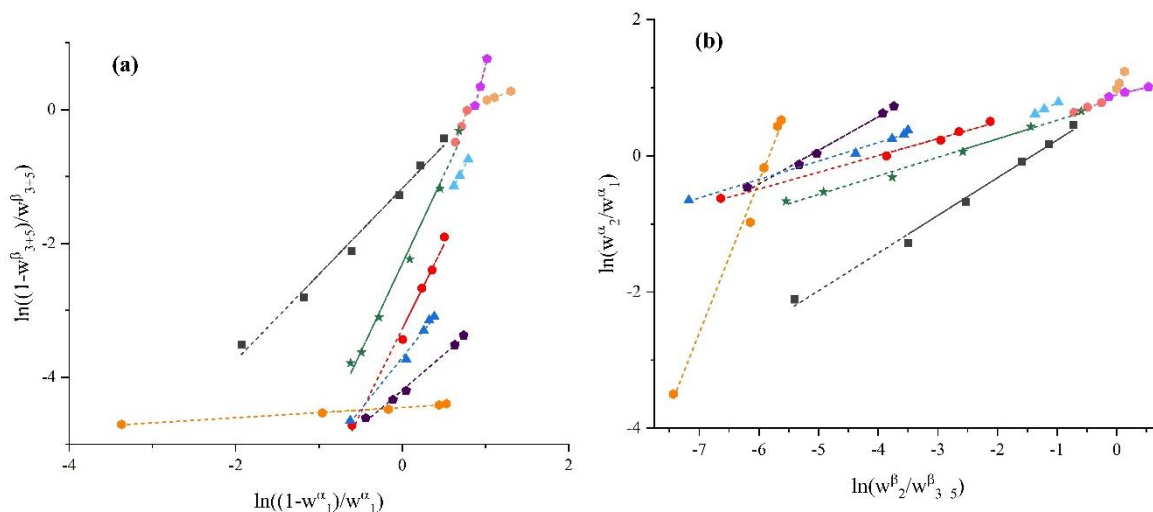


Figure III.18. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{MIBK}$ à 298.2 K ; MIBK (\blacksquare), DIPE (A) (\blacklozenge), DIPE (B) (\blacklozenge), et les coupes isopléthiques DIPE/MIBK: 90/10 (A) (\blacklozenge), 90/10 (B) (\blacklozenge), 70/30 (A) (\bullet), 70/30 (B) (\bullet), 50/50 (A) (\blacktriangle), 50/50 (B) (\blacktriangle), 20/80 (\blackstar).

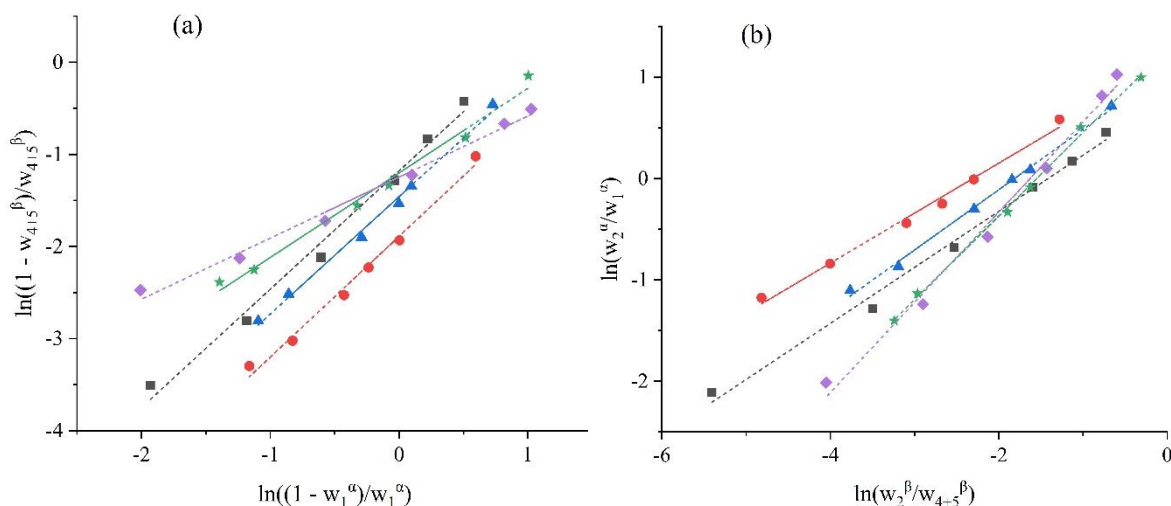


Figure III.19. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des systèmes ternaires et quaternaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP} + \text{MIBK}$ à 298.2 K; TBP (\blacklozenge), MIBK (\blacksquare), et les coupes isopléthiques TBP/MIBK: 30/70 (\bullet), 50/50 (\blacktriangle), 80/20 (\blackstar).

Les valeurs des coefficients de corrélation ($R^2 > 0.99$) des équations d'Othmer-Tobias et Hand pour l'ensemble des systèmes ternaires et les coupes isopléthiques des systèmes quaternaires indiquent la grande cohérence des données étudiées. Tous les tracés présentés sur les figures de III.17 à III.19 révèlent une corrélation linéaire, ce qui signifie que les données LLE mesurées ne présentent pas d'erreurs aléatoires importantes et permettent une bonne extrapolation des lignes de conjugaison. Ces résultats valident l'utilisation des équations d'Othmer-Tobias et de Hand pour décrire le comportement des équilibres liquide-liquide pour ces systèmes, démontrant que les modèles empiriques fournissent une excellente adéquation pour prédire la distribution de l'acide phosphorique. Les valeurs R^2 élevées suggèrent que ces systèmes présentent une forte linéarité, ce qui fait de ces modèles des outils efficaces pour optimiser le procédé d'extraction par solvant du H_3PO_4 .

III.7 Coefficients de distribution et facteur de séparation

Le facteur de séparation (S) et la distribution de l'acide (D_2) sont les facteurs les plus importants dans l'extraction liquide-liquide. Les solvants ayant un facteur de séparation plus élevé doivent être sélectionnés en tenant compte de la récupération, de la stabilité chimique, des points d'ébullition et de congélation, de la corrosion, de la densité, etc. Les valeurs calculées de la distribution de l'eau (D_1), de l'acide phosphorique (D_2) et le facteur de séparation (S) sont indiquées dans les tableaux de III.4 à III.7 et ils sont présentés dans les figures de III.20 à III.24.

Tableau III.4. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans les systèmes ternaire limites : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE$, $H_2O + H_3PO_4 + TBP$, et $H_2O + H_3PO_4 + MIBK$ à 298.2 K et sous 1 atm.

DIPE			TBP			MIBK		
D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S
0.01	0.01	0.60	0.07	0.14	1.95	0.03	0.04	1.45
0.02	0.01	0.37	0.07	0.22	2.98	0.04	0.13	3.62
0.02	0.01	0.25	0.08	0.28	3.50	0.06	0.22	3.86
0.02	0.01	0.25	0.09	0.35	3.95	0.11	0.34	3.01
0.26	0.66	2.50	0.11	0.44	4.01	0.18	0.43	2.42
0.29	0.66	2.29	0.12	0.47	3.88	0.27	0.49	1.79
0.35	0.67	1.89						

(1) : H_2O , (2) : H_3PO_4 .

Tableau III.5. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + TBP$ à 298.2 K et sous 1 atm.

$w_3/w_4 = 90/10$			$w_3/w_4 = 70/30$			$w_3/w_4 = 50/50$			$w_3/w_4 = 20/80$		
D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S
0.02	0.00	0.26	0.02	0.02	1.48	0.03	0.05	2.11	0.06	0.18	3.27
0.02	0.01	0.45	0.02	0.09	4.46	0.03	0.09	2.85	0.08	0.29	3.69
0.02	0.02	0.86	0.03	0.15	6.17	0.05	0.16	3.24	0.12	0.37	3.17
0.03	0.05	1.93	0.05	0.28	6.09	0.10	0.28	2.87	0.15	0.44	2.93
0.03	0.08	2.38	0.09	0.39	4.09	0.15	0.35	2.27	0.20	0.52	2.66
0.19	0.48	2.56	0.20	0.49	2.43	0.26	0.47	1.84	0.30	0.61	2.04
0.21	0.50	2.35									
0.24	0.52	2.15									

(1) : H_2O , (2) : H_3PO_4 , (3) : DIPE, (4) : TBP.

Tableau III.6. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + DIPE + MIBK$ à 298.2 K et sous 1 atm.

$w_3/w_5 = 90/10$			$w_3/w_5 = 70/30$			$w_3/w_5 = 50/50$			$w_3/w_5 = 20/80$		
D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S
0.01	0.01	0.41	0.01	0.00	0.32	0.01	0.00	0.17	0.03	0.01	0.41
0.02	0.01	0.67	0.02	0.04	1.89	0.02	0.02	1.06	0.03	0.02	0.65
0.02	0.01	0.76	0.04	0.09	2.49	0.03	0.04	1.32	0.04	0.05	1.47
0.03	0.03	1.07	0.04	0.11	2.48	0.03	0.05	1.39	0.06	0.14	2.27
0.03	0.03	1.11	0.07	0.17	2.51	0.04	0.05	1.36	0.14	0.30	2.17
0.30	0.61	2.04	0.23	0.46	2.03	0.14	0.30	2.09	0.30	0.49	1.63
0.39	0.67	1.74	0.28	0.52	1.84	0.17	0.33	1.93			
0.52	0.75	1.43	0.34	0.57	1.66	0.22	0.37	1.70			

(1) : H_2O , (2) : H_3PO_4 , (3) : DIPE, (5) : MIBK.

Tableau III.7. Coefficients de distribution (D_1 et D_2) et facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : $H_2O + H_3PO_4 + TBP + MIBK$ à 298.2 K et sous 1 atm.

$w_4/w_5 = 30/70$			$w_4/w_5 = 50/50$			$w_4/w_5 = 80/20$		
D_1	D_2	S	D_1	D_2	S	D_1	D_2	S
0.04	0.03	0.91	0.05	0.09	1.88	0.06	0.18	3.03
0.04	0.06	1.39	0.05	0.13	2.47	0.06	0.19	3.00
0.05	0.11	2.03	0.07	0.21	2.82	0.09	0.30	3.43
0.06	0.14	2.30	0.09	0.26	2.80	0.10	0.33	3.29
0.08	0.18	2.30	0.11	0.30	2.86	0.15	0.40	2.63
0.17	0.32	1.89	0.22	0.47	2.14	0.26	0.54	2.09

(1) : H_2O , (2) : H_3PO_4 , (4) : TBP, (5) : MIBK.

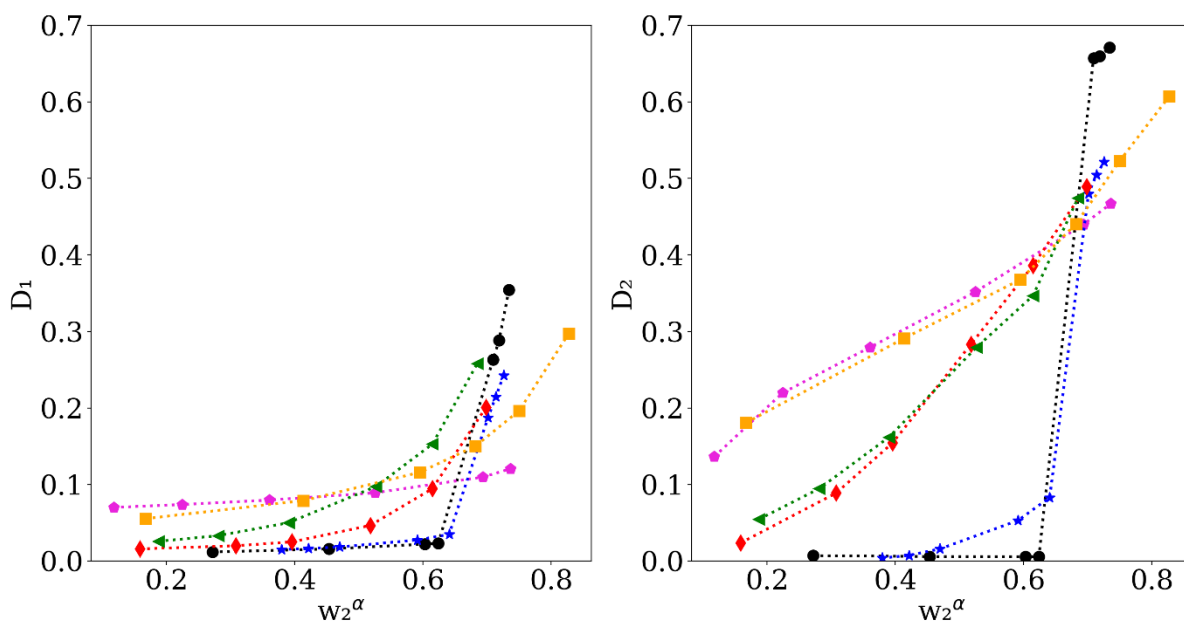


Figure III.20. Distribution de l'eau (D_1) et l'acide phosphorique (D_2) dans le système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K : (●) DIPE, (◆) TBP, (*) $w_3/w_4 = 90/10$, (◆) $w_3/w_4 = 70/30$, (▲) $w_3/w_4 = 50/50$, (■) $w_3/w_4 = 20/80$;

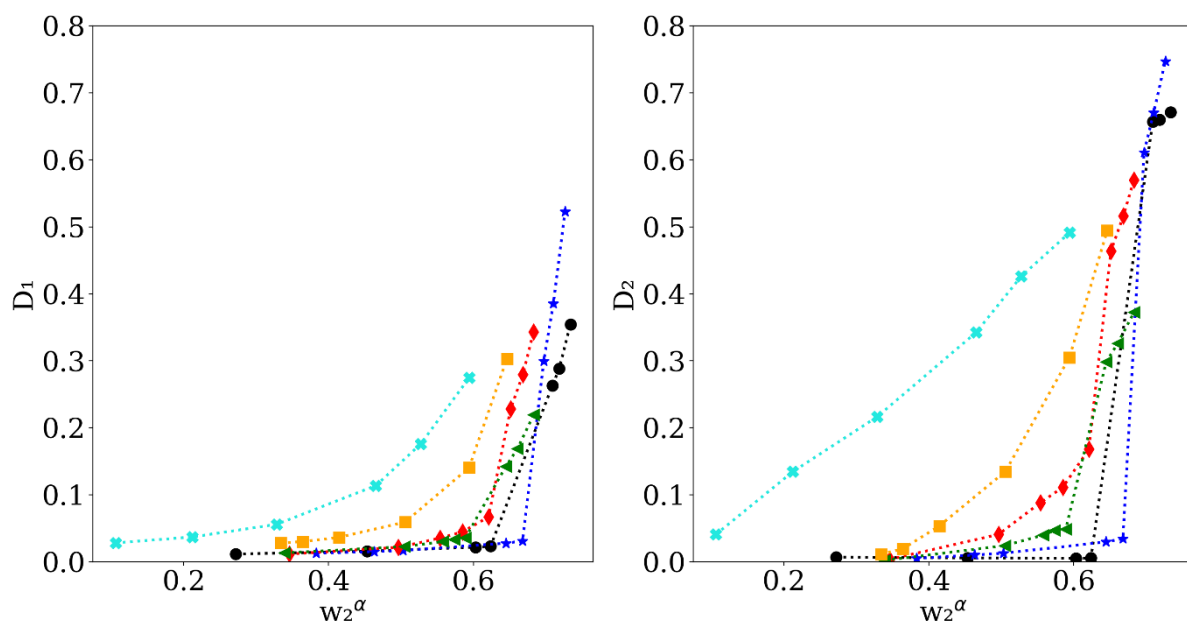


Figure III.21. Distribution de l'eau (D_1) et l'acide phosphorique (D_2) dans le système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K : (●) DIPE, (✱) MIBK, (*) $w_3/w_5 = 90/10$, (◆) $w_3/w_5 = 70/30$, (▲) $w_3/w_5 = 50/50$, (■) $w_3/w_5 = 20/80$.

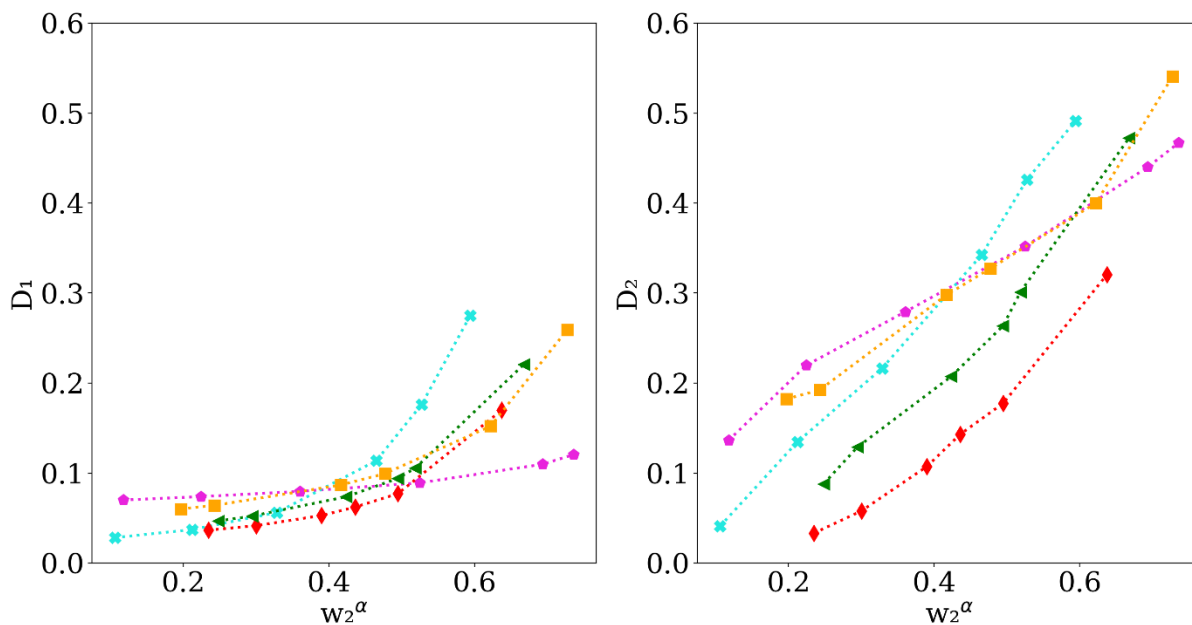


Figure III.22. Distribution de l'eau (D_1) et l'acide phosphorique (D_2) dans le système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (4) + MIBK(5) à 298.2 K : (◆) TBP, (♣) MIBK, (♦) $w_3/w_5 = 70/30$, (▲) $w_3/w_5 = 50/50$, (■) $w_3/w_5 = 20/80$.

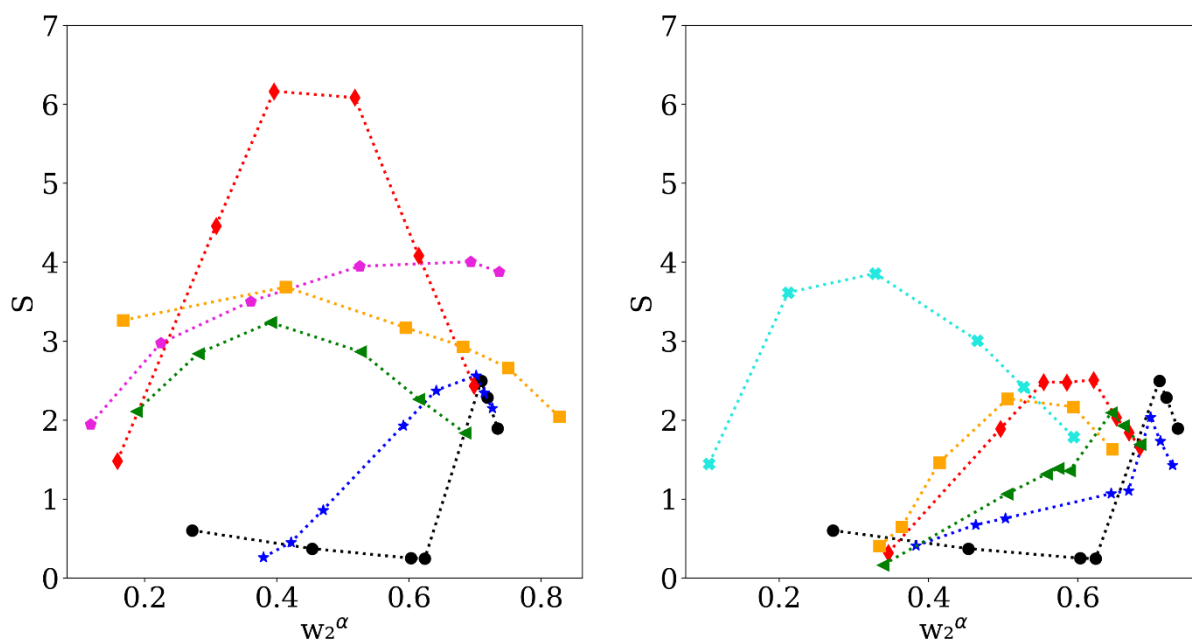


Figure III.23. Facteur de séparation (S) dans les systèmes quaternaires : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + TBP (4) (gauche) et H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + DIPE (3) + MIBK (5) (à droite) à 298.2 K : (●) DIPE, (◆) TBP, (♣) MIBK, (*) $w_3/w_5 = 90/10$, (♦) $w_3/w_5 = 70/30$, (▲) $w_3/w_5 = 50/50$, (■) $w_3/w_5 = 20/80$.

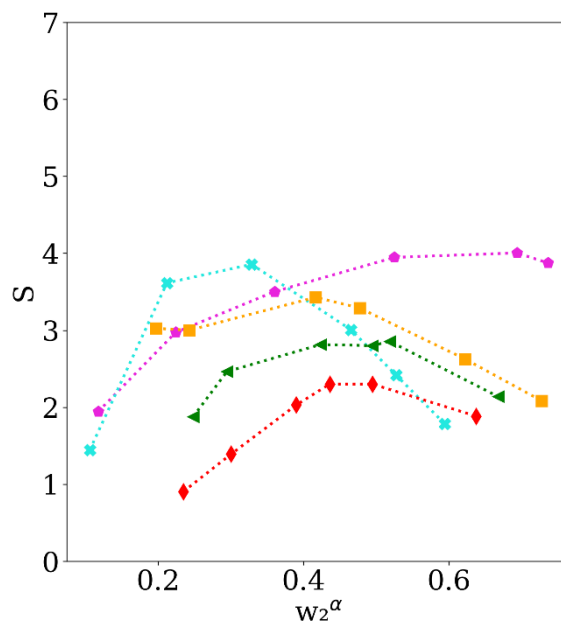


Figure III.24. Facteur de séparation (S) dans le système quaternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K : (◆) TBP, (✕) MIBK, (◆) $w_3/w_5 = 70/30$, (▲) $w_3/w_5 = 50/50$, (■) $w_3/w_5 = 20/80$.

On constate que la répartition de l'acide entre le DIPE et l'eau est presque nulle et que le facteur de séparation est inférieur à l'unité pour des fractions massiques d'acide dans la phase aqueuse inférieures à 0.69 (voir les tableaux III.4 et A6 des pages 100 et 184). Cependant, il devient plus efficace pour des concentrations d'acide plus élevées, ce qui est cohérent avec les résultats observés par Ruiz et al. et Harrison et Roquero^{2,3}.

D'une façon générale, la solubilité de H_3PO_4 dans les solvants mixtes (DIPE + TBP) et (DIPE + MIBK) augmente avec la teneur en TBP et en MIBK, en particulier à des concentrations d'acide plus faibles, comme le montrent les figures III.20 et III.21. En outre, les faibles valeurs de D_2 , en particulier aux faibles concentrations d'acide, peuvent s'expliquer par la forte polarité de l'acide orthophosphorique, qui est facilement solvato par l'eau. Il en résulte que l'acide préfère rester dans la phase aqueuse plutôt que d'immigrer vers la phase organique.

La Figure III.23 illustre la variation du facteur de séparation (S) en fonction de la concentration d'acide phosphorique dans la phase aqueuse et de la teneur en DIPE/modificateur de phase. Notamment, le facteur S pour le solvant mixte (DIPE + TBP) présente une augmentation significative, atteignant une valeur supérieure à 6 pour l'isoplèthe constituée de 0.7 DIPE + 0.3 TBP. Ce saut notable du facteur de séparation peut être attribué à la disparition de la zone triphasique, qui se produit à une composition de 0.794 DIPE + 0.206. Par la suite, le facteur S diminue progressivement avec l'ajout de TBP, bien qu'il reste toujours supérieur à 1.

En outre, lorsque la concentration d'acide phosphorique dépasse 50 g%, le facteur S commence à diminuer progressivement pour tous les solvants mixtes et purs. Cela indique une transition progressive d'une phase structurée principalement par des molécules d'eau à une phase structurée par des molécules de H₃PO₄. La non-linéarité du facteur de séparation est due au comportement non idéal de ces systèmes et à la forte concurrence entre les molécules d'eau et d'acide.

L'augmentation du facteur S du solvant mixte (DIPE + MIBK) pour des concentrations d'acide supérieures à 40 g%, en particulier pour des rapports DIPE/MIBK de 0.7/0.3 et 0.2/0.8, indique une efficacité d'extraction accrue par rapport au DIPE pure.

Pour donner une indication plus claire sur l'effet de séparation du solvant mixte (TBP + MIBK), la Figure III.24 illustre la relation entre le facteur de séparation et le pourcentage massique de l'acide phosphorique dans la phase aqueuse. En général, à une température de 298.2 K et à de faibles concentrations, le TBP est plus efficace que la MIBK. Toutefois, pour des concentrations d'acide comprises entre 20 et 40 g%, la MIBK devient plus performante. Au-delà de 40 g% d'acide, son efficacité diminue. Ceci est cohérent avec les résultats observés par Feki et al ⁵ et Dhouib-Sahnoun et al ¹⁰. Par ailleurs, l'utilisation de solvants mixtes (TBP + MIBK) donne des résultats prometteurs. Le mélange dans un rapport de 80/20, moins visqueux que le TBP pur, présente un facteur de séparation similaire à celui du TBP pour de faibles concentrations. A des concentrations plus élevées, le facteur de séparation est supérieur à celui du MIBK pur. Afin de mieux comparer les propriétés d'extraction de ces solvants, nous avons choisi de présenter leurs facteurs de séparation maximal. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.25.

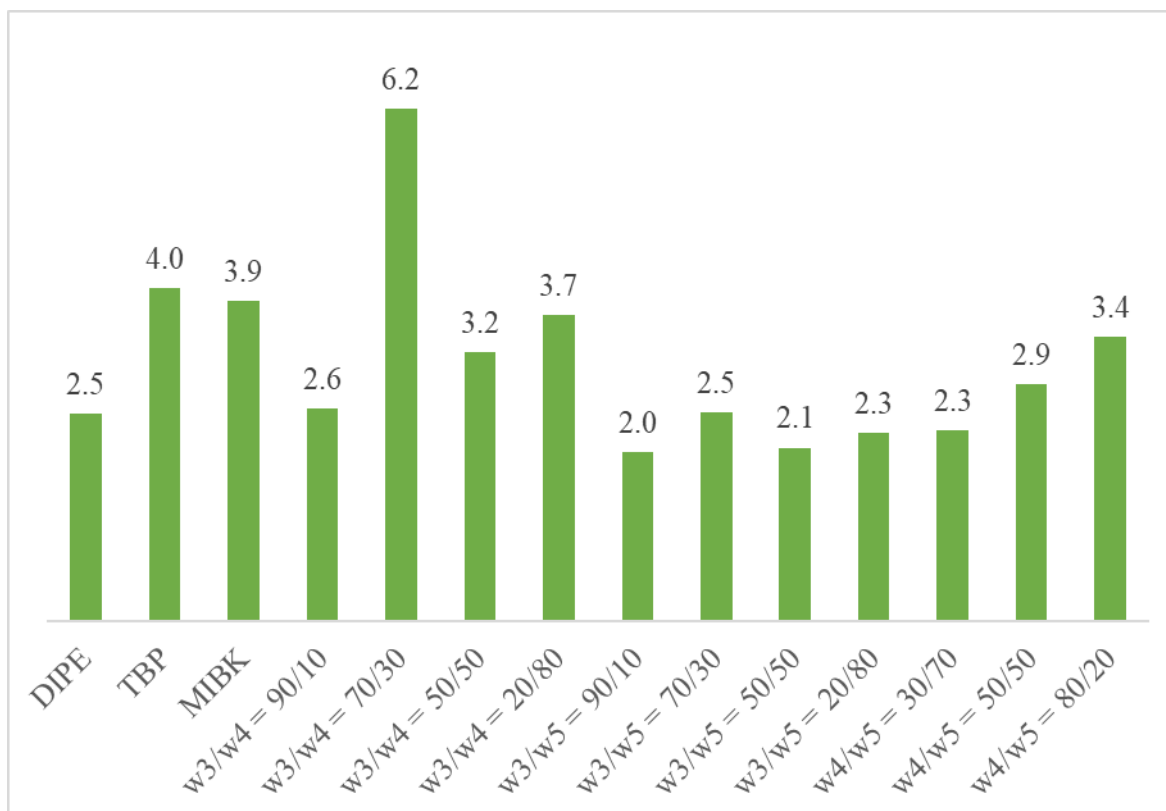


Figure III.25. Facteur de séparation maximal (S_{max}) des solvants [(3) : DIPE, (4) : TBP, (5) : MIBK].

Comme le montre la Figure III.25, le système (0.7 DIPE + 0.3 TBP) s'est distingué par le meilleur facteur de séparation, surpassant nettement le solvant mixte (TBP + MIBK), qui a atteint un facteur de séparation maximal de 3.4, ainsi que ceux des solvants purs tels que le MIBK ($S_{max} = 3.9$), le TBP ($S_{max} = 4$), et le DIPE ($S_{max} = 2.5$). En revanche, le solvant mixte (DIPE + MIBK) n'a pas apporté d'amélioration notable, soulignant la synergie exceptionnelle entre le DIPE et le TBP, qui semble optimiser les propriétés de séparation dans ce rapport spécifique, et offrant des perspectives prometteuses pour l'extraction liquide-liquide de l'acide orthophosphorique.

