



HAL
open science

Dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'électrolyte dans le contexte du stockage géologique: approche thermodynamique

Barbara Liborio

► **To cite this version:**

Barbara Liborio. Dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'électrolyte dans le contexte du stockage géologique: approche thermodynamique. Chimie théorique et/ou physique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2017. Français. NNT: 2017CLFAC008 . tel-01612179

HAL Id: tel-01612179

<https://theses.hal.science/tel-01612179>

Submitted on 6 Oct 2017

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 D.U. : 2974

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

U.F.R. Sciences et technologies

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°905

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Chimie - Physique

Par : **Bárbara Libório**

MSc. Ingénieure Chimique

Spécialité: Génie des procédés (University of Porto, Portugal)

**Dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses
d'électrolyte dans le contexte du stockage géologique : Approche
thermodynamique**

Soutenue publiquement le 17 Février 2017, devant la commission d'examen

Examineurs :

Margarida Costa Gomes, Directrice de Recherche, CNRS, Clermont-Ferrand, (Présidente de jury)

Christelle Goutaudier, Professeure, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon (Rapporteuse)

Jean-Luc Daridon, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (Rapporteur)

Jean-Paul Serin, Enseignant Chercheur, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau (Rapporteur)

Directeurs de thèse :

Jean-Yves Coxam, Maître de conférences, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand

Karine Ballerat-Busserolles, Ingénieure de Recherche, CNRS, Clermont-Ferrand

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants.”

Isaac Newton (1642 - 1727)

A Helena et José,

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de l'enthalpie de dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'électrolyte. Pour développer des modèles théoriques décrivant les systèmes {CO₂-eau-sel} pour les conditions appliquées aux conditions de stockage géologique du dioxyde de carbone, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales reliant la solubilité et l'enthalpie. Dans cette étude, une unité de mélange à écoulement construite au laboratoire a été adaptée à un calorimètre SETARAM C-80 pour mesurer l'enthalpie de solution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'électrolyte (NaCl, CaCl₂ et Na₂SO₄) aux forces ioniques comprises entre 2 et 6 et à des températures comprises entre 323.1 K et 372.9 K et des pressions allant de 2 à 16 MPa. Les données de la littérature ont été utilisées pour ajuster le modèle thermodynamique d'équilibre de phases dans l'approche γ - ϕ . Le modèle thermodynamique reproduit les enthalpies expérimentales à plus ou moins 10%. Le calcul de l'enthalpie dans le modèle rigoureux est fortement dépendant des données de la littérature. Un dispositif expérimental a été mis en place pour la détermination du volume molaire du CO₂ à dilution infinie, propriété nécessaire à modélisation thermodynamique. Le dioxyde de carbone à stocker peut contenir des impuretés telles que les gaz annexes (O₂, N₂, SO_x, H₂S, N_yO_x, H₂, CO et Ar). Dans l'objectif d'étudier la dissolution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'électrolyte en présence de ces impuretés, un dispositif expérimental a été mis en place pour la mesure des enthalpies de solution du SO₂ dans l'eau et solutions aqueuses de NaCl et les premiers résultats sont prometteurs.

Mots-clés: dioxyde de carbone, gaz annexes, solubilité, équilibre de phases, calorimétrie, solutions électrolytiques, enthalpie de solution

Abstract

This thesis studies the enthalpy of solution of carbon dioxide in electrolyte aqueous solutions. To develop theoretical models describing the systems {CO₂-water-salt} under the geological storage conditions of carbon dioxide, it is necessary to have experimental data, namely solubility and enthalpy. In this study, a customized flow mixing unit was adapted to a SETARAM C-80 calorimeter to measure the enthalpy of CO₂ solution in aqueous electrolyte solutions (NaCl, CaCl₂ and Na₂SO₄) at the ionic strengths between 2 and 6 and at temperatures between 323.1 K and 372.9 K and pressures ranging from 2 to 16 MPa. Data from the literature were used to adjust the thermodynamic phase equilibrium model in the Y- ϕ approach. The thermodynamic model reproduces the experimental enthalpies to plus or minus 10%. The calculation of the enthalpy in the rigorous model is strongly dependent on the data of the literature. An experimental device has been set up for the determination of the molar volume of CO₂ at infinite dilution, which is necessary for thermodynamic modeling. The carbon dioxide to be stored may contain impurities such as annexes (O₂, N₂, SO_x, H₂S, N_yO_x, H₂, CO and Ar). Under the objective of studying the influence of these impurities, an experimental apparatus has been set up for the measurement of enthalpies of solution of SO₂ in water and aqueous solutions of NaCl and the first results are promising.

Keywords: carbon dioxide, annexes gases, solubility, phase equilibrium, calorimetry, electrolytic solutions, enthalpy of solution

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Jean-Yves Coxam et Karine Ballerat-Busserolles pour avoir dirigé ce travail. Ces trois années passées à ses côtés n'étaient pas toujours faciles mais, du point de vue professionnel, ont été productives. Ses conseils techniques avisés m'ont permis de solutionner bien des situations et de progresser et pour cela je les remercie.

Je tiens aussi à remercier Margarida Costa Gomes pour, non seulement, avoir présidé ce jury de thèse mais je lui sais gré également de ses encouragements, de son aide et de son soutien autant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. Je tiens à souligner la gentillesse et la disponibilité dont elle a toujours fait preuve à mon égard. Travailler à ses côtés a été un réel plaisir et un exemple que je n'oublierai jamais.

Ensuite, je tiens à remercier à Jean-Luc Daridon, Jean-Paul Serin et Christelle Goutaudier pour avoir rapporté cette thèse et pour avoir consacré du temps à évaluer mon travail. Qu'ils sachent qu'ils ont toute ma gratitude.

Pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ce projet de thèse dans les meilleures conditions, je tiens à remercier Agílio Pádua et Patrice Malfreyt.

Je tiens particulièrement à remercier à Laure, non seulement par ces conseils techniques avisés mais également pour l'amitié, gentillesse et soutien pendant ce période de thèse.

Un grand merci à Pascale, Sabine, Nicole, Matilte et Jean-Michel pour leurs sourires au quotidien et pour tous les bons moments passés ensemble au cours de ces trois ans.

Je tiens à remercier à Franck à qui j'ai toujours demandé l'impossible et qui a toujours su trouver une solution. Toujours très patient, je vous remercie pour l'aide dans la construction et l'innovation des cellules de mélange. Je tiens à remercier aussi à Julien pour m'avoir aidé avec les codes en python. Je remercie également à Alain pour sa disponibilité pour m'aider.

Je remercie pour la bonne ambiance au laboratoire des post-docs et doctorants que j'ai eu l'occasion de partager des agréables moments: Mieke, Dusan, Javier, Laura, Kevin, Ludovic, Xavier, Leila, Ines, Ramiro, Emilie, Alex. Merci pour tous ces repas et bières partagés. Chacun de vous ont contribué afin de rendre cette expérience plus positive. Chaque jour, j'ai grandi et appris avec vous et pour cela je vous remercie. Je vous souhaite bonne chance pour l'avenir.

Je souhaite remercier à Alejandro pour l'aide précieuse qu'il m'apporté durant cette thèse autant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. Merci pour me faire découvrir la tire à l'arc que c'est sûr que je le continuerai à pratiquer. A Shyam, je tiens à remercier toute la compréhension, la complicité et l'amitié. Je n'oublierai jamais qu'il a regardé « Star Wars » deux fois, pour me faire de la compagnie. Merci pour tout et je le souhaite le meilleur pour l'avenir. Je remercie aussi à Fernando et Andreia, pour tous ces incroyables périodes partagés. A vous quatre, je suis heureuse de vous avoir rencontré et d'avoir partagé tous ces nombreux moments avec vous. Je suis sûr que nous resterons en contact en préservant cette forte amitié.

Pilar et Manuel, Leticia et Alfonso et Stéphanie et Abilio, je vous remercie pour ces trois ans à Clermont. Merci de me faire sentir chez moi et pour votre amitié. Sans vous tous, cette aventure n'était pas la même. Merci pour tous les excellents moments que nous avons partagé, je leur sais gré de tout ce qu'ils m'ont apporté. Je suis heureuse de pouvoir compter sur votre amitié. Merci de m'avoir accompagné et soutenu physiquement au cours de ces derniers périodes les plus difficiles, je n'oublierai pas ces moments. Je vous souhaite bon courage à tous pour les nouvelles étapes de vôtres vies. Je vous attends en Allemagne !

Je tiens à remercier aussi à mes amis, que même loin, ont jamais cessé de me faire sentir spécial et aimé: Flavia, Marcelo, Filipa, Isabel, Joana, Telma, Tiago, Ana Rita, Çağla et Julian. Merci de penser à moi, de croire en moi et d'être toujours présents dans ma vie. Mon cœur, ma vie ne serait pas la même sans vous tous. Vous êtes tous spéciaux pour moi et j'ai besoin un petit peu de chaque un de vous. Nous sommes la preuve que la distance ne change rien. A Alexandra, qui commence sa carrière je le souhaite le meilleur. Elle est une grande jeune femme et je suis sûr qu'elle aura un futur brillant. A vous tous: Obrigada, gracias et teşekkürler.

Pour m'avoir toujours bien conseillé, pour son amitié, pour son soutien et pour toutes les bonnes discussions scientifiques, je tiens à remercier à José. Pour moi, il est un exemple et une source d'inspiration pour ma vie. Tous ces ans ont été très enrichissantes autant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. Toujours à l'écoute, il a su me faire progresser chaque jour et pour cela je le remercie. Merci pour la bonne humeur au quotidien et pour tous ces bons moments passés ensemble, même à quelques kilomètres de distance. Il n'y a pas assez de mots pour le remercier tout ce qu'il a fait pour moi. Je tiens, également, à remercier à Maria de m'avoir toujours reçue avec un sourire et de m'avoir soutenu dans cette étape importante. Qu'ils reçoivent le témoignage de mon amitié la plus sincère.

J'en profite maintenant pour témoigner toute ma gratitude à l'égard de ma famille. Avó Lena, Avô Zé et Zeni merci de me faire sentir aimé tous les jours. Pinho et Carol je vous adore et je vous souhaite bonne chance pour l'avenir. Je remercie également à mon père Filipe pour l'effort de venir à ma soutenance. A Solange et Luis un gros merci pour être toujours présents. Plus que ma tante et mon oncle, ils sont mes meilleurs amis. Je vous remercie les sages conseils et votre aide. Sans vous ces étapes de ma vie ne seraient pas possibles. Merci pour les bons moments et vos enseignements. Je tiens à remercier à ma mère, Anabela, pour m'avoir toujours soutenu et avoir toujours cru en moi. Merci pour toutes les larmes atténuées et d'être toujours présente même aux petites heures du matin. Elle est mon grand exemple dans ma vie comme femme, mère, amie, sœur, fille et professionnelle. Je le remercie pour tout, chaque mot, chaque fois que elle n'était pas timide de dire que tu m'aimes ou pour demander à propos de ma journée tous ces 1000 jours. Je tiens à remercier encore à mon frère Bernardo et ma sœur Mafalda pour votre soutien. Je vous remercie pour tout le bonheur qu'ils me donnent et me font la soeur la plus fière du monde. A vous qui préparez votre carrière, je vous souhaite de réaliser tous vos rêves. Je vous aime, je serai toujours présente pour vous protéger et partager ces moments avec vous. Enfin, un énorme merci à ma famille tout ce que je suis, je le dois à vous tous.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à la nouvelle équipe qui me reçoit. Merci de me faire confiance pour telles responsabilités et également d'avoir vu ma valeur professionnelle et personnelle. Je suis fière de prendre part de cette équipe d'excellence. Vielen Dank für diese Gelegenheit.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes que j'aurais pu oublier ainsi que toutes les institutions qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse.

Um bem haja a todos vocês!

TABLE DES MATIERES

I- INTRODUCTION	1
I-1 Contexte Socioéconomique	2
I-2 Captage et stockage du CO ₂	6
I-3 Objectifs et stratégie	9
II- L'ETAT DE L'ART	12
II-1 Description des solutions aqueuses avec électrolytes	13
II-2-1 Données enthalpiques	15
II-2-2 Données de solubilité	16
III- TECHNIQUES EXPERIMENTALES	40
III- 1 Vue générale de la littérature	41
III- 2 Dispositif calorimétrique	48
III- 3 Densitomètre et circuit à écoulement	63
IV-RESULTATS EXPERIMENTAUX	69
IV-1 Enthalpie de solution du CO ₂ et du SO ₂ dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines	71
IV-2 Solubilité du CO ₂ et SO ₂ dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines	87
V- MODELISATION	98
V-1 Approche $\gamma - \phi$	100

V-2 Description du modèle thermodynamique $\gamma - \phi$ appliqué aux systèmes {CO ₂ - H ₂ O - Sel}	102
V-3 Résultats et discussion	110
VI- CONCLUSIONS	119
REFERENCES	123
ANNEXES	135

Liste des symboles

Molécules

H ₂ O	Eau
CO ₂	Dioxyde de carbone
SO ₂	Dioxyde de soufre

Composés ioniques

NaCl	Chlorure de sodium
CaCl ₂	Chlorure de calcium
Na ₂ SO ₄	Sulfate de sodium

Symboles mathématiques

α	Taux de charge
A_\emptyset	Paramètre de Debye-Huckel pour le coefficient osmotique
a_w	Activité de l'eau
μ_i	Potentiel chimique du composant i
x_i	Fraction molaire du composant i
f_i	Fugacité du composant i
φ_i	Coefficient de fugacité du composant i
$V_{m,i}$	Volume molaire partiel du composant i dans le mélange
γ_i	Activité du soluté dans la solution
k_H	Constante de la loi de Henry
V_i^∞	Volume molaire partiel du soluté i dans la phase liquide à dilution infinie
ρ_i	Masse volumique du composant i pur
ρ_C	Masse volumique critique
T	Température
T_C	Température critique
p	Pression
p_C	Pression critique
R	Constante des gaz parfaits
r_i	Paramètres pour l'Equation V-22
l_i	Paramètres pour l'Equation V-23
b	Volume minimal de gaz
a	Attraction de Van der Waals
α Equation V-25	Correction obtenue à partir du facteur acentrique
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire {CO ₂ – H ₂ O}
B_r	Paramètre pour l'équation V-26
Z	Facteur de compressibilité
ω	Facteur acentrique du CO ₂
I	Force ionique
z_i	Charge de l'espèce i
B	Paramètre pour l'équation V-26

A	Paramètre pour l'équation V-26
$\alpha\alpha, i$	Paramètre pour l'équation V-26
m_i	Molalité de l'espèce i
N_A	Nombre d'Avogadro
e	Charge du proton
ε_0	Permittivité diélectrique du vide
k	Constante de Boltzmann
D	Constante diélectrique de l'eau
U_i	Paramètres pour les équations V-41 à V-43
$C(T)$	Paramètre dépendant de la température pour l'équation V-41
$B(T)$	Paramètre dépendant de la température pour l'équation V-41
$\beta_{i,j}^{(0)}$	Paramètre d'interaction entre les espèces i, j
$\tau_{i,j,k}$	Paramètre d'interaction entre les espèces i, j, k
$B_{G,CA}^{(0)}$	Paramètre d'interaction binaire
$\tau_{G,CA,CA}$	Paramètre d'interaction ternaire
$\tau_{G,G,CA}$	Paramètre d'interaction ternaire
M_w	Masse molaire de l'eau
$\Delta_{sol}H$	Enthalpie de solution
Δ_rG	Energie libre de Gibbs
$H_{CO_2,w}$	Constante de Henry du CO_2 dans l'eau pur
θ	Paramètre pour les équations V-20 et V-21
$\Delta_{HYD}H$	Enthalpie d'hydratation

Exposants

0	Etat de référence
∞	Dilution infinie
s	Etat de saturation
*	Etat pur
E	Excès

Indices

sol	Solution
hyd	Hydratation
w	Eau
g	Gaz
CO_2	Dioxyde de carbone



INTRODUCTION

La plupart des pays industrialisés ont maintenant entrepris de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre. Les procédés de captage et stockage géologique du CO₂ sont envisagés pour réduire les émissions de gaz à effet de serre anthropiques. L'objectif de cette thèse est la caractérisation de la dissolution du CO₂ dans les aquifères salins profonds à l'aide d'un modèle thermodynamique. Afin d'ajuster et valider le modèle thermodynamique qui décrit les systèmes {gaz-eau-sel}, l'acquisition de données expérimentales précises joue un rôle indispensable. Ce chapitre fera un point sur le contexte environnemental de cette étude avant de préciser les objectifs du projet ANR SIGARRR, et enfin situera le travail de thèse dans ce projet.

I-1 Contexte Socioéconomique

Depuis les années 1950, le monde connaît un réchauffement planétaire sans précédent, comme le montrent diverses études menées au cours des 25 dernières années, notamment par Le Groupe Intergouvernemental des Experts en Climat, (GIEC) [1]. L'entrée en vigueur en 2005 du protocole de Kyoto est un pas en avant pour la prise en compte des émissions de gaz à effet de serre (GES). L'augmentation des émissions anthropiques de GES dans l'atmosphère accroît la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, ce qui réduit le rayonnement thermique. Il en résulte un déséquilibre provoquant une élévation de la température terrestre. Les principaux phénomènes observés liés au changement climatique sont indiscutables. Les principaux effets répertoriés par le GIEC [1], sont :

- l'élévation de la température moyenne de la surface de la Terre (+1°C), depuis 1910;
- l'augmentation du niveau moyen des océans (16 cm en 100 ans);
- la diminution de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord (-9 %, soit -3 millions de km² entre 1950 et 2000).

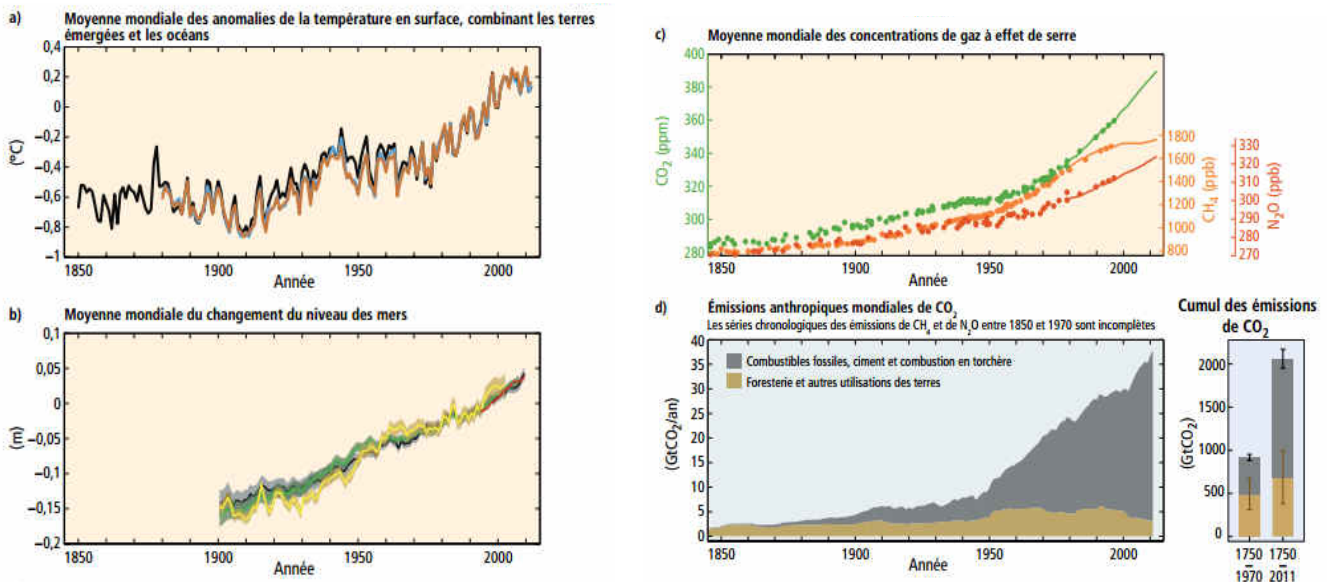


Figure I-1 Variations de la température, du niveau moyen des océans et des concentrations de GES. Source: GIEC [1]
 Observations: **a)** Moyenne annuelle mondiale des anomalies de la température du globe combinant les terres émergées et les océans par rapport à la moyenne établie pour la période 1986–2005. **b)** Moyenne annuelle mondiale de l'évolution du niveau des mers par rapport à la moyenne établie pour la période 1986–2005. **c)** Concentrations atmosphériques des principaux gaz à effet de serre déterminées à partir de l'analyse de carottes de glace (points) et obtenues par mesure directe dans l'atmosphère (courbes) : dioxyde de carbone (CO₂, vert), méthane (CH₄, orange) et oxyde nitreux (N₂O, rouge). **d)** Émissions anthropiques mondiales de CO₂ provenant de la foresterie et de l'agriculture ainsi que de l'utilisation des combustibles fossiles, de la production de ciment et de la combustion en torchère.

La Figure I-1 illustre les changements climatiques observés depuis 1850. Dans la Figure I-1 a) il apparaît clairement trois périodes distinctes qui marquent le début de l'ère industrielle vers 1900 et son intensification vers 1970. Il est parfaitement visible que si la température moyenne a progressé de moins que 0.4°C en 70 ans (de 1900 à 1970) cette augmentation s'est accrue pour atteindre 0.6°C en 35 ans, ce qui représente presque 0.2°C par décennie. En ce qui concerne l'évolution du niveau des mers, la Figure I-1 b) montre qu'entre 1900 et 2010 le niveau moyen des mers à l'échelle du globe s'est élevé de 19 cm. En raison de l'utilisation massive de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), les concentrations en GES ne cessent d'augmenter depuis le XIX^e siècle, en particulier celle du CO₂, dont les émissions ont progressé d'environ 80% entre 1970 et 2004 (Figure I-1 c)). Actuellement, la concentration atmosphérique en CO₂ est estimée à près de 400 parties par million (ppm). Enfin, il apparaît clairement sur la Figure I-1 d) que la production de CO₂ liée à l'activité industrielle (cimenteries, exploitation pétrolière, etc.) a explosé depuis 1950 avec des émissions multipliées par 8.

Le GIEC considère qu'il faut, d'ici à 2050, diminuer les émissions de CO₂ de 50 à 85%, par rapport aux niveaux de 2000. Le but est de limiter l'augmentation des températures moyennes mondiales à long terme à un niveau compris entre 2 °C et 2.4 °C par rapport à l'ère préindustrielle. Cela suppose de ne pas dépasser une concentration atmosphérique de 450 ppm de CO₂, seuil considéré comme critique.

Comme le montre la Figure I-2, Le dioxyde de carbone (CO₂) est le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique, responsable à hauteur de 56.5% des émissions issues de l'industrialisation. Viennent ensuite le méthane et dans une moindre mesure les gaz fluorés et le protoxyde d'azote.

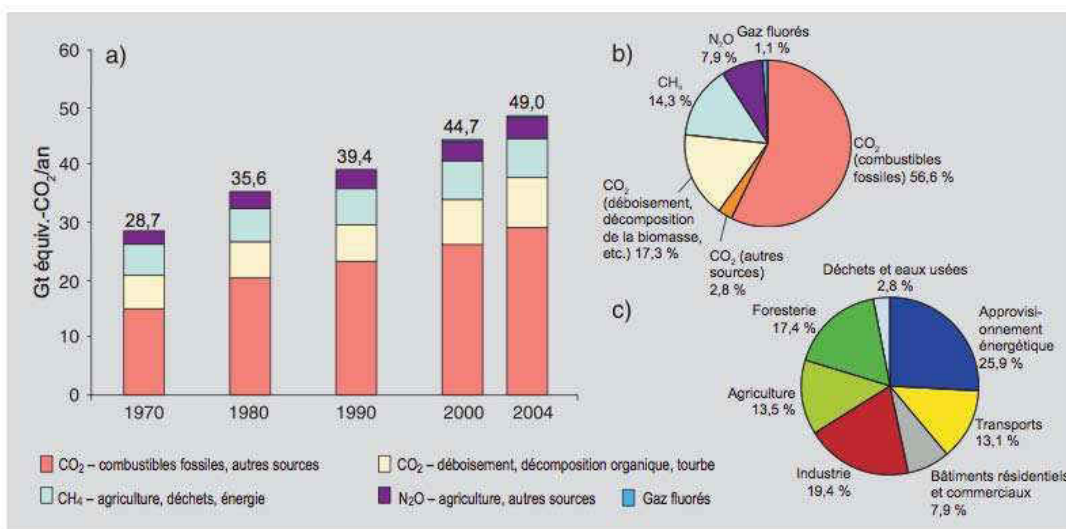


Figure I-2 Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre d'origine anthropique. Source: GIEC [1]

Ces gaz sont principalement émis lors de la production d'électricité et d'énergie, et pendant les processus de fabrication industriels (Figure I-3). Le transport et le bâtiment ne représentent que 20% de la production globale.