D'un point de vue moléculaire, la façon dont les molécules interagissent est influencée par leurs charges atomiques partielles et leurs moments dipolaires. L'éther diisopropylique est un éther polaire avec un moment dipolaire (μ) de 1.13 D. Les éthers, en général, possèdent des atomes donneurs comme l'oxygène mais manquent d'atomes d'hydrogène actifs, ce qui leur permet de former des réseaux de liaisons hydrogène par multimérisation¹⁴. Lors de l'extraction de H_3PO_4 à l'aide de DIPE, le processus implique la formation d'un complexe avec une molécule d'eau, ce qui donne le complexe $H_3PO_4 \cdot H_2O \cdot DIPE$ ¹⁴. La formation de ce complexe est due aux interactions de liaison hydrogène entre les molécules de H_3PO_4 , d'eau et du DIPE. Cependant,

l'efficacité de l'extraction n'est notable qu'à des concentrations élevées d'acide orthophosphorique (supérieures à 67 g%), où le réseau d'eau est considérablement modifié pour accueillir H_3PO_4 , formant un réseau d'eau dans H_3PO_4 . Ce complexe est peu soluble à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase DIPE en excès, ce qui conduit à la formation d'une troisième phase, divisant la phase organique en une phase plus légère (principalement DIPE) et une phase plus lourde contenant le complexe $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DIPE}$.

Pour atténuer les problèmes liés à la formation d'une troisième phase, des modificateurs de phase tels que le TBP et le MIBK sont introduits. Le TBP interagit fortement avec le H_3PO_4 par liaison hydrogène, formant divers complexes tels que $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{TBP}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{TBP}$ et $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{TBP}$, comme l'ont proposé Ziat et al ¹⁵, Dhoub-Sahnoun et al ¹⁰ et Zhang et al ¹⁶. Ces interactions augmentent la solubilité du complexe DIPE dans les phases aqueuse et organique, réduisant ainsi la formation d'une troisième phase. La forte liaison hydrogène entre le TBP et le H_3PO_4 est mise en évidence par un déplacement du pic de vibration d'étirement (stretching) P=O dans les spectres FT-IR de 1280 cm^{-1} à 1250 cm^{-1} , confirmant la formation du complexe $\text{TBP} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ ¹⁷.

Le MIBK est un solvant légèrement associatif avec un moment dipolaire plus élevé ($\mu = 2.7 \text{ D}$). Il présente une association intramoléculaire qui peut influencer légèrement les propriétés du mélange de solvants, comme l'ont montré les études diélectriques ¹⁸. Dans les mélanges binaires, le MIBK interagit avec le DIPE, formant des agrégats qui comprennent les deux solvants. La présence de MIBK n'affecte pas de manière significative la taille de la zone triphasée en raison des densités similaires et des interactions moléculaires comparables entre le DIPE et le MIBK. Par conséquent, la troisième phase ne disparaît qu'après l'ajout d'une fraction massique de 0.583 de MIBK.

En conclusion, le mélange TBP + DIPE reste le solvant mixte le plus performant, avec un facteur de séparation supérieur à 6. Même avec la forte compétition entre l'eau et l'acide due à la liaison hydrogène, nous pouvons conclure que ce solvant organique est un candidat approprié pour l'extraction de l'acide phosphorique. D'après la structure chimique du TBP et de l'acide, il est clair que le TBP solvate fortement l'acide phosphorique. Cela implique que, pour la même quantité, moins d'étapes sont nécessaires pour extraire l'acide phosphorique. Sur la base des résultats LLE obtenus, on peut conclure que le solvant mixte (0.3 TBP + 0.7 DIPE) est un candidat potentiel pour améliorer l'extraction de l'acide phosphorique des solutions aqueuses à 298.2 K. Ce solvant mixte (0.3 TBP + 0.7 DIPE) fait preuve d'une efficacité exceptionnelle pour l'extraction de l'acide phosphorique, combinant une efficacité d'extraction élevée, une

séparation sélective tout en réduisant la viscosité et en évitant la formation d'une troisième phase, ce qui améliore considérablement le flux du processus. Par conséquent, cette combinaison de solvants présente des applications industrielles prometteuses dans la production d'acide phosphorique de haute pureté, bien qu'elle nécessite un examen attentif de la régénération du solvant et de l'élimination des impuretés métalliques.

III.8 Conclusion

Une étude systématique a été réalisée pour analyser les équilibres liquide-liquide pour les systèmes quaternaires : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{TBP}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{MIBK}$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP} + \text{MIBK}$ à 298.2 K sous pression atmosphérique en utilisant la méthode du point de trouble et la méthode graphique d'Othmer afin de quantifier l'effet du TBP et du MIBK sur la formation de trois phases liquides avec le DIPE et évaluer l'efficacité de l'extraction de l'acide phosphorique par les solvant mixtes (DIPE + TBP), (DIPE + MIBK) et (TBP + MIBK). La cohérence et l'extrapolation des lignes de conjugaison a été évaluée à l'aide des équations d'Othmer-Tobias et de Hand, qui ont montré un niveau élevé de concordance avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0.99.

Le modèle NRTL a été utilisé pour modéliser le système quaternaire : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP} + \text{MIBK}$. Ce modèle a fourni des résultats précis, en accord avec les données expérimentales, comme le montrent les faibles valeurs de l'écart quadratique moyen (RMSD) et de l'écart absolu moyen (AAD), qui sont respectivement de 0.0135 et 0.0093.

Les résultats ont révélé que la zone triphasée disparaissait après l'ajout de 0.206 de TBP et de 0.583 de MIBK. Le facteur S pour (DIPE + MIBK) s'est légèrement amélioré pour les concentrations d'acide supérieures à 40 g% pour les rapports DIPE/MIBK de 70/30 et 20/80, ce qui est mieux que le DIPE pur, qui nécessite des concentrations d'acide plus élevées.

Le solvant mixte TBP + DIPE reste le solvant le plus performant par rapport au MIBK + DIPE, TBP + MIBK et aux solvants purs. Le solvant mixte (0.3 TBP + 0.7 DIPE) est potentiellement capable d'améliorer l'extraction de l'acide phosphorique à partir de solutions aqueuses. Ces résultats peuvent avoir des implications significatives pour l'optimisation des paramètres des procédés industriels pour l'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique.

III.9 Références Bibliographiques

- (1) Huang, M.; Zhong, B.; Li, J. Viscosity of the Tributyl Phosphate + Methyl Isobutyl Ketone + Phosphoric Acid System. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, 53 (9), 2029-2032. DOI: 10.1021/je700746a.
- (2) Harrison, C. H.; Roquero, P. Liquid-Liquid Equilibria of the System Water/Phosphoric Acid/Diisopropyl Ether at (273.15, 283.15, and 293.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, 49 (2), 218-220. DOI: 10.1021/je030158+.
- (3) Ruiz, F.; Marcilla, A.; Ancheta, A., M.; Rico, C. Liquid-Liquid Equilibrium of the Three Liquid Phases at Equilibrium System Water-Phosphoric Acid-Di-Isopropyl Ether at 25 and 40°C. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1986**, 4 (4), 789-802. DOI: 10.1080/07366298608917893.
- (4) Feki, M. Study of the multicomponent system wet process phosphoric acid-methyl isobutyl ketone at 40 °C phase equilibria and extraction performances. *Chemical Engineering Journal* **2002**, 88 (1-3), 71-80. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00246-7.
- (5) Feki, M.; Fourati, M.; Chaabouni, M. M.; Ayedi, H. F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40°C of the system water-phosphoric acid-methylisobutylketone. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1994**, 72 (5), 939-944. DOI: 10.1002/cjce.5450720523.
- (6) Hannachi, A.; Habaili, D.; Chtara, C.; Ratel, A. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology* **2007**, 55 (2), 212-216. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.12.014.
- (7) Shlewit, H.; Alibrahim, M.; Aoudi, A. Solvent Extraction of Phosphoric Acid Using TBP/Diisopropyl Ether in Kerosene. *Solvent extraction research and development, Japan* **2004**, 11, 11-20.
- (8) Campos Assuncao, M.; Cote, G.; Andre, M.; Halleux, H.; Chagnes, A. Phosphoric acid recovery from concentrated aqueous feeds by a mixture of di-isopropyl ether (DiPE) and tri- n -butylphosphate (TBP): extraction data and modelling. *RSC Advances* **2017**, 7 (12), 6922-6930. DOI: 10.1039/C6RA25440C.
- (9) Treybal, R. E. *Extracción en fase líquida*; Uteha, 1968.
- (10) Dhouib-Sahnoun, R.; Feki, M.; Ayedi, H. F. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Phosphoric Acid + Tributyl Phosphate at 298.15 K and 323.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2002**, 47 (4), 861-866. DOI: 10.1021/je010293r.
- (11) Jin, Y.; Li, J.; Luo, J.; Zheng, D.; Liu, L. Liquid-Liquid Equilibrium in the System Phosphoric Acid/Water/Tri-n-butyl Phosphate/Calcium Chloride. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, 55 (9), 3196-3199. DOI: 10.1021/je100054k.

- (12) Liu, C.; Ren, Y.; Wang, Y. n. Liquid–Liquid Equilibria for the Quaternary System H_3PO_4 – NaCl – H_2O –TBP at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014**, *59* (1), 70-75. DOI: 10.1021/je400817m.
- (13) Ziat, K.; Messnaoui, B.; Bounahmidi, T.; de la Guardia, M.; Garrigues, S. Liquid–liquid equilibria in the system H_3PO_4 – KCl – H_2O –tri-n-butyl phosphate: experiments and modelling. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *224* (1), 39-46. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.05.004.
- (14) Yacu, W. A. Purification of phosphoric acid by solvent extraction. Aston University, 1977.
- (15) Ziat, K.; Mesnaoui, B.; Bounahmidi, T.; Boussen, R.; de la Guardia, M.; Garrigues, S. Modelling of the ternary system $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *201* (2), 259-267. DOI: 10.1016/S0378-3812(02)00134-6.
- (16) Zhang, S.; Chen, Y.; Zhang, T.; Lv, L.; Zheng, D.; Zhong, B.; Tang, S. Separation of H_3PO_4 from HCl-wet-processing phosphate rocks leach liquor by TBP: Extraction equilibria and mechanism study. *Separation and Purification Technology* **2020**, *249*, 117156. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117156>.
- (17) Wu, Z.; She, L.; Ye, P.; Zhu, T.; Li, J.; Zhang, X.; Ma, J.; Wang, T. Extraction of H_3PO_4 from low-grade phosphate rocks leachate of HCl-route by the mixture of TBP and IPE: Optimization, mass transfer and mechanism. *Journal of Molecular Liquids* **2023**, *370*, 120861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120861>.
- (18) Das, J. K.; Dash, S. K.; Swain, N.; Swain, B. B. Ultrasonic investigation in a polar-polar system—methyl isobutyl ketone (MIBK) and aliphatic alcohols. *Journal of Molecular Liquids* **1999**, *81* (2), 163-179. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(99\)00065-3](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00065-3).

Chapitre IV : Optimisation des conditions de cristallisation

IV.1 Introduction

Ce chapitre apporte à la littérature des données de solubilité de l'acide phosphorique dans l'eau nouvellement mesurées par la calorimétrie dans le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$ afin de délimiter les domaines de stabilité de l'acide orthophosphorique et de ses hydrates. Ainsi, nous mettons l'accent sur des nouvelles phases stables ou métastables dans ce domaine de composition. Ensuite, la prise en compte de tous les phases stables ou métastables a permis de corréliser tous les phénomènes observés, d'obtenir des équations représentatives des courbes de liquidus, d'affiner et d'extrapoler les courbes expérimentales. L'ensemble des coordonnées stables et métastables des transformations invariantes ont été calculées avec précision.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude du système formé par l'acide ortho- et pyrophosphorique. Ce système a été repris afin de comprendre les conditions de cristallisation de ces deux composés et de mettre en évidence l'existence de leur éventuel polymorphisme. À cette fin, les équilibres liquide-solide (ELS) de l'acide pyrophosphorique ont été étudiés en profondeur. Les contradictions dans les données de la littérature ont été résolues par une expérimentation systématique : mesures de solubilité, calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et diffraction des rayons X (DRX). En outre, la modélisation thermodynamique de l'ELS a conduit à une représentation cohérente et affinée des phénomènes observés. Enfin, les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été utilisées pour déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace de l'acide pyrophosphorique à l'aide du logiciel EXPO 2014.

Ces études ont donné lieu à une publication parue :

- « *Liquid and crystallized phases stability in the sub-system $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$: Experimental determination and modeling* ». M. Mouhib, R. Chiriac, F. Toche, J.J. Counioux, J. Saab, M. Kaddami C. Goutaudier. *Thermochim. Acta*, **2024**, 740, p. 179837.

IV.2 Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$

IV.2.1 Étude expérimentale

Malgré une certaine dispersion des résultats expérimentaux, les données bibliographiques sont relativement cohérentes, mais des incertitudes subsistent sur la nature des phases solides en équilibre, comme le montre la Figure IV.2. Il convient de noter que toutes les données de la littérature sont des mesures de solubilité obtenues par des méthodes analytiques et

conductimétriques, en utilisant des germes pour amorcer la cristallisation. En revanche, cette étude a été réalisée à l'aide de mesures calorimétriques, sans ensemencement.

Les analyses DSC de mélanges visqueux sont particulièrement délicates, ce qui est le cas du système $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$. La cristallisation de l'acide phosphorique par un simple refroidissement est difficile en raison de sa tendance à rester dans un état liquide surfondu. La cristallisation de phases stables ou métastables se produit souvent lors du réchauffement lent du mélange. Pour pallier au manque de reproductibilité des mesures, un programme DSC spécifique (Figure IV.1) a été mis au point après de nombreux essais. Les mélanges d'acide phosphorique et d'eau en proportion variable ont été préparés et scellés dans des cupules en acier inoxydable. Ils ont ensuite été soumis à des cycles de refroidissement / chauffage rapides pour amorcer la cristallisation. Ensuite, trois cycles de chauffage et de refroidissement à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été effectués pour améliorer et étudier la reproductibilité des phénomènes thermiques observés.

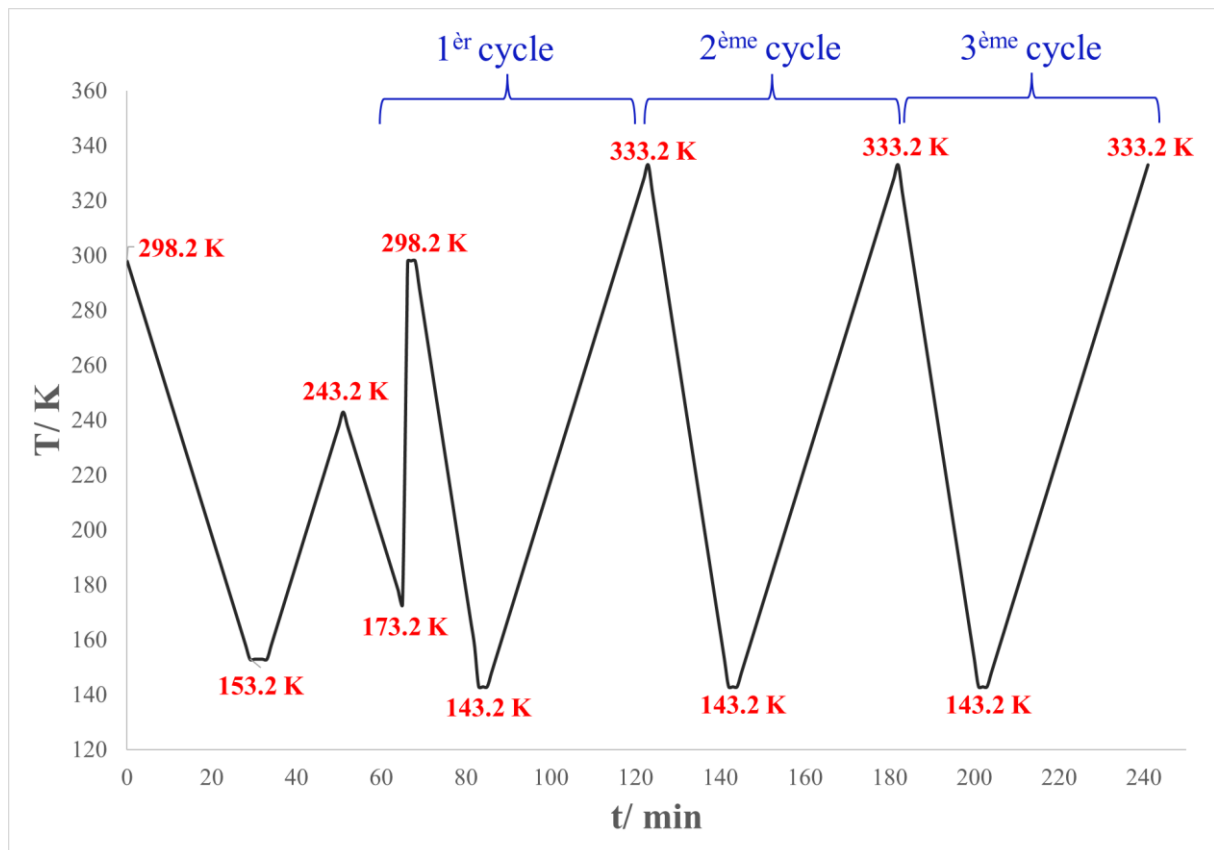


Figure IV.1. Profil du balayage en température adopté pour les analyses DSC.

Afin de vérifier les résultats bibliographiques dans tout le domaine de composition-température, une étude systématique du binaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ a été réalisée par des mesures calorimétriques. La Figure IV.2 montre tous les mélanges étudiés dans ce système binaire, ainsi que les courbes de liquidus des différents auteurs¹⁻⁵. Le diagramme de phase est représenté en

fraction molaire d'acide phosphorique afin de faciliter la visualisation des phénomènes impliqués, notamment dans les domaines de concentration plus élevée. D'après les courbes DSC présentées ci-après, l'existence de pics se chevauchant peut être observée dans presque toute la gamme de composition, ce qui suggère la complexité du système étudié. L'analyse de l'ensemble des données calorimétriques est résumée dans le Tableau IV.1. Dans un souci de clarté, les résultats obtenus sont regroupés et analysés en fonction de la phase terminale ou des phases intermédiaires finalement identifiées : la glace, l'hémihydrate, le décahydrate et enfin la forme anhydre de l'acide orthophosphorique.

Conformément à la littérature et la Société allemande d'analyse thermique (GEFTA)^{6,7}, les températures des points invariants, incluant la fusion des composés purs, des eutectiques et des transitions, sont déterminées à partir des températures d'apparition (Onset), et les températures de liquidus correspondent au sommet du pic. Pour un pic endothermique, la température d'apparition est déterminée en extrapolant la ligne de base et le côté avant du pic jusqu'à leur intersection. En outre, la température maximale, quant à elle, est la température à laquelle le taux de flux de chaleur atteint son maximum.

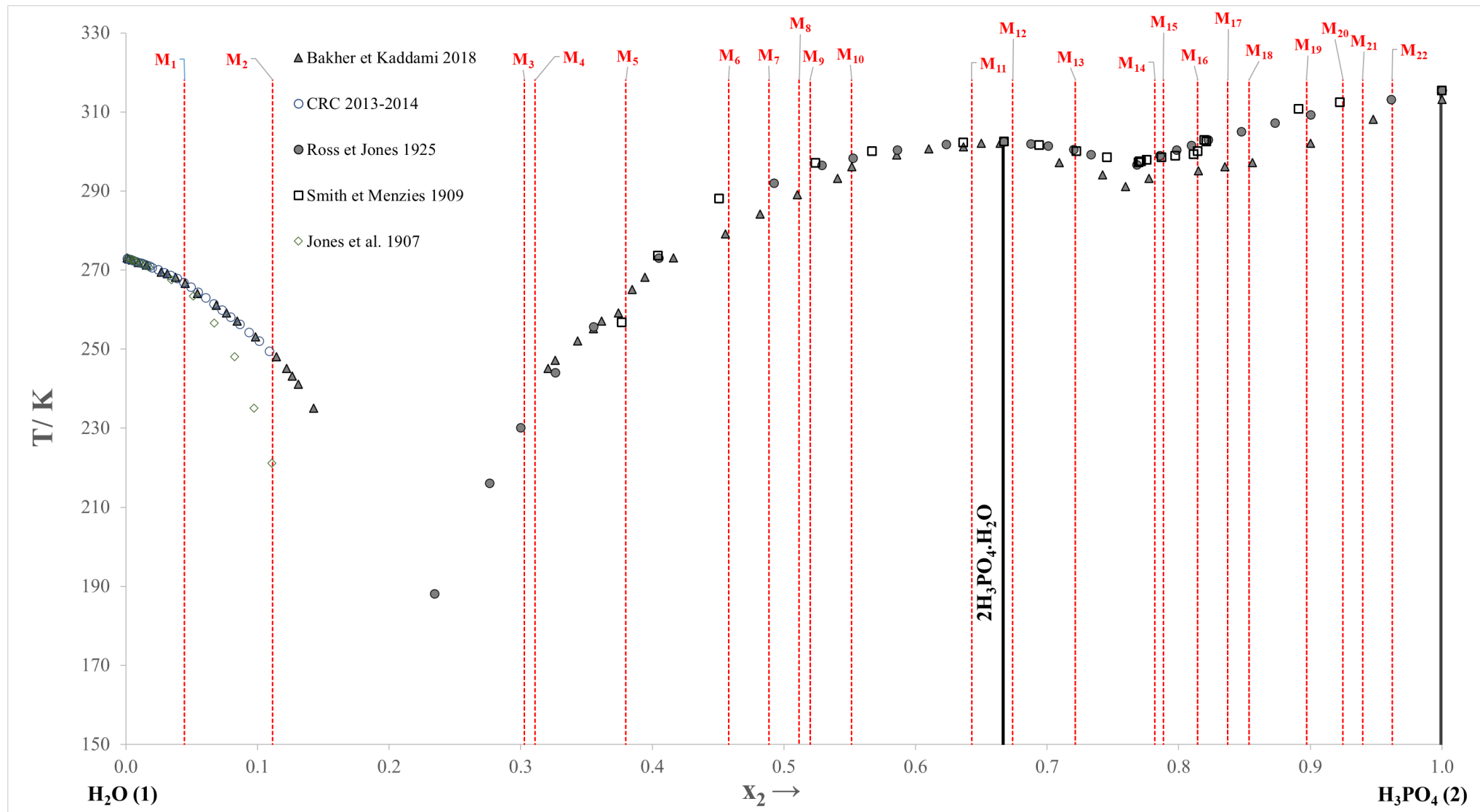


Figure IV.2. Représentation graphique des compositions des mélanges étudiés dans le diagramme binaire H₂O (1) + H₃PO₄ (2).

- **Liquidus de la glace :**

Les différents auteurs s'accordent sur les valeurs de solubilité de la glace, du moins pour les mélanges dilués en H_3PO_4 . Deux mélanges M_1 ($x_2 = 0.045$) et M_2 ($x_2 = 0.112$) sont soumis au programme de refroidissement / chauffage avec des vitesses de balayage variables (Figures IV.3 et IV.4). A une vitesse de chauffage de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, le système ne parvient pas à atteindre l'équilibre thermique. En revanche, une vitesse de balayage de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ permet d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique, où le pic endothermique de fusion de la glace est identique pour les deux cycles de chauffage du mélange M_1 . Toutes les analyses seront donc par la suite enregistrées à $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'analyse des échantillons M_1 et M_2 confirme les valeurs de solubilité de la bibliographie, avec des points de fusion observés à 268.2 K et 247.7 K , respectivement. De plus l'analyse de ces deux mélanges montre l'existence de deux transformations invariantes à $(156.6 \pm 0.0)\text{ K}$ et $(177.9 \pm 1.4)\text{ K}$. L'ensemble des mesures DSC permet de les attribuer respectivement à une eutexie métastable correspondant à la cristallisation de la glace et de forme basse température métastable α de l'hémihydrate de l'acide orthophosphorique et une eutexie stable mettant en jeu sa forme stable.

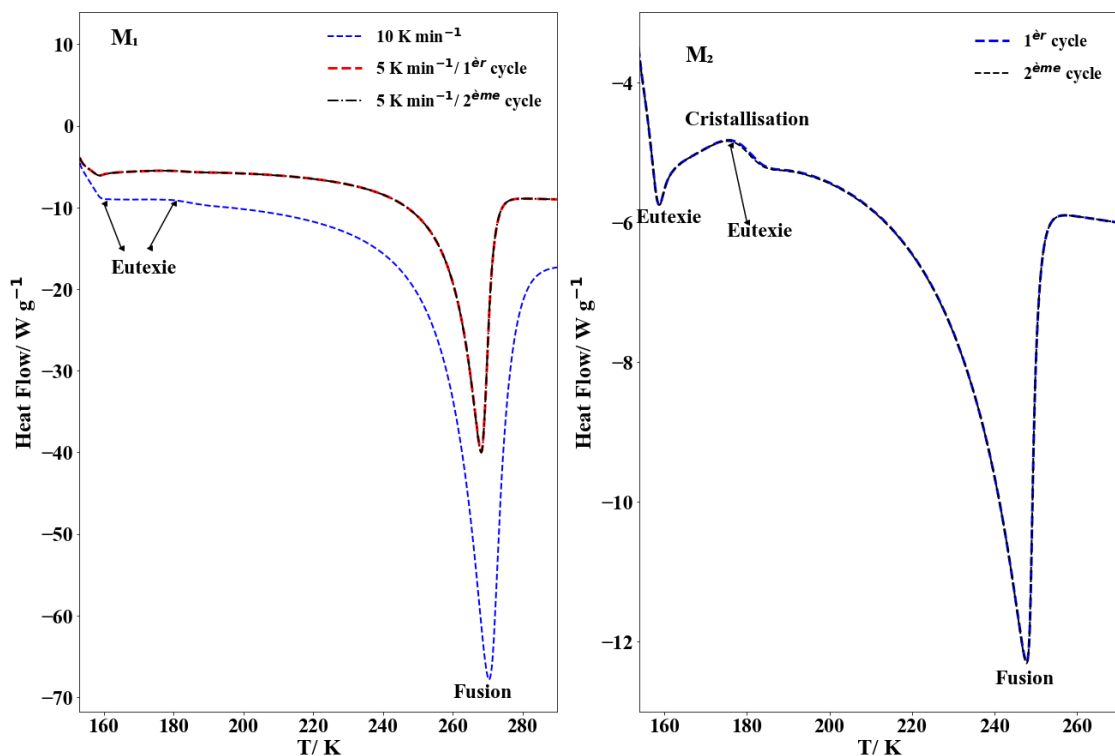


Figure IV.3. Courbes DSC des mélanges M_1 ($x_2 = 0.045$) à 10 et $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$; M_2 ($x_2 = 0.112$) à $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

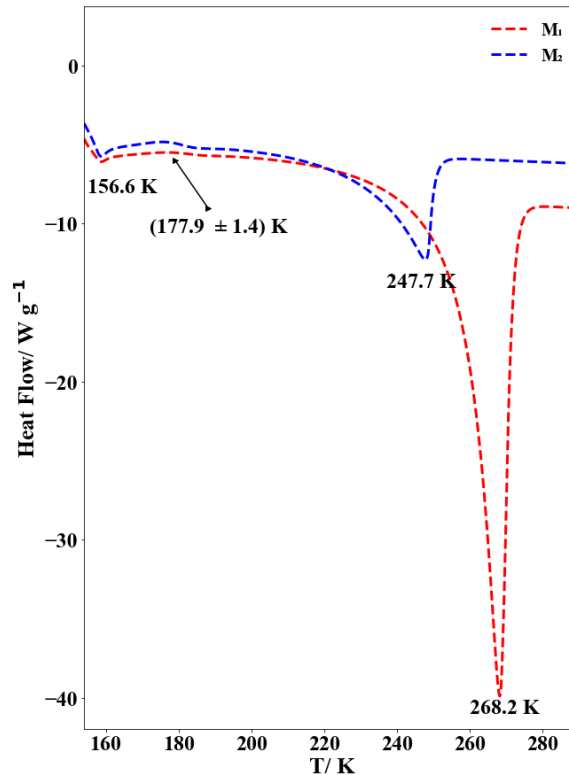


Figure IV.4. Superposition des courbes DSC des mélanges M_1 ($x_2 = 0.045$) et M_2 ($x_2 = 0.112$) du liquidus de glace à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

- **L'hémihydrate de l'acide orthophosphorique ($2\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) :**

Le domaine de cristallisation de cet hydrate est extrêmement vaste en température et en composition et les phénomènes observés sont variés, avec en particulier l'apparition systématique de pics exothermiques intenses de cristallisation lors de la montée en température.

- a. L'analyse des mélanges M_3 , M_4 , M_5 et M_6 (Figure IV.5) met en évidence l'impossibilité d'obtenir une cristallisation dans leur domaine de composition relativement éloigné de la composition de l'hémihydrate, ce qui suffit pour expliquer la dispersion des valeurs de solubilité bibliographiques par ailleurs très cohérentes de part et d'autre de ce domaine.