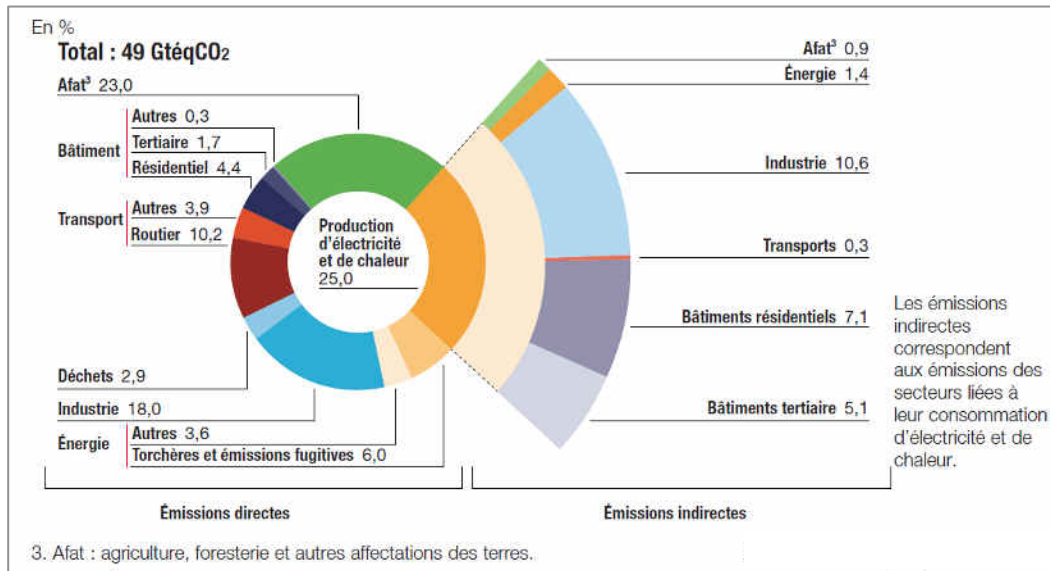


Figure I-3 Répartition des émissions mondiales de GES par secteur en 2010. Source:[97]

En 2015, la conférence sur le climat de Paris (COP 21) a, à l'unanimité, ratifiée à un accord visant à réduire les émissions de GES en 2050 par rapport à celles de 1990, pour ne pas dépasser une augmentation moyenne de 2°C en 2100 par rapport à l'ère préindustrielle. Pour ce faire, les États se sont fixés comme objectif de réduire les émissions de CO₂ de 50% autour de 2050. Afin de limiter les conséquences sur le climat, il est nécessaire de mettre en œuvre des solutions pour à la fois diversifier les ressources énergétiques et limiter les émissions anthropiques de GES:

- réduire la consommation énergétique dans les bâtiments, les transports, l'industrie;
- utiliser des énergies non émettrices de GES (solaire, éolien, énergie hydraulique, géothermie, nucléaire);
- améliorer le rendement énergétique des moyens de production d'électricité à partir de l'énergie fossile;
- développer et étendre les puits naturels de carbone (forêts, etc.);

- utiliser le CO₂ produit comme matière première pour la production de produits à forte valeur ajoutée;
- capter et stocker le CO₂ dans des "sites sécurisés " (aquifères salins, anciennes mines de charbon, etc.).

Certaines de ces solutions passent par une rationalisation individuelle de la quantité d'énergie, le développement de véhicules moins pollués ou la mise en place de solutions alternatives. L'optimisation et le redimensionnement de certains sites industriels et la rationalisation de l'utilisation énergétique sur ces sites, sont également à considérer.

Cependant, après tous ces efforts, il n'en reste pas moins nécessaire de développer des solutions pour capter sélectivement le CO₂ émis et le stocker dans des sites sûrs et efficaces tels les aquifères salins profonds. La mise en œuvre à grande échelle de la technologie du captage, transport et stockage géologique du CO₂ (CSC), est indispensable pour réduire les émissions concentrées de CO₂ et permettre une stabilisation du climat. Il est estimé que la technologie de captage et stockage géologique pourrait, d'ici 2050, contribuer à hauteur de 19% à la réduction globale des émissions de GES [2]. C'est dans ce cadre et cet objectif qu'est construit le projet SIGARRR qui situe le contexte de mon travail de thèse.

I-2 Captage et stockage du CO₂

Les technologies de captage et stockage du dioxyde de carbone (CSC) permettent de capter jusqu'à 90% des émissions de dioxyde de carbone [3] provenant d'une source fixe, comme une centrale électrique ou autre installation industrielle, et de le stocker, dans des formations géologiques souterraines par exemple.

Le procédé de captage est déjà maîtrisé dans le cas de la désacidification du gaz naturel mais il est nécessaire de l'adapter pour la récupération du CO₂ dans les effluents industriels. Le procédé de traitement du dioxyde de carbone consiste à séparer sélectivement le CO₂ (étape de captage), à le comprimer puis à le transporter vers un site approprié pour la valorisation ou le stockage (Figure I-4 gauche).

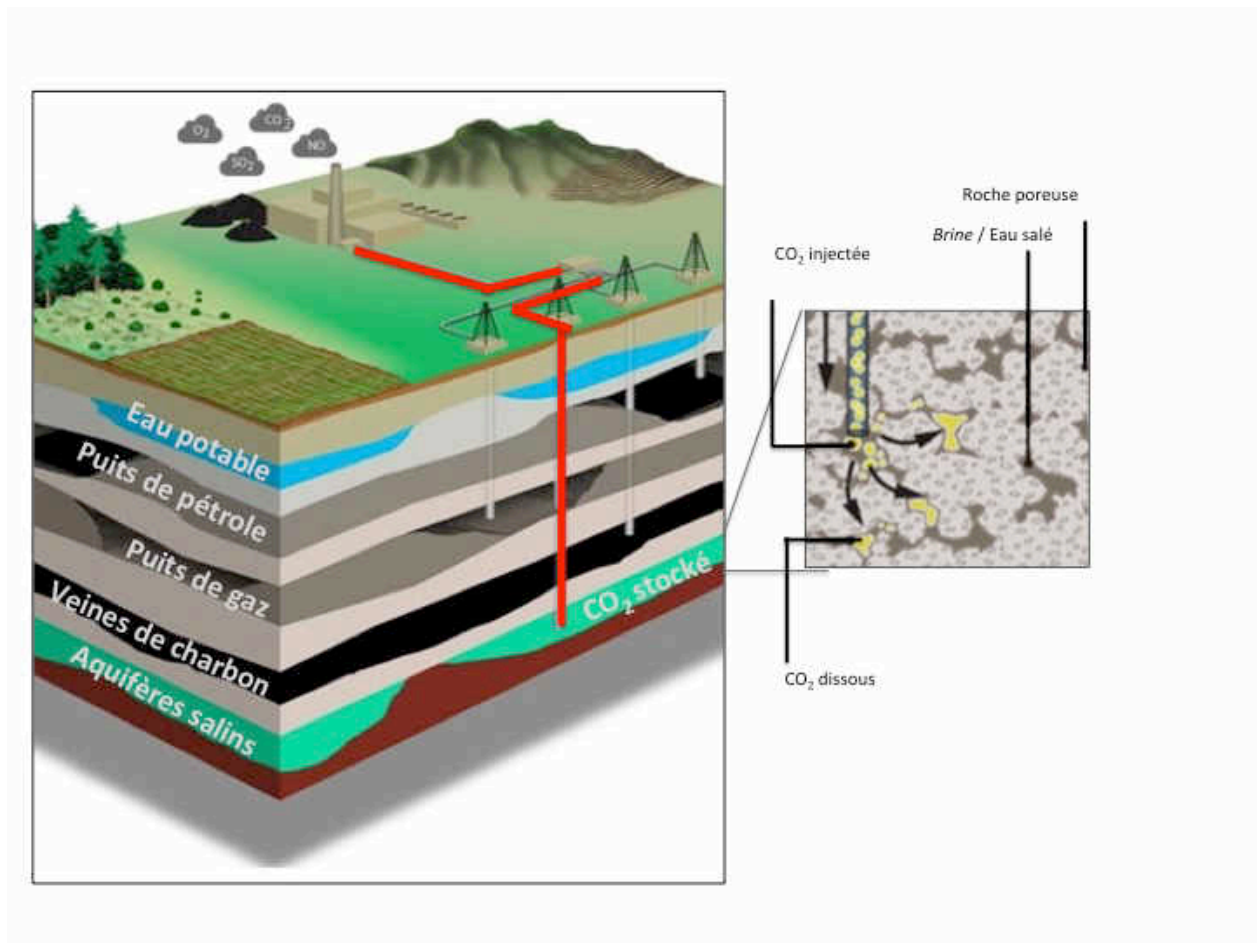


Figure I-4 Gauche: Schéma de circulation du procédé de captage, transport et stockage du CO₂ (ligne rouge). Figure adaptée et modifiée par l'auteur. Copyright Source: [4]; droite: vue d'ensemble de l'intérieur d'un aquifère salin; Figure adaptée et modifiée par l'auteur. Copyright Source: [5]

La majeure partie du coût total de CSC intervient pendant la capture, lors de l'étape de séparation lors de laquelle le CO₂ est dissocié des autres constituants gazeux. La composition du mélange gazeux peut varier considérablement, qualitativement et quantitativement, suivant l'origine du CO₂, le procédé de captage retenu et le secteur industriel concerné. Plusieurs composants peuvent être présents à divers niveaux de concentrations; par exemple O₂, N₂, SO_x, H₂S, N_yO_x, H₂, CO et Ar. De plus, quelques de ces impuretés sont toxiques pour la santé humaine et l'environnement, même à de faibles concentrations.

Le captage du CO₂ est généralement réalisé par absorption chimique et /ou physique. Le solvant utilisé doit être régénérable afin de pouvoir mettre au point des processus d'absorption et désorption fonctionnant en cycles. Actuellement, les alcanolamines en solution aqueuses sont les solvants chimiques les plus matures pour capter le CO₂. Les fumées à traiter sont injectées dans une colonne d'absorption où le CO₂ réagit sélectivement avec l'absorbant. Le CO₂ est ensuite séparé de l'absorbant

par entrainement à la vapeur dans une colonne de régénération, puis comprimé pour pouvoir être transporté puis stocker ou séquestré dans des sites sécurisés.

Le transport du CO₂ du lieu de captage vers le lieu de stockage est une phase délicate. Compte tenu des volumes à déplacer, les seules solutions pouvant être mises en place à grande échelle sont les gazoducs et les navires. Dans le cas d'un transport maritime, les bateaux sont les mêmes que ceux utilisés dans le transport de gaz de pétrole liquéfié. Le CO₂ est transporté sous forme liquide à pression modérée et basse température. Pour le transport par gazoducs, le CO₂ est en phase supercritique maintenue par une pression importante.

Une des problématiques importantes de la solution CSC reste la destination du CO₂ capté. Plusieurs possibilités de stockage géologique sont envisagées comme le montre la figure I-4 parmi lesquelles le stockage dans des aquifères salins profonds, dans des veines de charbon inexploités ou encore dans des roches basiques. La capacité des formations charbonnières non exploitable est incertaine, avec des estimations allant entre 3 - 200 GtCO₂ [6]. Il peut également être injecté dans d'anciens gisements de pétrole ou de gaz déplétés, ce qui permet de redynamiser l'extraction des hydrocarbures ou des gaz dans ces gisements. On estime que les réservoirs de pétrole ont une capacité de stockage de 675-900 GtCO₂ [6]. Le stockage océanique fut un temps envisagé, puis abandonné en raison des grandes incertitudes concernant l'impact à long terme du CO₂ sur l'écosystème et le temps de résidence du gaz dissous non confiné dans l'océan.

Cependant, la séquestration dans les aquifères salins profonds (Figure I-4 droite) est l'option de stockage avec la capacité mondiale la plus élevée. Ces réservoirs contiennent de l'eau salée qui ne convient ni à l'agriculture ni à l'eau potable et se trouve à plus de 1 km de profondeur. La capacité potentielle mondiale de stockage du CO₂ dans les aquifères est estimée de 1000 GtCO₂ [6] et certaines études suggèrent qu'il peut être un ordre de grandeur plus grand que cela, mais sa quantification est difficile et des études additionnelles sont nécessaires.

Dans ce type de séquestration géologique, les gaz injectés sous haute pression et sous forme liquide se dissolvent partiellement dans l'aquifère et réagissent avec les minéraux présents pour former des carbonates, ou pour être piégés dans la roche poreuse. Un aquifère approprié est un système imperméable « *cap-rock* », ce qui permet de piéger le CO₂, et de réduire la possibilité de fuite.

Actuellement, des efforts en R&D, pour le captage et stockage du CO₂ *ou de la valorisation* sont engagés malgré les réticences économiques. Plusieurs pilotes de démonstration sont en cours de développement, parmi eux, celui du groupe TOTAL à Lacq/Rousses, le projet de captage d'EDF au Havre, la centrale à charbon d'ALSTOM et le projet ULCOS/LIS (captage et valorisation) porté par ArcelorMittal, en France.

A l'échelle mondiale, 3 grands projets ambitieux sur le domaine du stockage de CO₂ dans les aquifères salins profonds, sont en cours [6] :

- Project Sleipner / Statoil en Norvège: première injection dans le sous-sol 1996 avec un stockage total prévu de 20 Mt CO₂;
- Project MinamiNagoaka au Japon: première injection dans le sous-sol 2000 avec un stockage total prévu de 60 kt CO₂;
- Project Ketzin / GFZ Potsdam en Allemagne: première injection dans le sous-sol 2006 avec un stockage total prévu de 10 000 t CO₂.

Cependant, de nombreux défis restent à relever pour permettre le déploiement de cette technologie: la maîtrise totale des risques environnementaux et sanitaires, sa faisabilité économique et sociale entre autres. Les risques potentiels pour les humains et les écosystèmes du stockage géologique peuvent provenir de fuites de puits d'injection, de puits abandonnés, de fuites à travers les défauts et de couches de confinement inefficaces. La fuite de CO₂ pourrait potentiellement dégrader la qualité des eaux souterraines, endommageant des hydrocarbures ou des ressources minérales, et ont des effets létaux sur les plantes et les animaux du sous-sol. La libération de CO₂ dans l'atmosphère pourrait également créer des problèmes locaux de santé et de sécurité.

Par ailleurs, il faut noter que la composition du mélange gazeux considéré dans les sources fixes peut varier considérablement, qualitativement et quantitativement, suivant l'origine du CO₂ et le secteur industriel concerné. Différents gaz peuvent être présents à divers niveaux de concentrations, dans le mélange, les plus fréquemment rencontrés étant par exemple : SO₂, N₂, H₂S, CO, O₂, N_yO_x et Ar. Ces différents gaz peuvent être co-absorbés en faible quantité dans la solution aqueuse d'amine et donc être présents dans le CO₂ « pur » obtenu après la régénération. Outre leur effet dégradant les absorbants chimiques, leur toxicité et leur dangerosité pour l'environnement, ces gaz vont pouvoir influencer les propriétés d'absorption du CO₂ dans la phase de séquestration en site sécurisé.

I-3 Objectifs et stratégie

ANR SIGARRR : Simulations de l'Impact des Gaz Annexes (SO_x , N_yO_x , O_2 co-injectés avec le CO_2 lors de son stockage géologique) sur la Réactivité des Roches-Réservoirs

Comme indiqué précédemment, le CO_2 séparé lors des procédés de captage n'est pas parfaitement pur, mais contient différentes impuretés, dépendant de la composition du mélange gazeux d'origine; par exemple O_2 , N_2 , SO_x , H_2S , N_yO_x , H_2 , CO et Ar . Ces impuretés peuvent avoir un impact sur la réactivité chimique avec l'eau, les minéraux constituant les réservoirs et les couvertures, et les matériaux formant les puits d'injection ou de monitoring présents sur les sites. Le rôle de ces impuretés sur le comportement géochimique des sites de stockage est aujourd'hui assez peu documenté (quelques résultats expérimentaux sur le mélange CO_2 - H_2S et des simulations géochimiques sur CO_2 - H_2S/SO_2). En 2006, deux projets financés par l'ANR, « Puits- CO_2 » et « Gaz Annexes », ont démarré et se sont principalement focalisés sur la caractérisation expérimentale de l'impact des mélanges de gaz sur la réactivité de minéraux et matériaux mis en jeu dans le stockage géologique du CO_2 . Le second projet, qui s'est terminé en mai 2011 a conduit à d'importants résultats expérimentaux et de modélisation sur les constituants gazeux pris individuellement et même à une première investigation sur le système eau-mélange de gaz-roche.

Suite à ces projets ANR, un nouveau projet, SIGARRR, a débuté pour étudier le comportement des mélanges de gaz co-injectés dans les conditions du stockage. Pour cette investigation, le groupement de recherche concentre ses efforts sur la modélisation du système eau-gaz-roche. L'objectif principal est de réaliser des simulations géochimiques pour modéliser le comportement à long terme des gaz co-injectés dans les sites de stockage de CO_2 .

Pour cela les partenaires du projet sont :

- ARMINES, GEOSCIENCES ARMINES Centre de Géosciences de Mines ParisTech,
- BRGM Bureau de Recherches Géologiques et Minières,
- Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, CNRS-DR7 Centre National de la Recherche Scientifique
- GeoRessources GeoRessources (UMR CNRS 7359)
- IFPEN IFP Energies Nouvelles
- UPPA-LATEP Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés,
- LRGP Laboratoire Réactions et Génie des Procédés,
- TOTAL E&P-RD TOTAL E&P Recherche et Développement

Dans ce projet, l'objectif est d'élargir les banques de données thermodynamiques par l'acquisition de données expérimentales manquantes qui permettront de caler et de valider les modèles thermodynamiques adaptés à ces systèmes.

Finalement, en intégrant l'ensemble des résultats du projet, quelques premières recommandations en termes de composition du flux de CO₂ injecté seront formulées de manière à minimiser les risques environnementaux.

Contribution de l'ICCF :

Avant même d'étudier l'impact des mélanges sur la roche, la compréhension thermodynamique de la dissolution des gaz dans des solutions aqueuses d'électrolytes forts, en fonction de la température et de la pression, est souhaitable pour modéliser la séquestration de gaz dans les aquifères salins profonds.

Dans ce contexte, mon travail de thèse s'est focalisé sur l'étude calorimétrique et densimétrique de solutions aqueuses salines modèles en présence de gaz dissous. Les données calorimétriques obtenues à des températures et pressions élevées sont de grand intérêt car elles permettent d'obtenir des informations sur les effets énergétiques liés à la dissolution du gaz. De plus, elles peuvent être utilisées de manière indirecte pour déterminer la solubilité des gaz dans les solutions salines. Les données serviront à tester des modèles thermodynamiques ajustés principalement sur des données de solubilités en fonction de la température et de la pression. Dans notre étude, la solution aqueuse de chlorure de sodium a été considérée comme un système modèle représentatif d'un aquifère salin, à l'échelle du laboratoire.

Le dioxyde de carbone dans l'eau et dans les solutions aqueuses de NaCl sont certainement les systèmes les plus étudiés en ce qui concerne les gammes de température et de pression et le nombre de résultats publiés dans la littérature. Ce système a donc été choisi pour fonctionner comme un test et valider la technique expérimentale et les modèles thermodynamiques. Les sels CaCl₂ et Na₂SO₄ ont été étudiés pour évaluer l'influence du changement du cation (Ca²⁺) et de l'anion (SO₄²⁻) sur la solubilité et l'enthalpie de solution du dioxyde de carbone. Les données de solubilité et d'enthalpie de solution pour les solutions aqueuses de chlorure de calcium et sulfate de sodium, sont rares, de fiabilité incertaine et inexistantes à des pressions élevées et pour hautes concentrations de sel. Des mesures ont également été réalisées pour déterminer l'enthalpie de solution du dioxyde de soufre (SO₂) dans les solutions aqueuses de NaCl et dans l'eau afin d'évaluer l'influence du sel sur les propriétés thermodynamiques.

Dans ce travail, une technique de calorimétrie à écoulement a été utilisée pour étudier la dissolution de gaz (CO_2) dans des solutions aqueuses salées à des températures et pressions élevées; un avantage de cette technique est de déterminer simultanément l'enthalpie de la solution et la solubilité du gaz en phase liquide.

Un dispositif original a été mis en place afin de pouvoir déterminer expérimentalement les densités de solutions chargées en gaz. Ces données sont particulièrement pertinentes afin de pouvoir calculer les volumes molaires à dilution infinie du gaz dissous, utilisés dans la modélisation thermodynamique. En particulier les mesures ont été réalisées pour les mélanges eau- CO_2 sur une large gamme de températures et de pressions. Pour cela une technique de mesure des densités à l'aide d'un densimètre à tube vibrant a été adaptée.

Ce manuscrit est organisé en plusieurs chapitres. Après cette introduction, le chapitre II est divisé en deux parties: la première partie donne un aperçu de l'étude bibliographique des systèmes $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-sel}\}$ qui comprend la synthèse des données enthalpiques et de solubilité disponibles dans la littérature. La deuxième donne la description de modèles thermodynamiques applicables aux solutions salines. Dans le chapitre III, les techniques expérimentales utilisées, et plus particulièrement la calorimétrie à écoulement et la densimétrie, sont décrites. Dans le quatrième chapitre, nos résultats expérimentaux sont présentés, données enthalpiques et de solubilité obtenues en fonction de la température, de la pression et de la composition de la solution aqueuse. Ces résultats sont comparés avec des valeurs de la littérature, lorsque celles-ci sont disponibles. Dans le chapitre V, le développement du modèle thermodynamique est détaillé. Les enthalpies de solution du CO_2 ainsi que les solubilités obtenues en utilisant ce modèle sont présentées et comparées avec nos données expérimentales et les données de la littérature. Enfin le dernier chapitre est consacré à une discussion générale sur l'enthalpie de dissolution du CO_2 dans les solutions aqueuses salines.



L'ÉTAT DE L'ART

La connaissance de l'équilibre des phases est fondamentale pour la conception et l'optimisation des procédés chimiques, notamment ici dans la séparation des polluants. Dans le contexte de la séquestration géologique du CO_2 en aquifères salins, nous nous intéresserons aux équilibres liquide-vapeur dans les systèmes $\{\text{CO}_2 - \text{eau} - \text{sel}\}$. Ce chapitre commence par donner des informations sur les changements dans la structure de l'eau en raison de la présence de sel et les conséquences sur la solubilité des gaz. On procède ensuite à une analyse des données disponibles dans la littérature sur la solubilité du CO_2 dans l'eau et les systèmes aqueux contenant des électrolytes (NaCl , CaCl_2 et Na_2SO_4). De plus, nous explorerons les données disponibles sur la solubilité de SO_2 dans l'eau et dans les solutions de NaCl . Enfin, une revue des modèles proposés pour modéliser les systèmes $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Sel}\}$ est présentée. L'approche $\phi - \gamma$, avec un modèle de coefficient d'activité décrivant la phase aqueuse et une équation d'état décrivant la phase gazeuse. Cette dernière approche est expliquée en détail dans le Chapitre V.

II-1 Description des solutions aqueuses avec électrolytes

A l'état ambiant, l'eau forme des structures groupées qui peuvent être sous forme expansée (ES) ou effondrée (CS). La structure expansée (Figure II-1 a)) est formée lorsque des liaisons hydrogène fortes, entre les atomes de hydrogène et oxygène, sont présentes. Cela peut se produire lorsque des solutés structurants (Structures kosmotropes) sont présents dans la solution. Les structures kosmotropes contribuent, alors, à la stabilité et à la structure des interactions eau-eau. La forme effondrée (CS) (Figure II-1 b)) est créée lorsque les liaisons hydrogène sont plus faibles, ce qui peut être dû à des solutés déstructurants (Structures chaotropes). Les agents chaotropes ont l'effet inverse que les structures kosmotropes, perturbant la stabilité de la structure de l'eau.