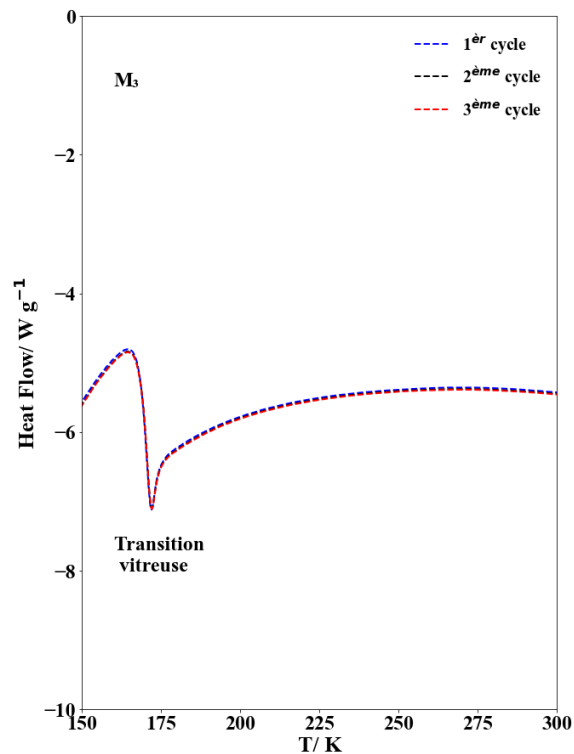


Figure IV.5. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage du mélange M_3 ($x_2 = 0.303$) à 5 K.min^{-1} .

- b. Les thermogrammes des mélanges M_7 , M_8 , M_9 , M_{11} , M_{12} , M_{13} , M_{14} , et M_{15} permettent de définir la courbe de liquidus expérimentale d'une forme métastable basse température α de cet hémihydrate, avec une fusion congruente à environ 271 K. Des cristaux ont été préparés à partir du mélange M_9 et maintenus à basse température durant de longues périodes. La recherche de maille par diffraction des rayons X sur monocristal a systématiquement conduit à la stoechiométrie de l'hémihydrate, ce qui indique qu'il n'existe pas d'autre hydrate que ceux déjà connus de la littérature. D'autre part, la maille obtenue correspond toujours à la structure monoclinique $P2_{1/c}$ déjà répertoriée. La détermination cristallographique de la structure métastable α n'a en conséquence pas été possible.
- c. Les enregistrements des mélanges M_{11} , M_{12} et M_{13} proches de la stoechiométrie de l'hémihydrate montrent, à des températures proches de la fusion congruente, l'existence de pics de transformations endothermiques reproductibles qui présentent toutes les caractéristiques de transitions de phases. Ce qui se traduit en conséquence par l'existence de trois domaines de cristallisation de phases stables β , γ et δ . Les deux premières présenteraient des points de fusion

correspondant à des équilibres métastables et la dernière au point de fusion stable de l'hémihydrate. Compte tenu de leur faible différence de température, on peut conclure que leurs fonctions de Gibbs, et par suite leurs solubilités, sont très voisines et que le domaine de cristallisation de la phase δ pourrait correspondre à un nouveau domaine de stabilité de la forme β . Par ailleurs, l'existence de ce polymorphisme corrobore l'hypothèse des difficultés concernant les mesures de solubilité et de surcroît leur interprétation.

- d. Les températures de fin de fusion de la forme haute température δ sont confirmées par l'analyse des mélanges M_8 , M_9 , M_{10} , M_{11} , M_{12} , et M_{13} .
- e. Le mélange M_{14} montre après le 3^{ème} cycle de chauffe un pic endothermique unique et fin caractéristique d'un phénomène invariant (fusion d'un mélange eutectique ou fusion congruente) du décihydrate.
- f. Les cristaux d'acide phosphorique hémihydraté semblent présenter un riche polymorphisme. Des analyses DRX sur poudre d'échantillons correspondant à la composition théorique de l'acide phosphorique hémihydraté ($2H_3PO_4 \cdot H_2O$) ont été tentées à différentes températures. Les poudres étaient recouvertes d'un film étanche (Kapton®) afin d'éviter tout contact avec l'air et l'humidité, puis immergées dans de l'azote liquide. Des scans DRX successifs dans un intervalle de temps de 7 min ont été réalisés lors de la remontée non contrôlée en température. La Figure IV.6 compare les diffractogrammes de 2 échantillons enregistrés lors de la montée en température : tous les pics sont attribuables à la forme connue de l'hémihydrate (fiche ICDD 00-025-0607), les variations d'intensité pouvant être liées à des orientations préférentielles. En revanche, les figures IV.7 et IV.8 montrent les différents cycles d'enregistrement d'un même échantillon, et des variations importantes d'intensités de certaines raies apparaissent lors du réchauffement. Mais les moyens techniques disponibles ne permettent pas d'aller plus loin dans l'analyse structurale. Avec toutes les difficultés liées à la cristallisation de mélanges visqueux, l'analyse structurale de la forme métastable α et des transitions $\beta / \gamma / \delta$ restent à étudier pour valider nos hypothèses basées sur la cohérence des thermogrammes et les règles de construction des diagrammes de phases binaires.

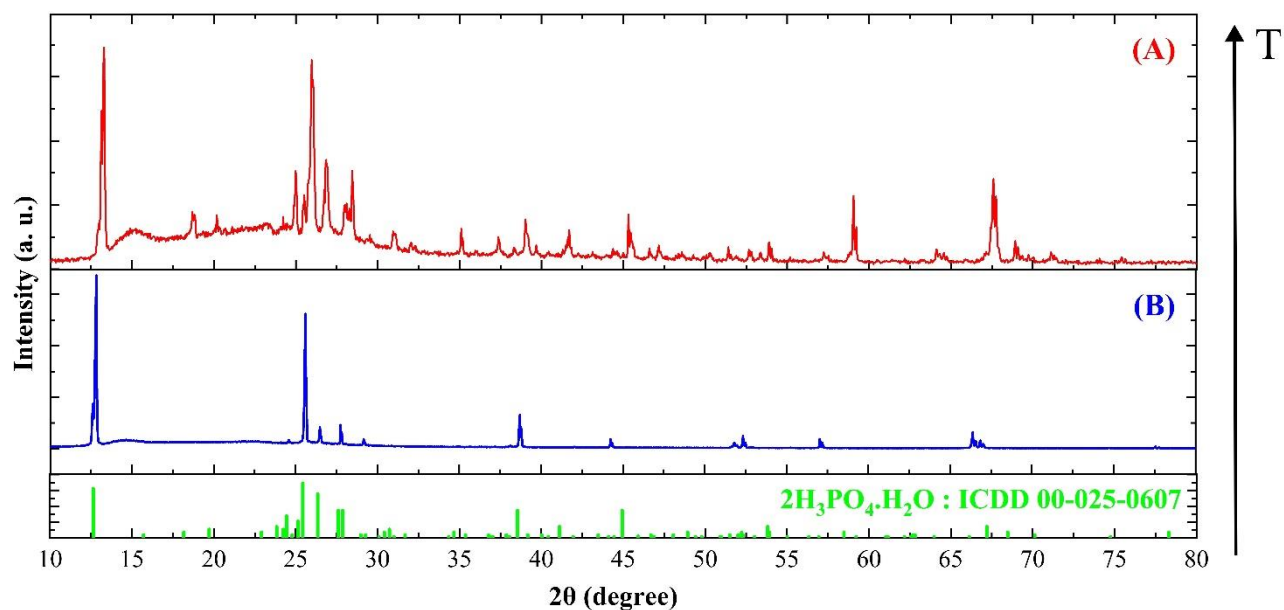


Figure IV.6. Evolution en température des diffractogrammes de RX des échantillons correspondant à la composition théorique du $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

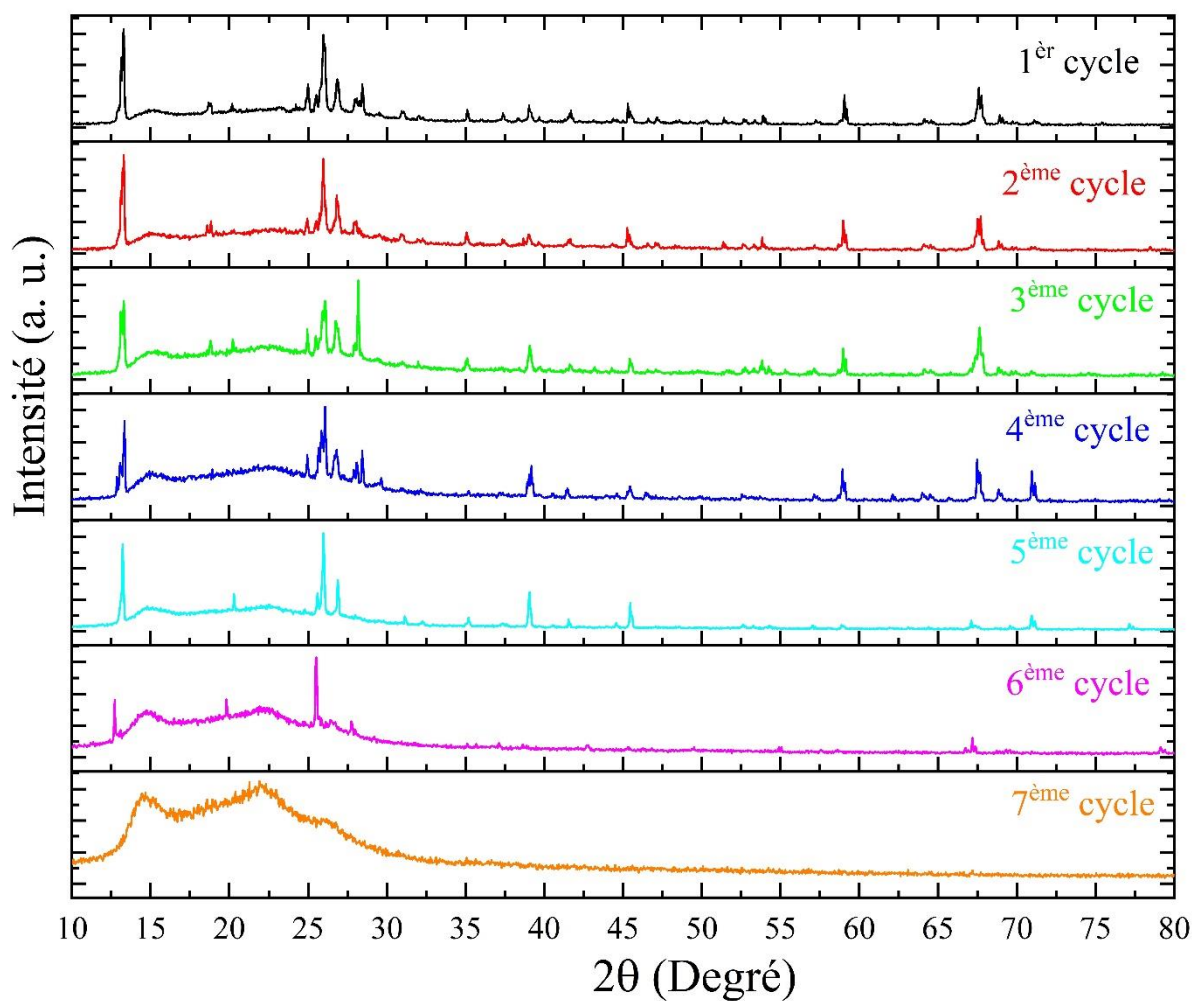


Figure IV.7. Diffractogrammes de RX pour des analyses successives de l'échantillon (A).

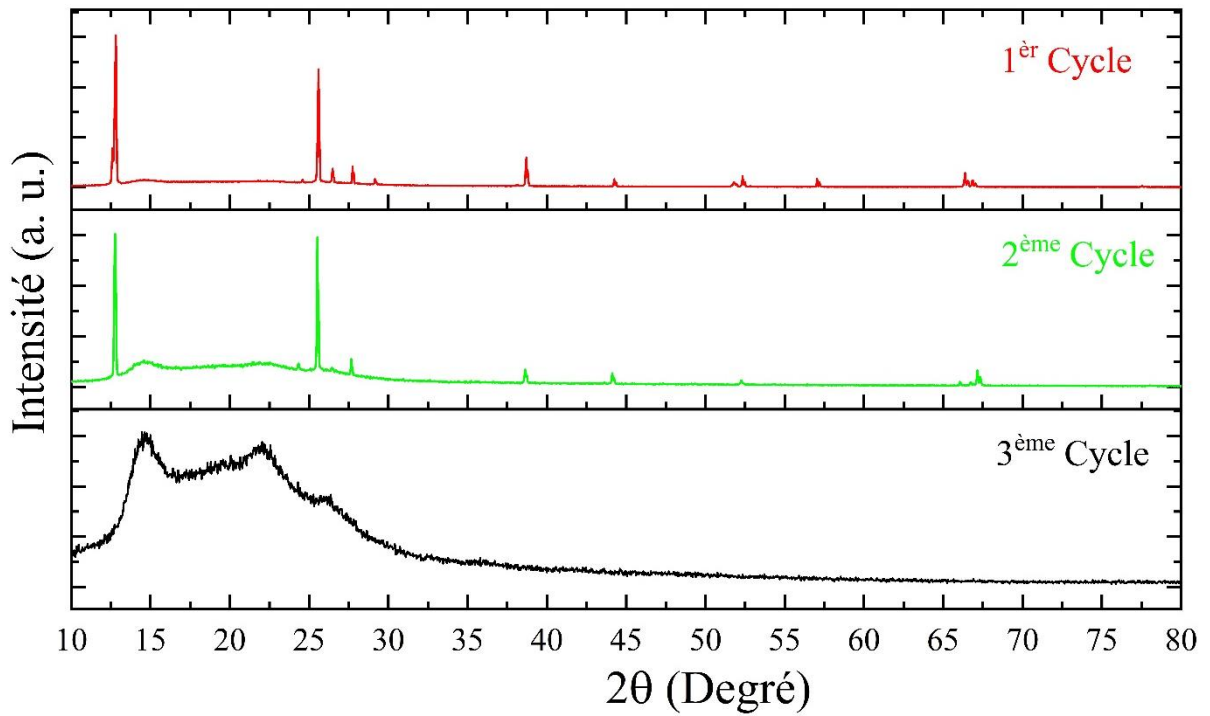


Figure IV.8. Diffractogrammes de RX pour des analyses successives de l'échantillon (B).

Les résultats de la calorimétrie dans le domaine de composition molaire [0.2 – 0.8] sont présentés dans la Figure IV.13.

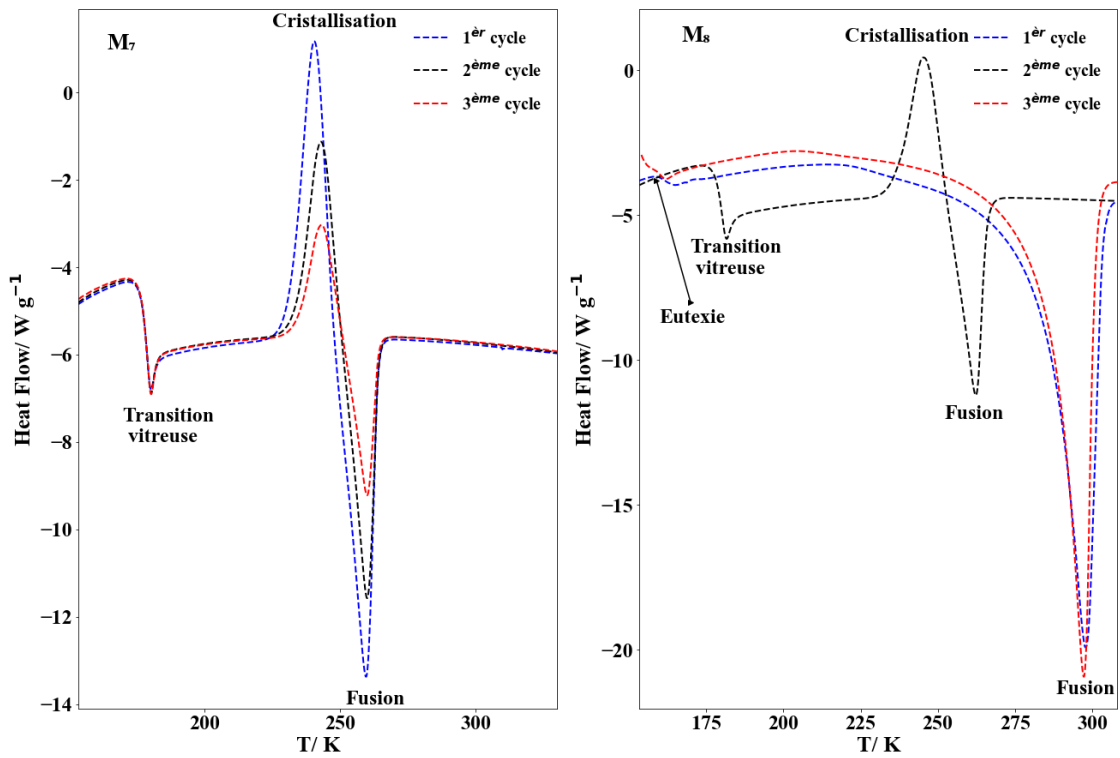


Figure IV.9. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_7 ($x_2 = 0.488$) et M_8 ($x_2 = 0.512$) à $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

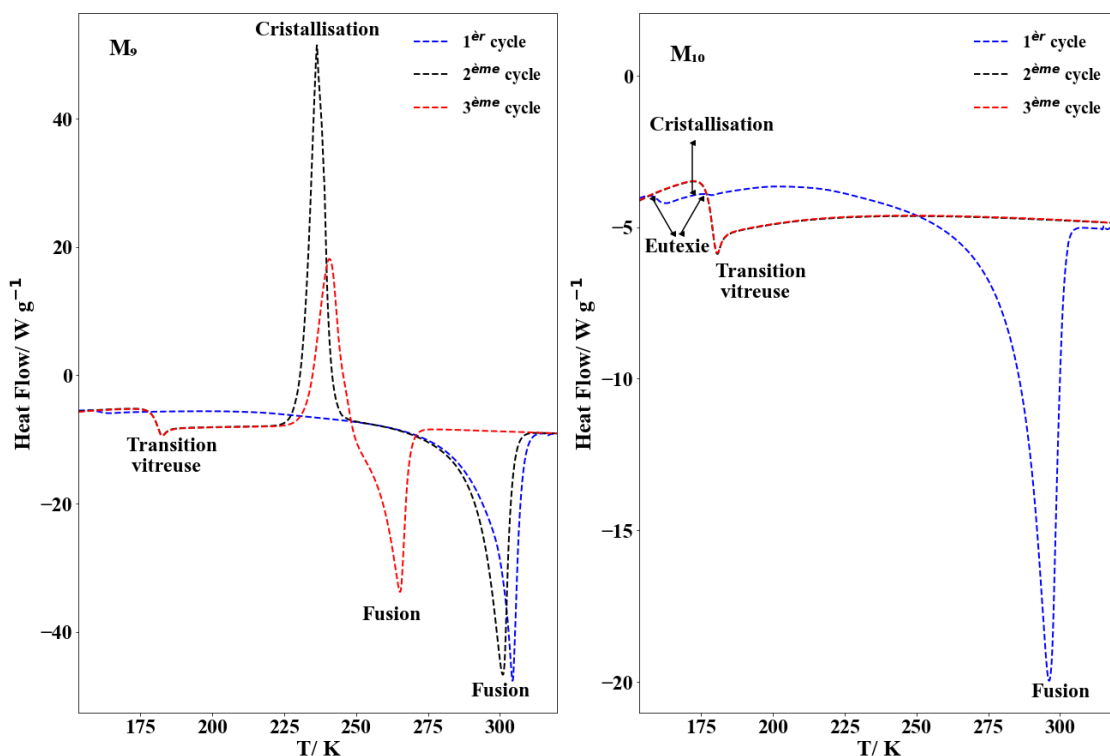


Figure IV.10. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_9 ($x_2 = 0.520$) et M_{10} ($x_2 = 0.551$) à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

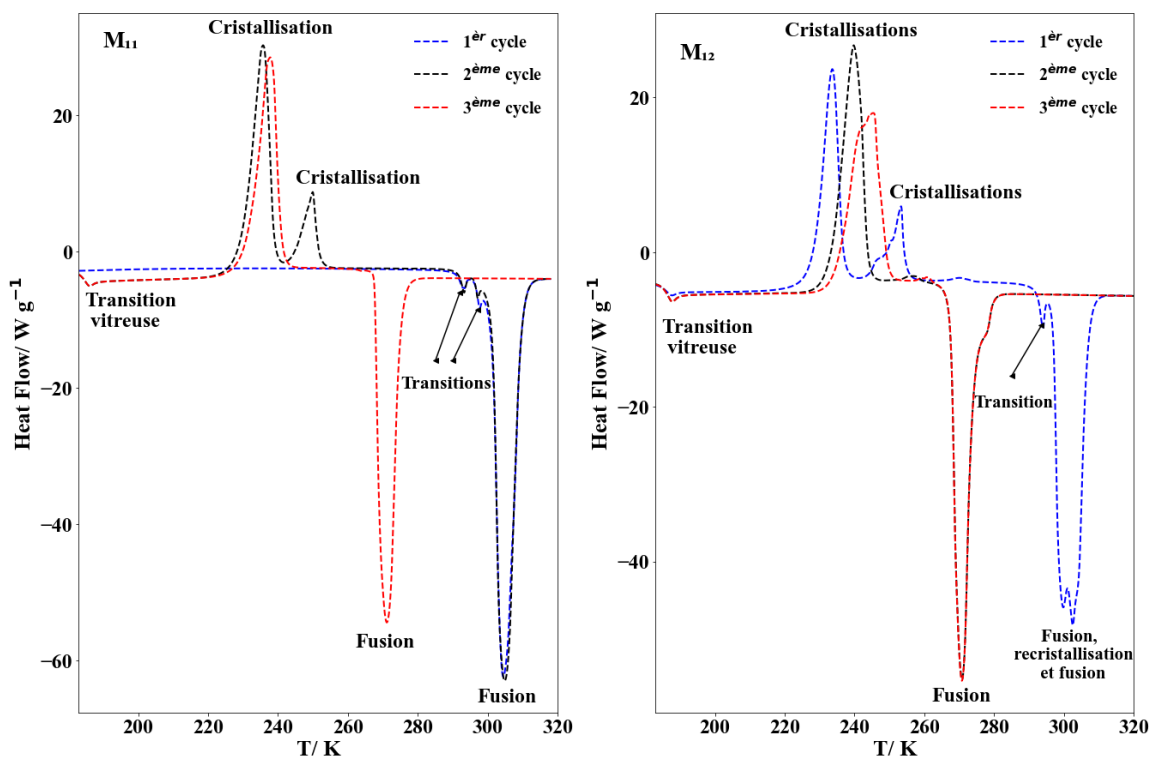


Figure IV.11. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_{11} ($x_2 = 0.643$) et M_{12} ($x_2 = 0.674$) à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

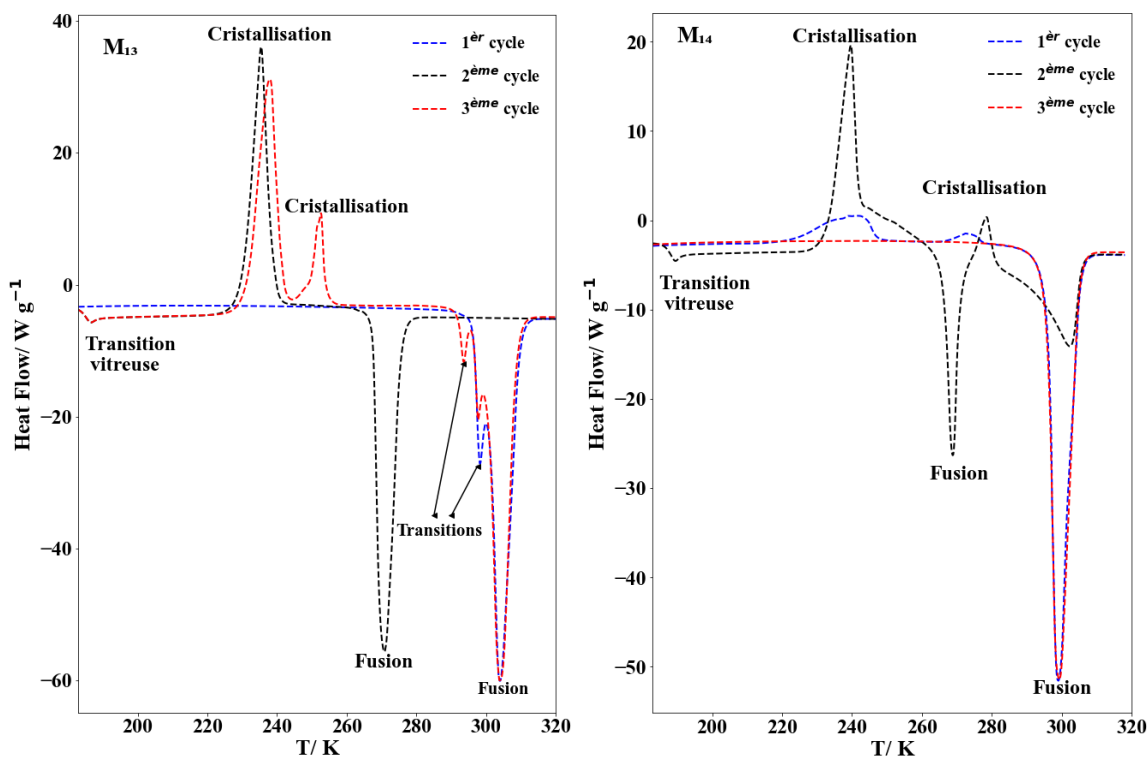


Figure IV.12. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_{13} ($x_2 = 0.722$) et M_{14} ($x_2 = 0.782$) à $5 K.min^{-1}$.

- **Le décahydrate de l'acide orthophosphorique ($10\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) :**

L'analyse de nos thermogrammes enregistrés entre les points M_{14} à M_{22} est cohérente avec l'existence du décahydrate proposé par Smith ⁴ et Bakher ¹, bien qu'aucun diffractogramme n'est pu être enregistré dans ce domaine de composition. Il présente des équilibres stables et métastables avec la phase liquide et une température de fusion congruente métastable mesurée à 301.5 K. Le domaine de cristallisation stable est très étroit en température et composition et par suite il semble difficilement utilisable industriellement. Les données calorimétriques expérimentales sont illustrées dans le zoom de la Figure IV.18.