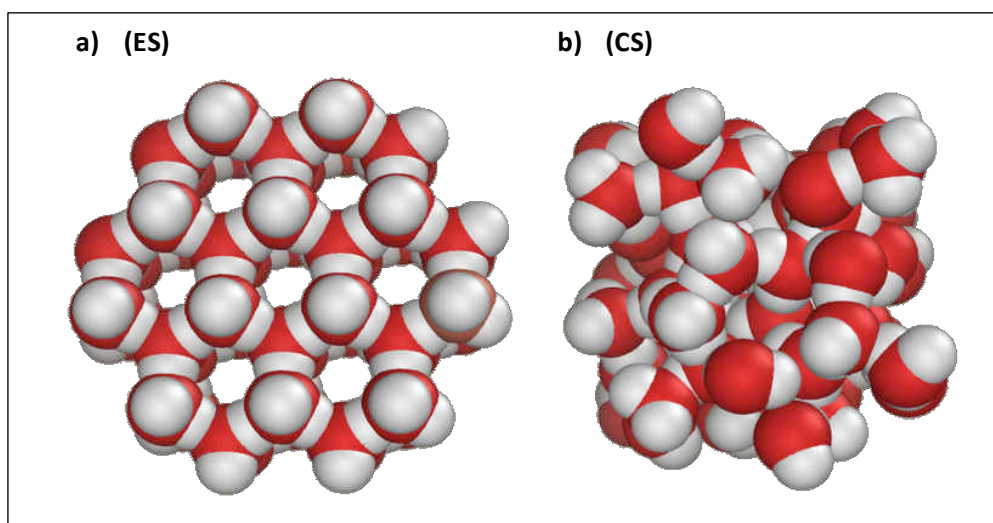


Figure II-1 Structure d'eau. Légende : a) Structure expansée (ES), b) Structure effondrée (CS). Source: [7].

L'addition de sels forts dans l'eau (comme par exemple NaCl) détruit les formations (ES) de faibles densités et conduit à la formation (CS). Pour cette raison, la solubilité des gaz, dans les solutions aqueuses en présence d'électrolyte, est réduite. Ce comportement est appelé effet *salting-out*. Le *salting-out* se produit lors d'une forte hydratation des ions qui réduit le nombre de molécules d'eau "libres" pour dissoudre un soluté gazeux. Dans certains cas, on observe l'effet inverse, l'effet de *salting-in*, qui est dû à des électrolytes hydrophobes, typiquement des ions contenant des chaînes alkyle (C_nH_{2n+1}).

Un exemple de ce qui se passe lorsque NaCl se dissout dans l'eau est donné par Wright [8]. Lorsque le cristal est mis en contact avec de l'eau, une enveloppe d'eau se forme immédiatement autour du cristal. Les molécules d'eau commencent à interagir avec les ions et elles alignent leurs charges partielles vers les charges opposées des ions du cristal. Les atomes d'hydrogène (blanc sur la Figure II-2) sont partiellement positifs, alors ils cherchent les ions chlorure Cl^- (vert sur la Figure II-2). Les atomes d'oxygène (rouge sur la Figure II-2) sont partiellement négatifs et iront chercher les ions sodium Na^+ (jaune sur la Figure II-2). La non-idéalité provient, principalement, du fait que les ions de charges opposées s'attirent (en raison de forces électrostatiques) et que les ions de même charge se repoussent.

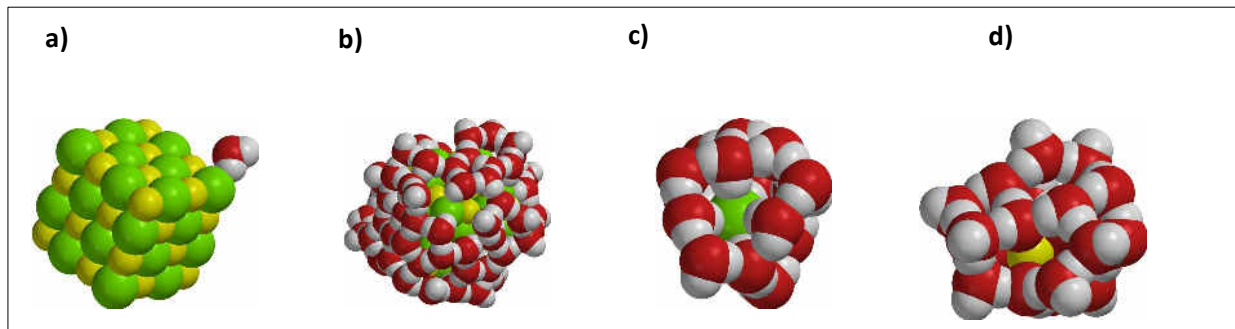


Figure II-2 Exemple de la dissolution de NaCl dans l'eau. Source: [9]. Légende : a) Cristal de NaCl entouré par une molécule d'eau. b) Un enveloppe d'eau se forme autour du cristal de NaCl. c) L'anion chlorure dans l'eau, avec 6 molécules d'eau autour de lui. d) Cation sodium avec environ 7-8 molécules d'eau autour de lui.

I-2 Synthèse des données expérimentales d'enthalpie et solubilité disponibles pour chaque système

Ce sous-chapitre rapporte une synthèse, ainsi qu'une analyse, des données d'enthalpie de solution et de solubilité publiées dans la littérature pour les systèmes binaires {CO₂ – H₂O} et {SO₂ – H₂O} et ternaires {CO₂ – H₂O – Sel} et {SO₂ – H₂O – Sel}. Il convient de noter que cette étude bibliographique était limitée aux sels choisis dans ce travail: chlorure de sodium NaCl, chlorure de calcium CaCl₂ et sulfate de sodium Na₂SO₄.

II-2-1 Données enthalpiques

Dans la littérature analysée, il apparait que seulement un petit nombre d'études sont disponibles pour les enthalpies de solution du dioxyde de carbone dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines. De plus, la plupart de ces études présentent des données d'enthalpie de dissolution estimées à partir des données de solubilité. Un seul auteur, Koschel et al. [10], a été trouvé pour des mesures directes d'enthalpie de solution pour nos systèmes. Les références de ces enthalpies sont rapportées dans le Tableau II-1. Aucune référence pour des mesures directes d'enthalpie n'a été trouvée pour les systèmes avec CaCl₂ et Na₂SO₄. De même, aucune mesure directe d'enthalpie n'a été trouvée pour les systèmes avec SO₂.

Tableau II-1 Références bibliographiques pour les enthalpies de solution dans l'eau et les solutions aqueuses de NaCl.

m_{Sel} (mol .Kg ⁻¹ H ₂ O)	T (K)	p (MPa)	Référence
{CO₂ – H₂O}			
0	298	p^0	Berg et Vanderzee [11]
0	298	p^0	Gill et Wadsö [12]
0	323 – 373	2.1 – 20.2	Koschel et al. [10]
{CO₂ – H₂O - NaCl}			
1 – 3	323 - 373	5.0 – 19.14	Koschel et al. [10]

Toutes les données rapportées dans le Tableau II-1 sont des mesures calorimétriques d'enthalpies de solution du dioxyde de carbone dans l'eau ou dans solutions aqueuses NaCl. Berg et Vanderzee [11] ont mesuré l'enthalpie du CO₂ dans l'eau à 298 K par calorimétrie de combustion. Gill et Wadsö [12] ont utilisé un microcalorimètre à écoulement pour mesurer l'enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 298 K. Koschel et al. [10] a mesuré les enthalpies de solution du CO₂ et H₂S dans l'eau et solutions aqueuses de NaCl (1 and 3 mol .Kg⁻¹) par une technique calorimétrique similaire à la notre et à celle de Gill et Wadsö [12]. Ces données d'enthalpie disponibles dans la littérature seront utilisées dans les Chapitres IV et V pour l'étude générale de l'influence de la température, de la pression et de la molalité des solutions aqueuses sur l'enthalpie de solution du CO₂.

II-2-2 Données de solubilité

La technique expérimentale utilisée dans ce travail permet d'estimer indirectement les limites de solubilités du gaz dans la solution à partir des données enthalpiques. Une recherche bibliographique des valeurs de solubilité disponibles dans la littérature a été réalisée et analysée.

L'étude bibliographique sur les données de solubilité a été restreinte aux systèmes d'intérêt: {CO₂ – H₂O – sel}. Les sels sont: NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄. Pour les systèmes {SO₂ – H₂O – Sel} ; le seul sel étudié a été NaCl. Comme expliqué en détail en section « III-1-2 Mesures d'équilibre de phases » Chapitre III, Fonseca et al. [13] ont fait une synthèse des méthodes expérimentales adaptées à la détermination de la solubilité des gaz. Selon la classification présentée par Fonseca et al. [13], la détermination de la solubilité d'un gaz dans une solution aqueuse se fait principalement suivant deux approches:

1. Approche analytique: les deux phases sont mises en contact le temps de l'établissement de l'équilibre. Un échantillon d'une ou des deux phases est alors prélevé pour analyser sa ou leurs compositions. Cette analyse est généralement réalisée hors cellule. Elle peut parfois se faire in situ grâce à une méthode optique comme par exemple la spectroscopie Raman.
2. Approche synthétique: cette méthode détermine la solubilité par bilan matière, à partir des grandeurs mesurées telles que le volume, la pression et la température. Aucune prise d'échantillon n'est nécessaire.

Il est à noter que le choix de la technique expérimentale dépend du type de système et des conditions expérimentales (gamme de température, de pression, de concentration en sel).

Les Tableaux de II-2 à II-8 présentent les références trouvées pour les données de solubilité pour chaque système.

Système {CO₂ – H₂O}

Le système binaire {CO₂ – H₂O} est un système étudié depuis de nombreuses années, sur une large gamme de températures et de pressions. Le Tableau II-2 montre les études contenant des données expérimentales pour le système {CO₂ – H₂O}.

Tableau II-2 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂ – H₂O}.

T / (K)	p / (MPa)	Données	Références
273.15 – 285.58	0.1 – 3.0	12	Wroblewski [14]
293.15 – 375.15	2.4 – 16.7	55	Sander[15]
273.15 – 288.15	0.1 – 5.3	18	Hänel [16]
293.15 – 307.15	0.1	8	Kunerth [17]
298.15	0.1	1	Morgan et Pyne [18]
273.15 – 298.15	0.0 – 0.1	19	Morgan et Maass [19]
293.15 – 303.15	0.5 – 3.0	10	Kritschewsky et al. [20]
273.15 – 373.15	1.1 – 9.4	80	Zel'vinskii [21]
285.15 – 373.15	2.5 – 70.9	71	Weibe et Gaddy [22] [23]
273.15 – 313.15	0.1	3	Markham et Kobe [24]
273.15 – 323.15	0.1	18	Harned et Davis [25]
374.15 – 393.15	2.3 – 70.3	26	Prutton et Savage [26]
283.15 – 303.15	0.1 – 2.0	15	Bartholomé et Friz [27]
473.15 – 603.15	9.8 – 49	79	Malinin [28]
450.15 – 582.15	1.57 – 7.55	15	Elis et Golding [29]
323.15 – 373.15	20.0 – 50.0	4	Todheide et Frank [30]
298.15 – 318.15	0.1	4	Yeh et Peterson [31]
383.15 – 623.15	10.0 – 150	6	Takenouchi et Kennedy [32]
423.15 – 623.15	10 – 140	37	Takenouchi et Kennedy [33]
293.15 – 308.15	2.5 – 7.6	20	Vilcu et Gainar [34]
303.15 – 353.15	0.9 – 3.9	13	Matous et al. [35]
273.15 – 298.15	1.0 – 4.6	12	Stewart et Munjal [36]
273.35 – 313.15	0.1	3	Barton et Hsu [37]
298.15 – 358.15	4.8	11	Malinin et Savelyeva [38]
298.15 – 373.15	5	7	Malinin et Kurorskaya [39]
283.15 – 313.15	0.1	8	Tokunaga [40]
323.15 – 423.15	10.0 – 80.0	14	Shagiakhmetov et Tarzimanov [41]
323 – 373	0.4 – 4.5	9	Zawisza et Malesinska [42]
288.71 – 533.15	0.7 – 20.3	16	Gillespie et Wilson [43]
283.15 – 343.15	1.0 – 16	23	Oleinik [44]
288.15 – 308.15	0.1	5	Postigo et Katz [45]
323.15	6.8 – 17.7	8	Briones et al. [46]
373.15 – 473.15	0.3 – 8.1	8	Müller et al. [47]
323 – 348	10.1 – 15.2	2	D'Souza et al. [48]
353 – 471	2.0 – 10.2	33	Nighswander et al. [49]
348 – 421	10.2 – 19.7	7	Sako et al. [50]
288 – 313	6.8 – 24.3	27	King et al. [51]
623 – 631	17.6 – 19.6	13	Crovetto et Wood [52]
323	10.1 – 30.4	3	Dohrn et al. [53]
323.15	1.1 – 5.8	7	Rumpf et al. [54]
278 – 293	6.4 – 29.5	24	Teng et al. [55]
278.15 – 338.15	0.0 – 0.1	10	Zheng et al. [56]
344.15	10 – 100	7	Dhima et al. [57]
277.84 – 280.98	5 – 14.2	32	Yang et al. [58]
323.15 – 353.15	4.5 – 14.1	29	Bamberger et al. [59]
273 – 283	2.0 – 6.0	21	Servio et Eglezos [60]

Tableau II-2 (Cont.) Références bibliographiques des données de solubilité pour le système $\{CO_2 - H_2O\}$.

$T / (K)$	$p / (MPa)$	Données	Références
294	10.0 – 60	3	Rosenbauer et al. [61]
274 – 288	0.1 – 2.2	54	Anderson [62]
313 – 393	0.1 – 9.3	43	Kiepe et al. [63]
303.15 – 333.15	10.0 – 20.0	12	Bando et al. [64]
274.14 – 351.31	0.5 – 8.0	27	Chapoy et al. [65]
332	3.3 – 19.8	6	Li et al. [66]
278 – 318	0.4 – 7.9	74	Valtz et al. [67]
288 – 368	1.5 – 8.3	26	Bermejo et al. [68]
323 – 373	2.06 – 20.2	8	Koschel et al. [10]
288 – 323	0.1 – 0.5	49	Dalmolin et al. [69]
279 – 280	10.1 – 20.1	10	Kim et al. [70]
323 – 375	10.6 – 49.9	7	Qin et al. [61]
313.20 – 343.2	4.3 – 18.3	28	Han et al. [71]
313.2 – 343.2	0.5 – 5	18	Campos et al. [72]
308.15 – 323.15	7.6	5	Ferrentino et al. [73]
308.15 – 328.15	2.1– 16	31	Liu et al. [74]
323.2 – 413.2	5.0 – 40.0	18	Yan et al. [75]
293.15 – 393.15	0.5– 5.1	30	Lucile et al. [76]
294.15	0.3 – 3.9	7	Rosenqvist et al. [77]
393.15	11.3 – 33.7	3	Savary et al. [78]
298.15 – 448.15	1.0–18	42	Hou et al. [79]
374	7.2 – 27.3	5	Tong et al. [80]
273.15 – 573.15	10 –120	131	Guo et al. [81]
298.09 – 299.76	0.4 – 0.6	8	Fonseca et von Solms [82]
283–363	0.3–12.1	8	Carvalho et al. [83]
333.15 – 373.15	0.1 – 21.3	20	Mohammadian et al. [84]
323.15 – 423.15	10	8	Zhao et al. [85]
323.15	5.0 – 20	4	Messabeb et al. [86]

La Figure II-3 montre la répartition de toutes ces données expérimentales en fonction de la pression et de la température.

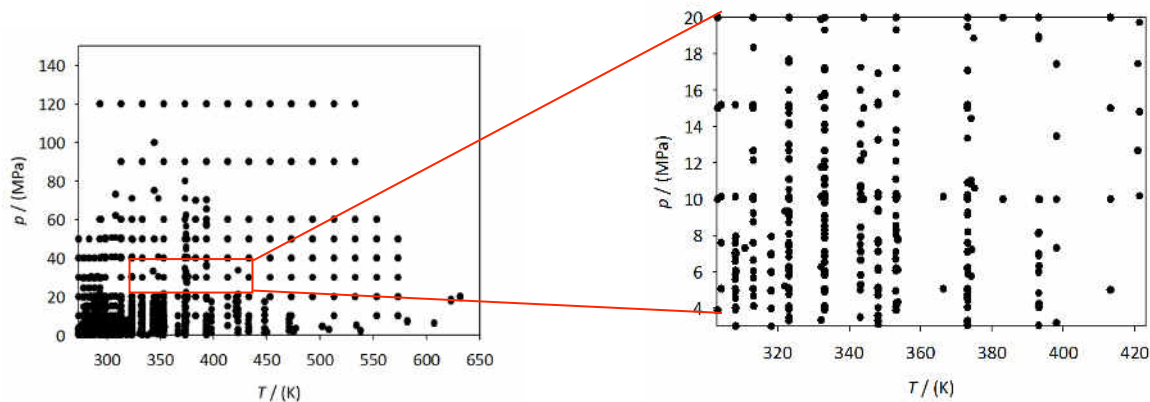


Figure II-3 Répartition des données expérimentales pour le système $\{CO_2 - H_2O\}$ en fonction de la pression et de la température. Figure gauche: la répartition des données expérimentales du Tableau II-2. Figure à droite: Zoom sur les données de solubilité du Tableau II-2 dans les conditions de stockage géologique (303K - 423 K, 3 MPa - 20 MPa).

Dans le domaine du stockage géologique de CO₂, les températures sont généralement comprises entre 303 K et 423 K, et les pressions, entre 3 MPa et 20 MPa (Figure II-3 droite). On observe un grand nombre de données disponibles pour le système {CO₂ – H₂O}. Cependant, il faut remarquer une baisse sensible de la "densité" de données lorsque nous nous restreignons aux conditions de séquestration géologique.

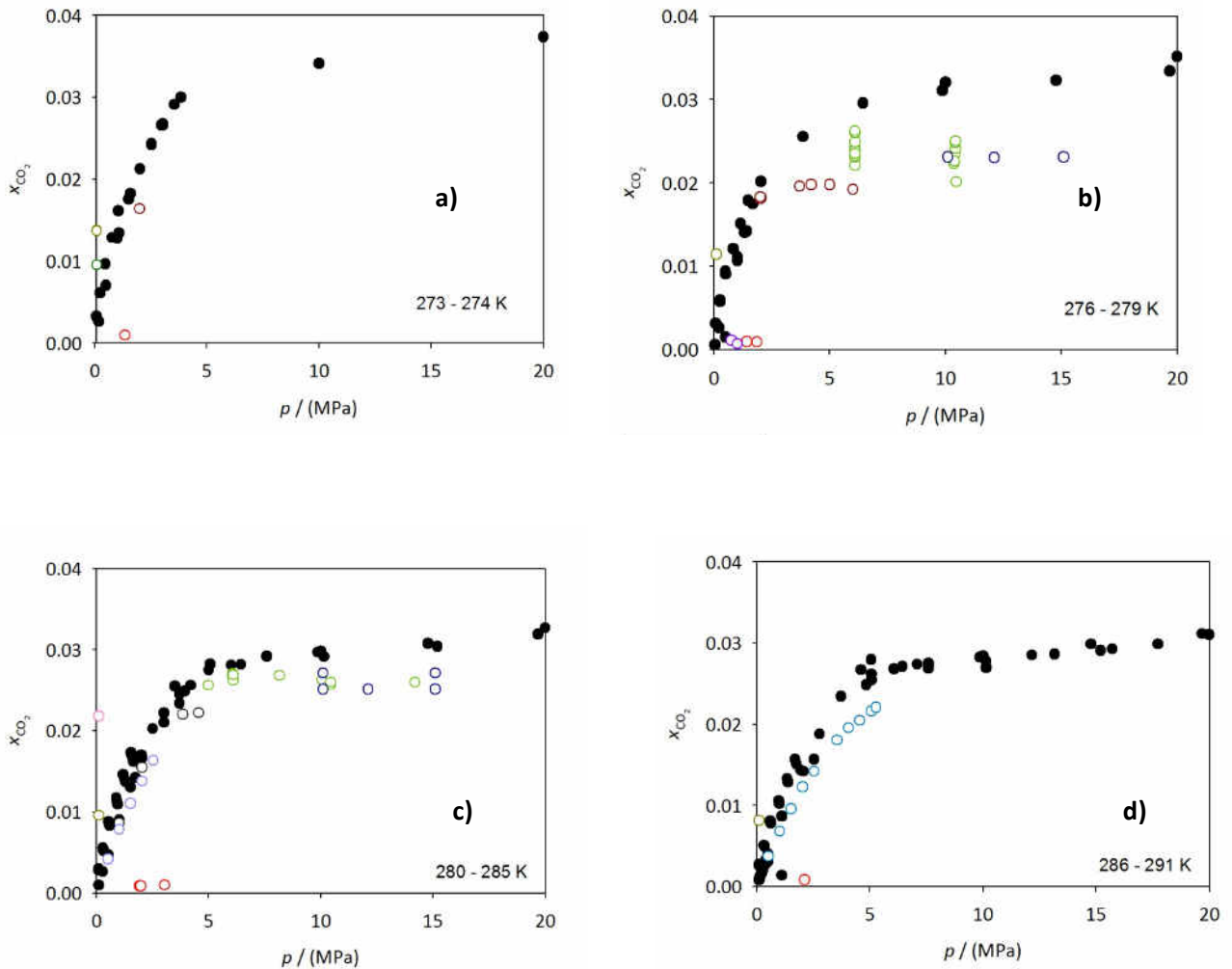


Figure II-4 Comparaison des données de la littérature de solubilité du système {CO₂ - H₂O} aux températures de 273 K à 475 K (intervalles de 5 K) et pressions jusqu'à 20 MPa. Légende: ● Données considérées comme fiables; Figure a) ○ Servio et al. [60]; ○ Anderson [87]; ○ Barton et al. [37]; ○ Harned et Davis [25]; Figure b) ○ Anderson [87]; ○ Harned et Davis [25]; ○ Yang et al. [58]; ○ Servio et al. [60]; ○ Kim et al. [70]; ○ Valtz et al. [67]; Figure c) ○ Anderson [87]; ○ Harned et Davis [25]; ○ Tokunaga [40]; ○ Yang et al. [58]; ○ Stewart et Munjal [36]; ○ Wroblewski et al. [14]; ○ Kim et al. [70]; Figure d) ○ Anderson [87]; ○ Harned et Davis [25]; ○ Haenel et al. [16];