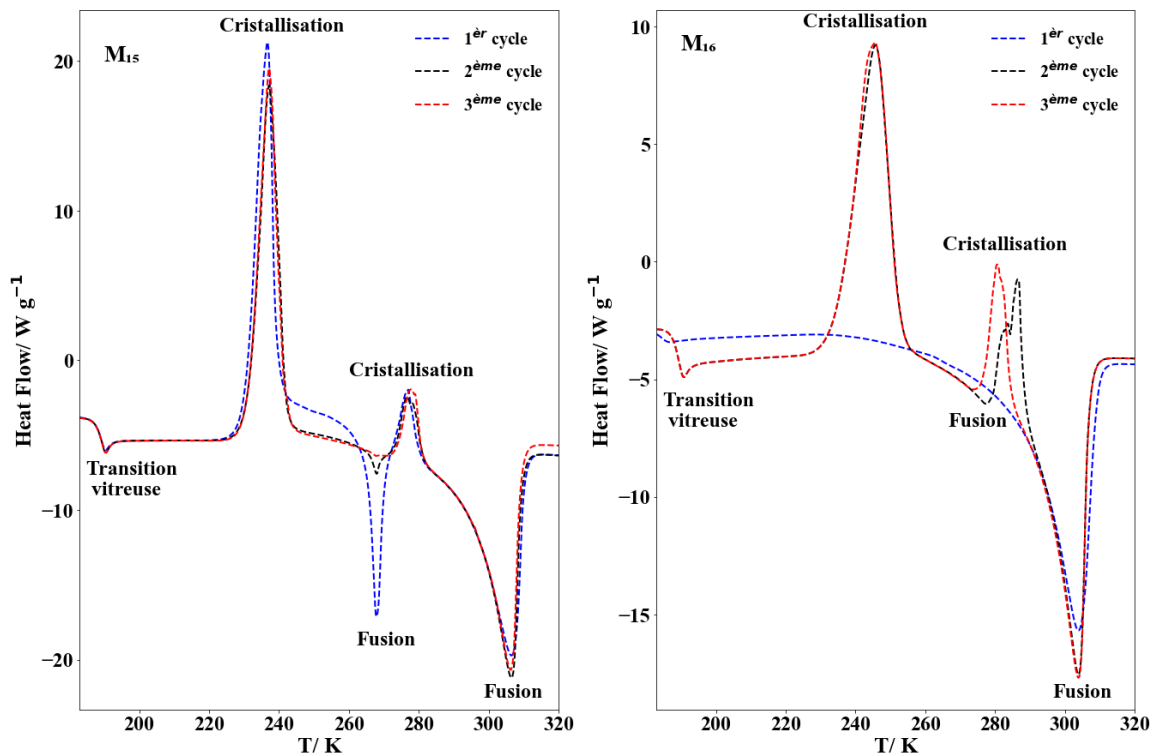


Figure IV.14. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_{15} ($x_2 = 0.788$) et M_{16} ($x_2 = 0.814$) à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

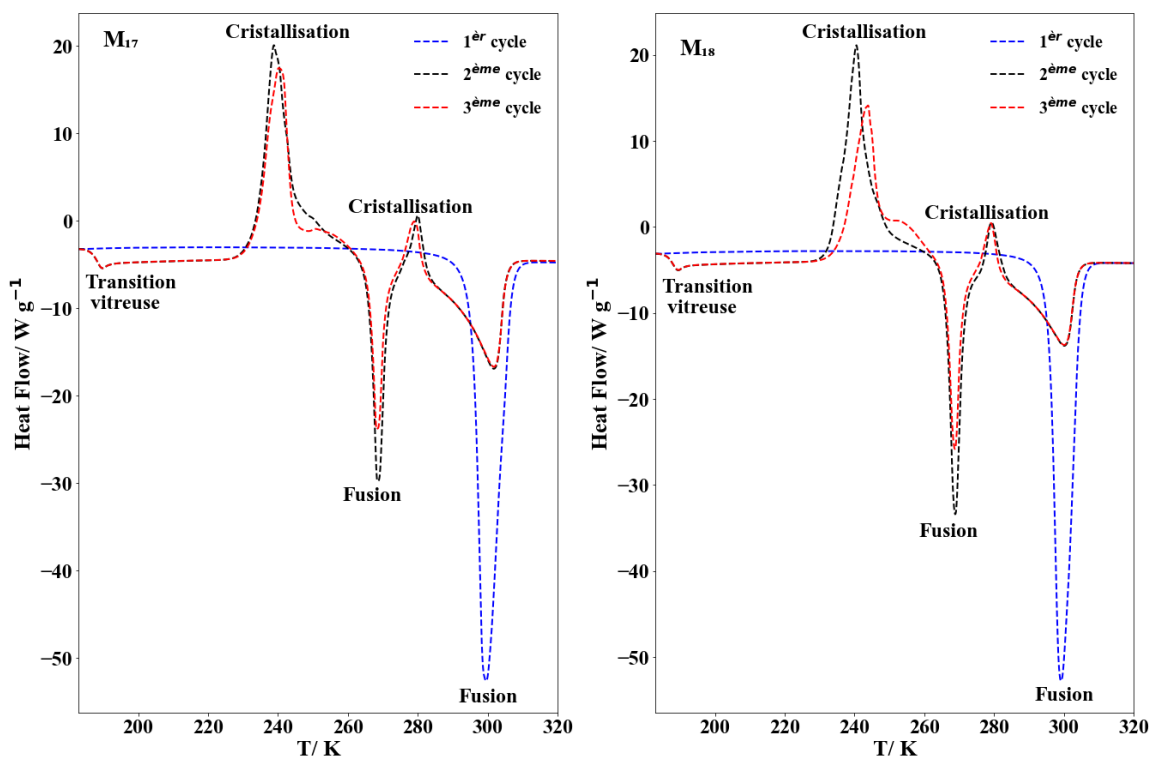


Figure IV.15. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_{17} ($x_2 = 0.837$) et M_{18} ($x_2 = 0.853$) à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

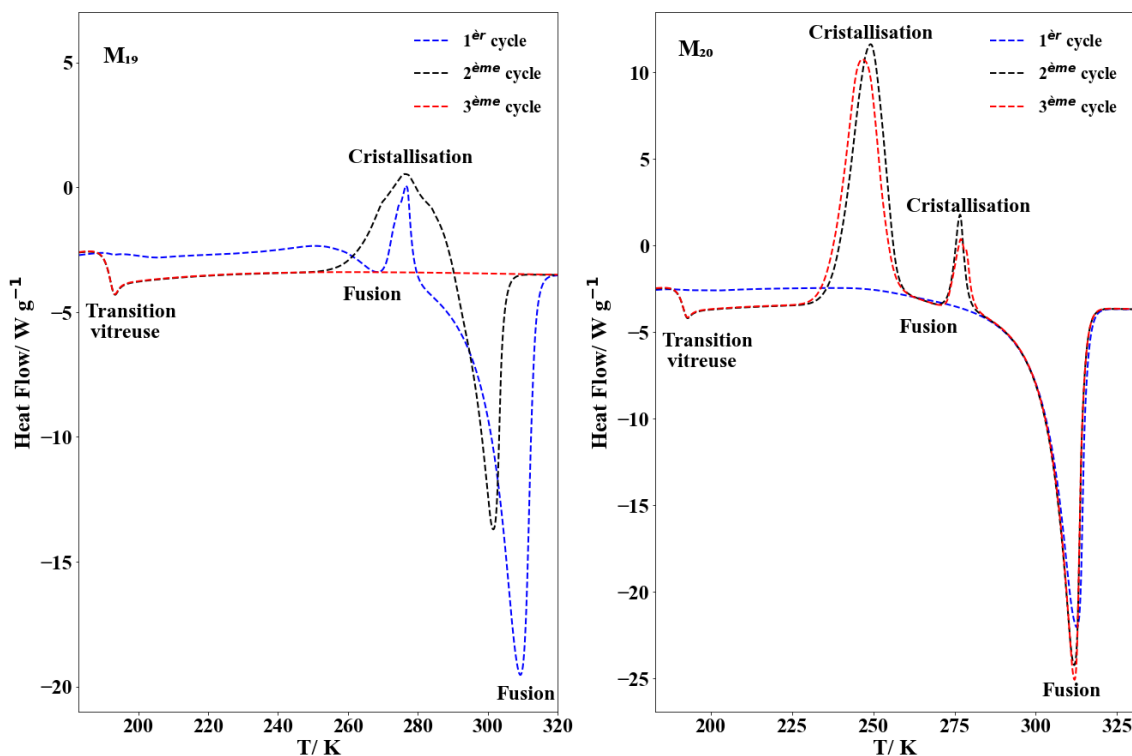


Figure IV.16. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M_{19} ($x_2 = 0.897$) et M_{20} ($x_2 = 0.925$) à $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

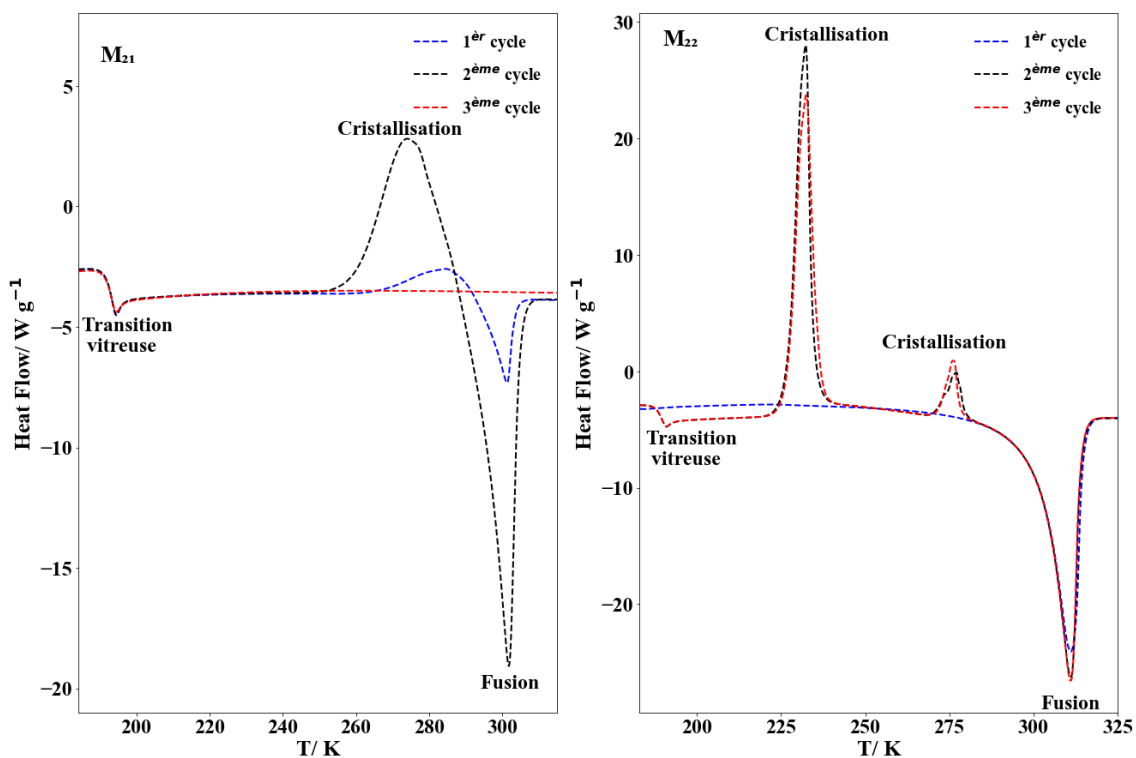


Figure IV.17. Courbes DSC de 3 cycles successifs de chauffage des mélanges M₂₁ (x₂ = 0.940) et M₂₂ (x₂ = 0.962) à 5 K.min⁻¹.

- L'acide orthophosphorique anhydre (H₃PO₄) :

L'analyse des échantillons M₁₉, M₂₀ et M₂₂, repérés dans les figures IV.16 et IV.17, confirme les valeurs de solubilité de la bibliographie. Son domaine de cristallisation est notablement étendu en composition.

La Figure IV.19 présente une vue d'ensemble de toutes les valeurs expérimentales obtenues par des mesures calorimétriques.

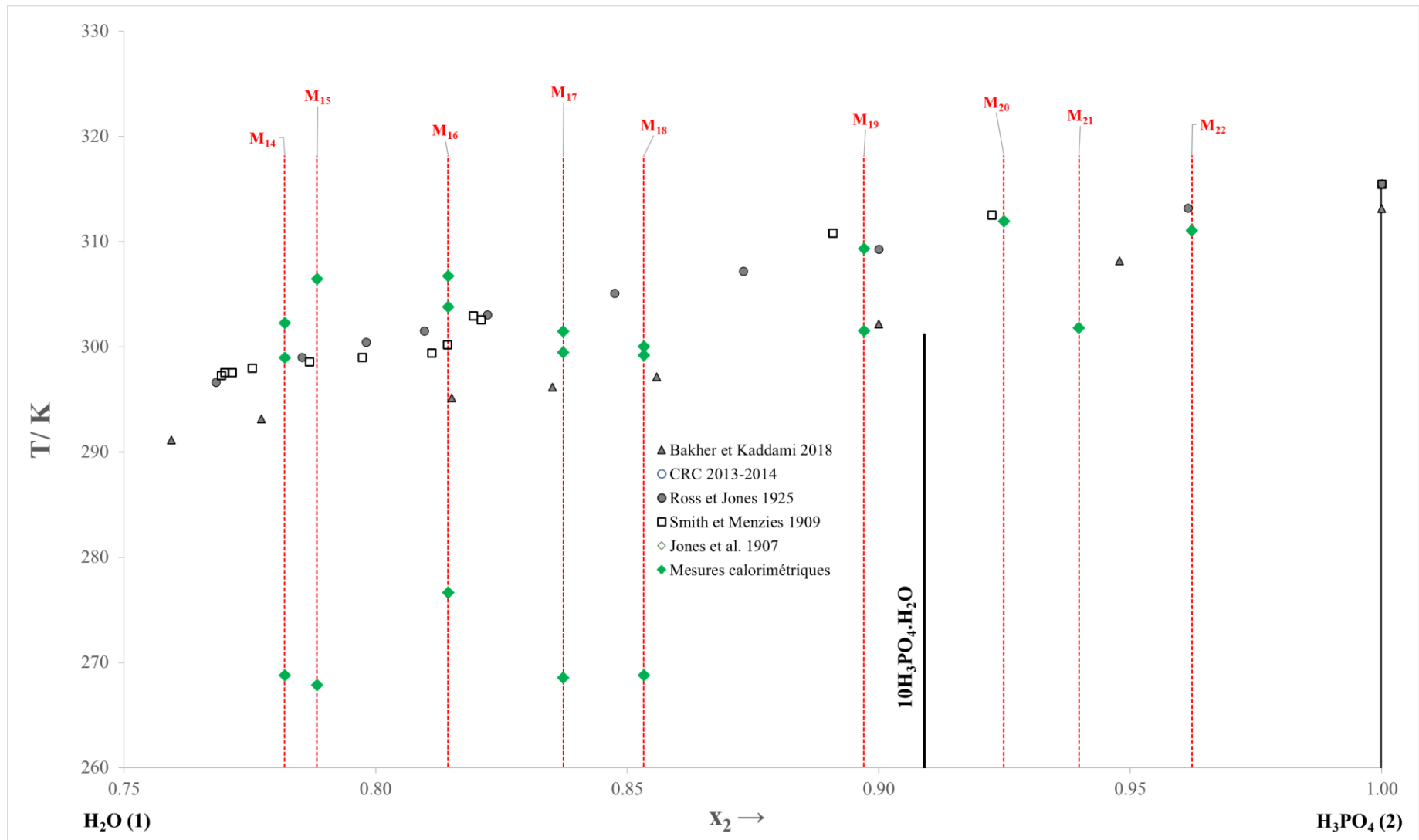


Figure IV.18 . Diagramme de phase du système H₂O + H₃PO₄ dans le domaine de composition molaire [0.75 – 1.0] présente les points expérimentaux obtenus par calorimétrie

Tableau IV.1. Données d'équilibre solide-liquide pour le système : H₂O + H₃PO₄ à partir des courbes DSC pour $\beta = 5 \text{ K.min}^{-1}$.

Mélange	T/ K	w ₂	x ₂	Transformation	Phase
M ₁	156.6	0.203	0.045	Eutexie métastable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁	179.3	0.203	0.045	Eutexie stable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁	268.2	0.203	0.045	Fusion	Glace
M ₂	156.5	0.406	0.112	Eutexie métastable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₂	176.6	0.406	0.112	Eutexie stable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₂	247.7	0.406	0.112	Fusion	Glace
M ₃	--	0.703	0.303	Pas de cristallisation	-----
M ₄	--	0.711	0.311	-----	-----
M ₅	--	0.769	0.380	-----	-----
M ₆	--	0.821	0.458	-----	-----
M ₇	259.5	0.839	0.488	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₈	159.0	0.851	0.512	Eutexie métastable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₈	263.1	0.851	0.512	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₈	297.8	0.851	0.512	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₈	262.3	0.851	0.512	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₉	304.4	0.855	0.520	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₉	301.0	0.855	0.520	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₉	265.3	0.855	0.520	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₀	157.8	0.870	0.551	Eutexie métastable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₀	176.5	0.870	0.551	Eutexie stable	L ₁ \rightleftharpoons Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁₀	296.2	0.870	0.551	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁₁	290.9	0.907	0.643	Transition	$\beta \rightarrow \gamma$
M ₁₁	296.1	0.907	0.643	Transition	$\gamma \rightarrow \delta$
M ₁₁	304.8	0.907	0.643	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁₁	271.0	0.907	0.643	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₂	302.5	0.918	0.674	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁₂	270.7	0.918	0.674	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₂	299.8	0.918	0.674	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (γ)
M ₁₂	292.5	0.918	0.674	Transition	$\beta \rightarrow \gamma$
M ₁₃	270.8	0.934	0.722	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₃	303.8	0.934	0.722	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
M ₁₃	292.4	0.934	0.722	Transition	$\beta \rightarrow \gamma$
M ₁₃	296.5	0.934	0.722	Transition	$\gamma \rightarrow \delta$
M ₁₄	268.8	0.951	0.782	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₄	302.3	0.951	0.782	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₄	299.0	0.951	0.782	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₅	267.9	0.953	0.788	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
M ₁₅	306.4	0.953	0.788	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₆	303.8	0.960	0.814	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₆	276.7	0.960	0.814	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ) Métastable
M ₁₆	306.8	0.960	0.814	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₇	299.5	0.966	0.837	Péritexie	L ₁ + H ₃ PO ₄ \rightleftharpoons 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O
M ₁₇	268.6	0.966	0.837	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ) Métastable
M ₁₇	301.5	0.966	0.837	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₈	299.2	0.969	0.853	Péritexie	L ₁ + H ₃ PO ₄ \rightleftharpoons 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O
M ₁₈	268.8	0.969	0.853	Fusion	2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ) Métastable
M ₁₈	300.0	0.969	0.853	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₁₉	309.3	0.979	0.897	Fusion	H ₃ PO ₄
M ₁₉	301.5	0.979	0.897	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₂₀	311.9	0.985	0.925	Fusion	H ₃ PO ₄
M ₂₁	301.8	0.988	0.940	Fusion	10H ₂ O.H ₃ PO ₄
M ₂₂	311.0	0.993	0.962	Fusion	H ₃ PO ₄

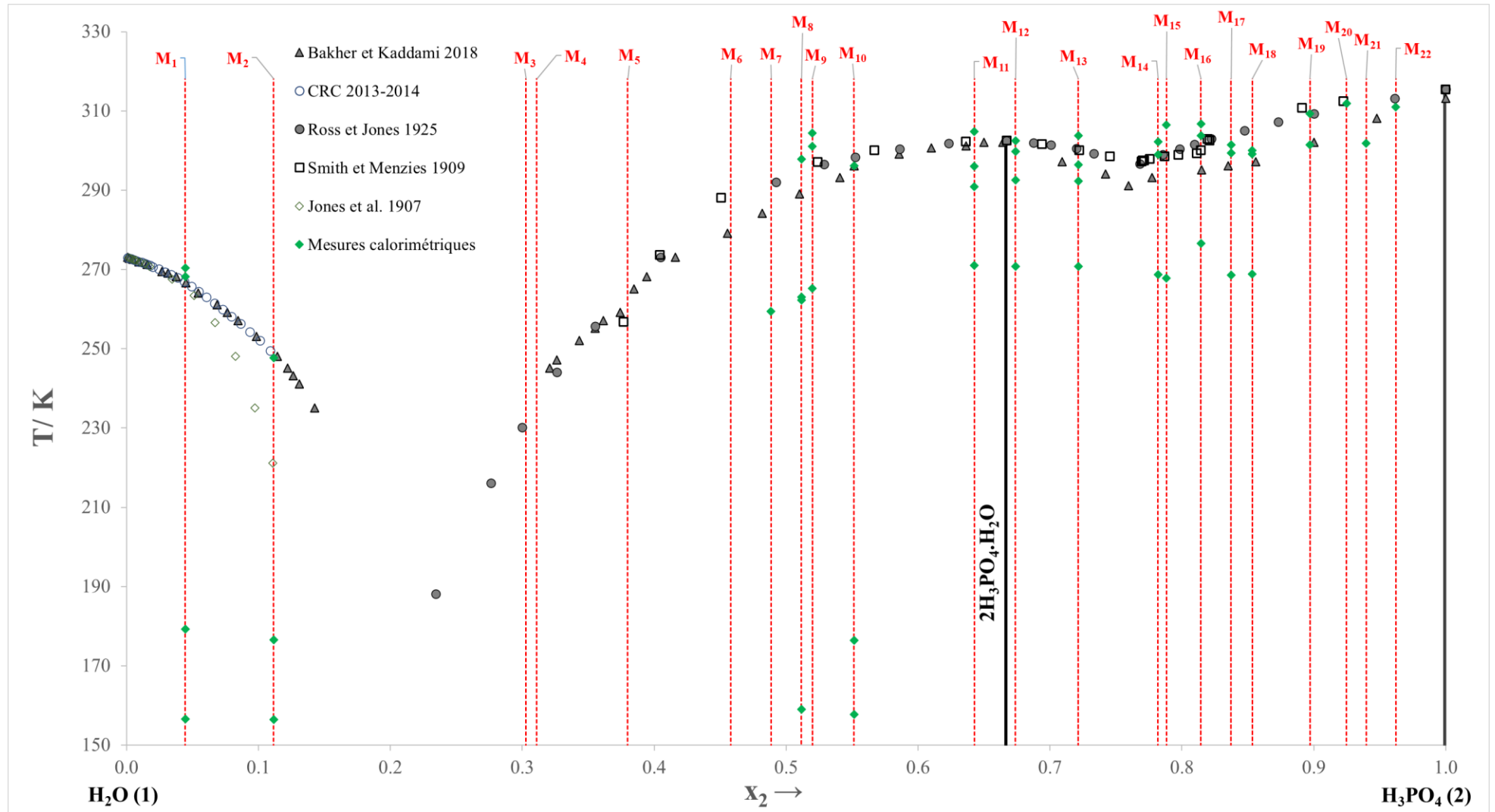


Figure IV.19. Diagramme de phase du système $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ présente les points mesurés par calorimétrie.

IV.2.2 Modélisation thermodynamique

La modélisation des équilibres solide-liquide isobares du système binaire H₂O-H₃PO₄ a été réalisée en supposant un comportement quasi-idéal de la solution ^{8, 9}. La relation entre la température et la composition du liquidus d'un composé cristallisé donné (terminal ou intermédiaire) s'écrit comme suit :

$$R \sum_i x_i \ln \left(\frac{Y_i^l}{Y_i^s} \right) = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad \text{IV.1}$$

Les paramètres A, B et C sont définis comme suit :

$$A = (-\Delta_m H + T_m \Delta_m C_P) / R \quad \text{IV.2}$$

$$B = \Delta_m C_P / R \quad \text{IV.3}$$

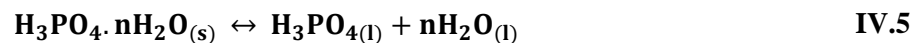
$$C = -\frac{A}{T_m} - B \ln T_m \quad \text{IV.4}$$

Avec T, T_m, Δ_mH, Δ_mC_P, and R (où R = 8.314472 J.K⁻¹.mol⁻¹), représentant respectivement la température du liquidus/ K, la température de fusion/ K, l'enthalpie de fusion, la capacité calorifique de fusion et la constante universelle des gaz à la pression atmosphérique, les probabilités d'existence Y_i^l des entités hypothétiques i sont calculées à partir des fractions molaires x_i⁰ et x_i du constituant i dans les phases solide et liquide, respectivement.

Le calcul des quantités Y_i^l est effectué à partir de la fraction molaire x_i du constituant i de la phase liquide.

- **Le liquidus de la glace**

En introduisant un coefficient de solvation dans l'équilibre de solubilité avec n molécules d'eau, on assure l'affinement du liquidus de glace. L'équilibre entre les molécules d'eau cristallisées et liquides peut s'écrire selon la réaction formelle suivante :



En se référant à l'équation IV.5, il est possible de déterminer la probabilité d'existence pour le liquidus de la glace comme suit :

$$Y_{\text{H}_2\text{O}}^l / Y_{\text{H}_2\text{O}}^s = \frac{1 - (n + 1)x}{1 - nx} \quad \text{IV.6}$$

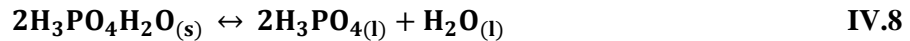
Avec x est la fraction molaire de l'acide orthophosphorique et n le nombre de solvation.

Donc l'intégration de l'équation IV.6 dans II.10 donne :

$$\ln\left(\frac{1 - (n + 1)x}{1 - nx}\right) = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad \text{IV.7}$$

- **Le liquidus des hydrates de l'acide phosphorique :**

L'équilibre de solubilité de l'hémihydrate ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) s'écrit sous cette forme :



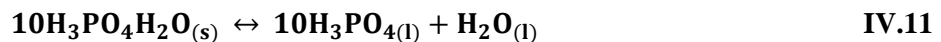
Avec

$$\frac{K_s}{K^\circ} = \frac{x^2(1-x)}{\left(\frac{2}{3}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3}\right)} \quad \text{IV.9}$$

Donc l'intégration de l'équation IV.9 dans II.10 donne :

$$\ln\left(\frac{x^2 - x^3}{\left(\frac{4}{27}\right)}\right) = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad \text{IV.10}$$

L'équilibre de solubilité du décahydrate ($10\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) s'écrit sous cette forme :



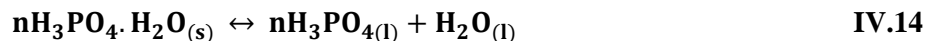
Avec

$$\frac{K_s}{K^\circ} = \frac{x^{10}(1-x)}{\left(\frac{10}{11}\right)^{10} \cdot \left(\frac{1}{11}\right)} \quad \text{IV.12}$$

L'intégration de l'équation IV.12 dans II.10 donne :

$$\ln\left(\frac{x^{10} - x^{11}}{\frac{10^{10}}{11^{11}}}\right) = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad \text{IV.13}$$

L'équation générale d'équilibre pour les hydrates sous cette forme ($n\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) s'écrit :



Avec

$$\frac{K_s}{K^\circ} = \frac{(n+1)^{(n+1)}}{n^n} x^n (1-x) \quad \text{IV.15}$$

- **Le liquidus de l'acide anhydre :**

L'équilibre entre les molécules d'acide cristallisées et liquides peut s'écrire selon la réaction formelle suivante :



A partir de l'équation IV.16, il est possible de déterminer la probabilité d'existence du H_3PO_4 à l'état liquide comme suit :

$$\frac{Y_{\text{H}_3\text{PO}_4}^l}{Y_{\text{H}_3\text{PO}_4}^s} = x \quad \text{IV.17}$$

Les paramètres A, B et C ont été régressés en utilisant à la fois nos données expérimentales de solubilité et les données de la littérature²⁻⁴. L'algorithme de régression a été implémenté sur Python, en utilisant la méthode d'optimisation de Nelder-Mead. Par souci de clarté et de cohérence, tous les calculs d'ajustement ont été effectués en utilisant des fractions molaires. Afin d'évaluer la qualité de la régression du modèle quasi-idéal, l'écart quadratique moyen (RMSD) a été calculé. La valeur de l'écart quadratique moyen a été déterminée à partir de la différence au carré entre les fractions molaires expérimentales et calculées du H_3PO_4 défini comme suit :

$$\text{RMSD} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i^n (x^{\text{exp}} - x^{\text{cal}})^2 \right\}^{1/2} \quad \text{IV.18}$$

où n , x^{exp} , et x^{cal} sont respectivement le nombre de points de données, la fraction molaire expérimentale et calculée de H_3PO_4 .

En outre, les coordonnées des eutectiques ont été déterminées à partir de l'intersection des courbes de solubilité l'hémihydrate avec les liquidus de la glace (M_1) et du décahydrate (M_2). De même les coordonnées du liquide péritectique (P) sont obtenues par intersection des courbes de liquidus de l'acide orthophosphorique et de son décahydrate. L'écart quadratique moyen de 0.0016 indique un très bon accord entre le modèle quasi-idéal et les données de solubilité mesurées. Les résultats de la modélisation sont présentés dans les tableaux IV.2 et IV.3 et dans la Figure IV.20.

Tableau IV.2. Paramètres calculés des équations des courbes du liquidus pour le système binaire H₂O-H₃PO₄ et caractéristiques de fusion des composés purs.

Phase solide	A _k / K	B _k	C _k	Δ _m H/ kJ mol ⁻¹		Δ _m C _p / J K ⁻¹ mol ⁻¹		T _m / K	
				Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc
Glace	657.66	4.136	- 25.613	6.0 ⁸	3.9	38.09 ⁸	34.38	273.2	273.7
2H ₃ PO ₄ .H ₂ O (α)	1001.54	7.313	- 48.524	--	8.4	--	60.80	--	273.9
2H ₃ PO ₄ .H ₂ O (δ)	847.28	6.262	- 42.401	36.7 ¹⁰	8.7	--	52.07	302.5 ³	303.3
10H ₃ PO ₄ .H ₂ O	1048.14	6.782	- 42.402	--	8.3	--	56.39	301.5	301.9
H ₃ PO ₄	26347.09	89.904	- 600.838	12.9 ± 0.1 ¹⁰	17.3	--	747.46	315.5 ³	316.2

Les paramètres A, B et C sont les paramètres ajustables du modèle quasi-idéal. T_m, Δ_mH, and Δ_mC_p, représentant respectivement la température de fusion, l'enthalpie de fusion et la capacité thermique de fusion.

Tableau IV.3. Points invariants du système H₂O-H₃PO₄ sous pression atmosphérique.

Transformation invariante	Expérimental		Calcul		Réaction d'équilibre
	x	T/ K	x	T/ K	
Eutectique (E ₁)	--	177.5 ± 1.3	0.219	177.4	L ₁ ⇌ Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (δ)
Eutectique (E ₁ ')	--	157.5 ± 1.0	0.222	157.5	L ₁ ⇌ Glace + 2H ₂ O.H ₃ PO ₄ (α)
Eutectique (E ₂)	0.768 ³	296.7 ³	0.773	297.4	L ₁ ⇌ 2H ₃ PO ₄ .H ₂ O + 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O
Péritectique (P)	--	299.4 ⁴	0.797	299.3	L ₁ + H ₃ PO ₄ ⇌ 10H ₃ PO ₄ .H ₂ O
Transition (β→γ)	--	291.9 ± 0.7	--	--	
Transition (γ→δ)	--	296.3 ± 0.2	--	--	

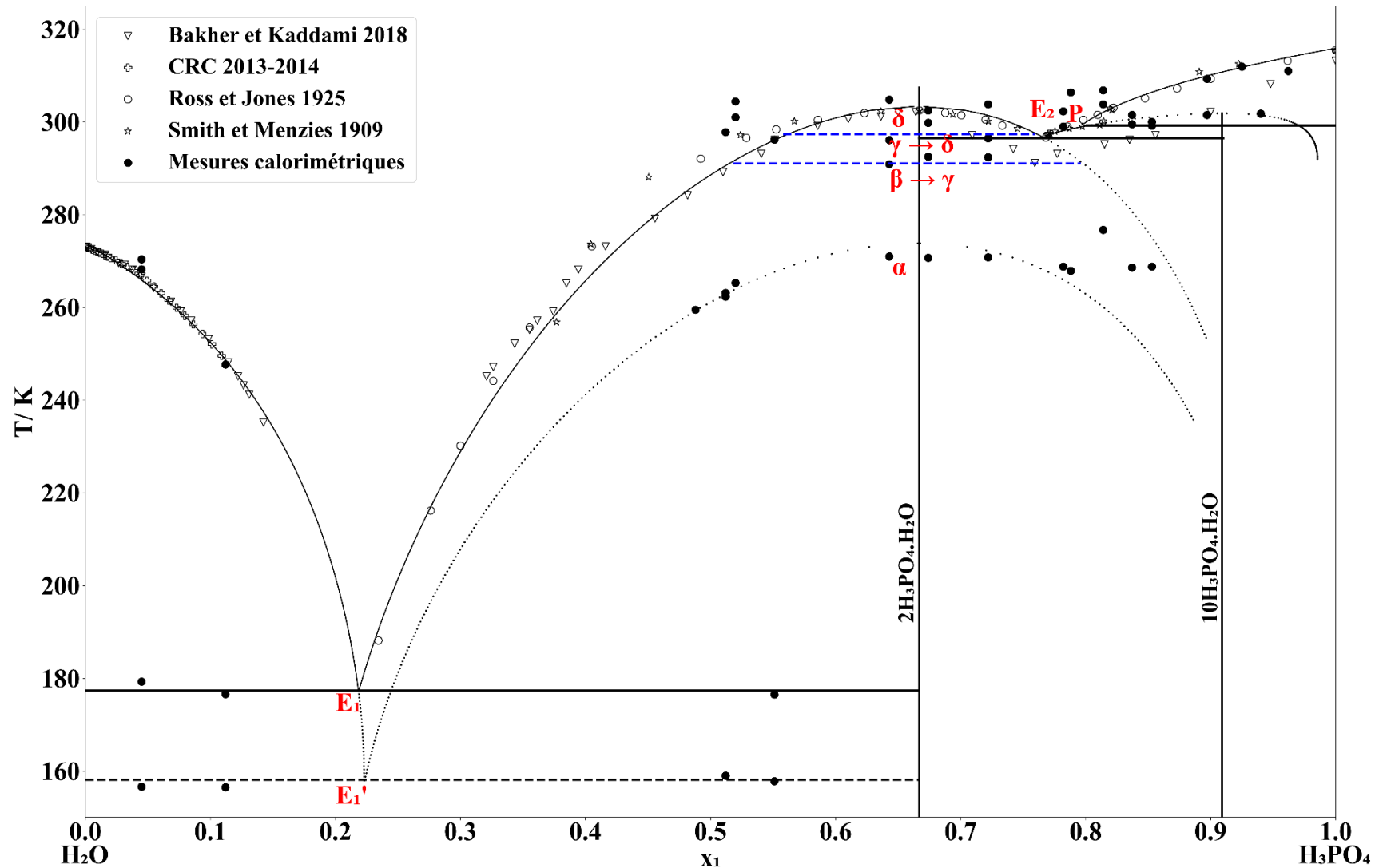


Figure IV.20. Courbes de solubilité calculées et données de solubilité expérimentales pour le système $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$: (●) Mesures calorimétriques ; (▽) Bakher et Kaddami¹; (⊕) CRC²; (○) Ross et Jones³; (★) Smith et Menzies⁴.