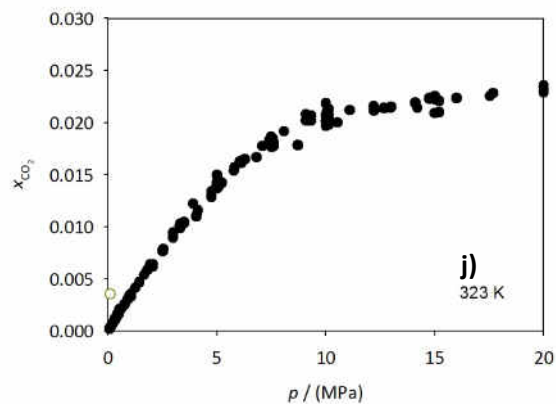
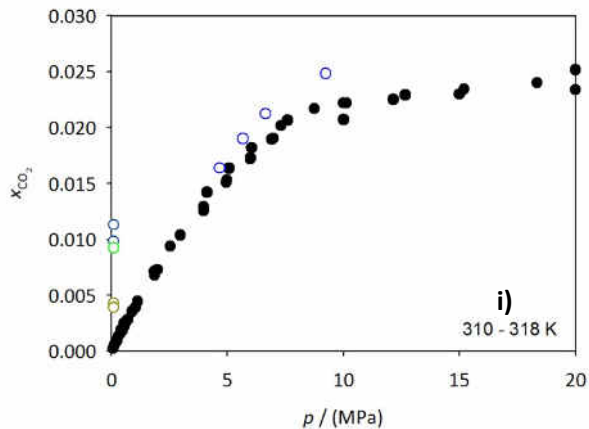
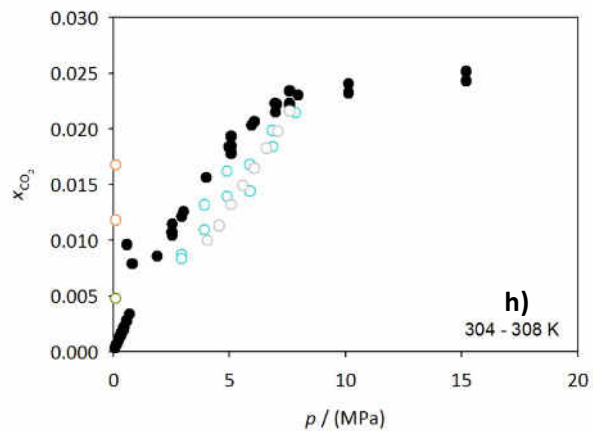
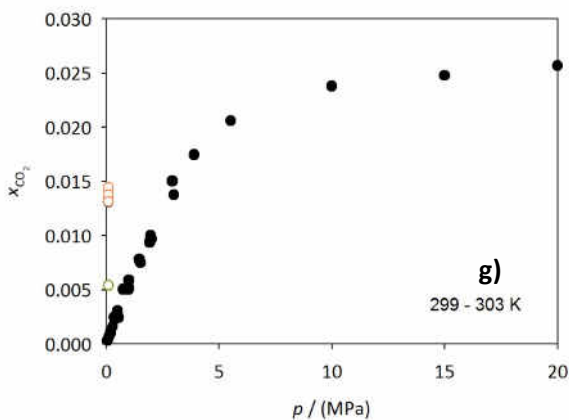
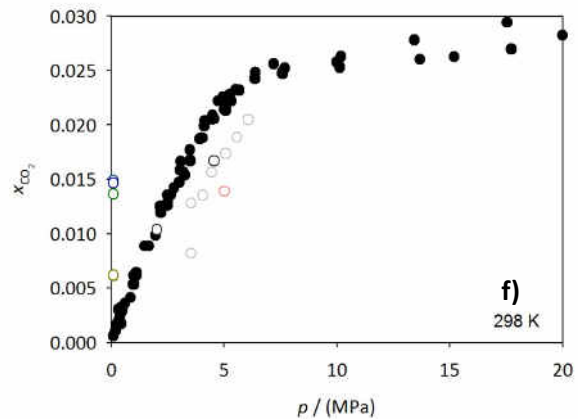
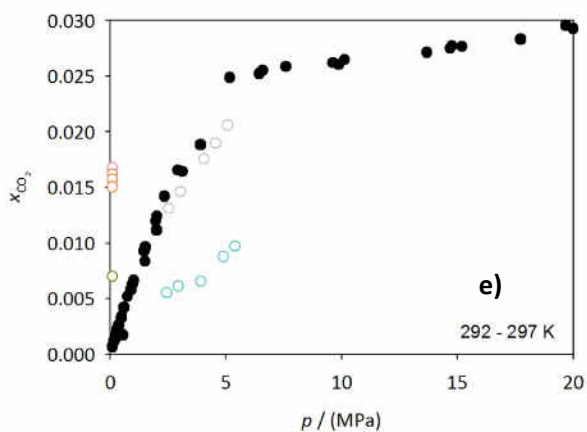


Figure II-4 (Cont.) Comparaison des données de la littérature de solubilité du système $\{CO_2 - H_2O\}$ aux températures de 273 K à 475 K (intervalles de 5 K) et pressions jusqu'à 20 MPa. Légende: ● Données considérées comme fiables; **Figure e) ○ Harned et Davis [25]; ○ Tokunaga [40]; ○ Sander [15]; ○ Kunerth et al. [17]; ○ Vilcu et al. [34]; **Figure f)** ○ Harned et Davis [25]; ○ Markham et al. [24]; ○ Morgan et Pyne [18]; ○ Barton et al. [37]; ○ Lucile et al. [76]; ○ Yeh et Peterson [31]; ○ Stewart et Munjal [36]; ○ Vilcu et al. [34]; **Figure g)** ○ Harned et Davis [25]; ○ Tokunaga [40]; ○ Yeh et Peterson [31]; ○ Kunerth et al. [17]; **Figure h)** ○ Harned et Davis [25]; ○ Sander [15]; ○ Kunerth et al. [17]; ○ Vilcu et al. [34]; **Figure i)** ○ Yeh et Peterson [31]; ○ Markham et al. [24]; ○ Harned et Davis [25]; ○ Kiepe et al. [63]; **Figure j)** ○ Harned et Davis [25];**

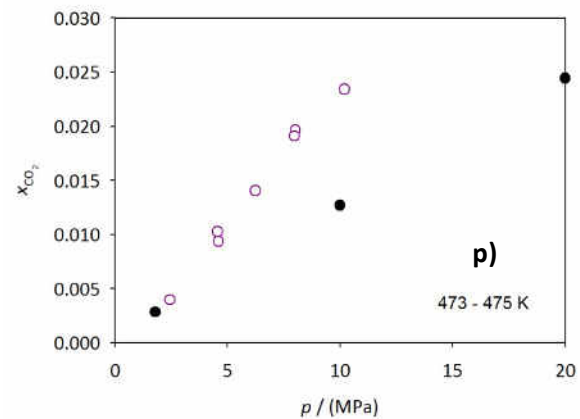
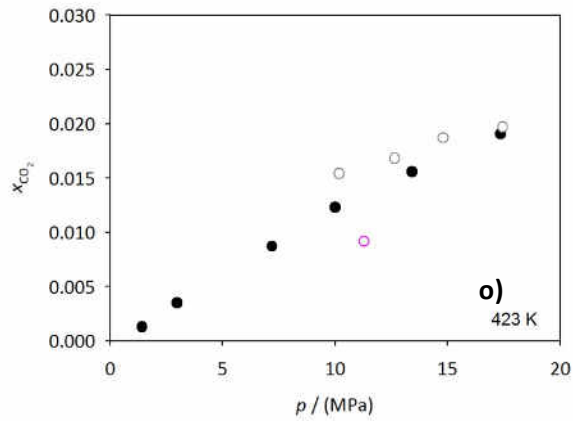
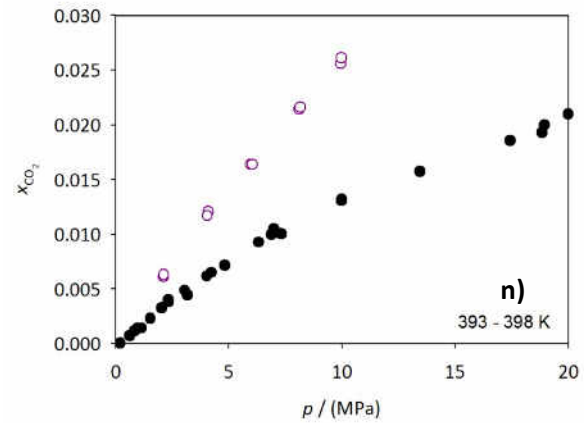
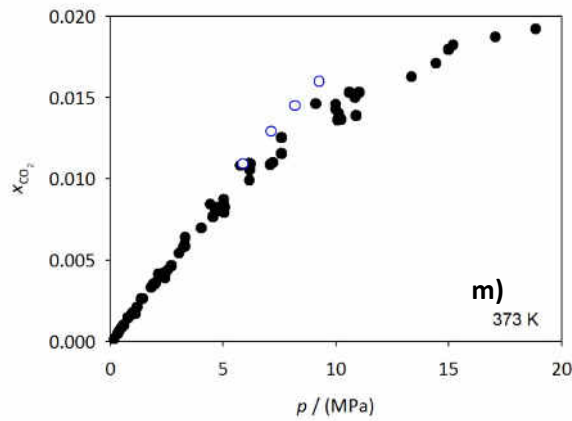
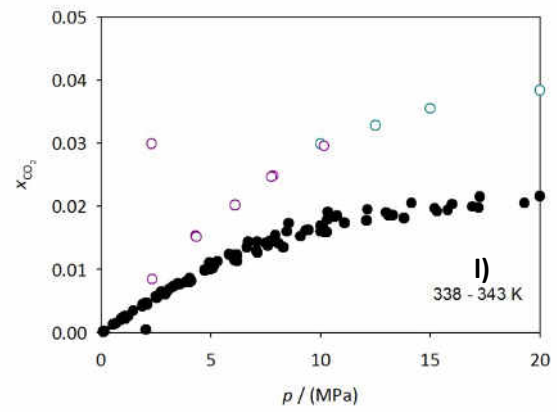
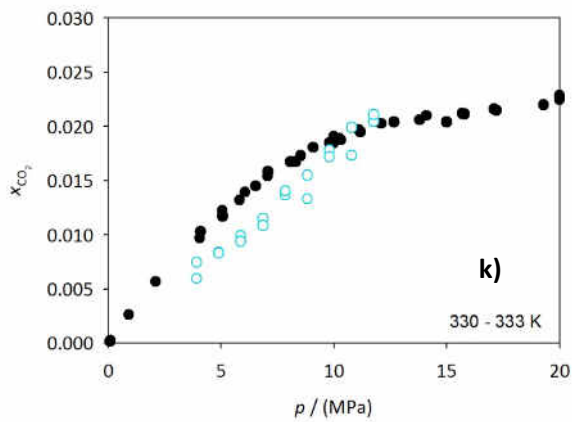


Figure II-4 (Cont.) Comparaison des données de la littérature de solubilité du système {CO₂ - H₂O} aux températures de 273 K a 475 K (intervalles de 5 K) et pressions jusqu'à 20 MPa. Légende: ● Données considérées comme fiables; Figure k) ○ Sander [15]; Figure l) ○ Dhima et al. [57]; ○ Nigswander et al. [49]; Figure m) ○ Kiepe et al. [63]; Figure n) ○ Nigswander et al.[49]; Figure o) ○ Savary et al. [78]; ○ Sako et al. [50]; Figure p) ○ Nigswander et al. [49];

Les courbes a) - p) dans la Figure II-4 représentent les isothermes de 273 K à 475 K, pour des intervalles d'environ 5 K. Les symboles pleins (●) sont les données générales de la littérature considérées comme fiables; l'écart entre auteurs est moins de 7%. Les symboles vides (○) représentent les points non pris en compte, écart pour une déviation moyenne de 8% à 20%.

Pour ce système binaire {CO₂ - H₂O}, les études les plus complètes en termes de gamme de pressions et de température, sont celles de Wiebe et Daddy [22]-[23], Todheide [30], Takenouchi et Kennedy [32]-[33] et Zel'vinskii [21]. Les séries de données de Wiebe et Gaddy [22]-[23] couvrent les températures allant jusqu'à 373 K et les pressions jusqu'à 7 MPa. Les études de Todheide et Frank. [30], Takenouchi et Kennedy [32]-[33] concernent des gammes plus élevées de température et de pression (températures jusqu'à 623 K et pressions jusqu'à 350 MPa). L'étude de Zel'vinskii [21] couvre la même gamme de températures que Wiebe et Daddy [22]-[23] mais à des pressions inférieures ($p < 10$ MPa). Les séries de données de Zawlsza et Maleslnska [42], Mueller et al. [47] et Nigswander et al. [49] ont été obtenues sur de gammes de température et pression différentes de Todheide et Frank. [30], Takenouchi et Kennedy [32]-[33], températures supérieures à 373 K et pressions inferieures a 10 MPa. Caroll et al. [88] ont revue les séries de données de solubilité du CO₂ dans l'eau aux faibles pressions (inférieures à 10 MPa).

Les données de Harned et Davis [25], Markham et al. [24] et Kunerth et al. [17] semblent incohérentes avec la plupart des autres auteurs. Les études plus récentes sont celles de Yan et al. [75] et Zhao et al. [85] à des températures supérieures à 373 K et des pressions inferieures à 40 MPa et 10 MPa, respectivement. Cette analyse exhaustive est en accord avec la classification effectuée par Duan et al. [89]-[90], Diamond et Akinfiev [91]et Spycher et Pruess [92]-[93]. Les mesures de Wiebe et Daddy [22]-[23], Bartholomé et Friz [27], Matous et al. [35], Mueller et al. [47], King et al. [51], Bamberger et al. [59], Prutton and Savage [26], Malinin [28], Todheide and Frank [30], Takenouchi et Kennedy [32]-[33] sont de haute qualité avec un écart moyen inferieur a 5%.

Au cours de cette étude bibliographique, on note que la série de données de Nigswander et al. [49] n'est pas cohérente avec la plupart des autres données publiées dans toute leur gamme de température et de pression étudiée ($353 < T / (K) < 471$ et pressions p jusqu'à 10 MPa); leurs données ont été négligées dans ce travail. Les séries de données considérées également de qualité inferieure sont celles de Wroblewski et al. [14], Haenel et al. [16], Stewart et Munjal [36], Sander [15], Vilcu et al. [34].

La moyenne des écarts relatifs de ces deux dernières séries de données est supérieure à 20%. Les données de Kiepe et al. [63] aux pressions supérieures à 5 MPa ont été également considérées faibles et comme conséquence, afin de modélisation, un poids plus faible a été attribuée.

Système {CO₂ – H₂O – NaCl}

La solution aqueuse de chlorure de sodium peut être considérée comme un modèle simple représentatif d'un aquifère salin pour l'étude thermodynamique de la séquestration du gaz; ce sel est le sel majoritaire dans les aquifères salins profonds. Le Tableau II-3 indique les études contenant des données expérimentales de solubilité sur le système {CO₂ – H₂O – NaCl}.

Tableau II-3 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂ – H₂O – NaCl}

m_{NaCl} (mol .kg ⁻¹ H ₂ O)	T (K)	p (MPa)	Données	Références
0 – 4	273.35 – 313.15	0.1	14	Markham et al. [24]
0.2 – 3	273.15 – 323.15	0.1	92	Harned et Davis [25]
0.5 – 2	445.15 – 603.15	2.7-8.9	39	Ellis et Golding [29]
0.116	298.15 – 318.15	0.1	4	Yeh et Peterson [31]
0 – 4.603	298.15 – 348.15	4.8	37	Malinin et Savelyeva [38]
0 – 6.173	298.15 – 423.15	4.8	36	Malinin and Kurorskaya [39]
0.2	353.05 – 473.65	2.0 – 10.0	34	Nighswander et al. [49]
0.1 – 6.1	293.15 – 363.15	0	31	He et Morse [94]
3.997 – 5.99	313.14 – 433.12	0.2 – 9.6	69	Rumpf et al. [54]
0.6706 – 3.1071	278.14 – 338.15	0.1	28	Zheng et al. [56]
0.52 – 4.34	313.2 – 352.77	0 – 10.1	70	Kiepe et al. [63]
0 – 0.513	303.15 – 333.15	10.0 – 20	12	Bando et al. [64]
1.0 – 3.0	323.1 – 373.1	2.1 – 20.2	14	Koschel et al. [10]
1.0 – 5.0	323.2 – 413.2	5.0 – 40	36	Yan et al. [75]
1.93 – 1.98	318.15	2.1-15.83	8	Liu et al. [74]
1	294.15	0.3-3.9	13	Rosenqvist et al. [77]
2	393.15	12.5-34.1	7	Savary et al. [78]
1	298.15-423.15	0.67-20.17	49	Langlais [95]
2.5 – 4	323.15-423.15	2.8-18.2	36	Hou et al. [79]
0.25 – 2	293.15-353.15	1.02-12.25	44	Carvalho et al. [83]
0.017 – 0.256	333.15-373.15	0.1-21.3	49	Mohammadian et al. [84]
1 – 6.0	323.15-423.15	15	18	Zhao et al. [85]
1 – 5.0	273.15-473.15	10-40.0	171	Guo et al. [96]
1 – 6.0	323.15-423.15	5.0-20	36	Messabeb et al. [86]

La Figure II-5 représente les données expérimentales de solubilité disponibles pour le système {CO₂ - H₂O - NaCl} en fonction de la pression, de la température et de la molalité en NaCl.

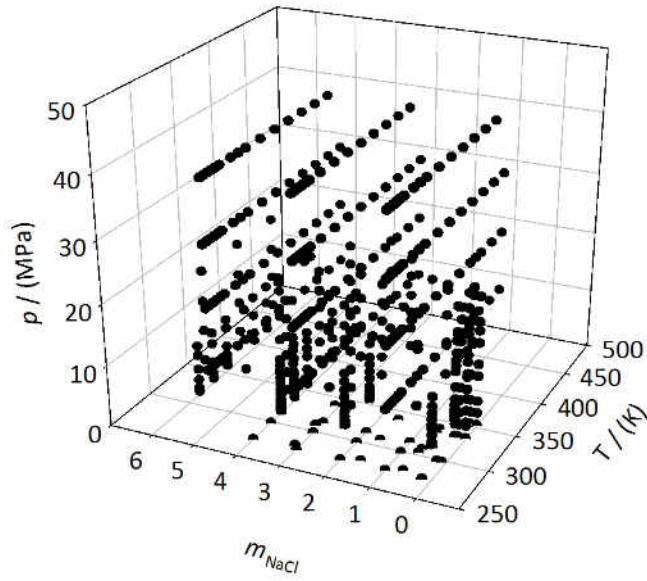


Figure II-5 Répartition des données expérimentales pour le système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}\}$ en fonction de la pression, température et de la concentration en sel.

Il faut remarquer qu'il y a beaucoup moins de données aux pressions élevées ($p > 10$ MPa) et aux hautes températures ($T > 373$ K) que pour le système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}\}$. Une analyse complète des données disponibles dans la littérature, solubilité en fonction de la température et de la pression a été faite. Trois articles de synthèse ont été trouvés dans la littérature: Duan et al. [89], Diamond et Akinfiyev [91] et Spycher et Pruess [93].

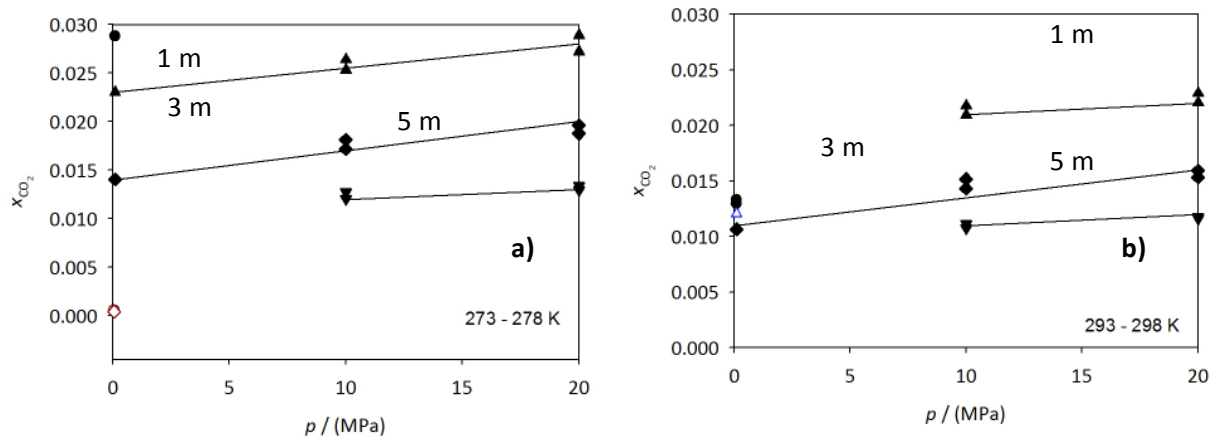


Figure II-6 Comparaison des données de solubilité issues de la littérature pour le système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}\}$ aux températures allant de 273 K à 473 K. Légende: m représente la molalité ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) des solutions aqueuses de NaCl ● $m = 0.5$; ▲ $m = 1$; ◆ $m = 3$; ■ $m = 4$; ▼ $m = 5$; ★ $m = 6$; Figure a) ○ Anderson [62] $m = 0.5$; ◇ Anderson [62] $m = 3$. Figure b) △ Markham et al. [24] $m = 1$;

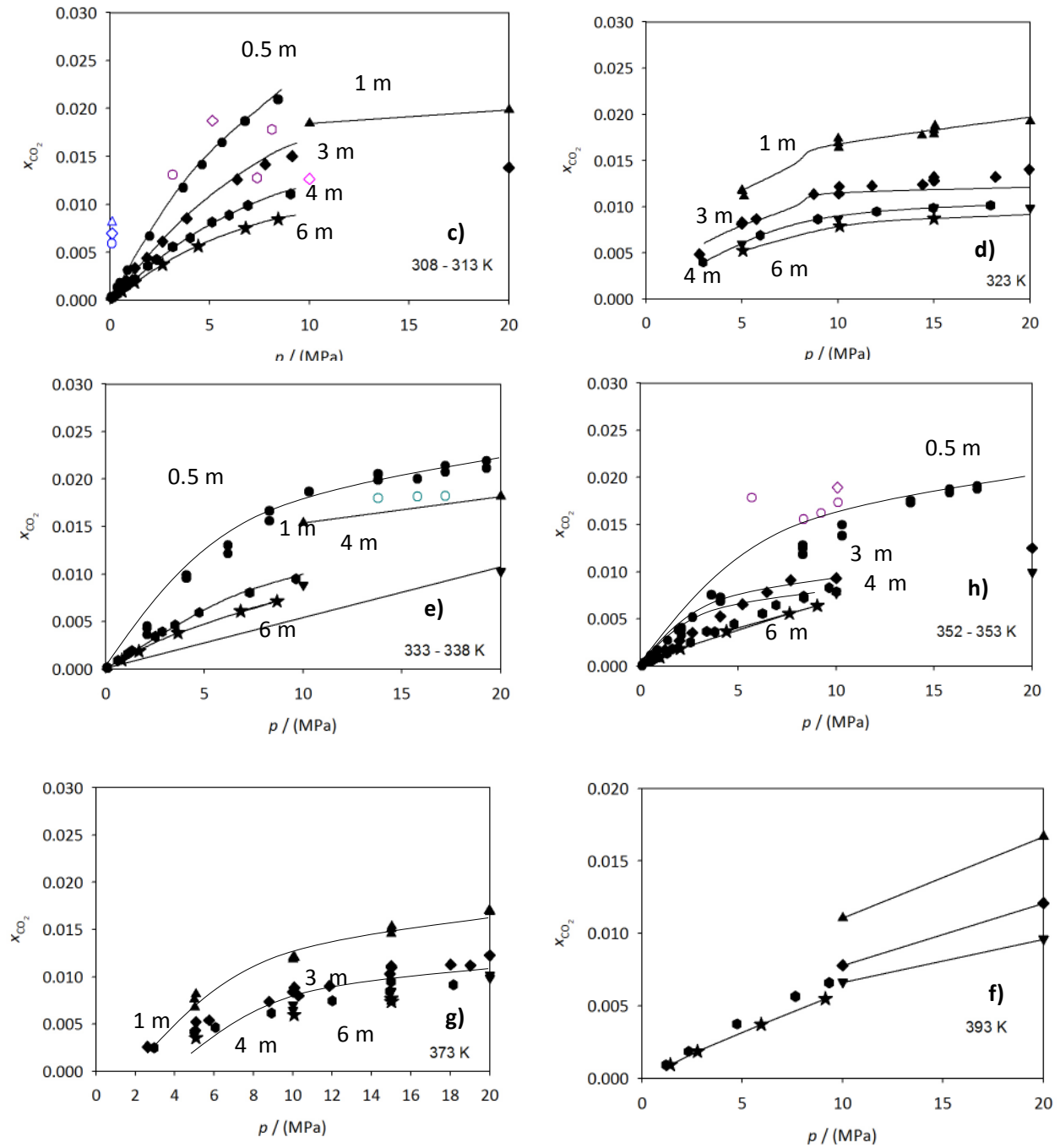


Figure II-6 (Cont.) Comparaison des données de solubilité issues de la littérature pour le système $\{CO_2 - H_2O - NaCl\}$ aux températures allant de 273 K à 473 K. Légende: m représente la molalité ($mol.kg^{-1}$) des solutions aqueuses de NaCl ● $m = 0.5$; ▲ $m = 1$; ◆ $m = 3$; ■ $m = 4$; ▼ $m = 5$; ★ $m = 6$; **Figure c)** ○ Markham et al. [24] $m = 0.5$ ○ Kiepe et al. [63] $m = 0.5$; △ Markham et al. [24] $m = 1$; ◇ Kiepe et al. [63] $m = 3$; ◇ Markham et al. [24] $m = 3$; ◇ Gou et al. [97] $m = 3$; ◇ Kiepe et al. [63] $m = 4$. **Figure e)** ○ Mohammadian et al. [84] $m = 0.5$; **Figure f)** ○ Kiepe et al. [63] $m < 1$; ◇ Kiepe et al. [63] $m = 3$;

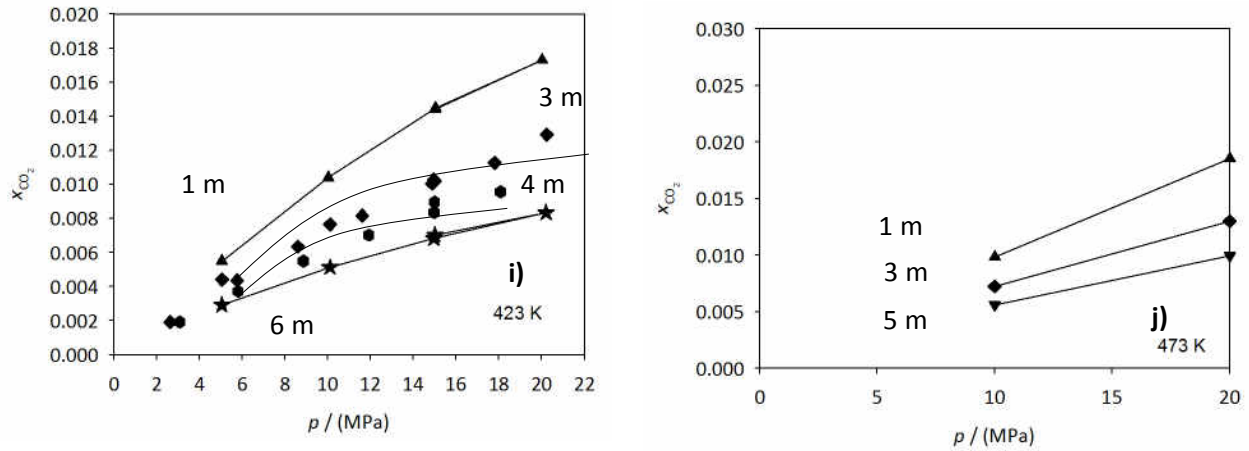


Figure II-6 (Cont.) Comparaison des données de solubilité issues de la littérature pour le système {CO₂ – H₂O – NaCl} aux températures allant de 273 K à 473 K. Légende: m représente la molalité (mol.kg⁻¹) des solutions aqueuses de NaCl ● m = 0.5; ▲ m = 1; ◆ m = 3; ■ m = 4; ▼ m = 5; ★ m = 6 ;

Les courbes de a) à j) dans la Figure II-6 représentent les isothermes jusqu'à 473 K aux pressions jusqu'à 20MPa. Les données représentées par des symboles pleins (● m = 0.5 ; ▲ m = 1; ◆ m = 3; ■ m = 4; ▼ m = 5; ★ m = 6) représentent les données trouvées dans la littérature et considérées comme fiables. Les symboles vides représentent des points non pris en compte dans l'étude.