IV.3 Sous-système binaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

L'acide superphosphorique (SPA), composé principalement d'ortho- (H_3PO_4) et d'acide pyrophosphorique ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), est un constituant bien connu des engrais riches en phosphore ¹¹. Dès 1959, Striplin et al. ¹² ont révélé l'intérêt de ce domaine de composition et ont même proposé un procédé de production d'engrais liquides de haute qualité. En raison de leur fluidité inhérente à la température ambiante, les solutions de SPA restent en état liquide même à basse température, ce qui permet de les transporter et de les stocker dans des réservoirs extérieurs à 273.2 K. Des travaux récents montrent que le SPA sert également de catalyseur pour la production de biodiesel ^{13, 14}. Par conséquent, la revue de la littérature sur le système $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a mis en évidence la nécessité de le réétudier systématiquement.

Nos propres valeurs expérimentales de solubilité, rassemblées dans le Tableau IV.4, confirment et complètent les données de la littérature ^{15, 16}.

Tableau IV.4. Résultats expérimentaux de solubilité pour le système H₃PO₄ - H₄P₂O₇ à la pression atmosphérique ^a.

T/ K	P ₂ O ₅ / g%	Phase solide
313.7	72.7	H ₃ PO ₄
313.3	72.8	H ₃ PO ₄
312.8	72.9	H ₃ PO ₄
312.3	73.0	H ₃ PO ₄
311.8	73.1	H ₃ PO ₄
311.3	73.1	H ₃ PO ₄
310.3	73.3	H ₃ PO ₄
309.9	73.3	H ₃ PO ₄
308.2	73.4	H ₃ PO ₄
306.6	73.6	H ₃ PO ₄
309.1	73.6	H ₃ PO ₄
308.6	73.7	H ₃ PO ₄
306.4	73.7	H ₃ PO ₄
305.7	73.7	H ₃ PO ₄
306.7	73.7	H ₃ PO ₄
303.9	74.0	H ₃ PO ₄
299.2	74.5	H ₃ PO ₄
302.7	76.2	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
309.2	76.7	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
310.4	76.7	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
310.9	76.9	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
311.8	76.9	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
317.7	77.6	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
321.7	78.0	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
325.2	78.9	H ₄ P ₂ O ₇ (I)
326.9	79.4	H ₄ P ₂ O ₇ (I)

^a Les incertitudes standard u sont u(T) = 0.5 K, u(P₂O₅) = 0.1 g%.

IV.3.1 Résultats de l'analyse DSC

En raison de la viscosité élevée des mélanges de l'acide ortho et pyrophosphorique et de la cinétique lente de cristallisation, nous avons adopté un protocole modifié pour l'analyse

calorimétrique de ce système. Tout d'abord, les mélanges ont été préparés et laissés à reposer pendant plusieurs jours pour permettre une cristallisation complète. Ensuite, tous les échantillons ont été soumis à des vitesses de chauffage de 1, 2, 5 et 10 K min⁻¹. Une étape isotherme à -50°C pendant 30 minutes a été effectuée juste avant l'étape de chauffage.

Conformément à la littérature et à la Société allemande d'analyse thermique (GEFTA)^{6, 7}, les températures de fusion des composés purs, des eutectiques et des transitions ont été identifiées à partir de la température Onset, et les températures de liquidus correspondent au sommet du pic à $\beta = 0$ K min⁻¹. Afin d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur les températures ainsi déterminées, des mesures systématiques ont été effectuées sur 24 échantillons de six compositions différentes avec quatre vitesses de chauffe. Les enregistrements correspondants sont présentés dans les figures de IV.21 à IV.23.

Leur analyse montre une influence forte et presque linéaire de la vitesse de chauffage sur les valeurs de température, comme le montre la Figure IV.24, en raison de la viscosité élevée des mélanges. Il s'ensuit que l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint qu'à des vitesses extrêmement lentes et qu'une courbe de liquidus décalée peut être tracée en fonction de la vitesse de chauffage. Les valeurs expérimentales correspondant aux températures des points invariants, aux températures de liquidus et à leur extrapolation à une vitesse de chauffage nulle sont énumérées dans le Tableau IV.5 et illustrées dans la Figure IV.24. Les courbes DSC a et b (Figure IV.21) se situent du côté du liquidus de l'acide orthophosphorique, tandis que les mélanges c, d et e (figures IV.22 et IV.23) se situent du côté du liquidus de l'acide pyrophosphorique. En outre, la courbe f (Figure IV.23) représente l'acide pyrophosphorique pur. Les données calorimétriques expérimentales des mélanges a, b, c, d, e et f sont illustrées dans la Figure IV.25.

Tableau IV.5. Températures DSC expérimentales à 1, 2, 5 et 10 K min⁻¹ en fonction de la composition en P₂O₅ et les valeurs extrapolées à une vitesse de chauffage nulle ($\beta = 0$ K min⁻¹)^a.

Mélange	P ₂ O ₅ / wt.%	Transformation	β / K min ⁻¹				
			10	5	2	1	0
a	72.5	Eutectique	294.3	292.0	291.3	290.0	289.9
		Fusion	317.9	316.7	316.7	315.5	315.7
b	73.3	Eutectique	292.1	290.6	290.4	--	289.8
		Fusion	316.2	313.7	313.0	311.0	311.2
c	76.1	Eutectique	294.4	292.8	291.4	290.9	290.6
		Fusion	311.0	309.2	305.2	303.2	303.4
d	77.4	Eutectique	292.3	291.4	290.1	289.6	289.5
		Fusion	334.0	327.3	319.7	318.8	317.1
e	77.5	Eutectique	292.5	290.2	289.7	289.5	289.0
		Transition structurelle	302.7	300.8	298.3	298.6	297.9
		Fusion de la forme I	327.1	324.3	320.2	319.2	318.7
		Fusion de la forme II	346.0	--	336.7	332.4	332.4
f	79.8	Fusion	337.9	332.7	330.7	328.4	327.9

^a Les incertitudes standard u sont $u(T) = 0.2$ K, $u(P_2O_5) = 0.1$ g%.

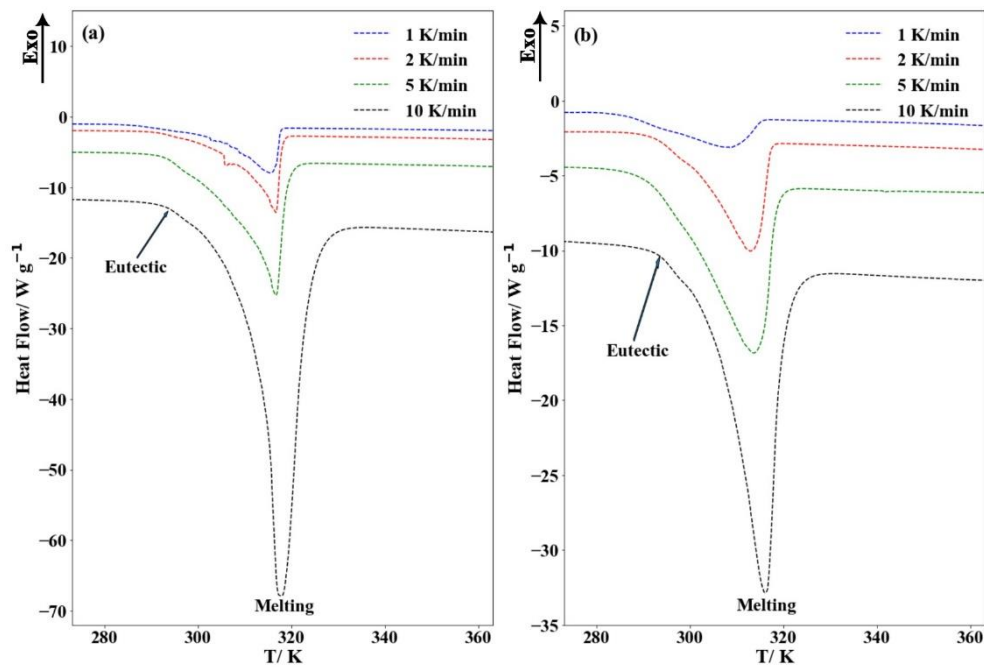


Figure IV.21. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour les mélanges (a) et (b).

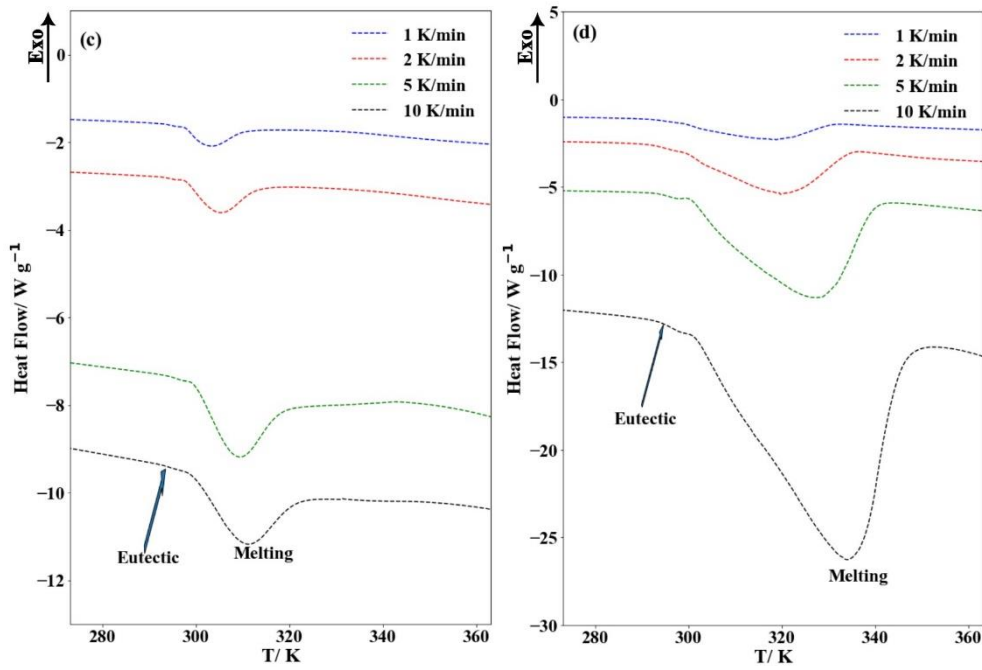


Figure IV.22. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour les mélanges (c) et (d).

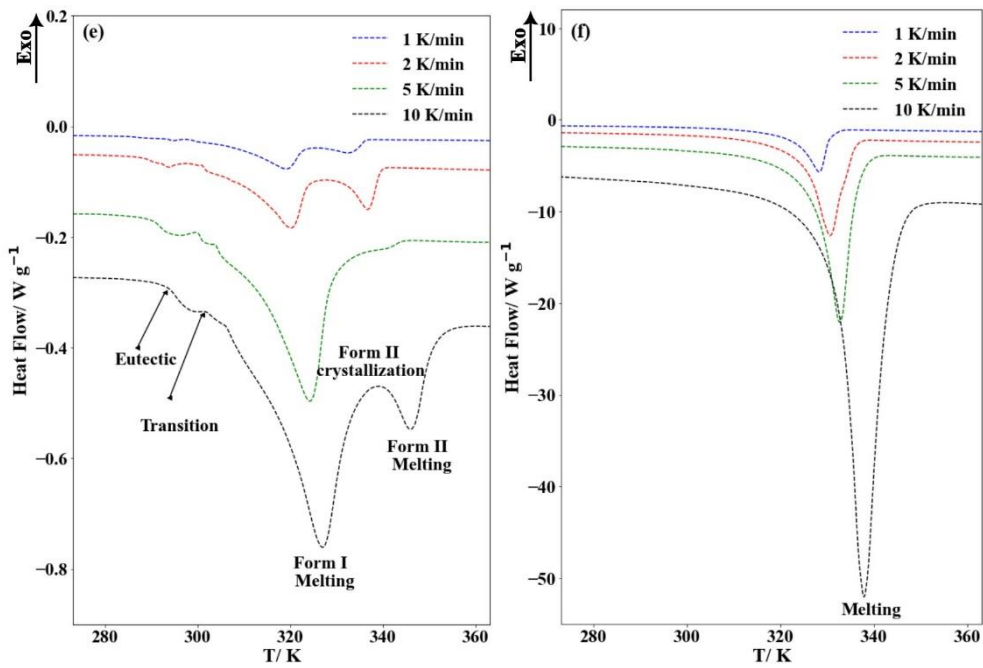


Figure IV.23. Courbes DSC en fonction de la vitesse de chauffage pour le mélange (e) et l'acide pyrophosphorique pur (f).

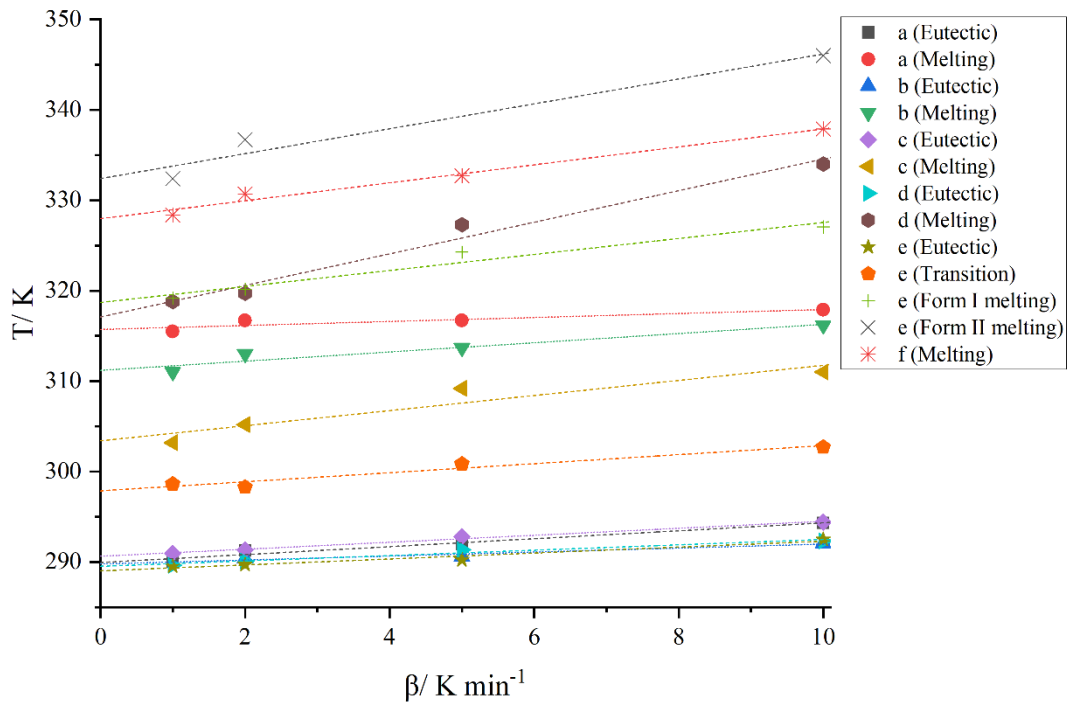


Figure IV.24. Influence de la vitesse de chauffage sur les températures mesurées.

S'il est relativement aisé d'exploiter les pics de fusion, il est difficile de déterminer les températures Onset correspondant aux points invariants en raison de la lenteur avec laquelle les équilibres thermodynamiques peuvent se superposer dans ces milieux visqueux. Néanmoins, les enregistrements correspondant aux différents échantillons, et plus particulièrement l'extrapolation pratiquement linéaire des phénomènes à vitesse zéro, peuvent être interprétés comme suit :

Les échantillons a et b : Eutectique à (289.9 ± 0.1) K suivi de la fusion de l'acide orthophosphorique à 315.7 K et 311.2 K, respectivement.

Les échantillons c et d : Eutectique à (290.1 ± 0.6) K, suivi de la fusion de la forme basse température de l'acide pyrophosphorique à 303.4 et 317.1 K, respectivement.

L'échantillon e : Les quatre enregistrements sont cohérents, ce qui rend les phénomènes exploitables et leurs températures extrapolables. Le premier pic observé correspond à la fusion de la forme I de l'acide pyrophosphorique à 318.7 K. La dissolution endothermique complète de la forme I est ensuite suivie d'un phénomène exothermique correspondant à la cristallisation de la forme II, qui fond à son tour à 332.4 K. La détermination des températures Onset correspondant aux transformations invariantes est plus délicate, mais confirme la réaction eutectique à 289.0 K associant l'acide orthophosphorique à la forme I de l'acide

pyrophosphorique. Par ailleurs, un phénomène endothermique faible mais reproductible, extrapolable à 297.9 K, présente toutes les caractéristiques d'une transition structurale.

L'échantillon f : Les quatre échantillons d'acide pyrophosphorique pratiquement pur permettent de déterminer l'enthalpie de fusion de la forme basse température et de préciser sa température de fusion à 327.9 K.

En conclusion, l'étude calorimétrique met en évidence la tendance du polymorphisme de l'acide pyrophosphorique. Elle montre également que le domaine de stabilité de la phase liquide est essentiellement délimité par le domaine de cristallisation d'une seule forme d'acide orthophosphorique et par les domaines de cristallisation des formes : I (basse température) et II (haute température) de l'acide pyrophosphorique.

IV.3.2 Modélisation thermodynamique

le modèle Quasi-Ideal ⁸ pour affiner les données expérimentales, et améliorer notre connaissance de la structure de la solution, en prenant en compte les acides phosphoriques impliqués dans le milieu aux côtés des molécules d'acide ortho- et pyrophosphorique. Le modèle est définis comme suit :

$$R \sum_i x_i \ln \left(\frac{Y_i^l}{Y_i^s} \right) = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad \text{IV.19}$$

Les paramètres A, B et C sont définis comme suit :

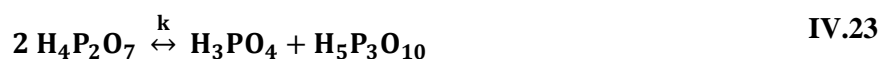
$$A = (-\Delta_m H + T_m \Delta_m C_p) / R \quad \text{IV.20}$$

$$B = \Delta_m C_p / R \quad \text{IV.21}$$

$$C = -\frac{A}{T_m} - B \ln T_m \quad \text{IV.22}$$

Avec T, T_m, Δ_mH, Δ_mC_p, and R (où R = 8.314472 J K⁻¹ mol⁻¹), représentant respectivement la température du liquidus/ K, la température de fusion/ K, l'enthalpie de fusion, la capacité calorifique de fusion et la constante universelle des gaz à la pression atmosphérique, les probabilités d'existence Y_i^l des entités hypothétiques i sont calculées à partir des fractions molaires x_i⁰ et x_i du constituant i dans les phases solide et liquide, respectivement.

Les ELS de l'acide orthophosphorique et l'acide pyrophosphorique ont été traités sur la base de l'équilibre suivant en phase liquide :



où k est la constante d'équilibre chimique entre l'ortho- (H_3PO_4), le pyro- ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et l'acide triphosphorique ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$).

$$\text{Avec } k = \frac{Y_1^1 Y_3^1}{Y_2^1{}^2} \quad \text{IV.24}$$

Pour effectuer les différents calculs, nous avons exprimé les probabilités d'existence Y_1^1 , Y_2^1 , et Y_3^1 pour l'acide ortho-, pyro- et triphosphorique en fonction de la fraction molaire x de $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et de la constante d'équilibre k (équation IV.25, IV.26, et IV.27) :

$$Y_1^1 = (1 - x) - \frac{1 - (1 - 4k)x - \sqrt{x(2-x)(4k-1)+1}}{2(4k-1)} \quad \text{IV.25}$$

$$Y_2^1 = x - \frac{1 - (1 - 4k)x - \sqrt{x(2-x)(4k-1)+1}}{4k-1} \quad \text{IV.26}$$

$$Y_3^1 = \frac{1 - (1 - 4k)x - \sqrt{x(2-x)(4k-1)+1}}{2(4k-1)} \quad \text{IV.27}$$

La valeur de la constante d'équilibre ($k = 0.23$) a été calculée à partir des données expérimentales obtenues par Huhti et Gartaganis ¹⁷.

Les paramètres A, B et C ont été régressés en utilisant à la fois nos données expérimentales de solubilité et les ensembles de données de Wakefield et Egan ¹⁶, ainsi que Bassett ¹⁵. Le programme de régression est implémenté en Python, en utilisant l'algorithme d'optimisation de Nelder-Mead. Par souci de clarté et de cohérence, tous les calculs d'ajustement ont été effectués en utilisant des unités de fraction molaire. Afin d'évaluer la qualité de la régression du modèle quasi-idéal, l'écart quadratique moyen (RMSD) a été calculé. La valeur de l'écart quadratique moyen a été déterminée à partir de la différence au carré entre les fractions massiques expérimentales et estimées de P_2O_5 . L'écart quadratique moyen (RMSD) est défini comme suit :

$$\text{RMSD} = \left\{ \frac{1}{n} \sum_i^n \left(w_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{exp}} - w_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{cal}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad \text{IV.28}$$

où n , $w_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{exp}}$, et $w_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{cal}}$ sont respectivement le nombre de points de données, la fraction de masse expérimentale et calculée de P_2O_5 .

En outre, le point eutectique (E) a été déterminé à partir de l'intersection des courbes de solubilité de l'ortho- et de l'acide pyrophosphorique forme I, tandis que le point péritectique (P) a été identifié à partir de l'intersection des courbes de liquidus de l'acide pyrophosphorique

formes I et II. L'écart quadratique moyen de 0.0026 indique un très bon accord entre le modèle quasi-idéal et les données de solubilité mesurées.

Les résultats de la modélisation sont présentés dans les tableaux IV.6 et IV.7 dans la Figure IV.25. L'enthalpie de fusion expérimentale de la forme basse température de l'acide pyrophosphorique, indiquée dans le Tableau IV.6, correspond à la valeur moyenne obtenue pour les quatre vitesses de chauffage du composé pur (échantillon f).

Tableau IV.6. Paramètres calculés des équations de la courbe du liquidus pour le sous-système binaire $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et caractéristiques de fusion des composés purs.

Phase solide	A_k/K	B_k	C_k	$\Delta_m H/\text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta_m C_p/\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	T_m/K	
				Exp	Calc		Exp	Calc
H_3PO_4	3912.89	16.497	- 107.327	$12.9 \pm$ 0.1^{10}	10.7	137	315.5^3	315.6
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I)	7623.37	30.795	- 202.311	$17.6 \pm$ 0.9	20.6	256	327.9	328.0
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (II)	13692.84	46.963	- 314.783	--	20.9	349	344.7^{16}	344.5

Les paramètres A, B et C sont les paramètres ajustables du modèle quasi-idéal. T_m , $\Delta_m H$, and $\Delta_m C_p$, représentant respectivement la température de fusion, l'enthalpie de fusion et la capacité thermique de fusion.

Tableau IV.7. Points invariants du système $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ sous pression atmosphérique.

Transformation invariante	Expérimental		Calcul		Réaction d'équilibre
	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{wt.}\%$	T/ K	$\text{P}_2\text{O}_5/\text{wt.}\%$	T/ K	
E (Eutexie)	75.4^{16}	289.2^{16}	75.4	289.6	Liquide \rightarrow $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I)
P (I \rightarrow II transition)	--	297.9	75.9	298.4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I) \rightarrow $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (II)

Un point eutectique à 289.6 K correspondant à la cristallisation conjointe de l'acide orthophosphorique et de la forme basse température de l'acide pyrophosphorique ;

Un point de transition structurale entre les formes I et II de l'acide pyrophosphorique à 298.4 K.

Les résultats contradictoires des travaux antérieurs ^{15, 16} s'expliquent par des difficultés expérimentales et méthodologiques. La forte hygroscopicité des constituants rend les manipulations délicates et l'observation de l'équilibre thermodynamique est difficile dans ces milieux visqueux. En effet, ces solutions acides concentrées sont constituées de grosses molécules qui forment facilement des liaisons hydrogène. De ce fait, les équilibres thermodynamiques, et en particulier les équilibres chimiques mis en évidence par Huhti et Gartaganis ¹⁷, obéissent à des cinétiques lentes. Par conséquent, les résultats des méthodes dynamiques sont difficiles à utiliser et peuvent conduire à des conclusions erronées.

En outre, d'un point de vue théorique, la présence d'acide triphosphorique dans la phase liquide exerce une influence significative sur la stabilité de phase et le comportement de cristallisation des acides orthophosphorique et pyrophosphorique, comme l'indique la réaction décrite dans l'équation IV.23. L'étape initiale implique sa transformation en $H_4P_2O_7$ avant la cristallisation des acides orthophosphorique et pyrophosphorique. Ce processus de transformation intermédiaire complique et ralentit le processus global de cristallisation de ces acides. De plus, la compréhension de cette transformation est cruciale pour l'optimisation des procédés industriels tels que la purification et la cristallisation des acides phosphoriques.

Le modèle quasi-idéal corrèlent efficacement les données de l'équilibre solide-liquide binaire (ELS) et représentent avec précision les courbes de liquidus pour les acides orthophosphorique et pyrophosphorique (I et II). Le modèle thermodynamique affiné montre un excellent accord avec les données expérimentales, atteignant un RMSD de 0.0026, cohérent avec la littérature et les mesures de solubilité. Ce modèle donne un aperçu du comportement en solution et offre des points invariants précis, ainsi que l'estimation des propriétés calorimétriques telles que la température de fusion, l'enthalpie et la capacité calorifique pour les composés purs, délimitant ainsi des domaines de stabilité pour les solides. Une meilleure compréhension de la thermodynamique permet de mieux contrôler les processus de cristallisation, d'améliorer les rendements et la pureté grâce à une prédiction précise des équilibres entre les phases. Ces connaissances soutiennent le développement de méthodes efficaces de mise à l'échelle, contribuant ainsi à la durabilité économique et environnementale. Les connaissances sur la

solubilité jouent un rôle crucial dans la conception de la cristallisation, en influençant le débit, le rendement, la sélection des solvants et l'approche de la cristallisation.

IV.3.3 Caractérisation du $H_4P_2O_7$ solide

Pour mieux comprendre les conclusions des différents auteurs concernant le polymorphisme de l'acide pyrophosphorique, l'analyse calorimétrique a été complétée par des mesures de diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante sur différents échantillons. La base de données cristallographiques de l'ICDD ne contient que deux enregistrements anciens de mauvaise qualité et sans description structurale (paramètres de maille ou groupe d'espace). Les diagrammes DRX expérimentaux sont cohérents avec la carte n° 03-0275 de l'International Center for Diffraction Data (ICDD)¹⁸ et sont attribuables à la forme à basse température. Cette forme (I) a également été confirmée par des mesures de solubilité et la calorimétrie avec une température de fusion de 327.9 K, proche de celle rapportée par Wakefield et Egan¹⁶ à 327.5 K.

La forme à haute température suggérée par Wakefield (carte ICDD n° 20-0833)¹⁶ a été difficile à obtenir, car plusieurs tentatives d'isoler la forme à haute température ont échoué, à l'exception d'un cas où elle a été détectée par calorimétrie, pour l'échantillon (e) lorsqu'il a été stocké pendant six mois. D'autres échantillons ont été vieillis pendant la même période à une température de 318.2 K, qui dépasse la température de transition structurale. Cependant, l'analyse DRX n'a détecté que la présence de la forme basse température de l'acide pyrophosphorique. Lorsque la température a dépassé la température de liquidus du $H_4P_2O_7$ (I), l'ensemble du mélange s'est transformé en liquide.

Toutes les analyses confirment que la forme à basse température est la plus susceptible d'être obtenue, ce qui a également été confirmé par le nombre de points de solubilité, les températures de fusion mesurées par DSC et les mesures de diffraction des rayons X. L'impossibilité d'obtenir des cristaux pour la forme à haute température est probablement due à la viscosité élevée du mélange qui entraîne une faible cinétique de croissance.

Par conséquent, le groupe d'espace de l'acide pyrophosphorique (I) a été estimé à l'aide du logiciel EXPO 2014¹⁹. Le schéma de diffraction de $H_4P_2O_7$ (I) a été indexé à l'aide du programme N-TREOR09²⁰. En outre, les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide du programme DICVOL06²¹. Les calculs ont révélé que la forme I de l'acide pyrophosphorique peut être attribuée au système monoclinique. La masse volumique calculée à partir des paramètres cellulaires (ρ_c) a été comparée à la valeur calculée à partir du volume atomique

moyen dérivé de la Cambridge Structural Database (CSD) (ρ_e)²². Les paramètres de maille et les densités sont indiqués dans le Tableau IV.8. Le faible écart de 2 % entre les densités indique la grande fiabilité du système cristallin et des paramètres de réseau calculés par EXPO 2014. En outre, parmi les groupes d'espace possibles, celui ayant la fréquence la plus élevée (P1 2₁/c 1) a été choisi. Le schéma DRX expérimental de la forme à basse température, qui correspond bien à la carte ICDD n° 03-0275, et les positions de Bragg correspondant au groupe d'espace (P1 2₁/c 1) sont présentés dans la Figure IV.26.