Les études expérimentales qui contiennent un grand nombre de données pour le système {CO₂ – H₂O – NaCl} sont celles de Harned et Davis [25], Malinin et Savelyeva [38], Malinin and Kurorskaya [39] et Rumpf et al. [54]. Par rapport au système présenté précédemment, la série de données de Harned et Davis [25] (températures entre 273.15 – 323.15 et pressions de 0.1 MPa) n'est pas d'un grand intérêt pour cet étude, les données présente un écart de avec les autres auteurs, elles seront considérées comme moins cohérentes, de plus elles ne se trouvent pas dans les gammes de pression d'intérêt pour la séquestration géologique (3 < p / (MPa) < 20).

La série de données de Rumpf et al. [54] est d'un grand intérêt. Leurs études expérimentales est dans les conditions idéales pour la séquestration géologique (de 313.14 K à 433.12 K, de 0.2 à 9.6 MPa et de 3.997 mol.kg⁻¹ à 5.99 mol.kg⁻¹).

Les études plus récentes sont celles de Mohammadian et al. [84] Langlais [95] et Guo et al. [96].

Langlais [95] présente des données dans la gamme d'intérêt pour la séquestration géologique pour une concentration donnée. Guo et al. [96] présentent une étude exhaustive sur les solubilités du CO₂ dans

solutions aqueuses salines, également dans les conditions d'intérêt pour la séquestration géologique et à des concentrations plus élevées (jusqu'à 5 mol.kg⁻¹). Mohammadian et al. [84] présent 49 points expérimentaux entre 333.15 K et 373.15 K, jusqu'à 21.3 MPa et aux concentrations de sel de 0.017 0.256 mol.kg⁻¹ et 0.256 mol.kg⁻¹.

Les auteurs ont généralement des conditions expérimentales différentes, ce qui rend difficile la comparaison ou l'analyse de la cohérence des données. Nous considérons ici comme données de plus faibles qualité, celles de Markham et al. [24] de Kiepe et al. [63] à partir de 5 MPa. Entre 333 K et 338 K, 3 points de Mohammadian et al. [84] à des molalités inférieures à 1 kg.mol⁻¹ eau ont été également écartés.

Les Figure II-6 d) et g) représentent les données de solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses de NaCl à différentes molalités entre 1 et 6 mol.kg⁻¹, aux températures de 323 K et 373 K, respectivement. On observe qu'entre 4 mol.kg⁻¹ et 6 mol.kg⁻¹, les valeurs de solubilité sont presque constantes en fonction de la pression, n'ont été pas chuté comme on observe pour les autres températures.

En général, on trouve que la solubilité du CO₂ dans les solutions de NaCl évolue de la même façon que dans l'eau pure en fonction de la température et de la pression (Figure II-7, exemple pour 323 K). L'addition de sel au système conduit à une diminution de la solubilité pour une température et une pression données.

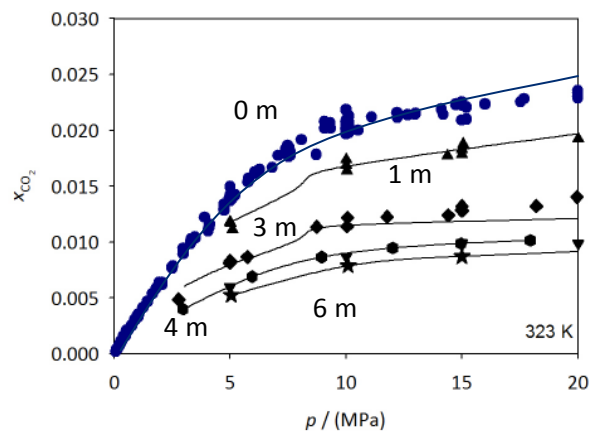


Figure II-7 Comparaison des données de solubilité dans des solutions aqueuses de NaCl (à différentes concentrations) à 323 K, en fonction de la pression.

L'effet de « *salting-out* »

L'effet de « *salting-out* » est une réduction de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la concentration en électrolyte augmente. Il est important de comprendre cet effet pour l'estimation de la diminution de la solubilité du gaz avec l'augmentation de la salinité. L'effet de « *salting-out* » peut être calculé en utilisant la corrélation II-1. La solubilité du CO₂ dans l'eau pure est utilisée comme référence et comparée à la solubilité du CO₂ dans la solution saline.

$$S.O. (\%) = \frac{x_0 - x}{x_0} \cdot 100 \quad \text{II-1}$$

x_0 est la solubilité du CO₂ dans l'eau pure; x est la solubilité du CO₂ dans la solution aqueuse de NaCl (1.99 mol .Kg⁻¹) et S.O. % est le pourcentage de l'effet « *salting-out* ».

L'effet « *salting-out* » du dioxyde de carbone dans solutions aqueuses de NaCl dans la littérature est rapporté dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 L'effet « *salting-out* » du dioxyde de carbone dans solutions aqueuses de NaCl à 323 et 373 K. Valeurs de la littérature.

m_{NaCl} (mol .kg ⁻¹)	T (K)	p (MPa)	S.O. %	Références
1	323	5.1	22	Koschel et al. [10]
1	323	5	18	Rumpf et al. [54]
1.012	323	4.79	23	Malinin [28]
1	323	10.3	18	Koschel et al. [10]
1	323	10	19	Koschel et al. [10]
1	323	10	18	Duan et Sun [89]
1	323	14.3	17	Koschel et al. [10]
1	323	14	19	Duan et Sun [89]
1	323	20.4	20	Koschel et al. [10]
1	323	20	19	Duan et Sun [89]
3	323	5.1	42	Koschel et al. [10]
3	323	5	42	Malinin [28]
3	323	10.3	43	Koschel et al. [10]
3	323	10	44	Duan et Sun [89]
3	323	14.3	42	Koschel et al. [10]
3	323	14	44	Duan et Sun [89]
3	323	20.2	40	Koschel et al. [10]
3	323	20	44	Duan et Sun [89]
1	373	5.1	24	Koschel et al. [10]
0.998	373	4.8	18	Malinin [28]
1	373	5	18	Duan et Sun [89]
1	373	5.1	15	Rumpf et al. [54]
1	373	10.1	18	Koschel et al. [10]
1	373	10	18	Duan et Sun [89]
1	373	10.1	16	Rumpf et al. [54]
1	373	19.5	20	Koschel et al. [10]
1	373	20	18	Duan et Sun [89]
3	373	5	46	Koschel et al. [10]
3.098	373	4.8	41	Malinin [28]

Table II-4 (Cont.)

m_{NaCl} (mol .kg ⁻¹)	T (K)	p (MPa)	S.O. %	Références
3	373	5	38	Rumpf et al. [54]
3	373	5	41	Duan et Sun [89]
3	373	10.2	41	Koschel et al. [10]
3	373	10	41	Duan et Sun [89]
3	373	10.2	37	Rumpf et al. [54]
3	373	19.2	44	Koschel et al. [10]
3	373	20	42	Duan et Sun [89]

En général, on peut dire que l'effet « *salting-out* » est relativement constant avec pression.

Une autre façon de caractériser l'effet de « *salting-out* » est la valeur de la constante de Setchenov k_s [84], qui est définie dans équation II-2.

$$k_s = \frac{x_0 - x}{m} \quad \text{II-2}$$

où x_0 est la solubilité du CO₂ dans l'eau pure, x est la solubilité du gaz dans la solution aqueuse et m est la molalité de la solution aqueuse (en mol·kg⁻¹ H₂O).

L'influence de la température sur la constante de Setchenov est illustrée dans la Figure II-8 [10]. La constante de Setchenov diminue avec la température, jusqu'à environ 423 K. Cela signifie, comme précédemment, que l'effet de « *salting-out* » est plus important aux basses températures.

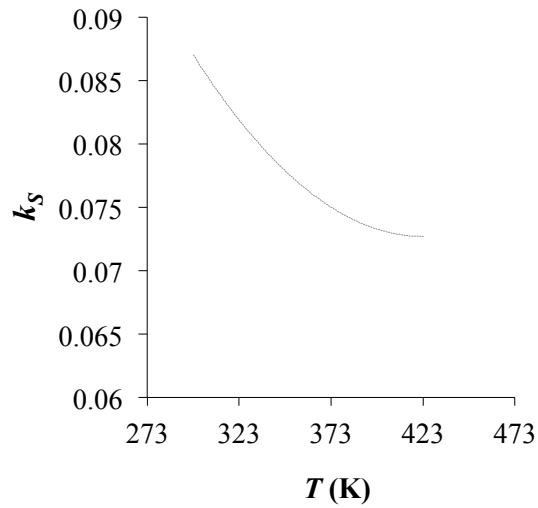


Figure II-8 Constante de Setchenov k_S du CO_2 dans des solutions aqueuses de NaCl à 3 mol.kg^{-1} , en fonction de la température et à 4.97 MPa . Source: Figure de Koschel et al. [10] obtenue à partir de régression polynomiale de constantes présentées par Malinin et al. [38]-[39]

L'influence de la concentration de la solution aqueuse saline sur la constante de Setchenov est illustrée dans la Figure II-9 et l'effet de « *Salting-out* » est relativement plus fort pour les solutions salines de concentration inférieure.

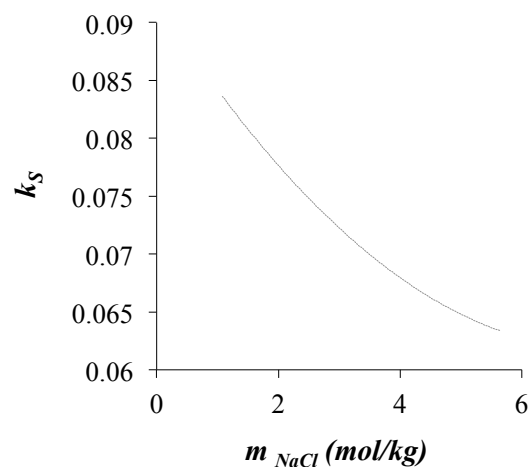


Figure II-9 Constante de Setchenov du CO_2 dans des solutions aqueuses à $T=423 \text{ K}$ et en fonction de la molalité de NaCl à 4.97 MPa . Source: Figure de Koschel et al. [10] obtenue à partir de régression polynomiale de constantes présentées par Malinin et al. [38]-[39]

Système {CO₂ – H₂O – CaCl₂}

Les données de solubilité CO₂ dans des solutions aqueuses autres que NaCl, à des pressions élevées, sont très limitées. Le Tableau II-5 rapport les données trouvées pour les systèmes avec CaCl₂.

Tableau II-5 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂ – H₂O – CaCl₂}

m_{CaCl_2} (mol .kg ⁻¹)	T (K)	p (MPa)	Données	Références
0.91 – 2.721	348.65 – 394.15	1.5 – 71.2	116	Prutton and Savage [26]
3.966	293.15 – 353.15	4.8	29	Malinin and Savelyeva [38]
7.576	373.15 – 423.15	4.8	19	Malinin and Kurorskaya [39]
0.1 – 5.004	273.15 – 363.15	0	25	He and Morse [94]
0.901	318.15	2.1 – 15.9	8	Liu et al. [74]
1 – 5	309 – 424	1.5 – 37.4	36	Tong et al. [80]
1.9 – 4.8	328.15 – 375.15	6.9 – 20.7	22	Bastami et al.[98]
0.33 – 2	323 – 423	15	18	Zhao et al. [85]

La Figure II-10 présente les données expérimentales pour le système {CO₂ – H₂O – CaCl₂} en fonction de la pression, de la température et de la molalité en CaCl₂. Le nombre de données disponibles est environ 3 fois inférieur à celui du système {CO₂ – H₂O – NaCl}.

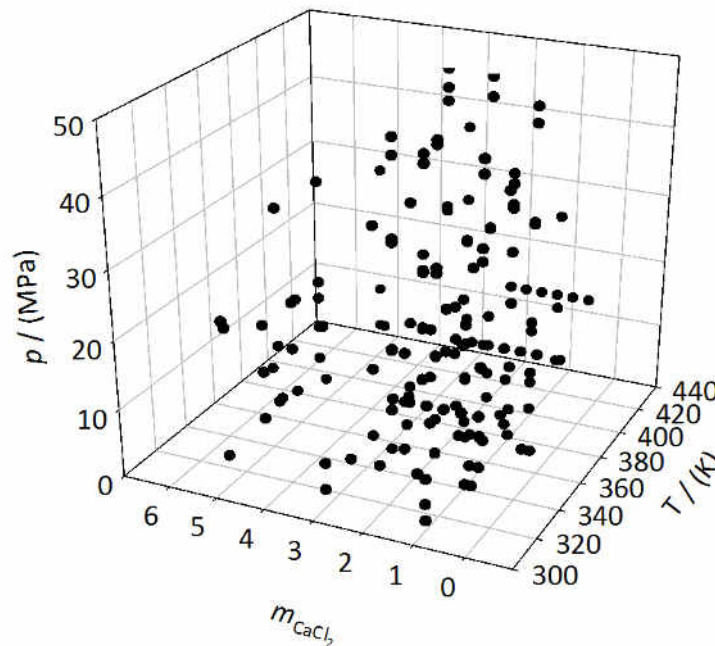


Figure II-10 Répartition des données expérimentales pour le système {CO₂ – H₂O – CaCl₂} en fonction de la pression température et concentration en sel.

Prutton et Savage [26] ont publié une étude de la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses de CaCl_2 . Ils présentent 116 données pour des températures comprises entre 348 et 394 K, des pressions allant jusqu'à 71 MPa, et des molalités en CaCl_2 comprises entre 0.9 et 2.7 mol.kg⁻¹.

Comme pour le système précédent, une analyse des données disponibles dans la littérature a été réalisée. Il est difficile d'effectuer une comparaison entre les différents auteurs parce que nos conditions expérimentales sont différentes de celles existantes dans la littérature. Les comparaisons disponibles sont présentées dans le Figure II-11 de a) à g).

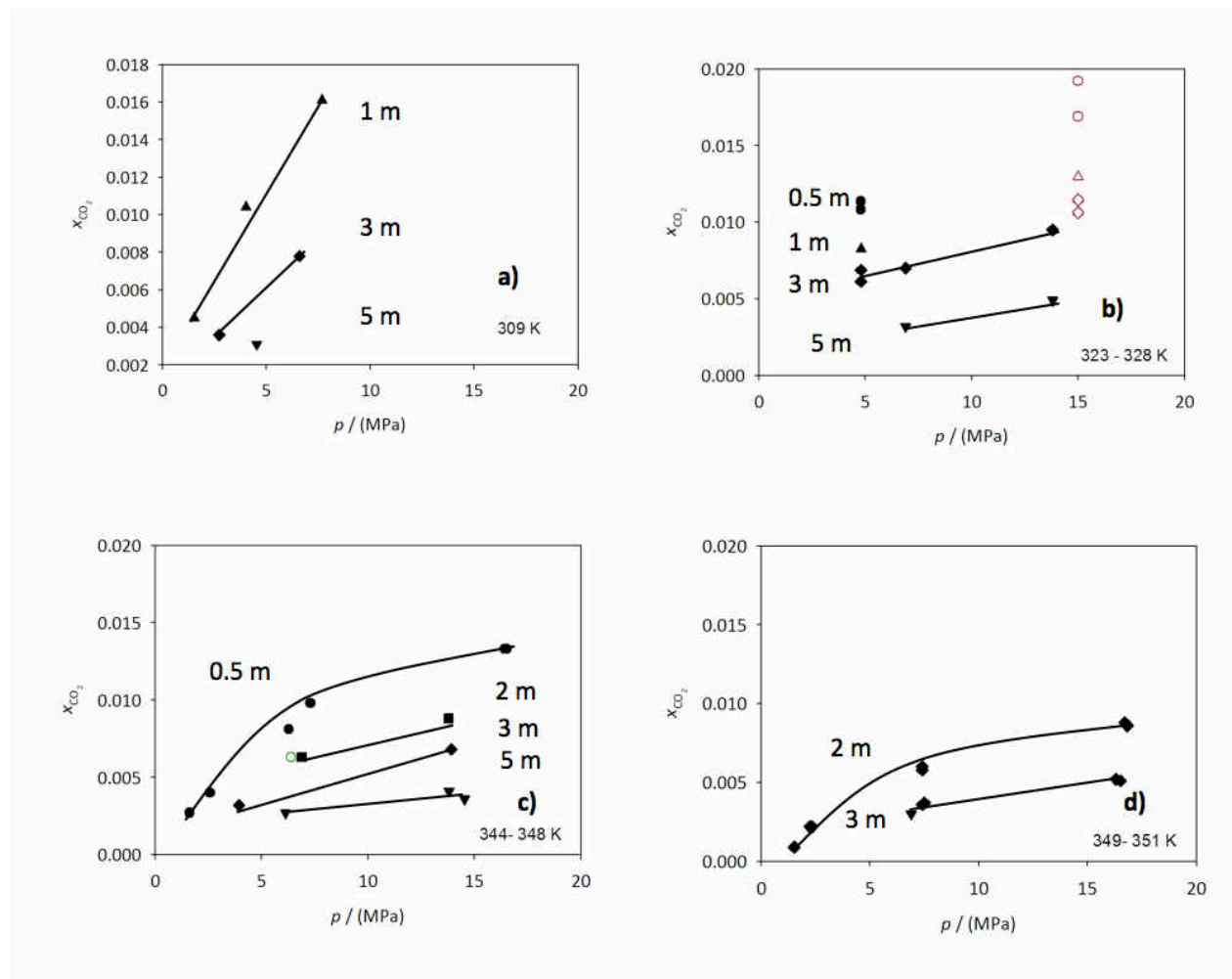


Figure II-11 Comparaison des données de la littérature de solubilité pour le système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2\}$ aux températures de 309 K à 423 K. **Légende:** m représente la molalité des solutions aqueuses de CaCl_2 mol.kg⁻¹ H_2O ● $m = 0.5$; ▲ $m = 1$; ■ $m = 2$; ◆ $m = 3$; ● $m = 4$; ▼ $m = 5$; **Points négliges:** **Figure b)** ○ Zhao et al.[85] $m = 0.5$; △ Zhao et al. [85] $m = 1$; ◇ Zhao et al. [85] $m = 3$; **Figure c)** ○ Prutton et Savage. [26] $m = 0.5$;

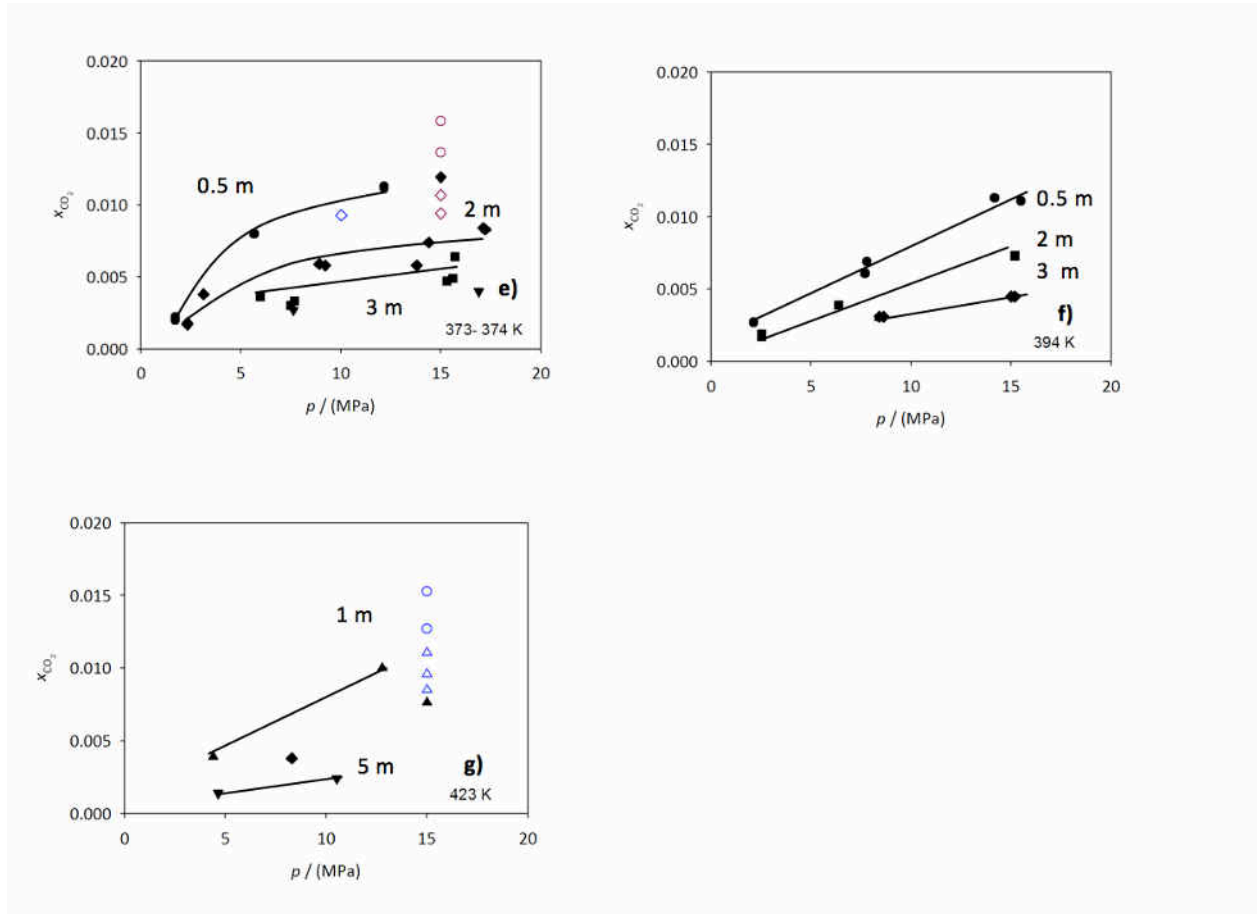


Figure II-11 (Cont.) Comparaison des données de la littérature de solubilité pour le système $\{CO_2 - H_2O - CaCl_2\}$ aux températures de 309 K à 423 K. **Légende:** m représente la molalité des solutions aqueuses de $CaCl_2$ mol.kg⁻¹ ● m = 0.5; ▲ m = 1; ■ m = 2; ◆ m = 3; ■ m = 4; ▼ m = 5; **Points négliges: Figure e)** ○ Zhao et al. [85] m = 0.5; ◇ Zhao et al. [85] m = 3; ◇ Tong et al. [80];

Les graphes de a) à g) dans la Figure II-11 représentent des isothermes à jusqu'à 473 K à des pressions allant jusqu'à 20MPa. Les symboles pleins (● m = 0.5; ▲ m = 1; ■ m = 2; ◆ m = 3; ■ m = 4; ▼ m = 5) sont les données de la littérature considérées comme fiables. Les symboles vides représentent les points qui ont été écartés.

Les données de Zhao et al. [85] sont considérées comme peu cohérentes et les sont attribués un poids plus faibles. A 423 K les données de Tong et al.[80] à 15 MPa ont été également considérées comme inférieures.

Système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄}

Les études expérimentales de la solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses de sulfate de sodium sont encore plus limitées. Les études trouvées sont rapportées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄}

$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ (mol .Kg ⁻¹)	T (K)	p (MPa)	Données	Références
0.2 – 0.4	313 – 348	3.0 – 14	10	Corti et al. [99]
1.013 – 2.002	313.11 – 433.16	0.4 – 9.7	102	Rumpf et al. [100]
0.25 – 1	286.97 – 369.65	1.6 – 13.1	113	Bermejo et al. [68]

La Figure II-12 répartit les données expérimentales du système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄} en fonction de la pression, de la température et de la molalité de Na₂SO₄.

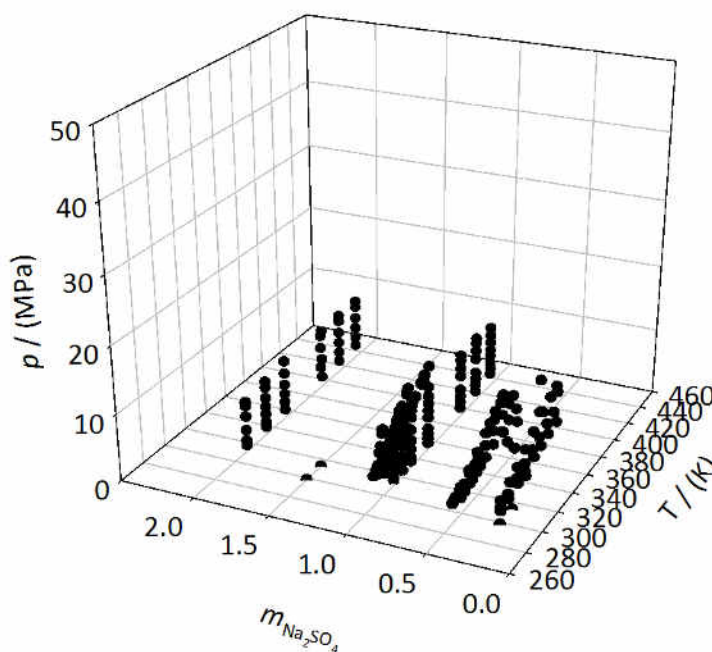


Figure II-12 Répartition des données expérimentales pour le système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄} en fonction de la pression, température et concentration de sel.

L'étude expérimentale la plus importante pour le système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄} est celle de Rumpf et al.[100]. 102 points expérimentaux sont présentés dans un domaine de température entre 313.11 K et 433 K, à des pressions jusqu'à 9.7 MPa et concentrations en sel entre 1.013 et 2.002 kg.mol⁻¹ H₂O. On remarque, l'absence de donnée aux pressions plus élevés que 13 MPa .

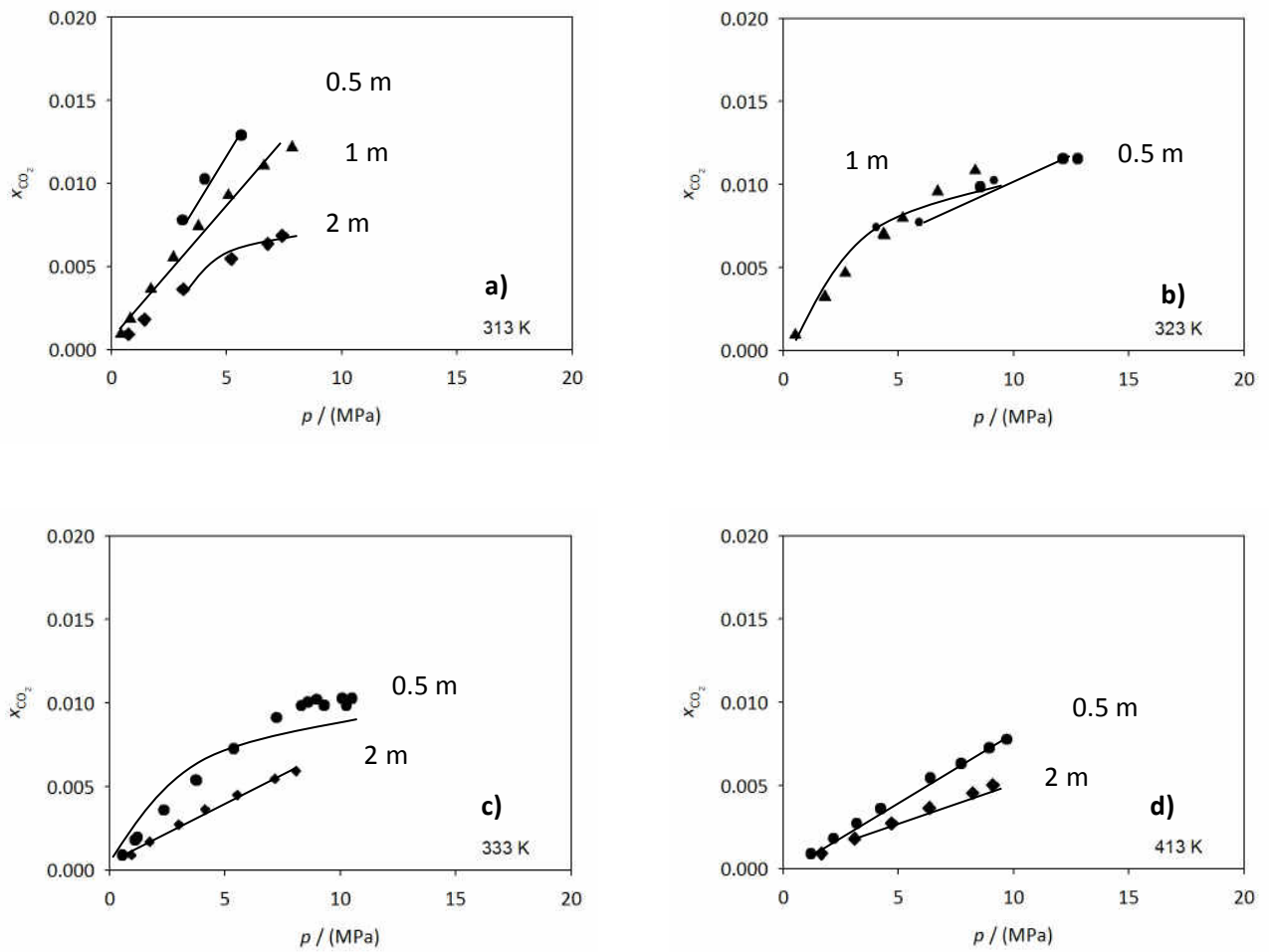


Figure II-13 Comparaison des données de solubilité de la littérature pour le système {CO₂ - H₂O - Na₂SO₄} aux températures entre 313 K et 413 K et pressions jusqu'à 15 MPa. Légende: ● $m < 1$; ▲ $m = 1$; ◆ $m = 2$; m est la concentration de Na₂SO₄ en mol.kg⁻¹.

Les Figures de a) à d) dans la Figure II-13 représentent les isothermes jusqu'à 473 K à des pressions allant jusqu'à 15 MPa. Les symboles pleins (● $m = 0.5$; ▲ $m = 1$; ◆ $m = 2$) sont les données de la littérature considérées comme fiables.

Système {SO₂ – H₂O}

Dans le cas de l'injection du CO₂ en aquifères salins profonds, la présence de gaz annexes doit être envisagée. La dissolution de SO₂ dans les solutions aqueuses salines a été abordée dans ce cadre. Les données concernant la dissolution de ce gaz sont d'importance pour la conception d'équipements de séparation dans de nombreuses applications techniques, par exemple pour la conception de colonnes d'absorption de gaz acide. Les données expérimentales de dissolution de ce gaz sont rares dans la littérature et, par conséquent, les modèles permettant de corréliser les solubilités de ce gaz dans l'eau pure ou les solutions salines aqueuses ne peuvent pas être correctement ajustés. Le Tableau II-7 liste les données trouvées dans la littérature pour le système binaire {SO₂ – H₂O}.

Tableau II-7 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système {SO₂ – H₂O}

<i>T</i> / (K)	<i>p</i> / (MPa)	Données	Références
278.15 – 333.15	0.1 – 0.2	8	Smith et Parkhurst [101]
283.15 – 363.15	0.1	42	Hudson [102]
298.15 – 323.15	0.1	16	Johnstone et Leppla [103]
298.15	0.1	6	Conrad et Beuschlein [104]
293.14 – 393.33	0.1 – 2.5	66	Rumpf et Maurer [105]
293 – 333	0.1	20	Mondal [106]
298.15 – 313.15	0.3 – 0.2	3	Shaw et al. [107]

La Figure II-14 montre la répartition des données expérimentales pour le système {SO₂ - H₂O} en fonction de la pression et la température. Il n'a pas été trouvé des données expérimentales dans la littérature aux conditions de stockage (*T* jusqu'à 423 K et *p* jusqu'à 20 MPa) seulement entre 298 et 393 K et pressions jusqu'à 2.5 MPa.

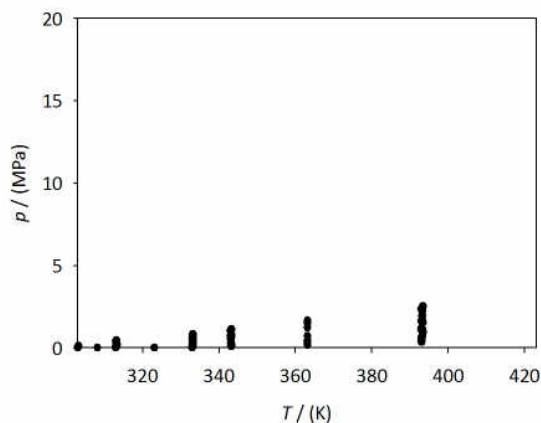


Figure II-14 Répartition des données expérimentales pour le système $\{\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}\}$ en fonction de la pression et la température.

Système $\{\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}\}$

Pour le système ternaire avec NaCl, seulement une référence pour l'équilibre de phases a été trouvée dans la littérature. Le Tableau II-8 indique les conditions expérimentales de ces mesures. Xia et al. [108] présentent une étude expérimentale sur la solubilité du SO_2 dans solutions aqueuses de NaCl, à des molalités maximales de $5.9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ températures jusqu'à 393 K et pressions jusqu'à 3.7 MPa.

Tableau II-8 Références bibliographiques des données de solubilité pour le système $\{\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}\}$

m_{NaCl} ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$)	T (K)	p (MPa)	Données	Références
0 – 5.928	313.15 – 393.17	0 – 3.7	90	Xia et al. [108]

II-3 Modèles thermodynamiques pour décrire les équilibres de phases

Plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés pour prédire la dissolution du CO₂ dans des solutions aqueuses d'électrolyte. La modélisation de la solubilité des gaz dans les systèmes aqueux d'électrolytes peut être réalisée l'approche $\phi - \gamma$. Cette approche $\phi - \gamma$, utilise une équation d'état pour décrire la phase gazeuse et un modèle de coefficient d'activité pour décrire la phase aqueuse. Cette dernière approche est expliquée en détail dans le Chapitre V.

II-3-1 Approche $\phi - \gamma$

La modélisation de la solubilité d'un gaz dans une solution aqueuse par l'approche $\phi - \gamma$ est faite soit en caractérisant empiriquement le changement de la constante de Henry avec l'addition de sel à la solution (L' équation de Setchenov [109]) ou, en utilisant la combinaison de la constante de Henry du gaz dans l'eau pure et un coefficient d'activité dans la phase aqueuse. Dans le premier cas on suppose que le système binaire {CO₂ - H₂O} obéit à la loi de Henry ($\gamma = 1$) et la non-idéalité est exprimée par la constante de Setchenov; dans le deuxième cas la non-idéalité du système binaire {CO₂ - H₂O} est prise en compte dans le coefficient d'activité.

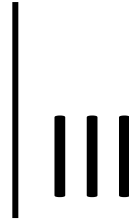
L'approche la plus simple pour modéliser la solubilité du CO₂ dans les systèmes {eau-sel} est l'utilisation de l'équation de Stechenov [109]. Dans le travail original de Stechnov [109], un seul paramètre doit être ajusté, mais ce chemin simple n'est certainement pas suffisant et plusieurs extensions de l'équation de Stechenov ont été développées avec introduction de plusieurs paramètres ajustables. Une bonne contribution de ces modifications est attribuée à Dubessy et al. [110].

En ce qui concerne l'approche par un coefficient d'activité, on peut noter que l'équation de Pitzer [111] donne des meilleurs résultats par rapport aux extensions d'électrolytes de modèles de non-électrolytes sur le concept de composition locale (par exemple, modèle UNIQUAC). Il n'existe pas de différences remarquables entre les auteurs pour le choix des types d'interactions considérées comme significatives pour décrire le non idéalité de la solution. Dans la littérature, les deux mêmes paramètres d'interaction ont été ajustés:

- Le paramètre d'interaction binaire entre le gaz et l'électrolyte $B_{G,E}^{(0)}$;
- Le paramètre d'interaction ternaire entre le gaz et l'électrolyte et l'électrolyte $\tau_{G,E,E}$;

De plus, certains auteurs, comme par exemple, Barta et Bradley [112] , Corti et al. [99] et Xia et al. [113] considèrent un paramètre pour les interactions binaires gaz – gaz $\beta_{G,G}$; Cependant, quand les quantités de gaz en solution sont faibles, comme suggéré par Rumpf et al.[100], ces interactions gaz-gaz peuvent être négligées.

Dans cette thèse, nous utiliserons le modèle de Pitzer modifié par Edwards [114] pour estimer les coefficients d'activité dans les solutions électrolytiques. Ainsi, en ce qui concerne les sources bibliographiques nous nous inspirons du travail de Rumpf et Maurer [100] et Rumpf et al. [54].



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est divisé en deux parties: la première présente une vue d'ensemble de la littérature sur les différentes méthodes pour déterminer l'enthalpie de solution et la solubilité du gaz. La deuxième partie porte sur la présentation des techniques expérimentales utilisées dans ce travail:

- la calorimétrie à écoulement pour la détermination des enthalpies de solution et de la solubilité du gaz
- la densimétrie à écoulement pour déterminer les masses volumiques des solutions aqueuses chargées en dioxyde de carbone pour la détermination des volumes molaires apparents à dilution infinie.

III- 1 Vue générale de la littérature

Les méthodes calorimétriques pour mesurer la chaleur de mélange d'un gaz avec un liquide sont décrites dans la section suivante. La revue des données expérimentales calorimétriques présentées ici concerne des études effectuées pour des systèmes avec du CO₂ ou des gaz annexes avec de l'eau pure, ou dans des solutions aqueuses salines. Par ailleurs, bien que nous ayons employés les méthodes calorimétriques pour la détermination indirecte des solubilités, une analyse des méthodes directes pour la mesure des solubilités à hautes pressions a été faite et une synthèse est présentée. Des données expérimentales obtenues par mesure directe de solubilité sont rapportées dans le Chapitre II.

III-1-1 Etudes calorimétriques de la dissolution du CO₂ dans solutions aqueuses

Les techniques calorimétriques pour mesurer les chaleurs de mélange de deux fluides peuvent être classées selon leur mode de mesure et le principe de détection de l'effet thermique. La calorimétrie à déplacement isotherme fait référence à un mode "statique" et à la calorimétrie à écoulement, à un "mode dynamique". Les principes de la détection de l'effet thermique dans les exemples suivants seront la compensation de puissance ou la détermination du flux de chaleur [115].

Calorimètre à déplacement isotherme

La technique utilisée par Carson et al. [116] à l'Université de Canterbur (Nouvelle-Zélande) est une modification du calorimètre à déplacement isotherme liquide-liquide, développé originalement par Stokes et al. [117]. Cette technique statique a d'abord été utilisée pour étudier les mélanges binaires de liquides. La technique consiste à remplir une cellule calorimétrique avec une quantité connue de l'un des liquides (solvant) et à injecter le soluté. L'injection est réalisée après avoir atteint l'équilibre thermique dans la cellule calorimétrique. Lorsque la réaction se produit, le changement de température est compensé afin de maintenir le calorimètre à sa température initiale. La puissance nécessaire à cette compensation est alors mesurée et enregistrée. Elle permet alors de calculer l'énergie de réaction. La chaleur de mélange peut être déterminée à des températures allant de 298 à 313 K et des pressions comprises entre 0.1 et 0.3 MPa. Afin de permettre la détermination des enthalpies de dissolution de gaz dans les solvants organiques liquides, Battino et Marsh [118] ont mis en place un système d'injection modifié. Cette technique modifiée se montre efficace pour les systèmes où de faibles solubilités de gaz sont observées. Carson et al. [116] ont effectué des modifications additionnelles sur cette technique afin de pouvoir travailler avec de plus fortes concentrations en gaz. La représentation schématique de l'expérience est montrée dans la Figure III-1.

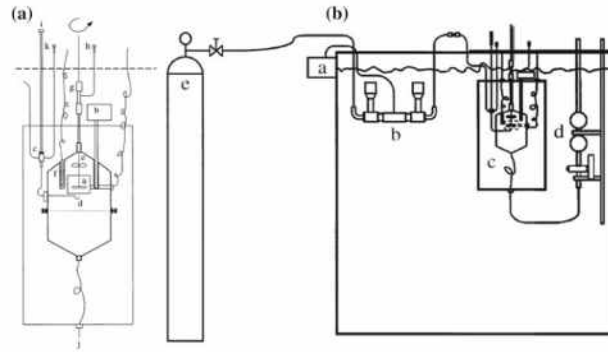


Figure III-1 Représentation schématique d'un calorimètre à déplacement classique (a) [117] et (b) d'un calorimètre modifié [116]. Source: [115] Légende: (a) a) réchauffeur, b) Unité de refroidissement de Peltier, c) vanne d'entrée, d) tube d'injection, e) agitateur, f) thermistance, g) glandes d'agitation, h) solution de sortie, i) vanne de control d'entrée, j) sortie, k) sortie *by-pass*; (b) capteur de pression ; b) dispositif d'injection de gaz; c) calorimètre; d) pipette; e) réservoir de dioxyde de carbone.

Kim et Svendsen [119] à l'Université Norvégienne des Sciences et de la Technologie ont choisi une technique similaire pour mesurer la chaleur de mélange de CO₂ dans des solutions aqueuses. La principale différence avec le calorimètre modifié de Carson et al. [116] est la plus grande gamme de températures expérimentales (253 - 473 K) et des pressions (jusqu'à 10MPa) qui peuvent être étudiées. Leur dispositif expérimental (Figure III-2) consiste, comme précédemment, en plusieurs injections successives de CO₂ jusqu'à atteindre une pression de CO₂ dans le réservoir de gaz proche de la pression dans le bloc calorimétrique.

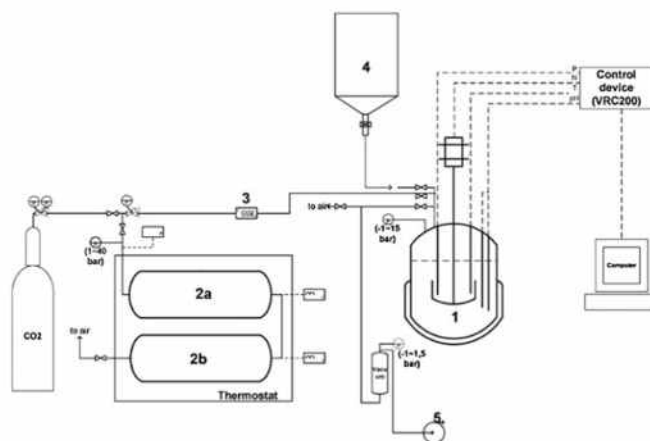


Figure III-2 Configuration expérimentale du calorimètre de Kim et Svendsen [119]. Source: [115]. Légende: 1 Calorimètre ; 2a, 2b Réservoirs de CO₂; 3 régulateur de débit massique du CO₂; 4 bouteille d'alimentation en solution amine; 5 pompe à vide.

Calorimètre à compensation isotherme et à écoulement

Cette technique dynamique a été employée par Oscarson et ses collègues [120] à l'Université Brigham Young (USA), pour étudier la dissolution du CO₂ et a été développée dans la même université par Christensen et ses collègues [121]. Le principe du calorimètre à compensation isotherme est basé sur la mesure d'une puissance thermique externe utilisée pour maintenir le calorimètre à température constante pendant le mélange. En mode dynamique, les fluides s'écoulent vers le point de mélange. Différents types de mélangeurs ont été proposés; Un exemple de cette unité de mélange représenté dans la Figure III-3 est celui décrit par Ott et al. [122] ce calorimètre est celui utilisé pour déterminer les enthalpies de mélange eau-éthanol qui nous ont servi de référence pour étalonner notre calorimètre.

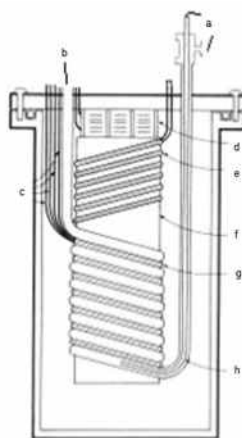


Figure III-3 Représentation schématique d'un récipient de réaction de calorimètre à flux de compensation isotherme Ott et al. [122] Source: [115]. Légende: a entrée; b sortie; c fils électriques; d refroidisseur Peltier; e chauffage contrôlé; f cylindres isothermes; g réchauffeur d'étalonnage

Le tube de mélange est en hastelloy. Deux tubes concentriques conduisent les fluides au point de mélange situé au fond du cylindre. L'énergie générée par la réaction est équilibrée en ajustant l'élément chauffant (réaction endothermique) ou le dispositif de refroidissement Peltier (réaction exothermique). Par conséquent, le changement de puissance de l'élément chauffant ou du refroidisseur est proportionnel au changement d'enthalpie dû à la réaction. Les deux fluides sont injectés à des débits connus grâce à l'utilisation de deux pompes seringue. La pression est maintenue constante en utilisant un régulateur de pression. Ce type de technique calorimétrique peut être adapté pour être utilisé entre la température ambiante, et jusqu'à 473 K, et à des pressions jusqu'à 20 MPa.

Calorimètre différentiel à flux de chaleur

Cette technique dynamique a d'abord été développée par Mathonat et ses collègues [123] de l'Université de Clermont-Ferrand (France). Il s'agit d'une technique d'écoulement où la chaleur dégagée ou absorbée lors du mélange est mesurée grâce à des thermopiles situées à l'intérieur d'un calorimètre de type Calvet. Cette technique est la même que celle utilisée dans cette thèse. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'adapter le design de la cellule de mélange, pour mieux répondre aux besoins expérimentaux. Cette technique, le calorimètre et la cellule de mélange sont expliqués dans la section suivante (III-2).

III-1-2 Mesure d'équilibre de phases (méthodes directes)

Une grande variété de méthodes et techniques sont actuellement disponibles pour les études expérimentales de l'équilibre de phases. La principale raison de cette diversité est parce qu'il n'y pas aucun moyen de déterminer quelle méthode est la mieux adaptée pour chaque mesure, car cela dépend à la fois les propriétés des composants et les phénomènes à l'enquête. Pour la sélection de la meilleure méthode, ou pour l'évaluation critique des données expérimentales de la littérature, une connaissance détaillée et la compréhension des différentes méthodes est nécessaire, étant donné que chaque procédé présente des avantages et des inconvénients différents, ainsi que des sources d'erreurs spécifiques. Une catégorisation possible est présentée dans la Figure III-4. Cette nomenclature a été précédemment présentée par Fonseca et son équipe [13]. Ils ont fait une revue intéressante de ces techniques expérimentales, pour des mesures aux hautes pressions, où ils proposent une division de ces méthodes en deux classes principales qui dépendent si les compositions des phases d'équilibre sont déterminées par analyse (méthode analytique) ou le mélange a été préparé avec précision (méthode synthétique).