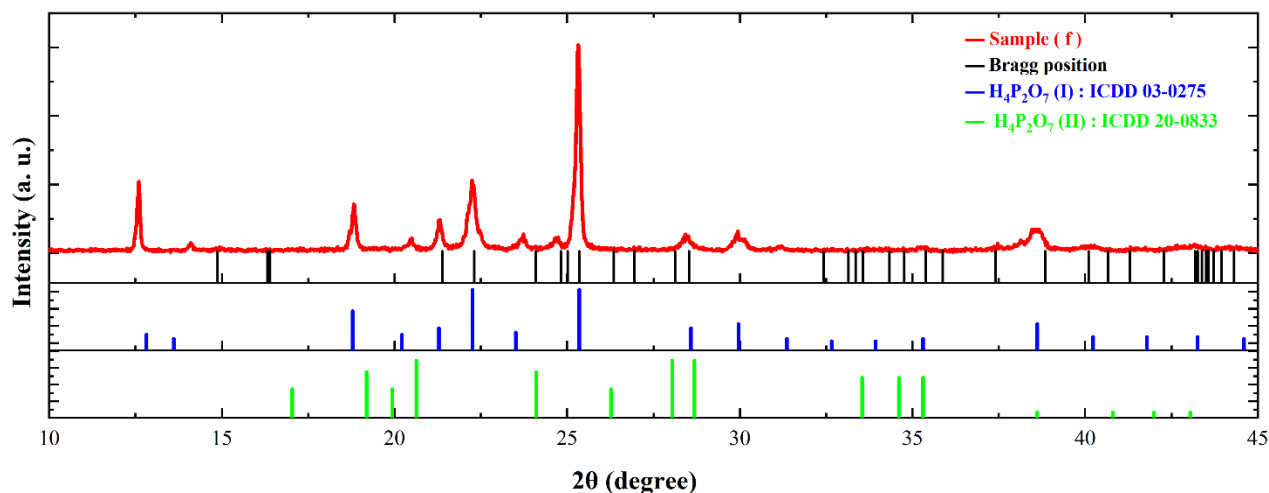


Figure IV.26. (—) Spectre DRX expérimental de $H_4P_2O_7$ (I), (|) les positions de Bragg correspondent au groupe d'espace (P1 2₁/c1) et aux cartes ICDD de la forme (|) à basse température et (|) à haute température.

Tableau IV.8. Paramètres de maille et densité de la forme basse température (forme I) calculés à l'aide du logiciel EXPO 2014.

a/ Å	b/ Å	c/ Å	α	β	γ	Z	ρ_c / g.cm ⁻³	ρ_e / g .cm ⁻³	$ \rho_c - \rho_e /\rho_e$
8.371	7.118	12.983	90.00°	123.15°	90.00°	4	1.83	1.86	0.02

IV.4 Conclusion

Une étude expérimentale systématique par DSC des équilibres entre phases condensées, stables ou métastables, du système binaire H_2O - H_3PO_4 et du sous-système binaire H_3PO_4 - $H_4P_2O_7$ nous a permis d'apporter des réponses aux lacunes et aux anomalies de la littérature. En particulier la dispersion des valeurs de solubilité bibliographiques de l'hémihydrate de l'acide orthophosphorique trouve une explication pertinente dans la richesse de son polymorphisme et ce phénomène est d'autant plus important que sa maîtrise est cruciale pour la définition d'un protocole de purification par cristallisation.

Dans cette étude, nous présentons de nouvelles données calorimétriques sur la solubilité de l'acide phosphorique dans le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$, ce qui permet de mieux comprendre les domaines de stabilité de l'acide orthophosphorique et de ses hydrates. L'application du modèle Quasi-Ideal à ce système binaire a permis de déterminer avec précision les points invariants et les températures de fusion des composés purs. L'analyse de l'hémihydrate nous a permis d'identifier une série de comportements de cristallisation et de multiples formes allotropiques - désignées par " α ", " β " et " γ " - et de déterminer avec précision leurs propriétés thermodynamiques à l'aide du modèle Quasi-Ideal. En outre, le liquidus du décahydrate a été confirmé expérimentalement par calorimétrie et affiné par la modélisation thermodynamique. Les résultats présentés ici contribuent à un diagramme de phase plus détaillé et plus précis pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$, ce qui nous permet de mieux comprendre son comportement thermodynamique.

Les conditions de précipitation des composés cristallisés dans des solutions d'acides phosphoriques, pour des concentrations allant de l'acide orthophosphorique à l'acide pyrophosphorique, ont été analysées afin d'éviter les risques ou de les utiliser à des fins de purification. Les travaux antérieurs ayant abouti à des résultats contradictoires, l'étude de l'ELS a été systématiquement reprise avec des mesures expérimentales : solubilité à l'équilibre, DSC et DRX. La modélisation thermodynamique de l'ELS a ensuite permis de représenter analytiquement les courbes de liquidus et, enfin, d'affiner les valeurs de solubilité et les caractéristiques (température et composition) des transformations invariantes dans le domaine étudié. Le domaine de stabilité de la phase liquide est ainsi parfaitement délimité par la courbe de liquidus de l'acide orthophosphorique et des deux formes allotropiques (I et II) de l'acide pyrophosphorique. De même, le domaine de composition exploitable pour la cristallisation des différentes phases solides a été rigoureusement défini, et leur importance énergétique a été précisée par les valeurs cohérentes de leurs enthalpies de fusion, tant expérimentales que calculées. Les résultats de l'analyse du diagramme de diffraction des rayons X de la forme stable à température ambiante de l'acide pyrophosphorique, traités par le logiciel EXPO 2014, ont révélé une cristallisation dans une cellule monoclinique de groupe spatial $P1\ 2_1/c1$. Les paramètres de réseau obtenus sont : $a = 8,371\ \text{Å}$, $b = 7,118\ \text{Å}$ et $c = 12,98\ \text{Å}$, avec un angle β de $123,15$ degrés.

IV.5 Références Bibliographiques

- (1) Bakher, Z.; Kaddami, M. Thermodynamic equilibrium study of phosphorus pentoxide-water binary system: The stability and solubility of $10\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Calphad* **2018**, *63*, 148-155. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.09.006.
- (2) Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*; CRC Press, 2004.
- (3) Ross, W. H.; Jones, R. M. The solubility and freezing-point curves of hydrated and anhydrous orthophosphoric acid. *Journal of the American Chemical Society* **1925**, *47* (8), 2165-2170. DOI: 10.1021/ja01685a015.
- (4) Smith, A.; Menzies, A. W. C. The solubilities of orthophosphoric acid and its hydrates. a new hydrate. *Journal of the American Chemical Society* **1909**, *31* (11), 1183-1191. DOI: 10.1021/ja01941a001.
- (5) Jones, H. C. *Hydrates in aqueous solution: evidence for the existence of hydrates in solution, their approximate composition, and certain spectroscopic investigations bearing upon the hydrate problem*; Carnegie institution of Washington, 1907.
- (6) Chelouche, S.; Trache, D.; Khimeche, K. Suitable temperature assignment for liquidus line in SLE investigation by DSC: Consistency tests and uncertainty evaluation. *J Therm Anal Calorim* **2020**, *139* (1), 475-487. DOI: 10.1007/s10973-019-08392-5.
- (7) Höhne, G. W. H.; Cammenga, H. K.; Eysel, W.; Gmelin, E.; Hemminger, W. The temperature calibration of scanning calorimeters. *Thermochimica Acta* **1990**, *160* (1), 1-12. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80235-Q.
- (8) Tenu, R.; Goutaudier, C.; El Goundali, B.; Kaddami, M.; Counioux, J.-J. Solvation phenomena and revision of solid-liquid equilibria in aqueous solutions of two precursors of mixed oxides, the hydrates of cobalt and nickel nitrates. *J Therm Anal Calorim* **2013**, *112* (1), 263-270. DOI: 10.1007/s10973-012-2852-y.
- (9) Chase, M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition. *NIST* **1998**.
- (10) Egan, E. P.; Wakefield, Z. T. Low Temperature Heat Capacity and Entropy of Crystalline Orthophosphoric Acid. *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61* (11), 1500-1504. DOI: 10.1021/j150557a012.
- (11) Wilbanks, J. A.; Nason, M. C.; Scott, W. C. Fertilizer Technology, Liquid Fertilizers from Wet-Process Phosphoric Acid and Superphosphoric Acid. *J. Agric. Food Chem.* **1961**, *9* (3), 174-178. DOI: 10.1021/jf60115a001.
- (12) Striplin, M. M.; Stinson, J. M.; Wilbanks, J. A. Liquid Fertilizer Technology, High-Analysis Liquid Fertilizer from Superphosphoric Acid. *J. Agric. Food Chem.* **1959**, *7* (9), 623-628. DOI: 10.1021/jf60103a006.
- (13) Metre, A. V.; Nath, K. Super phosphoric acid catalyzed esterification of Palm Fatty Acid Distillate for biodiesel production: physicochemical parameters and kinetics. *Polish Journal of Chemical Technology* **2015**, *17* (1), 88-96. DOI: 10.1515/pjct-2015-0013.

- (14) Metre, A. V.; Nath, K. Process optimization of super phosphoric acid-catalyzed esterification of palm fatty acid distillate using response surface methodology. *Biomass Conv. Bioref.* **2015**, 5 (4), 397-407. DOI: 10.1007/s13399-014-0157-z.
- (15) Bassett, H. 601. The phosphates of calcium. Part V. Revision of the earlier space diagram. *J. Chem. Soc.* **1958**, (0), 2949-2955. DOI: 10.1039/JR9580002949.
- (16) Wakefield, Z. T.; Egan, E. P. Fertilizer Materials, Melting Points in Orthophosphoric Acid-Pyrophosphoric Acid System. *J. Agric. Food Chem.* **1962**, 10 (4), 344-346. DOI: 10.1021/jf60122a023.
- (17) Huhti, A.-L.; Gartaganis, P. A. The composition of the strong phosphoric acids. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, 34 (6), 785-797. DOI: 10.1139/v56-102.
- (18) Frazier, A. W.; Dillard, E. F.; Thrasher, R. D.; Waerstad, K. R.; Hunter, S. R.; Kohler, J. J.; Scheib, R. M. *Crystallographic properties of fertilizer compounds*; 1991. DOI: 10.2172/6905382.
- (19) Altomare, A.; Ciriaco, F.; Cuocci, C.; Falcicchio, A.; Fanelli, F. Combined powder X-ray diffraction data and quantum-chemical calculations in EXPO2014. *Powder Diffraction* **2017**, 32 (S1), S123-S128. DOI: 10.1017/s088571561700015x.
- (20) Altomare, A.; Campi, G.; Cuocci, C.; Eriksson, L.; Giacobazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R.; Werner, P.-E. Advances in powder diffraction pattern indexing: *N-TREOR09*. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42 (5), 768-775. DOI: 10.1107/S0021889809025503.
- (21) Boultif, A.; Louër, D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37 (5), 724-731. DOI: 10.1107/S0021889804014876.
- (22) Hofmann, D. W. M. Fast estimation of crystal densities. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **2002**, 58 (3), 489-493. DOI: 10.1107/S0108768101021814.

Chapitre V : Couplage de
l'extraction liquide-liquide et
la cristallisation pour éliminer
la matière organique

Selon les procédés de synthèse et l'origine des minerais phosphatés, un acide phosphorique industriel contient des quantités non négligeables ($> 1\text{mg/L}$) de matière organique comme l'acide humique, des acides aminés ou encore des acides gras d'origine végétale ou animale ¹. Quelles que soient ces impuretés elles doivent être impérativement éliminées pour obtenir un acide phosphorique de pureté alimentaire ou de grade électronique. Il a été montré, à titre d'exemple, que les composés organiques forment des mousses et des émulsions stables affectant fortement la récupération de l'uranium en solution dans l'acide phosphorique ². Leur présence entraîne également des pertes importantes de rendement pendant la fabrication des semi-conducteurs. Elles peuvent adhérer à la surface des substrats métalliques, ce qui peut affecter la mouillabilité de la surface, réduire la vitesse de gravure, et provoquer une mauvaise adhérence. Ces impuretés organiques peuvent également s'intercaler entre les couches et former un film de carbure de silicium réductible lors du traitement à haute température ¹.

L'élimination de la matière organique apparaît ainsi comme une étape indispensable pour l'obtention d'un acide phosphorique de grade électronique. Dans cette optique plusieurs méthodes sont susceptibles d'être mises en œuvre comme la classique extraction par un solvant organique, ou les techniques de cristallisation à caractère universel puisque l'acide orthophosphorique cristallise sous la forme anhydre ou hydratée aux alentours de la température ambiante. Le couplage simultané des deux procédés peut également être envisagé à condition de maîtriser à la fois la température et la composition du milieu. Le choix du solvant s'est porté sur le très usuel n-Hexane en raison de sa très faible miscibilité avec les solutions aqueuses et de la facilité de son recyclage. L'étude préliminaire à la mise au point d'un protocole d'extraction/purification nécessite la connaissance des équilibres entre phases mises en jeu. Dans ce travail, l'étude des LLSE du système ternaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_{14}$ (n-Hexane) a été entreprise à 293.2 et 298.2 K afin de compléter des travaux antérieurs à 308.2 et 328.2 K ³ et *in fine* de modéliser les phénomènes en fonction de la température.

Les deux isothermes sont établies en totalité et les phases solides sont identifiées par DRX sur poudre. Par la suite, la modélisation des droites de conjugaison en fonction de la température est réalisée à l'aide du modèle NRTL sur une plage de température allant de 293.2 à 328.2 K.

V.1 Résultats expérimentaux

Le tableau V.1 rassemble les valeurs expérimentales de solubilité réciproque obtenues pour les phases aqueuse et organique en équilibre à 293.2 et 298.2 K. Comme attendu, l'hexane est quasiment insoluble dans la phase aqueuse, et la phase organique ne dissout que très peu d'acide

phosphorique. Ces résultats sont complétés par la détermination expérimentale d'une série de conodes dans la large zone de démixtion (Tableau V.2).

Tableau V.1. Données expérimentales de la courbe binodale du système : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + C₆H₁₄ (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (composition en fraction massique).

293.2 K		298.2 K	
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
0.945	0.055	0.953	0.047
0.900	0.100	0.866	0.134
0.799	0.201	0.770	0.229
0.699	0.300	0.719	0.281
0.607	0.393	0.620	0.380
0.500	0.500	0.531	0.469
0.400	0.600	0.380	0.620
0.325	0.675	0.278	0.721
0.280	0.720	0.049	0.951
0.214	0.786	0.052	0.948

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.004$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau V.2. Données expérimentales des lignes de conjugaison du système : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + C₆H₁₄ (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (composition en fraction massique).

Phase aqueuse		Phase organique	
w ₁ ^α	w ₂ ^α	w ₁ ^β	w ₂ ^β
293.2 K			
0.946	0.054	0.005	0.000
0.848	0.152	0.004	0.000
0.744	0.256	0.003	0.000
0.639	0.361	0.003	0.001
0.512	0.488	0.002	0.001
0.381	0.619	0.001	0.001
0.287	0.713	0.001	0.001
298.2 K			
0.892	0.108	0.007	0.000
0.681	0.319	0.005	0.000
0.455	0.544	0.005	0.000
0.242	0.758	0.004	0.001
0.653	0.347	0.003	0.001
0.420	0.580	0.002	0.001
0.275	0.725	0.002	0.002

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Dans les zones riches en acide phosphorique, la précipitation de phases solides est observée. Afin de les identifier, plusieurs mélanges sont préparés, puis le solide est séparé par filtration. Les compositions des phases solides déterminées par analyse chimique correspondent aux compositions théoriques de l'acide phosphorique hémihydraté (91.6 g%) et de l'acide phosphorique anhydre (100 g %). Les phases solides sont également analysées par DRX sur poudre dans un intervalle 2θ compris entre 0 et 80° (figures V.1 à V.3). La comparaison des diffractogrammes obtenus permet d'identifier sans ambiguïté la nature des phases solides : l'échantillon S_1 correspond à l'acide phosphorique hémihydraté $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ (Fiche ICDD 00-025-0607) ; la phase solide S_2 est l'acide phosphorique anhydre (Fiche ICDD 00-044-0782).

Tableau V.3. Données expérimentales des équilibres solide-liquide du système : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2 et 298.2 K sous pression atmosphérique ^a (S_1 : hémihydrate $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4 anhydre ; composition en fraction massique).

Mélange	Phase solide			Phase aqueuse en équilibre	
	w_1^s	w_2^s	Composé	w_1^α	w_2^α
293.2 K					
M1	0.084	0.916	S_1	0.151	0.849
298.2 K					
M2	0.083	0.917	S_1	0.129	0.870
M3	0.085	0.916	S_1	0.055	0.945
M4	0.002	0.998	S_2	0.046	0.953

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.004$ et $u(T) = 0.5$ K.

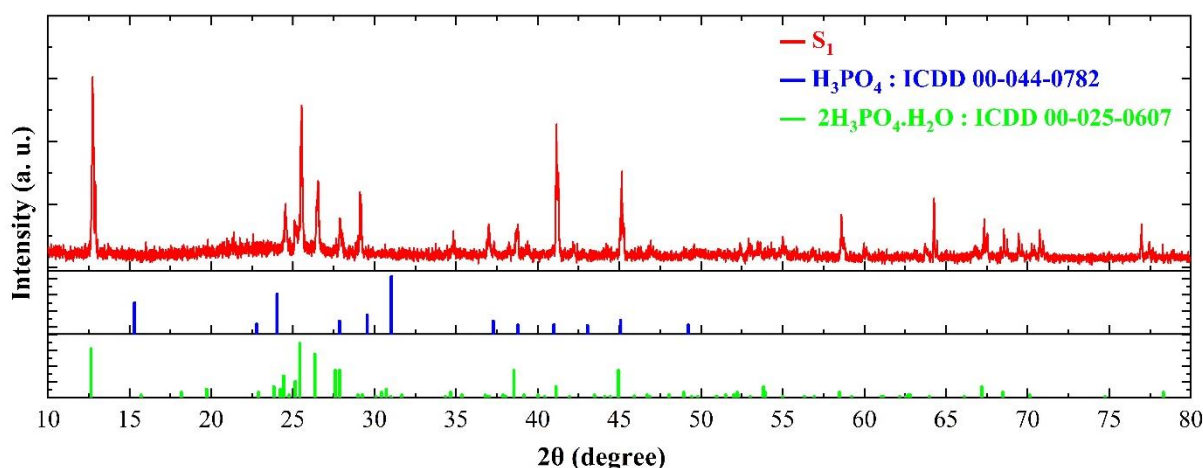


Figure V.1. Diffractogramme caractéristique de la phase solide S_1 ($2H_3PO_4 \cdot H_2O$; mélange M1)

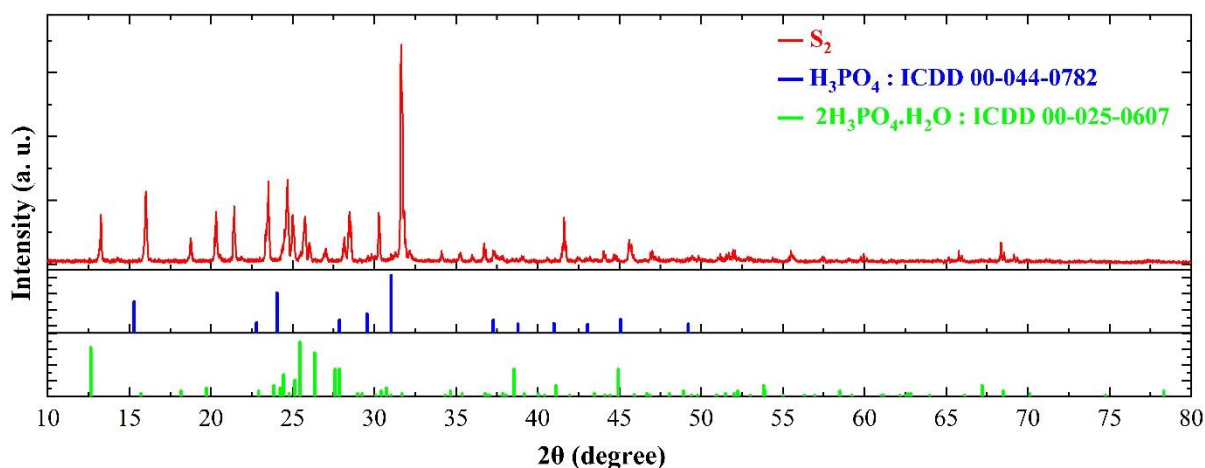


Figure V.2. Diffractogramme caractéristique de la phase solide S_2 (H_3PO_4 anhydre ; mélange M4)

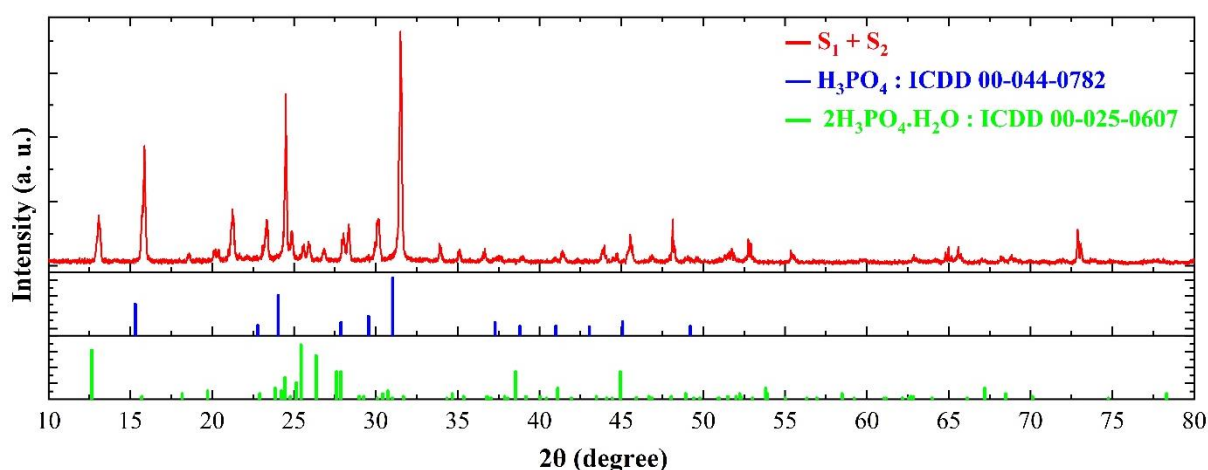


Figure V.3. Diffractogramme caractéristique du mélange ($S_1 + S_2$).

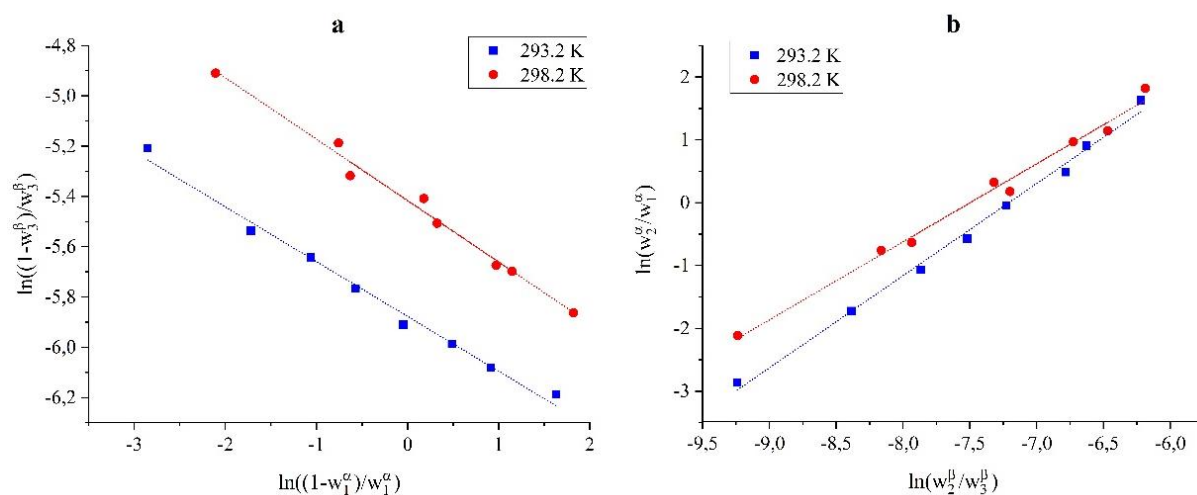
L'ensemble des résultats expérimentaux sont rassemblés dans les diagrammes ELLS des figures V.7 et V.8, avec une vue agrandie de la zone riche en acide phosphorique. La figure V.9 permet de comparer les données de la littérature à des températures plus élevées (308.2 et 328.2K) pour lesquelles les phases solides ne cristallisent pas³.

V.1.1 Cohérence des lignes de conjugaison

La cohérence des données expérimentales relatives aux conodes a été évaluée à l'aide des équations d'Othmer-Tobias et de Hand. Les valeurs des paramètres a et b des deux équations (II.7 et II.8) sont regroupées dans le Tableau V.4 et présentées dans la Figure V.4. Les valeurs de R^2 calculées sont toujours supérieures à 0.98 et montrent la fiabilité des résultats expérimentaux.

Tableau V.4. Régression linéaire selon Othmer-Tobias et Hand des conodes expérimentales à 293.2 et 298.2 K.

T/K	Hand			Othmer-Tobias		
	a	b	R ²	a	b	R ²
293.2	10.576	1.467	0.994	-5.878	-0.218	0.989
298.2	9.303	1.241	0.989	-5.417	-0.244	0.988


Figure V.4. Corrélation d'Othmer-Tobias (a) et Hand (b) des conodes expérimentales 293.2 et 298.2 K.

V.2 Modélisation thermodynamique

La température est un paramètre à privilégier pour définir et optimiser un procédé de purification. Sur la base des quatre isothermes disponibles, il est possible de modéliser les ELLS afin d'affiner les valeurs expérimentales et d'extrapoler le domaine de température étudié. Ce travail a été entrepris en cinq étapes :

- Modélisation des droites de conjugaison en fonction de la température par le modèle NRTL ;
- Représentation analytique des courbes binodales représentatives des ELL à 293.2, 298.2, 308.2 et 328.2 K ;
- Représentation analytique des nappes de liquidus des ELS de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate par un modèle thermodynamique semi-empirique ;
- Représentation analytique des nappes de liquidus des ELL en fonction de la température ;
- Résolution numérique du système d'équations obtenu afin de déterminer les coordonnées composition-température des phénomènes invariants caractéristiques du système.

V.2.1 Zone de démixtion

Les paramètres d'interaction du modèle NRTL ont été déterminés par régression des données expérimentales des droites de conjugaison en fonction de la température. Pour ce faire, nous avons utilisé nos propres données mesurées à 293.2 K et 298.2 K, ainsi que les données publiées par C. Ye³ à 308.2 K et 328.2 K. Les valeurs des paramètres d'interaction et l'écart quadratique (RMSD) sont rassemblés dans le Tableau V.5.

La superposition des valeurs expérimentales et les valeurs calculées (figures V.7 à V.9) en évidence la très bonne concordance du modèle NRTL, avec un écart quadratique moyen (RMSD) de 0.0016.

Tableau V.5. Paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL (a_{ij} et b_{ij}) et écart quadratique moyen (RMSD) pour le système ternaire : H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3).

Paramètres d'interaction	1-2	2-1	1-3	3-1	2-3	3-2
a_{ij}	-2.451	10.623	-8.321	2.654	-22.524	4.982
b_{ij}	2180.232	-3783.931	5098.253	104.738	7871.028	-281.518
RMSD	0.0016					

$$\text{Avec : } \tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}; T/K = [293.2 - 328.2]. \quad \text{V.1}$$

Les courbes binodales liquide-liquide pour différents isothermes ont été ajustées à l'aide de la relation empirique de Merchuk et al.⁴ :

$$w_3 = \delta_1 e^{(\delta_2(w_2)^{0.5} - \delta_3(w_2)^3)} \quad \text{V.2}$$

dans laquelle w_2 et w_3 sont respectivement les fractions massiques de l'acide phosphorique et de l'hexane. et δ_1 , δ_2 et δ_3 sont les paramètres d'ajustement et leur valeur est donnée dans le Tableau V.6. La Figure V.5 superpose les courbes calculées et les points expérimentaux des binodales aux 4 températures.

Tableau V.6. Paramètres d'ajustement de l'équation de Merchuk pour les quatre isothermes 293.2, 298.2, 308.2 et 328.2 K.

T/ K	δ_1	δ_2	δ_3	RMSD
293.2	6.31E-03	2.05E-01	-4.55E-07	0.0013
298.2	1.67E-02	9.61E-02	-6.37E-07	0.0015
308.2	2.39E-02	1.67E-01	-1.05E-07	0.0048
328.2	3.38E-02	9.18E-02	-2.20E-06	0.0053

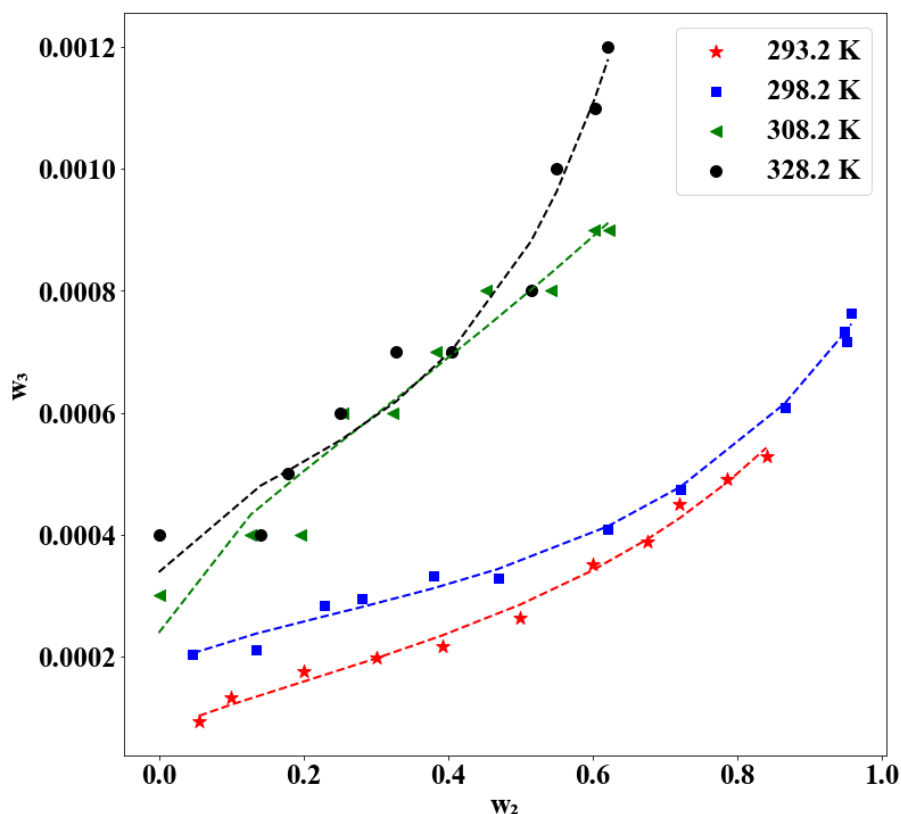


Figure V.5. Valeurs expérimentales et calculées des courbes de solubilité liquide-liquide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 293.2, 298.2, 308.2³ et 328.2 K³ (composition en fraction massique).

La représentation analytique des équilibres liquide-liquide en fonction de la température est ensuite obtenue à l'aide de la régression des paramètres d'ajustement δ_1 , δ_2 et δ_3 en fonction de la température selon la relation :

$$\delta_i = \sum_{j=0}^n \delta_{ij} T^j \quad \text{V.3}$$

Les coefficients de régression δ_{ij} décrivant l'évolution des δ_1 , δ_2 et δ_3 en fonction de la température sont répertoriés dans le Tableau V.7. et illustrés graphiquement dans la Figure V.6.

Tableau V.7. Evolution des paramètres de l'équation de Merchuk et al. en fonction de la température.

Paramètres	δ_{i0}	δ_{i1}	RMSD
δ_1	-0.2002	0.0007	2.9160E-03
δ_2	0.7825	-0.0021	6.4416E-01
δ_3	1.41E-05	-4.86E-08	4.6578E-07

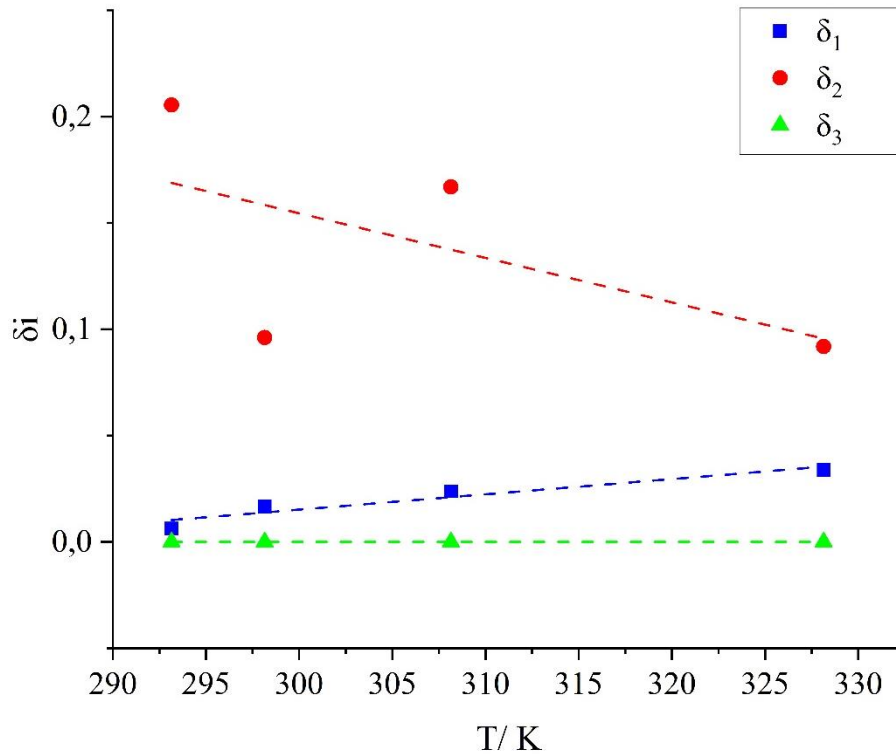


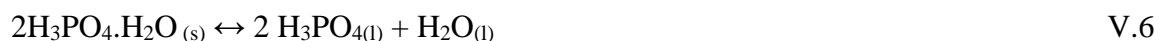
Figure V.6. Evolution des paramètres d'ajustement de Merchuk et al. δ_1 , δ_2 , et δ_3 en fonction de la température.

V.2.2 Evolution des ELLS en fonction de la température

Sous pression constante et en supposant un comportement quasi-idéal de la solution, la relation entre la température et composition du liquidus d'un composé cristallisé donné (terminal ou intermédiaire)^{5,6} s'écrit :

$$\mathbf{R} \sum_i x_i \ln \left(\frac{Y_i^l}{Y_i^s} \right) = \frac{A}{T} + \mathbf{B} \ln(T) + \mathbf{C} \quad \text{V.4}$$

Le calcul des probabilités d'existence Y_i^l des entités constitutives de la solution est effectué à partir des fractions molaires x_i^0 et x_i du constituant i dans les phases solide et liquide. Les coefficients A , B et C sont déterminés par régression linéaire à partir des valeurs expérimentales. Les ELLS entre l'acide phosphorique anhydre et l'hémi-hydrate ont été traités sur la base des équilibres hypothétiques simples suivants :



Afin d'affiner les résultats expérimentaux et de les généraliser, les différentes nappes d'équilibre diphasé solide + liquide ont été modélisées en fonction de la température en s'appuyant sur les courbes de solubilité du binaire limite $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$, et en particulier sur les

travaux systématiques de Ross et Jones ⁷. L'hypothèse d'un comportement quasi-idéal de la solution aqueuse a permis une très bonne représentation des surfaces de liquidus de l'acide phosphorique et de son hémihydrate comme le montre Tableau V.8.

Tableau V.8. Paramètres du modèle quasi-idéale des nappes de liquidus de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate.

Phases solides	A	B	C	R ²
2H ₃ PO ₄ .H ₂ O	1444.1	8.7470	-54.753	0.995
H ₃ PO ₄	-29.037	4.3098	-24.696	0.990

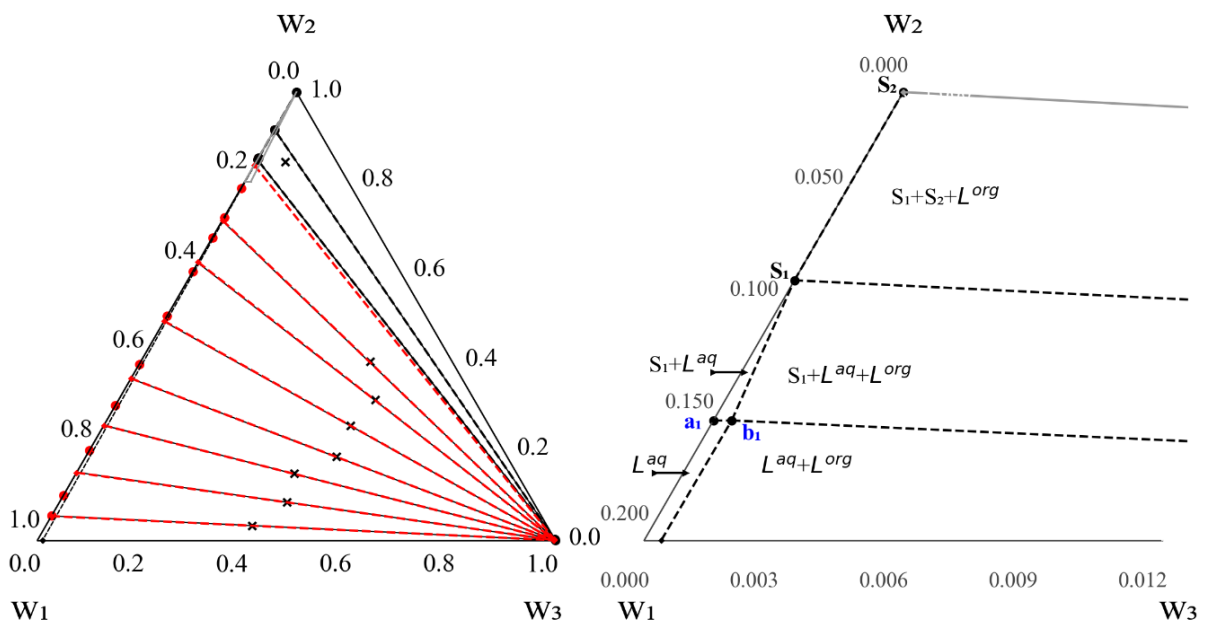


Figure V.7. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + C₆H₁₄ (3) à 293.2 K et vue rapprochée de la zone riche en acide phosphorique : (●) Courbe binodale ; (—) lignes de conjugaison expérimentales et (---) calculées par le modèle NRTL (Phases solides S₁ : 2H₃PO₄.H₂O ; S₂ : H₃PO₄ ; composition en fraction massique).

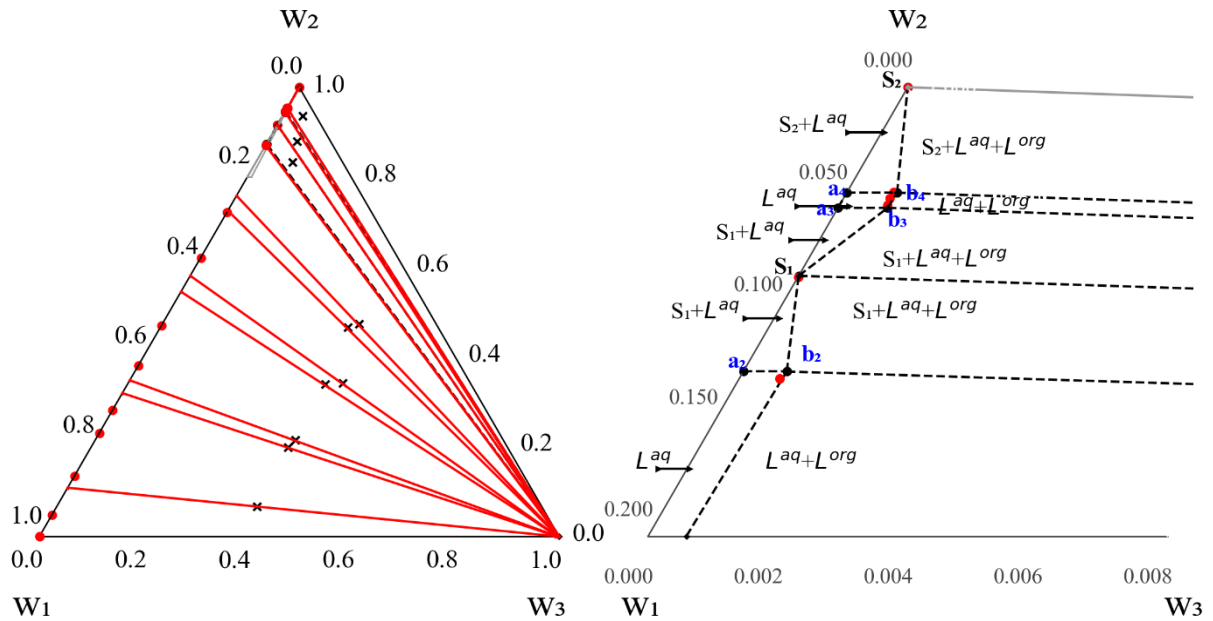


Figure V.8. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 298.2 K et vue rapprochée de la zone riche en acide phosphorique : (●) Courbe binodale ; (—) lignes de conjugaison expérimentales et (---) calculées par le modèle NRTL (Phases solides S_1 : $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; S_2 : H_3PO_4 ; composition en fraction massique).

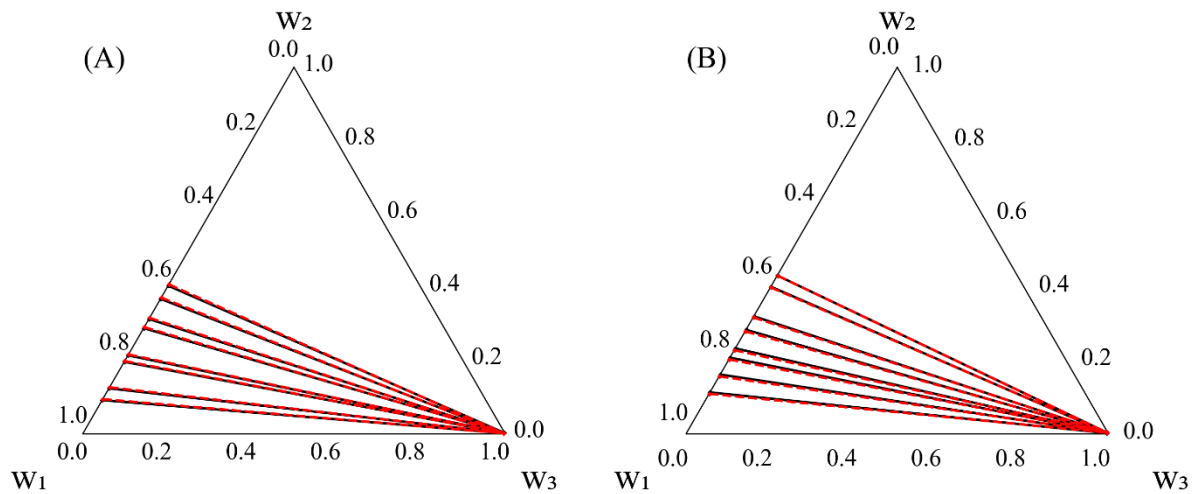


Figure V.9. Diagramme des équilibres liquide-liquide-solide du système H_2O (1) + H_3PO_4 (2) + C_6H_{14} (3) à 308.2 (A) et 328.2 K (B) d'après Ye¹ : (—) conodes expérimentales³ et (---) calculées par le modèle NRTL (composition en fraction massique).

Dans les figures V.7 et V.8, les points S_1 et S_2 correspondent aux compositions théoriques des composés $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 . Les points a_1 , a_2 et a_3 d'une part et a_4 d'autre part représentent respectivement la solubilité de $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 dans l'eau à la température considérée, et ont été déterminées à partir des données des équilibres solide-liquide du binaire H_2O - H_3PO_4 ⁷. Les points invariants b_1 , b_2 , b_3 et b_4 sont déterminés expérimentalement par dosage acidimétrique (Tableau V.3).

L'étude de l'isotherme 293.2 K du système ternaire (Figure V.7) met en évidence la très faible solubilité de l'eau et de l'acide phosphorique dans l'hexane et vice versa. Outre ces deux étroits domaines monophasés, sont mis en évidence cinq équilibres diphasés [$L^{aq} + L^{org}$, $S_1 + L^{aq}$, $S_1 + S_2$], deux autres domaines diphasés très étroits et non représentés [$S_1 + L^{org}$ et $S_2 + L^{org}$] ainsi que deux domaines triphasés [$S_1 + S_2 + L^{org}$ et $S_1 + L^{aq} + L^{org}$].

L'isotherme 298.2 K (Figure V.8) est plus complexe et révèle, en plus des domaines d'équilibre de cristallisation précédents, un autre domaines de cristallisation de l'hémihydrate $2H_3PO_4.H_2O$ (S_1) [$S_1 + L^{aq}$] et et par suite deux domaines diphasés entre les phases [$L^{aq} + L^{org}$ et $S_2 + L^{aq}$]. Le domaine à deux phases $S_1 + L^{org}$ n'a été pas présenté.

Sur le plan pratique, il convient de noter l'étendue de la lacune de miscibilité et l'existence d'un petit domaine de cristallisation de l'acide phosphorique anhydre (S_2) et de deux domaines de cristallisation de son hémihydrate . En conséquence, on peut espérer une purification efficace par démixtion liquide-liquide couplée à l'un des trois modes de cristallisation basés sur les trois courbes de liquidus mises en évidence dans les isothermes 293.2 et 298.2 K.

La dernière étape de la modélisation polythermique des ELLS du système ternaire $H_2O-H_3PO_4-C_6H_{14}$ consiste à combiner les équations V.2, V.3, et V.4. Le

Tableau V.9 regroupe les coordonnées des points de solubilité binaires et des points invariants isobares ternaires calculées pour les isothermes 293.2 et 298.2 et 308.2 K. Les figures V.10 et V.11 montrent la très bonne cohérence entre les valeurs expérimentales et calculées et valide le système d'équations obtenu. Ensuite, la Figure V.12 propose une extrapolation du domaine de cristallisation de l'acide phosphorique anhydre à la température de 308.2 K.

L'ensemble des lignes monovariantes isobares $L^{aq} + S_1 + S_2$, $L^{aq} + L^{org} + S_1$, $L^{aq} + L^{org} + S_2$ sont complètement déterminées sur tout le domaine de température utile. Leur projection sur le plan du binaire $H_2O + H_3PO_4$ permet de visualiser le domaine de cristallisation des solides H_3PO_4 anhydre et hémihydrate (Figure V.13), ainsi que leur point de concours (e) qui correspond à une transformation monotectique ternaire suivant l'équilibre :



Tableau V.9. Coordonnées des points de solubilité des phases solides (S_1 : $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4) et des invariants ternaires calculés à 293.2, 298.2 et 308.2 K (composition en fraction massique).

T/ K		w ₁	w ₂	Phases en équilibre
293.2	a ₁	0.147	0.854	$L^{aq} + S_1$
298.2	a ₂	0.127	0.873	$L^{aq} + S_1$
	a ₃	0.054	0.946	$L^{aq} + S_1$
	a ₄	0.047	0.953	$L^{aq} + S_2$
308.2	a ₅	0.018	0.983	$L^{aq} + S_2$
293.2	b ₁	0.146	0.854	$L^{aq} + L^{org} + S_1$
298.2	b ₂	0.126	0.873	$L^{aq} + L^{org} + S_1$
	b ₃	0.053	0.946	$L^{aq} + L^{org} + S_1$
	b ₄	0.046	0.953	$L^{aq} + L^{org} + S_2$
308.2	b ₅	0.016	0.983	$L^{aq} + L^{org} + S_2$

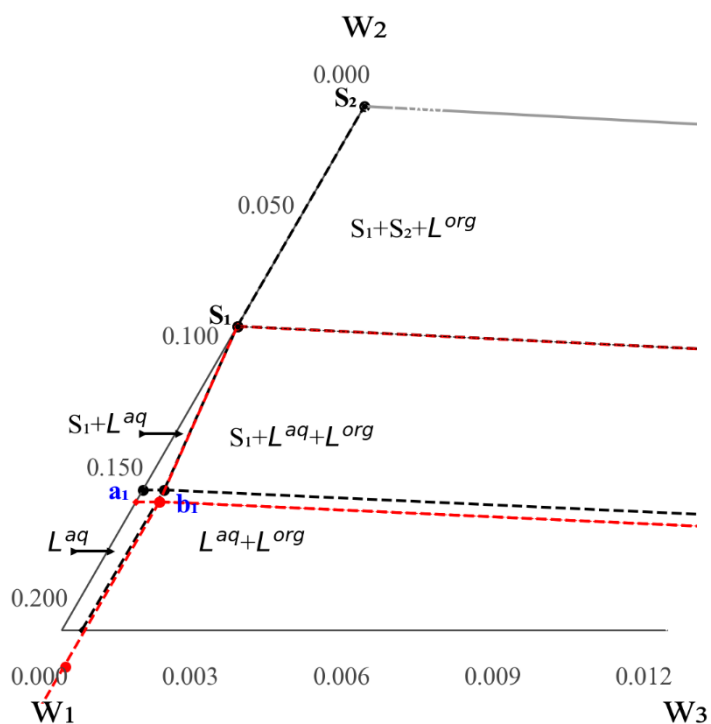


Figure V.10. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (---) et expérimentaux (--) à 293.2 K (Phases solides S_1 : $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4 ; composition en fraction massique).

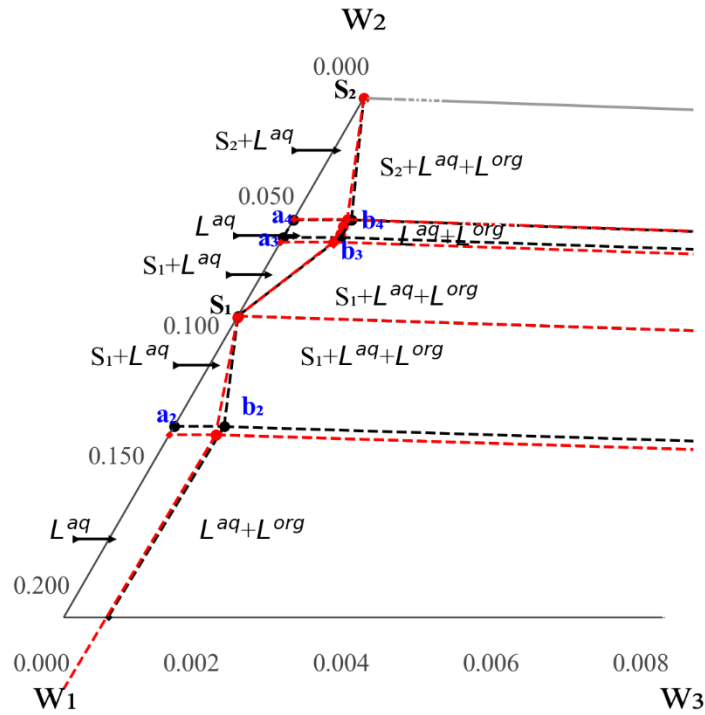


Figure V.11. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (---) et expérimentaux (—) à 298.2 K (Phases solides S_1 : $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4 ; composition en fraction massique).

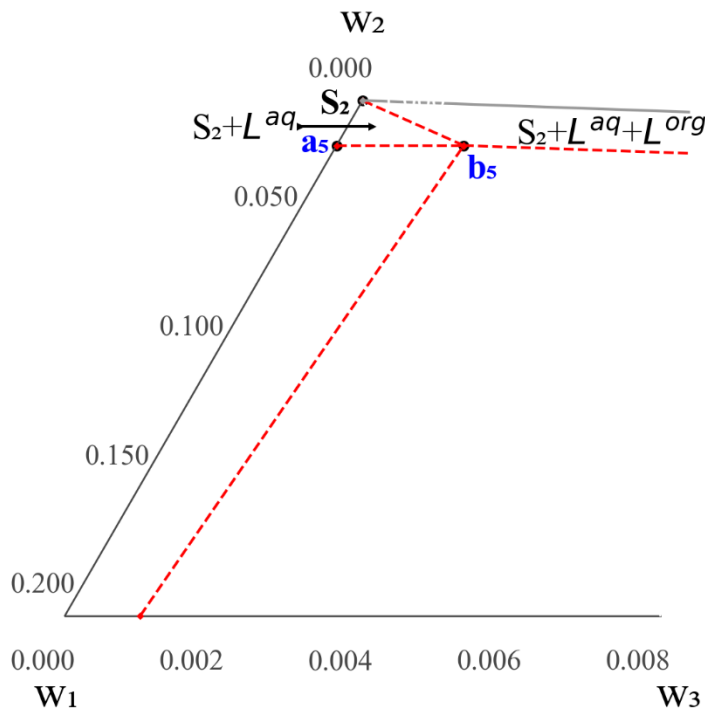


Figure V.12. Zoom sur les domaines de cristallisation calculés (---) à 308.2 K (Phases solides S_1 : $2H_3PO_4 \cdot H_2O$; S_2 : H_3PO_4 ; composition en fraction massique).

Le système d'équations obtenu permet donc de représenter quantitativement les phénomènes exploitables pour une purification couplée de l'acide phosphorique sous la forme anhydre ou hydratée. La projection oblique des surfaces ternaires des liquidus de H_3PO_4 et $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans le plan du binaire $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ met en évidence :

- le domaine de composition utilisable pour purifier l'acide phosphorique sous la forme de cristaux anhydres ou hémihydratée par simple refroidissement ou par concentration isotherme d'une solution mère ;
- la possibilité de cristalliser l'hémihydrate par simple dilution isotherme d'une solution mère judicieusement choisie.

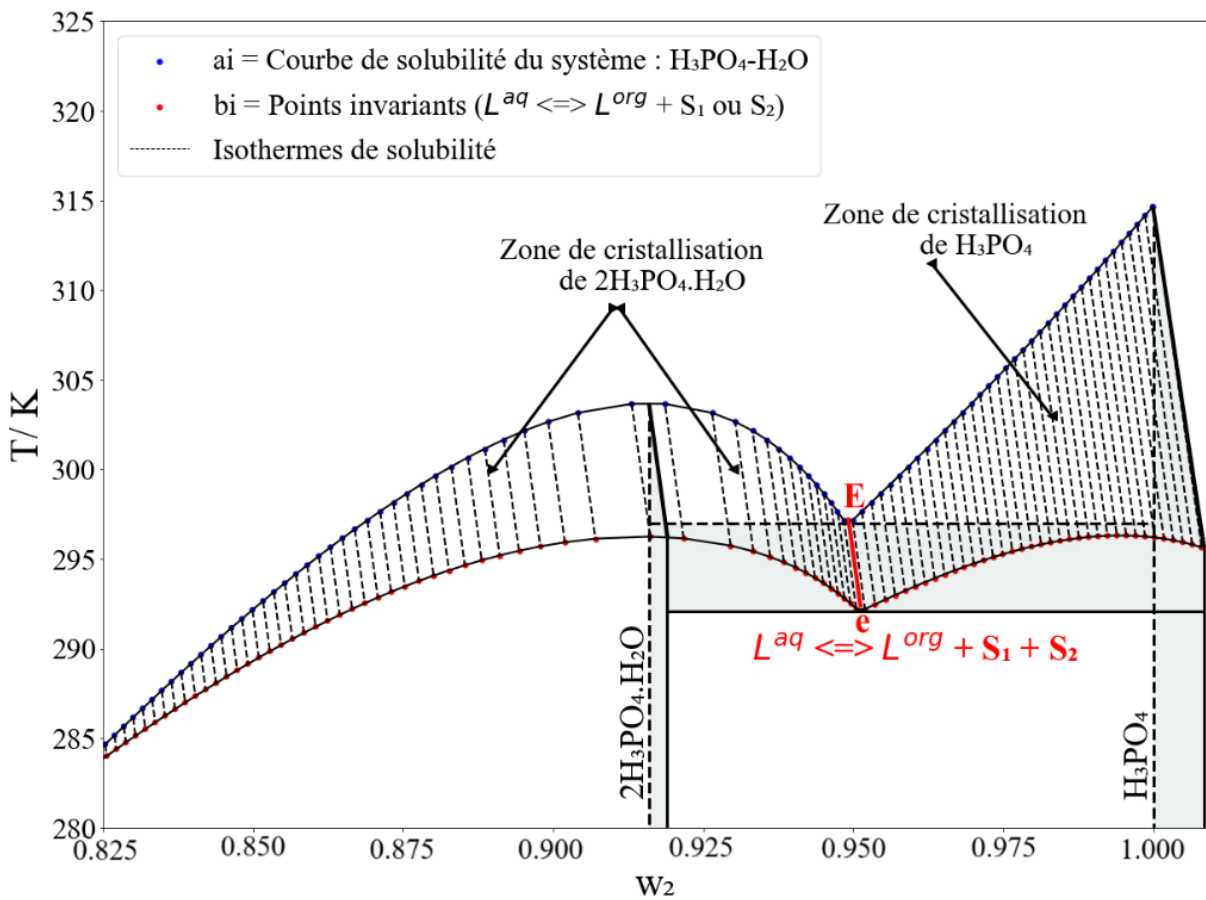


Figure V.13. Projection sur le plan du binaire H_2O (1) + H_3PO_4 (2) des nappes de cristallisation de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate entre 283.2 et 315.2 K (composition en fraction massique).

V.3 Conclusion

Pour certains domaines d'application, comme l'alimentation ou l'électronique, il est indispensable de purifier l'acide orthophosphorique industriel par des méthodes spécifiques, choisies en fonction des impuretés à éliminer et du grade de pureté requis. Dans cette optique

la démixtion par addition d'un solvant est un phénomène à privilégier pour extraire les produits organiques, et la cristallisation est un moyen efficace et universel pour parachever une purification. Ces conditions sont satisfaites par la mise en œuvre des ELLS du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{C}_6\text{H}_{14}$.

Les isothermes 293.2 et 298.2 K ont d'abord fait l'objet d'une étude systématique : les courbes de démixtion des phases aqueuse et organique et les courbes de solubilité de l'acide phosphorique anhydre et de son hémihydrate ont été déterminées expérimentalement. La nature des phases solides a été contrôlée par DRX.

L'optimisation d'un procédé de purification couplé implique une connaissance quantitative précise des équilibres de phases du système qui a été réalisée par la modélisation des ELLS sur un domaine de température allant de 283.2 à 315.2 K. La cohérence des valeurs expérimentales des lignes de conjugaison a été vérifiée à l'aide des équations d'Othmer-Tobias et de Hand. La modélisation des droites de conjugaison des ELL a été réalisée à l'aide du modèle NRTL et la description des courbes de solubilités liquide-liquide par la méthode de Merchuk. Le modèle thermodynamique utilisé dans le cadre des Solubility Data de l'IUPAC a permis une très bonne représentation en fonction de la température des ELLS du système ternaire relatifs aux composés cristallisés $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et H_3PO_4 . Le diagramme de phase ainsi calculé permet de définir des protocoles de purification rigoureux par refroidissement, concentration ou dilution d'une solution mère.