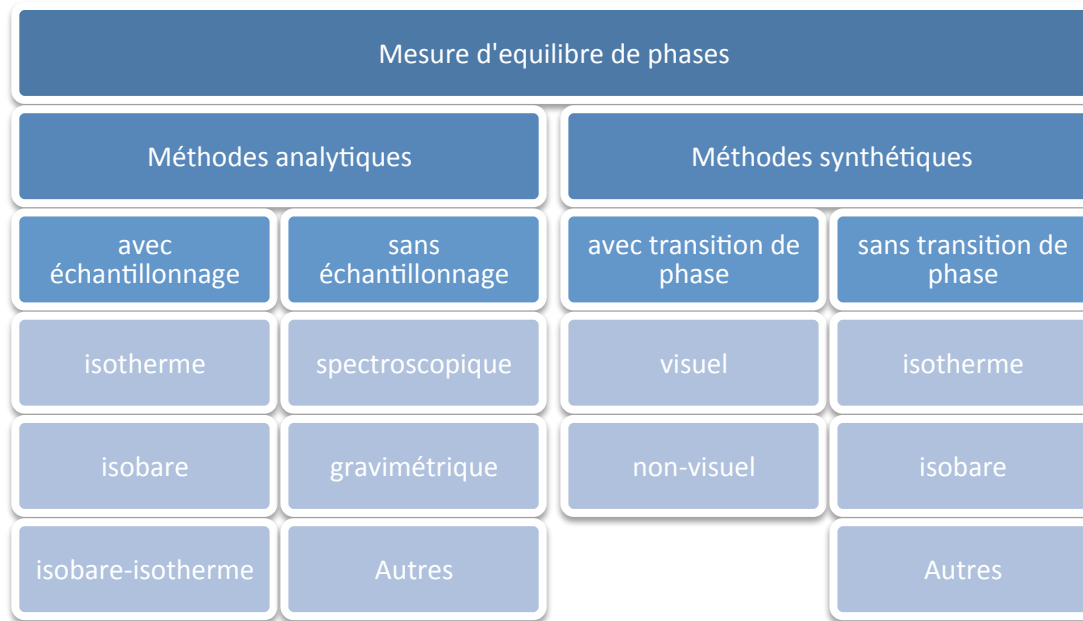


Figure III-4 Classification des méthodes expérimentales disponibles pour la mesure directe de l'équilibre de phases. Reproduit avec modification de Fonseca et al. [1]

Méthodes Analytiques

Dans les méthodes analytiques, la cellule d'équilibre est chargée avec les composants du système à étudier, sans nécessiter des informations précises de la composition totale du système. Les conditions expérimentales telles que la température et la pression sont ensuite fixées. Une fois que l'équilibre est atteint, il existe deux méthodes pour déterminer la composition des différentes phases : prélever un échantillon pour analyse, ou utiliser une technique d'analyse in situ. Les méthodes avec prélèvement d'échantillon peuvent être classées en fonction du mode opératoire utilisé pour atteindre l'équilibre (isotherme, isobare ou isothermes-isobares) [124]. Le principal avantage de ces méthodes est la possibilité d'étude de systèmes multi-composants d'intérêt industriel. Cependant, ces méthodes expérimentales présentent certains inconvénients, tels qu'une chute de pression importante lors du prélèvement [125]. Toutefois, de nombreuses techniques peuvent être utilisées afin de réduire ce problème. La solution la plus courante consiste à utiliser des cellules d'équilibre avec des volumes plus grands, de sorte que le volume de l'échantillon prélevé ait une influence plus faible sur la pression du système.

Une autre option est l'utilisation de fenêtres pour l'observation visuelle du contenu de la cellule d'équilibre pour visualiser les interfaces liquide-vapeur par exemple. En fonction de la gamme de pression, ces fenêtres peuvent être réalisées en verre ou en quartz, bien que le matériau le plus courant

soit le saphir. Bien que plus coûteux, le saphir est beaucoup plus solide que le verre et il est caractérisé par de bonnes résistance chimique, conductivité thermique et stabilité thermique. L'approche est alors d'effectuer l'analyse *in situ* par l'utilisation d'une méthode physico-chimique adaptée. Plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être utilisées, comme indiqué par Andersen et al. [126] où les fenêtres en saphir permettent une bonne transmission pour les longueurs d'onde du visible, du proche infrarouge et des UV. On peut ici citer la spectroscopie Raman, utilisée par Khanna et al. [127]. Un inconvénient, est que ces méthodes d'analyse ne permettent la détermination de la concentration d'un composant dans des phases différentes, ce qui peut être un facteur limitant dans l'étude des systèmes multi-phasiques [128].

Méthodes synthétiques

Les méthodes synthétiques consistent à préparer un mélange de composition connue avec précision et d'observer son comportement dans une cellule d'équilibre, en mesurant seulement la pression et la température à l'équilibre. Les méthodes synthétiques sont utilisées quand les méthodes analytiques ne sont pas applicables. Dans ce cas, le problème de l'analyse des mélanges multiphasiques est remplacé par le problème de la préparation précise de l'échantillon [129]. Comme aucun échantillonnage n'est nécessaire, les appareils sont généralement plus compacts et nécessitent peu d'échantillon. Toutefois, ainsi que dans les méthodes d'analyse, un volume de cellule plus grand peut être avantageux. Par exemple, Schwarz et Nieuwoudt [130] ont doublé le volume de leur cellule d'équilibre à haute pression, ce qui conduit à une plus grande précision sur la détermination de la composition. Un classement possible pour les méthodes synthétiques est basé sur l'existence d'une transition de phase. Dans des méthodes avec transition de phase, les variations de pression ou de température peuvent être utilisées pour favoriser l'apparition ou la disparition d'une nouvelle phase. Au moment où une deuxième phase apparaît, la composition de la phase condensée peut être considérée comme étant égale à la composition globale du système. Chaque expérience donne un point de l'enveloppe de phase pTx .

Alternativement, à température et pression constantes, la composition globale peut également être modifiée afin de favoriser l'apparition / disparition d'une nouvelle phase. Un exemple d'application est présenté par Wubbolts et al. [131] qui l'utilisent dans l'étude de l'équilibre solide-liquide. La procédure utilisée par les auteurs a consisté à ajouter un soluté à une quantité connue d'anticorps anti-solvant, afin de faire disparaître des cristaux. La composition du mélange au moment où les cristaux disparaissent est reliée à la solubilité du mélange. En effectuant des mesures à différentes concentrations en anticorps, des points supplémentaires pour la courbe de solubilité seront trouvés.

L'application des méthodes de synthèse sans transition de phase repose sur la mesure de propriétés d'équilibre, tels que la pression, la température, le volume de phase ou les densités qui sont ensuite utilisées dans les calculs impliquant les bilans matières pour déterminer les compositions de phase [128]. Ces méthodes sont habituellement utilisées pour la détermination de la solubilité des gaz dans les phases condensées. Cette méthode est particulièrement pratique dans le cas où le composé à haut point d'ébullition a une pression de vapeur négligeable, et où la phase gazeuse est alors considérée comme un corps pur.

III- 2 Dispositif calorimétrique

Un dispositif calorimétrique a été développé pour mesurer la dissolution du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre (SO_2) dans l'eau et dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium (NaCl) et de chlorure de calcium (CaCl_2). La technique utilisée est similaire à celle présentée précédemment par Koschel et al. [10] pour étudier la dissolution du CO_2 dans des solutions aqueuses de NaCl et par Arcis et al. [132] pour étudier la dissolution du CO_2 dans des solutions aqueuses d'alcanolamines. Les mesures ont été effectuées en utilisant un calorimètre fluxmétrique de type Calvet (SETARAM C80[®]). Les sections suivantes décrivent en détail le circuit à écoulement, le calorimètre et l'unité de mélange, les contrôles de température, pression et débits. Le protocole expérimental et l'étalonnage seront également présentés. À la fin de ce sous-chapitre la procédure de calcul des incertitudes des mesures sera précisée.

III- 2-1 Circuit à écoulement

La technique expérimentale utilisée pour mesurer enthalpies de solution et la solubilité du gaz dans une phase aqueuse, est une technique de calorimétrie à écoulement qui a été développée au laboratoire par Mathonat et al. [123]. Les expériences consistent à déterminer pour différentes compositions l'effet thermique associé à la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau ou dans une solution aqueuse saline. Les chaleurs de mélange sont mesurées en utilisant une cellule de mélange développée au laboratoire et adaptée à un calorimètre différentiel SETARAM C80[®], de type Calvet, à détection fluxmétrique. L'unité de mélange est insérée dans le bloc calorimétrique, où l'effet thermique résultant du mélange du dioxyde de carbone et de la solution d'électrolyte a été détecté par les thermopiles. Un système d'écoulement à débit contrôlé permet d'effectuer ces mesures en mode dynamique. Une représentation schématique du circuit d'écoulement est illustrée dans la Figure III-5.

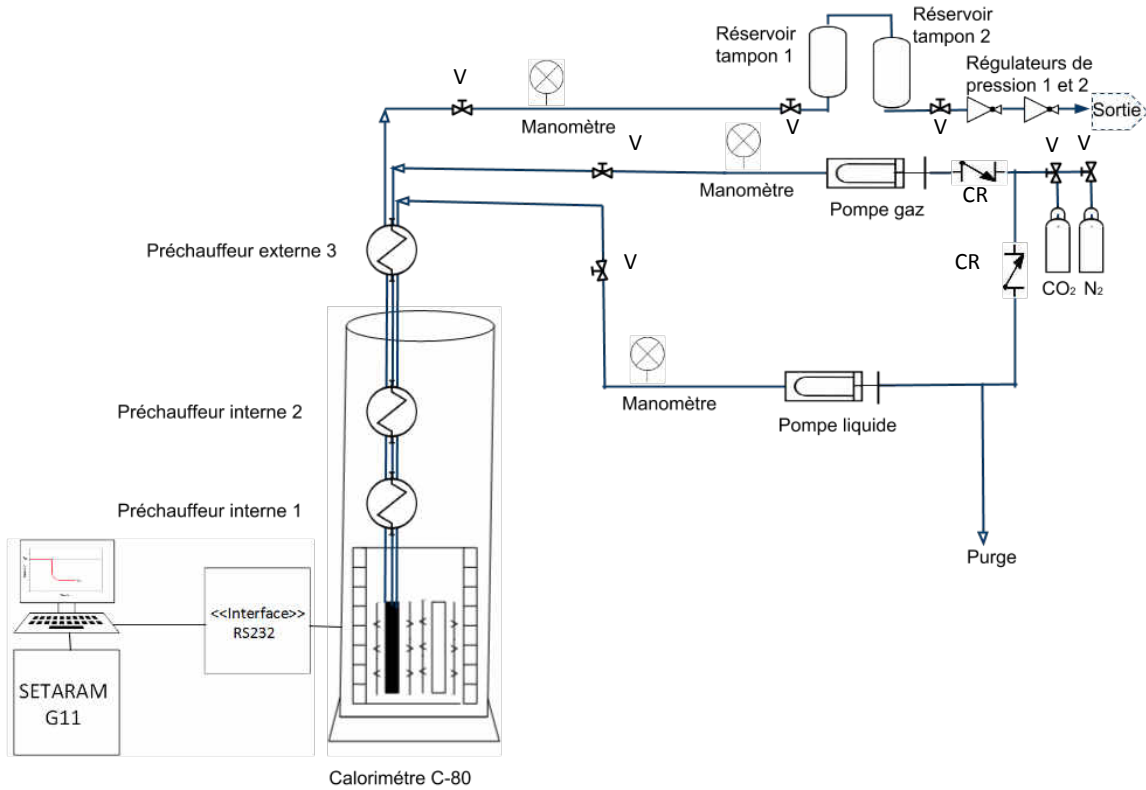


Figure III-5 Représentation schématique de la ligne calorimétrique. Légende: V vannes ; CR clapet anti-retour.

Le circuit d'écoulement est constitué de tubes en acier inoxydable de diamètre extérieur 1.6 mm; l'épaisseur des parois est de 0.3 mm. Les deux fluides, CO₂ et solution aqueuse, sont injectés dans le circuit par l'intermédiaire de deux pompes seringues haute pression modèle ISCO 100DM. Un ensemble spécialement adapté de vannes et clapets anti-retour a été ajouté à la ligne d'écoulement pour assurer le nettoyage ou le remplacement de l'unité de mélange sous des conditions de sécurité. Les expériences sont réalisées à pression constante. La pression du système est maintenue constante en utilisant deux déverseurs de pression, placés en série, à la fin du circuit d'écoulement. La pression est mesurée en trois points du circuit grâce à trois manomètres qui sont situés au niveau des sorties des lignes d'entrée des fluides et à la sortie de l'unité de mélange. Les expériences sont réalisées à température constante. La température des fluides entrants dans le point de mélange est ajustée exactement à la température du calorimètre à l'aide de trois dispositifs de préchauffage : deux sont placés à l'intérieur du puits calorimétrique et le troisième à l'extérieur du calorimètre. Quand la solution est saturée l'excès de CO₂ est vidé de la ligne, à la sortie des régulateurs de pression.

III- 2-2 Le calorimètre

Le calorimètre est un appareil différentiel à échange de chaleur, fourni par SETARAM, basé sur le principe Calvet. Celui-ci peut travailler entre la température ambiante et 573 K. La partie la plus importante du calorimètre est appelée bloc calorimétrique et est représentée en la Figure III-6.

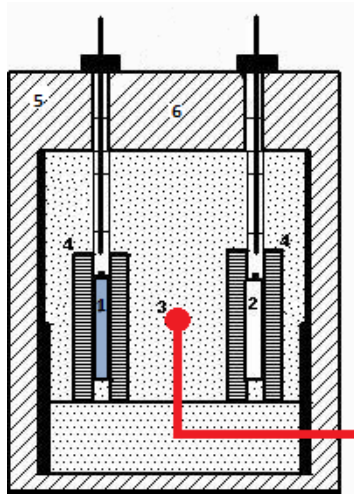


Figure III-6 Schéma du bloc calorimétrique et du système de détection. Figure adaptée et modifiée Légende: 1 Cellule de mélange; 2 cellule de référence; 3 Sonde de platine; 4 Thermopile; 5 Bloc calorimétrique; 6 Puits

La température du bloc est contrôlée par un contrôleur G11 SETARAM. La température est mesurée par une sonde de platine Pt 100 Ω d'une précision de 0.01 K; la température est maintenue constante à \pm 0.05 K durant toute l'expérience à l'aide du contrôleur de température.

Au centre du bloc calorimétrique se trouvent deux puits identiques (diamètre 17 mm, profondeur 120 mm) pouvant accueillir deux cellules calorimétriques; l'une servant à la mesure et l'autre servant de référence. Des fluxmètres (thermopiles) sont utilisés pour mesurer la puissance thermique échangée entre les cellules et le bloc calorimétrique. Les fluxmètres sont constitués de 162 thermocouples montés en série, formant ainsi le « 3D sensor » de SETARAM.

La Figure III-7 montre une représentation schématique approfondie des fluxmètres, telle que présentée par SETARAM.

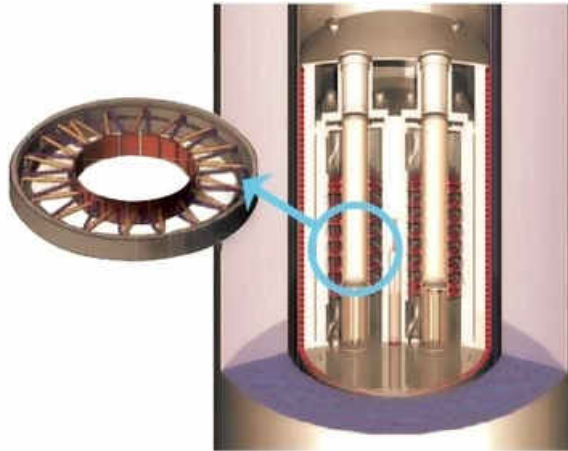


Figure III-7 Le capteur. Copyright: SETARAM ®[133]

Les thermocouples sont connectés entre les puits et le bloc, couvrant les deux tiers inférieurs de chacun des puits sur une longueur de 80 mm. Les deux thermopiles sont connectées de façon différentielle, permettant ainsi d'éliminer l'influence d'éventuelles perturbations extérieures. La mesure est une force électromotrice directement proportionnelle à l'effet thermique échangé entre les cellules et le bloc. La force électromotrice est amplifiée grâce à une carte électronique contenue dans le G11, puis lue à l'aide d'un multimètre Hewlett Packard (modèle 34401A), avec une précision de $\pm 0.01\%$. Le multimètre est relié à ordinateur par un convertisseur d'interface RS232. La force électromotrice est alors enregistrée en fonction du temps en utilisant un programme d'acquisition de données développé au laboratoire.

III- 2-3 L'unité de mélange

L'unité de mélange est la partie la plus importante du système de calorimétrie à écoulement et il a été adapté à partir de celui utilisé précédemment par Koschel et al. [10]. Le schéma de principe général de l'unité de mélange est présenté en la Figure III-8.

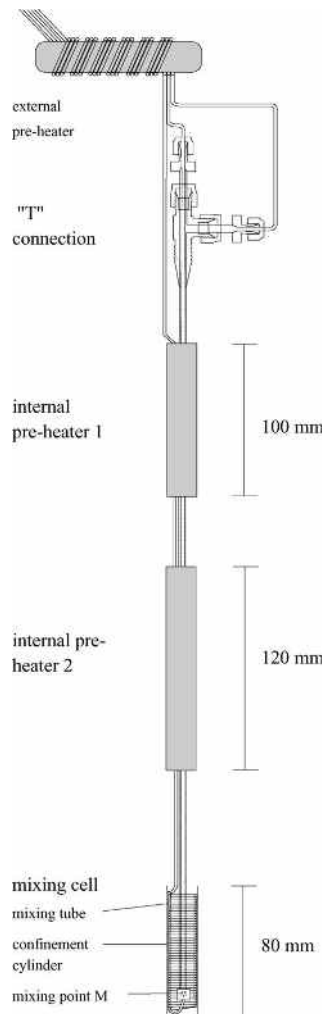


Figure III-8 Cellule de mélange présentée par Koschel et al. [10]

Dans l'unité de mélange décrite par Koschel et ses collègues [10], en ce qui concerne la thermorégulation des fluides, elle présente un système de 2 préchauffeurs internes + 1 préchauffeur externe au block calorimétrique. Après plusieurs essais et expériences nous avons décidé de remplacer le préchauffeur interne supérieur (dans l'unité de Koschel et al. [10]) par une pièce métallique. Cette partie a été construite pour s'adapter parfaitement au haut du calorimètre en empêchant les fuites thermiques.

Le circuit d'arrivée des fluides est thermo-régulé à l'aide de deux préchauffeurs placés en amont de la cellule de mesure afin d'assurer la mise en température des deux fluides avant le point de mélange. Les préchauffeurs sont constitués d'un bloc métallique équipé d'une sonde de température type Pt 100 Ω et d'un élément chauffant. La régulation est assurée par un contrôleur PID. Le premier préchauffeur est placé à l'extérieur du calorimètre et l'autre à l'intérieur du calorimètre, avant l'unité de mélange (Figure III-8). Ils sont constitués d'une pièce en laiton cylindrique où sont insérés en vis à vis un élément

chauffant et une sonde Pt 100 Ω . Pour le préchauffeur extérieur (Figure III-9 à gauche), les tubes d'entrées sont enroulés en spirales autour du bloc métallique et pour les autres, les deux tubes d'entrées et le tube de sortie passent à travers une rainure creusée dans le préchauffeur, où sont insérés l'élément chauffant et une sonde Pt 100 Ω .

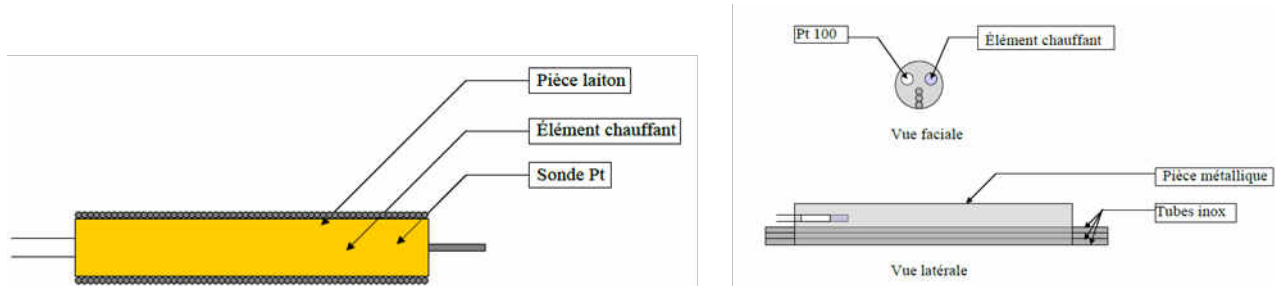


Figure III-9 Design des préchauffeurs extérieur (à droite) et intérieurs (à gauche) [132].

Nous avons utilisé deux types de cellules différentes pour la conception du point de mélange. Dans la cellule de type 1 (point de mélange 1 dans la Figure III-10) les deux tubes d'entrée des fluides sont brasés à l'argent sur une pièce en laiton qui tient lieu de point de mélange (M). À l'autre extrémité de cette pièce est brasé le tube de sortie du mélange. Cette configuration est celle généralement utilisée dans le cas des mesures de chaleur de solution du CO_2 dans les solutions aqueuses d'amines [132].

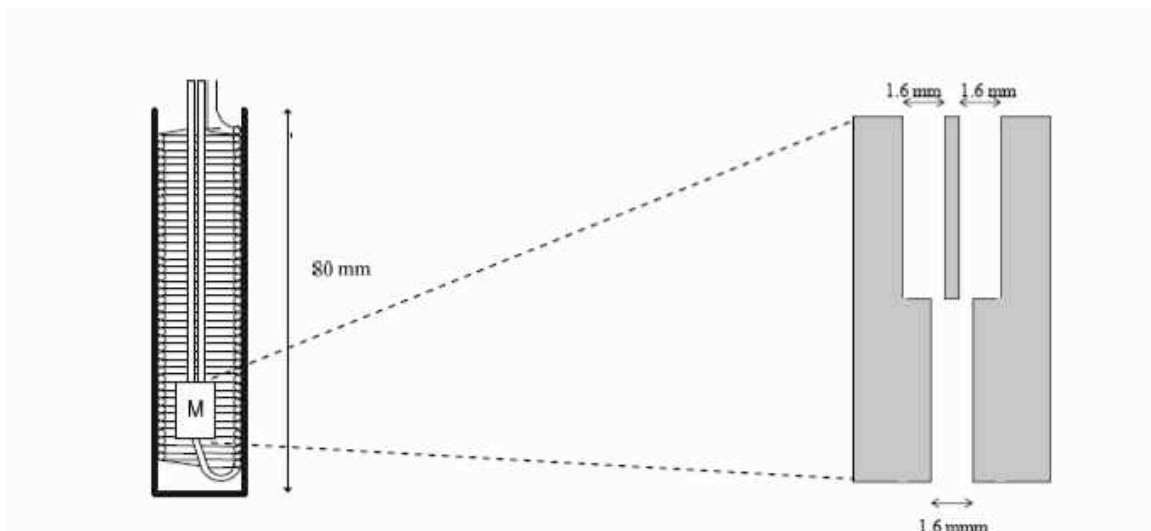


Figure III-10 Unité de mélange (1). Légende: cellule de mélange et point de mélange. Source: Arcis et a. [132].