V.4 Références Bibliographiques

- (1) Camenzind, M. J. Determination of Trace Organic Impurities in Semiconductor Processing Chemicals In Microcontamination Conference, San Jose California; 1991.
- (2) Boualia, A.; Mellah, A.; Aissaoui, T. T.; Menacer, K.; Silem, A. Adsorption of organic matter contained in industrial H₃PO₄ onto bentonite: batch-contact time and kinetic study. *Applied Clay Science* 1993, 7 (6), 431-445. DOI: 10.1016/0169-1317(93)90013-Q.
- (3) Ye, C. Liquid–liquid equilibria for the ternary system containing water+phosphoric acid+organic entrainers at 308.15 and 328.15K. *Journal of Molecular Liquids* 2013, 186, 39-43. DOI: 10.1016/j.molliq.2013.05.006.
- (4) Merchuk, J. C.; Andrews, B. A.; Asenjo, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 1998, 711 (1), 285-293. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(97\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(97)00594-X).
- (5) Chase, M. W. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th Edition. NIST 1998. From www.nist.gov.
- (6) Tenu, R.; Goutaudier, C.; El Goundali, B.; Kaddami, M.; Counieux, J.-J. Solvation phenomena and revision of solid–liquid equilibria in aqueous solutions of two precursors of mixed oxides, the hydrates of cobalt and nickel nitrates. *J Therm Anal Calorim* 2013, 112 (1), 263-270. DOI: 10.1007/s10973-012-2852-y.
- (7) Ross, W. H.; Jones, R. M. The solubility and freezing-point curves of hydrated and anhydrous orthophosphoric acid. *Journal of the American Chemical Society* 1925, 47 (8), 2165-2170. DOI: 10.1021/ja01685a015.

Conclusion générale et perspectives

Les industries de pointe exigent des produits de plus en plus purs, caractérisés par des grades spécifiques en fonction de leur destination : pharmaceutique, spatiale, alimentaire, électronique ... En particulier les acides phosphoriques sont utilisés dans ces nombreux secteurs. Ce travail a donc été engagé en vue de définir les possibilités de mise en œuvre de deux grandes méthodes de purification : le relargage par démixtion à l'aide de solvants organiques et la cristallisation de composés à partir d'une solution légèrement sursaturée. Ces deux phénomènes reposent sur des équilibres entre phases qui peuvent être utilisés séparément, successivement ou simultanément. Dans tous les cas leur optimisation implique une connaissance précise des domaines de stabilité des phases mises en jeu.

A des fins de purification par démixtion les équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaires : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{TBP}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{DIPE} + \text{MIBK}$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP} + \text{MIBK}$ ont été étudiés à 298.2 K, en utilisant la méthode du point de trouble et la méthode graphique d'Othmer. Leur objectif est de quantifier l'effet du TBP et du MIBK sur la formation de trois phases liquides avec le DIPE et d'évaluer l'efficacité de l'extraction de l'acide phosphorique par les solvant mixtes (DIPE + TBP), (DIPE + MIBK) et (TBP + MIBK). Les résultats ont révélé que la zone triphasée disparaissait après l'ajout de 0.206 de TBP et de 0.583 de MIBK.

Les résultats montrent que le solvant mixte TBP + DIPE est plus performant que les solvants purs et aussi que les combinaisons MIBK + DIPE et TBP + MIBK. En particulier le mélange (0.3 TBP + 0.7 DIPE) permet une amélioration significative de l'extraction de l'acide phosphorique à partir de solutions aqueuses et par suite l'optimisation des paramètres de pilotage d'une unité d'extraction liquide-liquide de l'acide phosphorique.

Dans cette optique le modèle NRTL a été utilisé pour modéliser le système quaternaire : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{TBP} + \text{MIBK}$. Il a permis une excellente représentation analytique des résultats expérimentaux comme le montrent les faibles valeurs de l'écart quadratique moyen (RMSD) et de l'écart absolu moyen (AAD), qui sont respectivement égaux à 0.0135 et 0.0093.

La purification par cristallisation nécessite une connaissance complète et précise des solubilités des différentes combinaisons que forme l'hémipentoxyde avec l'eau. Elle implique également la définition de leurs domaines de stabilité et inclut la maîtrise de leur polymorphisme éventuel. Une étude systématique des équilibres entre phases des systèmes, associant l'acide orthophosphorique à l'eau ou à l'acide pyrophosphorique, été effectuée en raison des lacunes et des contradictions de la littérature.

Les études expérimentales des équilibres solide-liquide, complétées par une modélisation systématique, ont conduit à des résultats fondamentaux et en particulier à l'existence d'un polymorphisme riche de l'hémihydrate de l'acide orthophosphorique. En effet quatre variétés allotropiques sont mises en évidence par DSC. Il existe d'abord une forme basse température α , qui ne présente que des équilibres métastables avec la solution mais subit une fusion congruente à 273.9 K. Elle est naturellement difficilement exploitable à des fins de purification. La forme basse température thermodynamiquement stable β , qui est observée jusqu'à 301.9 K dans un large domaine de concentration, paraît la mieux adaptée à un procédé de purification. Cette phase solide subit une transition à 291.9 ± 0.7 K en forme γ qui se transforme rapidement en forme delta à 296.3 ± 0.2 K dont la fusion congruente très proche est observée à 303.3 K. Les domaines de stabilité des deux dernières variétés allotropiques étant très peu étendus en température et les trois courbes de liquidus stables sont pratiquement confondues. Elles sont donc difficilement distinguables par des mesures de solubilité, ce qui apporte une explication plausible aux difficultés d'interprétation des précédents auteurs dans le domaine des transitions. En revanche ces trois formes cristallines présentent toutes des équilibres stables avec la solution et sont donc sélectivement exploitables pour la purification par cristallisation de solutions d'acide phosphorique légèrement sursaturées par évaporation, dilution ou refroidissement.

Si la cristallisation du décahydrate de l'acide orthophosphorique paraît difficilement exploitable dans un procédé de purification, l'acide orthophosphorique et les deux formes cristallines de l'acide pyrophosphorique auraient l'avantage d'accéder à des concentrations plus élevées.

La modélisation thermodynamique des équilibres entre phases a mis en évidence le caractère quasi-idéal des solutions avec, en particulier dans le domaine des acide ortho- et pyrophosphoriques, une très bonne cohérence entre les grandeurs calorimétriques mesurées et leurs valeurs calculées. Elles apportent ainsi une caution au choix du modèle d'interactions moléculaires en solution mis en œuvre. Les transformations invariantes, caractéristiques des phénomènes observables sont précisées en température et composition. Enfin l'affinement des courbes de liquidus permet maîtriser l'évolution des solubilités avec la température et par suite une optimisation des conditions de cristallisation.

Une synthèse des deux voies de purification est apportée, en vue d'un couplage dans une seule opération unitaire, par ajout de cyclohexane à une solution aqueuse concentrée d'acide phosphorique. Dans un tel procédé, une partie des impuretés migre dans la phase organique et

la cristallisation achève la purification. Les résultats de l'étude expérimentale et la modélisation des équilibres solide-liquide-liquide permet de définir les conditions opératoires de température et de composition d'un procédé en batch. Elle permet également de définir les paramètres de pilotage en continu d'une unité par la maîtrise des flux d'entrée et de sortie du réacteur.

En s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus, nous proposons un schéma de procédé composé de deux étapes complémentaires : une extraction liquide-liquide utilisant un mélange de solvants (70% DIPE + 30% TBP) à 25 °C, suivie d'un couplage extraction/cristallisation par un solvant apolaire. Ce procédé permet une purification approfondie de l'acide phosphorique, en éliminant efficacement les matières organiques apolaires résiduelles.

Pour mieux illustrer et optimiser les interactions entre ces deux opérations unitaires, un schéma synthétique a été élaboré (Figure VI.1). Ce couplage méthodologique représente une solution prometteuse, non seulement pour améliorer la qualité du produit final, mais aussi pour ouvrir des perspectives d'optimisation et d'adaptation à d'autres contextes industriels.

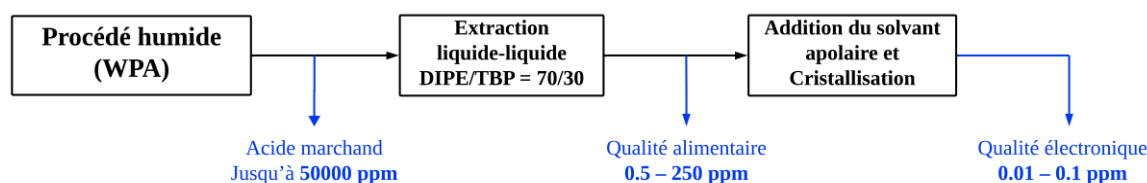


Figure VI.1. Schéma synthétique du procédé

Plusieurs axes de développement peuvent être envisagés pour approfondir cette étude et renforcer les bases scientifiques et techniques du procédé proposé :

1. **Développement d'un modèle thermodynamique** : La modélisation des équilibres liquide-liquide (ELL) dans des systèmes à trois phases liquides constitue une perspective essentielle. Un tel modèle permettrait de prédire avec précision les comportements des mélanges complexes, facilitant ainsi l'optimisation des conditions opératoires.
2. **Analyses DRX approfondies** : La diffraction des rayons X (DRX) pourrait être exploitée de manière plus détaillée pour identifier les structures des solides stables et métastables dans les systèmes : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ et $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
3. **Développement et simulation du procédé** : La mise en œuvre d'un schéma simulé du procédé proposé, intégrant les étapes d'extraction et de cristallisation, permettrait de valider et d'optimiser les performances du système à une échelle industrielle.

Annexes

• **Données expérimentales des courbes binodales**

Tableau A 1. Courbes binodales des systèmes ternaires : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3), H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + TBP (4) et H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + DIPE (3)		H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + TBP (4)		H ₂ O (1) + H ₃ PO ₄ (2) + MIBK (5)	
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
0.008	0.000	0.064	0.000	0.020	0.000
0.010	0.025	0.999	0.000	0.981	0.000
0.011	0.030	0.052	0.096	0.043	0.095
0.069	0.469	0.038	0.198	0.881	0.098
0.082	0.514	0.801	0.199	0.074	0.187
0.090	0.547	0.038	0.285	0.780	0.197
0.102	0.582	0.699	0.301	0.098	0.269
0.113	0.621	0.029	0.390	0.697	0.280
0.138	0.675	0.600	0.400	0.629	0.346
0.159	0.715	0.029	0.493	0.130	0.348
0.194	0.740	0.497	0.503	0.579	0.397
0.215	0.734	0.033	0.572	0.163	0.417
0.237	0.724	0.402	0.598	0.175	0.448
0.264	0.708	0.036	0.626	0.493	0.481
0.298	0.683	0.350	0.650	0.190	0.486
0.346	0.642	0.032	0.676	0.208	0.514
0.399	0.594	0.304	0.696	0.226	0.541
0.494	0.500	0.037	0.712	0.246	0.568
0.597	0.398	0.271	0.728	0.396	0.575
0.696	0.300	0.038	0.769	0.264	0.588
0.798	0.198	0.039	0.808	0.276	0.600
0.885	0.111	0.048	0.842	0.295	0.615
0.996	0.000	0.151	0.849	0.350	0.621

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 2. Courbes binodales des systèmes ternaires : H₂O (1) + DIPE (3) + TBP (4), H₂O (1) + DIPE (3) + MIBK (5) et H₂O (1) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K^a.

H ₂ O (1) + DIPE (3) + TBP (4)		H ₂ O (1) + DIPE (3) + MIBK (5)		H ₂ O (1) + TBP (4) + MIBK (5)	
w ₁	w ₃	w ₁	w ₃	w ₁	w ₄
0.008	0.992	0.008	0.992	0.019	0.000
0.010	0.875	0.008	0.933	0.021	0.101
0.012	0.789	0.007	0.857	0.023	0.201
0.015	0.693	0.007	0.794	0.025	0.263
0.020	0.588	0.007	0.692	0.026	0.321
0.025	0.481	0.008	0.577	0.029	0.390
0.031	0.388	0.009	0.488	0.033	0.479
0.035	0.324	0.010	0.389	0.038	0.579
0.040	0.260	0.011	0.312	0.042	0.645
0.046	0.194	0.014	0.198	0.049	0.749
0.054	0.099	0.016	0.100	0.057	0.851
0.064	0.000	0.019	0.000	0.065	0.936

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 3. Courbes binodales du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K ^a.

w ₃ /w ₄ = 90/10			w ₃ /w ₄ = 70/30			w ₃ /w ₄ = 50/50			w ₃ /w ₄ = 20/80		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0.010	0.000	0.099	0.015	0.000	0.296	0.024	0.000	0.488	0.045	0.000	0.764
0.011	0.050	0.094	0.016	0.099	0.265	0.029	0.098	0.436	0.046	0.099	0.684
0.016	0.110	0.087	0.027	0.196	0.233	0.047	0.196	0.379	0.046	0.388	0.452
0.018	0.199	0.078	0.047	0.286	0.200	0.069	0.279	0.326	0.047	0.334	0.495
0.036	0.290	0.067	0.069	0.372	0.168	0.081	0.368	0.276	0.047	0.193	0.608
0.049	0.325	0.063	0.081	0.411	0.152	0.090	0.455	0.228	0.047	0.144	0.647
0.065	0.374	0.056	0.095	0.453	0.136	0.101	0.532	0.183	0.047	0.239	0.571
0.075	0.410	0.051	0.121	0.526	0.106	0.110	0.619	0.135	0.047	0.285	0.534
0.090	0.455	0.045	0.136	0.561	0.091	0.120	0.683	0.098	0.050	0.645	0.244
0.105	0.494	0.040	0.151	0.594	0.077	0.124	0.722	0.077	0.053	0.555	0.314
0.119	0.525	0.036	0.163	0.622	0.064	0.128	0.754	0.059	0.056	0.474	0.376
0.151	0.590	0.026	0.179	0.654	0.050	0.133	0.801	0.033	0.057	0.715	0.183
0.175	0.634	0.019	0.200	0.701	0.030	0.201	0.794	0.003	0.062	0.805	0.106
0.206	0.683	0.011	0.251	0.743	0.002	0.272	0.724	0.002	0.132	0.860	0.007
0.224	0.710	0.007	0.288	0.706	0.002	0.335	0.661	0.002	0.214	0.785	0.001
0.259	0.737	0.000	0.343	0.651	0.002	0.397	0.601	0.001	0.300	0.699	0.001
0.295	0.700	0.000	0.395	0.604	0.000	0.473	0.523	0.002	0.383	0.613	0.003
0.341	0.654	0.000	0.493	0.503	0.001	0.540	0.457	0.002	0.443	0.554	0.003
0.394	0.602	0.000	0.593	0.403	0.001	0.601	0.398	0.001	0.501	0.498	0.001
0.494	0.501	0.000	0.695	0.303	0.001	0.704	0.294	0.001	0.608	0.390	0.002
0.601	0.395	0.000	0.797	0.201	0.001	0.796	0.202	0.001	0.737	0.261	0.002
0.691	0.300	0.001	0.898	0.101	0.000	0.902	0.098	0.000	0.898	0.099	0.002
0.797	0.199	0.000	0.999	0.000	0.000	0.998	0.000	0.001	0.998	0.000	0.002
0.893	0.099	0.001									
0.997	0.000	0.000									

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.004$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 4. Courbes binodales du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

w ₃ /w ₅ = 90/10			w ₃ /w ₅ = 70/30			w ₃ /w ₅ = 50/50			w ₃ /w ₅ = 20/80		
w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
0.007	0.101	0.089	0.007	0.000	0.298	0.009	0.000	0.496	0.014	0.000	0.789
0.008	0.000	0.099	0.016	0.051	0.280	0.021	0.059	0.460	0.034	0.098	0.694
0.012	0.045	0.094	0.024	0.099	0.263	0.032	0.155	0.406	0.061	0.190	0.599
0.015	0.199	0.079	0.025	0.149	0.248	0.033	0.119	0.424	0.079	0.243	0.542
0.024	0.294	0.068	0.034	0.195	0.231	0.046	0.191	0.382	0.100	0.303	0.477
0.042	0.344	0.061	0.053	0.260	0.206	0.068	0.245	0.343	0.118	0.352	0.424
0.059	0.376	0.057	0.081	0.312	0.182	0.088	0.303	0.305	0.148	0.424	0.343
0.082	0.412	0.051	0.096	0.360	0.163	0.106	0.358	0.268	0.160	0.453	0.310
0.098	0.452	0.045	0.110	0.391	0.150	0.122	0.395	0.241	0.175	0.493	0.266
0.110	0.483	0.041	0.130	0.436	0.130	0.136	0.433	0.216	0.192	0.524	0.227
0.129	0.526	0.034	0.159	0.504	0.101	0.149	0.460	0.195	0.213	0.551	0.188
0.149	0.568	0.028	0.186	0.550	0.079	0.168	0.501	0.166	0.245	0.592	0.130
0.178	0.624	0.020	0.215	0.602	0.055	0.189	0.541	0.135	0.280	0.632	0.070
0.200	0.663	0.014	0.242	0.642	0.035	0.230	0.601	0.084	0.328	0.653	0.015
0.228	0.710	0.006	0.264	0.671	0.019	0.267	0.645	0.044	0.391	0.588	0.016
0.263	0.729	0.001	0.306	0.691	0.001	0.325	0.669	0.003	0.438	0.544	0.014
0.338	0.653	0.001	0.346	0.650	0.001	0.398	0.597	0.003	0.491	0.490	0.015
0.403	0.591	0.001	0.404	0.591	0.001	0.450	0.543	0.004	0.541	0.442	0.013
0.471	0.520	0.001	0.450	0.545	0.001	0.499	0.494	0.004	0.597	0.393	0.008
0.528	0.462	0.001	0.500	0.495	0.001	0.541	0.450	0.004	0.694	0.290	0.012
0.594	0.394	0.001	0.597	0.397	0.002	0.600	0.387	0.006	0.786	0.198	0.012
0.690	0.301	0.001	0.683	0.308	0.003	0.695	0.294	0.005	0.879	0.108	0.011
0.791	0.200	0.001	0.792	0.196	0.004	0.801	0.188	0.005	0.986	0.000	0.011
0.883	0.107	0.001	0.908	0.080	0.004	0.874	0.113	0.006			
0.990	0.000	0.001	0.987	0.000	0.004	0.986	0.000	0.007			

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.004$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 5. Courbes binodales du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

w ₄ /w ₅ = 30/70			w ₄ /w ₅ = 50/50			w ₄ /w ₅ = 80/20		
w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄	w ₁	w ₂	w ₄
0.027	0.000	0.292	0.033	0.000	0.484	0.049	0.000	0.761
0.998	0.000	0.001	0.998	0.000	0.001	0.998	0.000	0.001
0.033	0.058	0.273	0.043	0.096	0.431	0.898	0.100	0.001
0.910	0.088	0.001	0.866	0.132	0.001	0.049	0.112	0.671
0.045	0.122	0.250	0.056	0.191	0.377	0.051	0.193	0.605
0.827	0.171	0.001	0.782	0.215	0.001	0.798	0.200	0.002
0.059	0.189	0.226	0.063	0.243	0.347	0.060	0.276	0.532
0.078	0.276	0.194	0.066	0.293	0.320	0.707	0.291	0.002
0.707	0.290	0.001	0.699	0.299	0.001	0.069	0.373	0.446
0.652	0.343	0.001	0.082	0.367	0.275	0.623	0.375	0.002
0.102	0.360	0.161	0.604	0.392	0.002	0.078	0.461	0.369
0.596	0.399	0.001	0.095	0.453	0.226	0.497	0.500	0.002
0.130	0.435	0.131	0.502	0.495	0.002	0.085	0.505	0.329
0.139	0.470	0.117	0.110	0.532	0.179	0.088	0.548	0.292
0.495	0.497	0.002	0.116	0.573	0.156	0.097	0.590	0.250
0.151	0.507	0.103	0.382	0.610	0.004	0.405	0.592	0.002
0.167	0.547	0.086	0.122	0.613	0.133	0.103	0.628	0.216
0.440	0.554	0.002	0.131	0.651	0.109	0.333	0.663	0.003
0.176	0.575	0.075	0.137	0.681	0.091	0.111	0.674	0.172
0.386	0.608	0.002	0.310	0.685	0.003	0.115	0.713	0.137
0.198	0.623	0.054	0.259	0.734	0.003	0.273	0.723	0.003
0.223	0.658	0.036	0.154	0.748	0.049	0.130	0.778	0.073
0.320	0.673	0.002	0.201	0.790	0.004	0.177	0.817	0.004

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.002$ and $u(T) = 0.5$ K.

• **Données expérimentales des lignes de conjugaison**

Tableau A 6. Lignes de conjugaison du système ternaire : H₂O (1)+ H₃PO₄ (2) + DIPE (3) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w _i ^β)		Phase aqueuse (w _i ^α)	
w ₁ ^β	w ₂ ^β	w ₁ ^α	w ₂ ^α
0.008	0.002	0.723	0.272
0.009	0.003	0.541	0.453
0.009	0.003	0.391	0.603
0.009	0.004	0.370	0.624
0.070	0.466	0.265	0.709
0.071	0.474	0.248	0.719
0.076	0.493	0.213	0.734

^a Les incertitudes standard sont : u(w) = 0.003 et u(T) = 0.5 K.

Tableau A 7. Lignes de conjugaison de la zone biphasée latérale du système ternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) à 298.2 K ^a.

Phase organique légère (w _i ^β)		Phase organique lourde (w _i ^γ)	
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
0.000	0.054	0.000	0.413
0.001	0.048	0.007	0.418
0.002	0.043	0.043	0.441

^a Les incertitudes standard sont : u(w) = 0.003 et u(T) = 0.5 K.

Tableau A 8. Lignes de conjugaison du système ternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + TBP (4) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w _i ^β)		Phase aqueuse (w _i ^α)	
w ₁ ^β	w ₂ ^β	w ₁ ^α	w ₂ ^α
0.062	0.016	0.882	0.118
0.057	0.049	0.775	0.224
0.051	0.101	0.639	0.360
0.042	0.185	0.475	0.525
0.034	0.305	0.306	0.694
0.032	0.344	0.264	0.736

^a Les incertitudes standard sont : u(w) = 0.002 et u(T) = 0.5 K.

Tableau A 9. Lignes de conjugaison du système ternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w_i^β)		Phase aqueuse (w_i^α)	
w_1^β	w_2^β	w_1^α	w_2^α
0.025	0.004	0.873	0.106
0.028	0.029	0.766	0.212
0.036	0.071	0.647	0.329
0.058	0.159	0.508	0.465
0.078	0.225	0.445	0.527
0.104	0.292	0.377	0.594

^a Les incertitudes standard sont : $u(w_1) = 0.002$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 10. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H₂O (1)+ H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w _i ^β)			Phase aqueuse (w _i ^α)		
w ₁ ^β	w ₂ ^β	w ₃ ^β	w ₁ ^α	w ₂ ^α	w ₃ ^α
w ₃ /w ₄ = 90/10					
0.009	0.002	0.099	0.615	0.380	0.001
0.009	0.003	0.099	0.574	0.421	0.001
0.010	0.007	0.098	0.525	0.470	0.000
0.011	0.031	0.096	0.404	0.591	0.000
0.012	0.053	0.093	0.354	0.641	0.000
0.055	0.337	0.061	0.294	0.701	0.000
0.061	0.360	0.058	0.282	0.714	0.000
0.065	0.379	0.056	0.270	0.726	0.000
w ₃ /w ₄ = 70/30					
0.013	0.004	0.295	0.840	0.159	0.000
0.014	0.027	0.288	0.689	0.308	0.001
0.015	0.061	0.277	0.601	0.396	0.001
0.022	0.147	0.249	0.478	0.518	0.001
0.036	0.237	0.218	0.380	0.615	0.002
0.059	0.342	0.180	0.296	0.698	0.002
w ₃ /w ₄ = 50/50					
0.021	0.010	0.484	0.811	0.187	0.001
0.024	0.027	0.475	0.717	0.281	0.001
0.030	0.063	0.453	0.607	0.390	0.001
0.046	0.147	0.404	0.470	0.526	0.002
0.058	0.213	0.364	0.381	0.615	0.002
0.080	0.325	0.298	0.311	0.685	0.002
w ₃ /w ₄ = 20/80					
0.046	0.030	0.739	0.831	0.167	0.002
0.046	0.120	0.667	0.584	0.414	0.002
0.047	0.219	0.588	0.402	0.595	0.003
0.047	0.300	0.522	0.315	0.682	0.003
0.048	0.392	0.448	0.247	0.750	0.003
0.050	0.502	0.358	0.169	0.827	0.003

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 11. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w_i^β)			Phase aqueuse (w_i^α)		
w_1^β	w_2^β	w_3^β	w_1^α	w_2^α	w_3^α
$w_3/w_5 = 90/10$					
0.008	0.002	0.099	0.607	0.383	0.001
0.008	0.005	0.099	0.527	0.463	0.001
0.008	0.006	0.099	0.488	0.503	0.001
0.010	0.019	0.097	0.346	0.645	0.001
0.010	0.023	0.097	0.323	0.668	0.001
0.088	0.426	0.049	0.294	0.697	0.001
0.108	0.476	0.042	0.281	0.710	0.001
0.138	0.543	0.032	0.265	0.726	0.001
$w_3/w_5 = 70/30$					
0.008	0.001	0.297	0.646	0.346	0.002
0.011	0.020	0.291	0.498	0.496	0.002
0.016	0.049	0.281	0.441	0.554	0.001
0.018	0.065	0.275	0.411	0.585	0.001
0.025	0.104	0.261	0.375	0.621	0.001
0.079	0.302	0.186	0.345	0.651	0.001
0.092	0.345	0.169	0.329	0.668	0.001
0.108	0.389	0.151	0.314	0.683	0.001
$w_3/w_5 = 50/50$					
0.009	0.001	0.495	0.651	0.339	0.005
0.011	0.012	0.488	0.487	0.505	0.004
0.013	0.022	0.482	0.435	0.558	0.003
0.014	0.027	0.479	0.419	0.574	0.003
0.015	0.029	0.478	0.404	0.589	0.003
0.050	0.192	0.379	0.349	0.645	0.003
0.056	0.216	0.364	0.333	0.661	0.003
0.068	0.255	0.339	0.311	0.683	0.003
$w_3/w_5 = 20/80$					
0.018	0.004	0.782	0.650	0.334	0.013
0.019	0.007	0.779	0.620	0.364	0.013
0.021	0.022	0.766	0.569	0.414	0.013
0.028	0.068	0.723	0.477	0.506	0.014
0.055	0.181	0.611	0.388	0.594	0.015
0.102	0.320	0.463	0.335	0.646	0.015

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 12. Lignes de conjugaison de la zone biphasée latérale de la coupe : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + (0.9 DIPE (3) + 0.1 MIBK (5)) à 298.2 K.

Phase organique légère (w_i^β)			Phase organique lourde (w_i^γ)		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.013	0.059	0.093	0.059	0.381	0.056
0.008	0.124	0.087	0.027	0.287	0.069

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 13. Lignes de conjugaison du système quaternaire : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + TBP (4) + MIBK (5) à 298.2 K ^a.

Phase organique (w_i^β)			Phase aqueuse (w_i^α)		
w_1^β	w_2^β	w_4^β	w_1^α	w_2^α	w_4^α
$w_4/w_5 = 30/70$					
0.028	0.008	0.289	0.762	0.235	0.001
0.029	0.017	0.286	0.696	0.300	0.001
0.032	0.042	0.278	0.605	0.390	0.001
0.035	0.062	0.271	0.559	0.436	0.002
0.039	0.088	0.262	0.499	0.495	0.002
0.060	0.204	0.221	0.355	0.638	0.002
$w_4/w_5 = 50/50$					
0.035	0.022	0.472	0.749	0.248	0.001
0.037	0.038	0.463	0.702	0.295	0.002
0.042	0.088	0.435	0.572	0.424	0.002
0.047	0.130	0.411	0.500	0.495	0.002
0.050	0.156	0.397	0.476	0.519	0.003
0.072	0.315	0.306	0.326	0.668	0.003
$w_4/w_5 = 80/20$					
0.048	0.036	0.733	0.801	0.197	0.002
0.048	0.047	0.724	0.755	0.243	0.002
0.050	0.124	0.660	0.580	0.417	0.002
0.052	0.156	0.634	0.520	0.477	0.002
0.057	0.249	0.555	0.374	0.622	0.003
0.070	0.394	0.430	0.268	0.728	0.003

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.002$ et $u(T) = 0.5$ K.

Tableau A 14. Composition de la zone triphasée des systèmes ternaires et quaternaires : H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3), H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + TBP (4), and H₂O (1) + H₃PO₄ (2) + DIPE (3) + MIBK (5) à 298.2 K.

	Phase organique légère (w _i ^β)			Phase organique lourde (w _i ^γ)			Phase aqueuse (w _i ^α)		
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃	w ₁	w ₂	w ₃
DIPE	0.011	0.033	0.956	0.068	0.456	0.476	0.287	0.694	0.019
w ₃ /w ₄ = 90/10	0.016	0.110	0.787	0.053	0.328	0.557	0.307	0.684	0.009
w ₃ /w ₅ = 90/10	0.013	0.052	0.842	0.080	0.403	0.466	0.312	0.679	0.008
w ₃ /w ₅ = 70/30	0.025	0.091	0.619	0.068	0.291	0.449	0.358	0.639	0.002
w ₃ /w ₅ = 50/50	0.033	0.120	0.423	0.042	0.184	0.387	0.383	0.611	0.003

^a Les incertitudes standard sont : $u(w) = 0.003$ and $u(T) = 0.5$ K.