Dans la cellule de type 2 (point de mélange (2) dans la Figure III-11) on a une configuration avec des tubes concentriques, similaire au montage décrit par Koschel et al. [10]. Cette configuration été développée initialement par Mathonat et ses collègues [123] à l'Université de Clermont-Ferrand (France). Dans ce cas un tube 1/16'' de diamètre extérieur est inséré dans un tube de diamètre extérieur 1/8''. A l'extrémité du tube 1/16'' est soudé un tube de diamètre externe de 1/32'' pour créer un rétrécissement et une perte de charge. Cette configuration évite que le liquide remonte à l'intérieur de la ligne de gaz. Le gaz est injecté à l'intérieur du tube en 1/16'' alors que le liquide arrive au point de mélange en s'écoulant dans le tube en 1/8'' qui entoure celui en 1/16. Le mélange quantitative se produit au niveau du point de mélange M et se poursuit dans un tube d'environ 3 m, 1/16'' (1.6 mm od), enroulé en bon contact thermique avec la paroi intérieure du cylindre de confinement (18.7 mm id, 80 mm de hauteur).

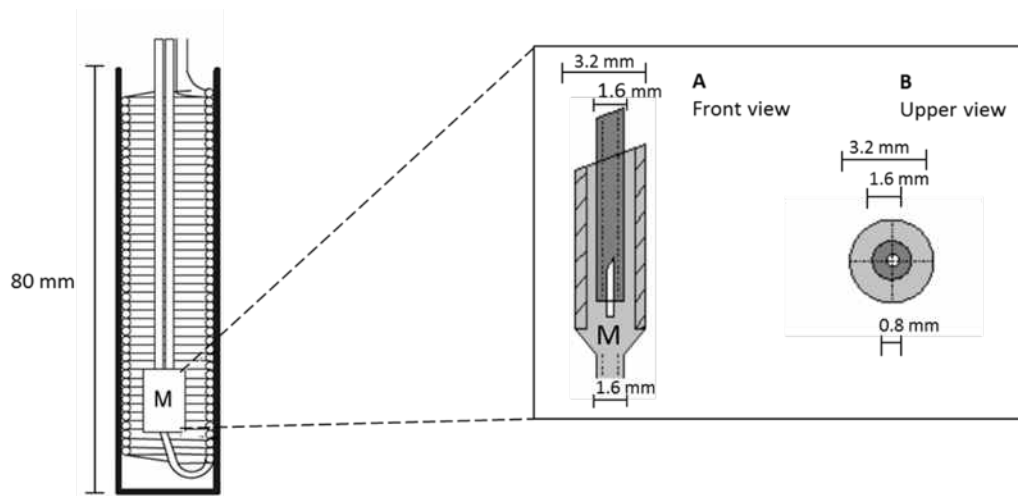


Figure III-11 Unité de mélange (2). Légende: cellule de mélange et point de mélange.

III- 2-4 Contrôle de température, pression et débits

Contrôle de température

La température des fluides est régulée par l'aide des préchauffeurs équipés d'une cartouche chauffante et d'un thermomètre à résistance de platine reliés à un régulateur PID. Dans les unités de mélange les températures du préchauffeur interne (2) et externe (3) sont maintenues constantes à ± 0.1 K par intermédiaire d'un PID Controller CB100 de RKC Instruments et le préchauffeur interne (1) est relié à un

Fluke 2200 de Hart Scientific qui contrôle la température de la stabilité à 0.01 K. Les caractéristiques du PID sont résumées dans le tableau suivant (III-1):

Tableau III-1 Caractéristiques des régulateurs PID.

PID Modèle	PID CB100 RKC Instruments	PID Fluke 2200 Hart scientific
Gamme de température	273 K – 673 K	173 K – 1073 K
Incertitude	0.2 %	± 0.015 K
Précision	0.1 K	0.01 K

Contrôle de pression

La pression est maintenue constante dans l'ensemble de la ligne d'écoulement grâce à deux régulateurs de pression, branchés en série, placé à la fin de la ligne. L'adjonction de deux réservoirs tampon (1 L + 1 L) remplis d'azote permet de limiter les fluctuations de pression. La pression est lue par trois manomètres. Deux sont placés en sortie des pompes à haute pression et le dernier se situe en fin de ligne juste avant le premier réservoir tampon.

Tableau III-2 Caractéristiques des régulateurs de pression Swagelok

Modèle	KHB1W0D4C2P200B0	KPB1P0D412P200B0
Gamme de pression	0 MPa – 4.14 MPa	0 MPa – 2.07 MPa
Matériau	Acier inoxydable 316 SS	Acier inoxydable 316 SS
Manomètre	0 MPa – 60 MPa	0 MPa - 40 MPa

Tableau III-3 Caractéristiques des manomètres.

Modèle	Keller LEX 1
Gamme de pression	0 MPa – 20 MPa
Précision	0.05% pleine échelle
Température d'opération	273.15 K – 323 K
Matériel	Acier inoxydable

Contrôle des débits

Les fluides (gaz et solution) sont injectés dans le circuit par l'intermédiaire de deux pompes à piston modèle ISCO 100DM ou 260 DM (Tableau III-4). Les pompes sont munies d'un système de programmation et de visualisation des débits ainsi que d'un système d'arrêt en cas de surpression. Les pompes sont thermorégulées à $(310.15 \pm 0.03 \text{ K})$ par un cryostat à circulation d'eau Fisher Scientific (modèle Polystat 36+R).

Tableau III-4 Caractéristiques des pompes ISCO

Modèle	100 DM	260 DM
Gamme des débits	$0.01 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1} - 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$1 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1} - 25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Incertitude sur les débits	$\pm 0.3 \%$	$\pm 0.5 \%$
Volume	102.93 mL	266.05 mL
Gamme de pression	< 68.94 MPa	< 52 MPa
Incertitude sur la pression	2 %	2 %
Gamme de température	273-313 K	273-313 K

III- 2-5 Protocole expérimental

Les chaleurs de mélange du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses salines sont déterminées à partir du signal électrique délivré par les thermopiles du calorimètre. Ces chaleurs sont mesurées à température et à pression constantes en fonction du taux de charge α (mol CO₂ / mole eau). Les différents taux de charge sont obtenus en faisant varier les débits relatifs des pompes. Les expériences consistent à faire circuler tout d'abord le solvant seul dans le circuit. Le signal calorimétrique observé est appelé signal de ligne de base, S_{BL} . Les préchauffeurs sont réglés de façon à ce que le signal de ligne de base reste invariant quel que soit le débit utilisé. Une fois ce signal stabilisé ($\pm 10 \mu V$), il est enregistré pendant 20 minutes. Le gaz est ensuite injecté dans le circuit afin de réaliser le mélange. Le mélange entraîne un effet thermique traduit par un signal des thermopiles, qui peut augmenter, effet exothermique, ou diminuer, effet endothermique. Le signal de mélange, S_M , se stabilise et constitue un "plateau" dont la valeur par rapport à la ligne de base est fonction du taux de charge (équation III-1). Ce signal est enregistré pendant 30 minutes.

L'enthalpie associée au mélange des deux fluides, $\Delta_{SOL}H$, exprimée en kJ.mol⁻¹ de CO₂ ou en kJ.mol⁻¹ d'eau, est calculée à partir d'équation III-1.

$$\Delta_{SOL}H = \left(\frac{S_M - S_{BL}}{K \cdot \dot{n}} \right) \quad \text{III-1}$$

où S_M (μV) et S_{BL} (μV) représentent les signaux de mélange et de ligne de base, K ($\mu V \cdot mW^{-1}$) la constante de calibration du calorimètre et \dot{n} (mol·s⁻¹) le débit molaire des fluides. Le débit molaire est calculé à partir des débits volumiques de la pompe, de la densité et de la concentration en sel. En règle générale, les débits varient de 0.1 mL.min⁻¹ à 1 mL.min⁻¹ pour la phase aqueuse et de 0.04 mL.min⁻¹ à 0.2 mL.min⁻¹ pour le CO₂, avec une incertitude relative de 0.3 %. Les densités des solutions aqueuses ont été calculées à partir de la corrélation présentée par Ghafri et al. [134] découlant d'un ajustement de l'équation Tammann-Tait [135]. Les densités de CO₂ ont été calculées à partir du logiciel REFPROP de NIST. La sensibilité de la thermopile, utilisée pour convertir le signal de thermopile en puissance électrique, peut être déterminée soit par effet joule, soit par un étalonnage chimique avec deux fluides, comme expliqué en détail dans la section suivante.

Les enthalpies seront représentées graphiquement en fonction du taux de charge α (Figure III-12). Le taux de charge est défini par l'équation (III-2).

$$\alpha = \frac{\dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{H_2O}}$$

III-2

où \dot{n}_{CO_2} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) représente le débit molaire du CO_2 et \dot{n}_{H_2O} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) celui de l'eau.

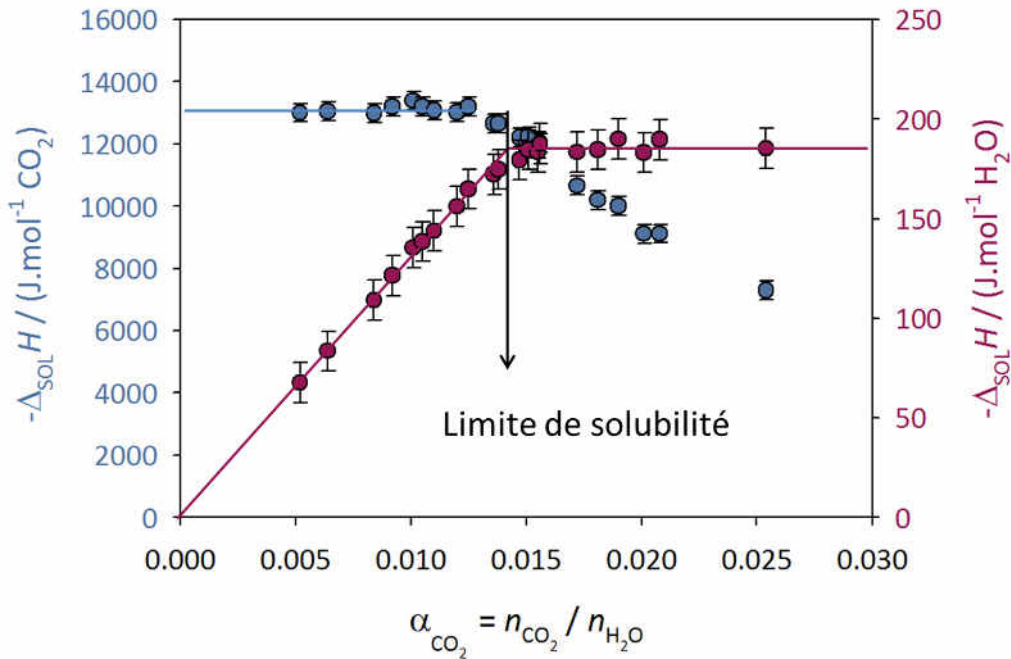


Figure III-12 Enthalpie de dissolution en fonction du taux de charge du CO_2 dans l'eau. Figure illustrative de la méthode.

Légende: ● enthalpie de solution par mole de CO_2 ; ● Enthalpie de solution par mole d'eau.

La Figure III-12 met en évidence deux domaines qui correspondent respectivement à une dissolution totale du CO_2 (solution insaturée), et à une dissolution partielle du CO_2 (solution saturée). L'intersection entre ces deux domaines correspond à la solubilité du gaz dans la solution étudiée, à la température et pression de l'expérience. La détermination de cette solubilité est plus évidente quand les enthalpies de dissolution sont exprimées par mole d'eau (courbe rouge). Les enthalpies augmentent linéairement avec α jusqu'à la solubilité du CO_2 dans la solution aqueuse. La région saturée correspond à un plateau. Cette méthode permet une détermination de la solubilité avec une incertitude comprise entre 5 % et 9 %. Inversement, quand l'enthalpie de dissolution est exprimée par mole de CO_2 (en bleu dans la Figure III-9), on observe un plateau aux faibles taux de charge (solution insaturée). Dans ce domaine, l'enthalpie par mole de CO_2 reste donc constante à l'incertitude expérimentale près. Si l'on considère que ce comportement peut être extrapolé jusqu'à zéro alors cette valeur constante peut être assimilée à l'enthalpie de dissolution à dilution infinie ($\Delta_{\text{sol}}H^\infty$). L'incertitude sur la détermination de l'enthalpie de

solution par mole de CO₂ aux faibles taux de charge est de ± 5%. Son calcul est explicité dans la fin de ce chapitre dans la partie Calcul de l'incertitude des mesures.

III- 2-6 Etalonnage des thermopiles et incertitudes sur les mesures calorimétriques

Avant de commencer l'étude expérimentale des systèmes souhaités, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage du calorimètre.

Etalonnage chimique des thermopiles

La constante d'étalonnage, K , du calorimètre qui convertit le signal électrique des thermopiles (μV) en puissance de mélange (mW) est déterminée par étalonnage par effet joule. Cet étalonnage est réalisé initialement par le constructeur et notre expérience montre que cette constante d'étalonnage ne varie pas dans le temps. Nous testons régulièrement sa validité à partir d'un étalonnage chimique. Le système {eau-éthanol} mesuré par Ott et al. [122] a été choisi comme système de référence pour réaliser cette vérification.

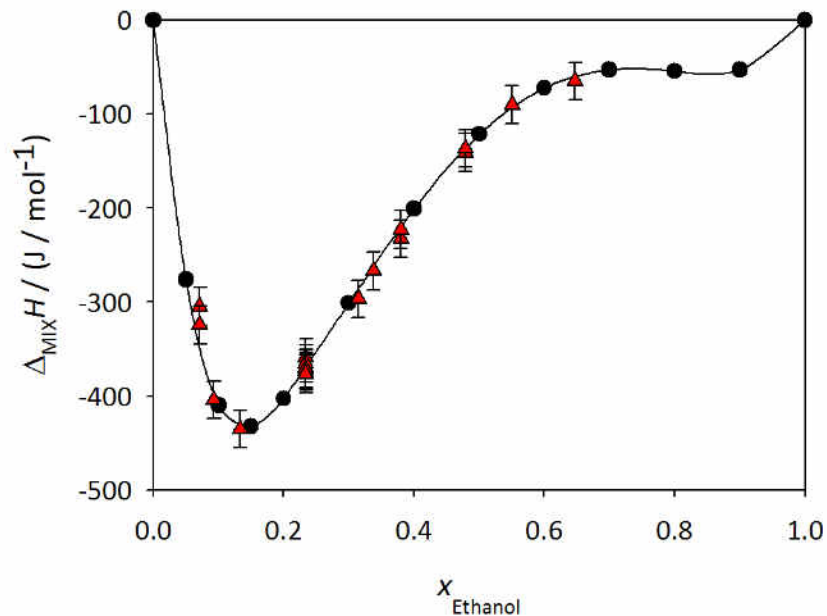


Figure III-13 Enthalpies de mélange pour le système {eau-éthanol} à 323 K et 0.4 MPa. Comparaison avec la littérature. La

légende est la suivante: ● Corrélation d'Ott et al. [122]; ▲ Ce travail.

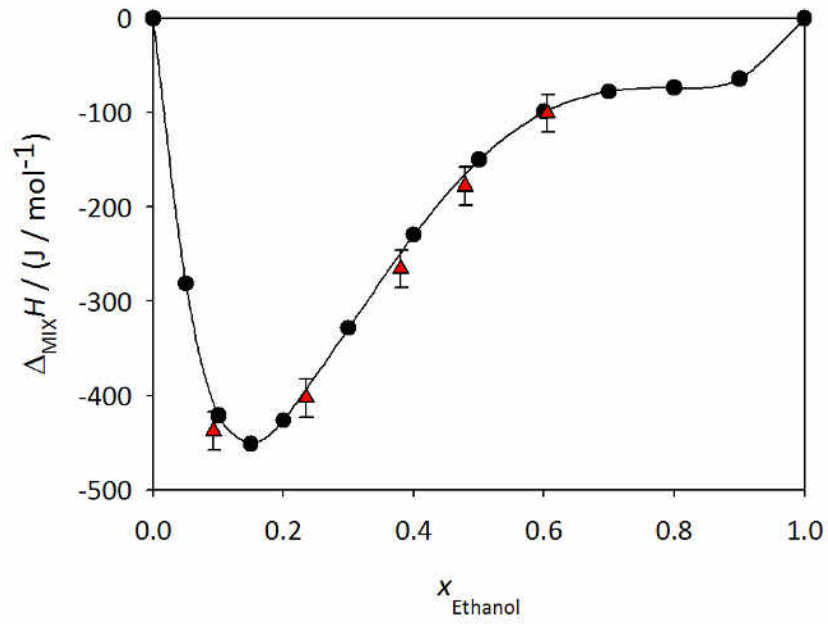


Figure III-14 Enthalpies de mélange pour le système {eau-éthanol} à 323 K et 15 MPa. Comparaison avec la littérature. La légende est la suivante: ● Corrélation d'Ott et al. [122]; ▲ Ce travail.

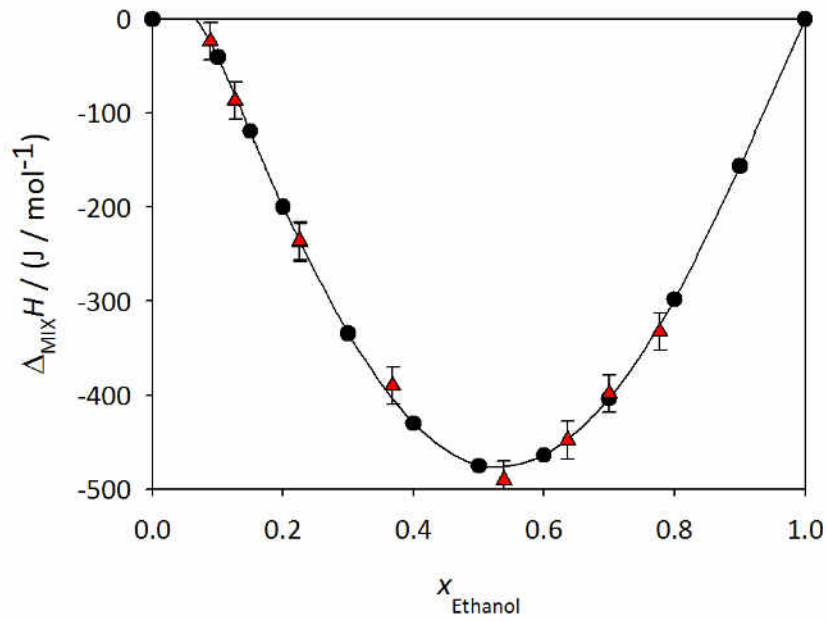


Figure III-15 Enthalpies de mélange pour le système {eau-éthanol} à 373 K et 0.4 MPa. Comparaison avec la littérature. La légende est la suivante: ● Corrélation d'Ott et al. [122]; ▲ Ce travail.

Cette vérification consiste à introduire une correction due à la spécificité de la cellule de mélange par rapport à la cellule d'étalonnage: contacts thermiques et fuites thermiques. La correction est effectuée afin que chaque point expérimental coïncide avec la courbe d'Ott et al. [122]. Les Figures III-13, III-14 et III-15 montrent la cohérence obtenue entre les points expérimentaux et les données de la littérature pour le système de référence, à 323.15 K, 0.4 et 15 MPa et 373.15 K et 0.4 MPa. Il a été possible d'observer que la constante d'étalonnage change légèrement avec la température, mais pas avec la pression. L'écart relatif moyen à la courbe d'Ott et al. [122] est estimé inférieur à 2 %.

Calcul de l'incertitude des mesures

Erreur expérimentale sur l'enthalpie de solution

L'erreur expérimentale sur l'enthalpie de solution est déterminée par une estimation statistique des moindres carrés sur l'erreur prévue sur la constante d'étalonnage K , sur les incertitudes sur les débits molaires des fluides \dot{n} , et sur le signal calorimétrique mesuré S . Elle est calculée à partir de l'équation III-3.

$$\delta_S H(\%) = \frac{\sigma_S(H)}{S_H} \cdot 100 = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_K}{K}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta S}}{\Delta S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\dot{n}CO_2}}{\dot{n}}\right)^2} \quad \text{III-3}$$

- Erreur sur la constante d'étalonnage

Le terme $\frac{\sigma_K}{K}$ dépend de la précision de la détermination de la constante expérimentale d'étalonnage qui est typiquement d'environ 2%.

- Erreur sur le signal calorimétrique mesuré

L'erreur sur le signal $\frac{\sigma_{\Delta S}}{\Delta S}$ dépend de l'erreur commise lors de la détection du flux de chaleur, mais aussi des fluctuations du signal lors du processus de mélange. ΔS correspond à la différence entre le signal de ligne de base et celui du mélange. L'erreur sur le signal due aux thermopiles n'est pas donnée par le constructeur, par contre à partir de la limite de détection du signal (donnée à 0.02 mW), il est possible de déterminer que cette erreur est inférieure à 3 %. Pour ce qui est des fluctuations du signal, l'erreur observée varie entre 1 % et 3 % et peut parfois atteindre 5 % pour les plus faibles effets mesurés.

- Erreur sur les débits molaires des fluides

L'incertitude sur le débit molaire $\frac{\sigma(\dot{n}_{CO_2})}{\dot{n}}$ dépend des incertitudes données sur les masses volumiques ρ_i et sur les débits volumiques des pompes hautes pressions. $n_{i,v}$ et elle est calculée à l'aide de l'équation III-4.

$$\frac{\sigma(\dot{n}_i)}{\dot{n}_i} = \sqrt{\left(\frac{\sigma\rho_i}{\rho_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma n_{i,v}}{n_{i,v}}\right)^2} \quad \text{III-4}$$

Les masses volumiques du gaz sont déterminées à partir du logiciel REFPROP de NIST, en fonction de la pression et de la température, avec une incertitude estimée entre 0.03 % et 0.05 %. Les masses volumiques des solutions aqueuses sont déterminées à partir d'une corrélation présentée par Ghafri et al. [134]. L'incertitude relative de la densité des solutions aqueuses varie de 0.03% à 0.05% en fonction du sel et de la molarité de la solution.

L'incertitude $\frac{\sigma n_{i,v}}{n_{i,v}}$ sur le débit des pompes ISCO est garantie par le constructeur à 0.3 %. L'incertitude sur le débit molaire est estimée à moins de 1 % pour le liquide alors que la précision sur le débit molaire du gaz est estimée à 0.3 % à 5 MPa et à 0.9 % à 15 MPa.

Au final, l'incertitude sur l'enthalpie de dissolution à dilution infinie varie entre 3 % et 7 %.

III-3 Dispositif densitométrique

Une installation avec un densitomètre à tube vibrant a été adaptée pour la mesure des densités des solutions aqueuses chargées en dioxyde de carbone. Les mesures ont été réalisées entre 293.15 K et 423 K et pour des pressions jusqu'à 15 MPa. La technique du tube vibrant est similaire à celle présentée précédemment par Perfetti et al. [136] pour mesurer les densités de l'acide arsenic et arsénieux en solution aqueuse à hautes pressions et hautes températures. Les densités du CO₂ dans des solutions aqueuses ont été obtenues en utilisant un densitomètre à tube vibrant haute pression (Anton Paar Modèle MPDS 5) utilisé en mode dynamique.

La difficulté de cette partie a reposé sur le développement d'un nouveau protocole de préparation des échantillons pour la mesure de solutions chargées en gaz à différentes concentrations. En effet deux challenges se sont imposés:

- La préparation de solutions chargées en gaz entièrement homogènes (sans phase vapeur);
- La dilution de ces solutions pour obtenir des données pour différentes concentrations bien connues en CO₂.

A partir des densités, les volumes molaires apparents ont été calculés à différentes fractions molaires de CO₂ et extrapolées à dilution infinie. La connaissance de ces propriétés volumétriques à dilution infinie en fonction de la température et de la pression est une donnée clé dans la mise au point des modèles thermodynamiques. Les sections suivantes décrivent en détail le densitomètre et le circuit à écoulement ainsi que le protocole expérimental. À la fin de ce sous-chapitre la procédure de traitement des données et le calcul des incertitudes seront précisés.

III-3-1 Densitomètre et circuit à écoulement

Les masses volumiques des solutions aqueuses dioxyde de carbone ont été mesurées par densimétrie à écoulement en fonction de la température et de la pression à l'aide d'un densimètre à tube vibrant (Anton Paar Modèle MPDS 5).

Son principe de fonctionnement est basé sur le maintien en oscillation d'un tube en U dont la mesure de la période de vibration est directement proportionnelle à la masse volumique du liquide ou gaz injecté. Le liquide à mesurer, préalablement thermorégulé, circule avec un débit constant dans le tube dont la

fréquence de vibration est maintenue constante à l'aide d'un dispositif électromagnétique. La période de vibration (t) du tube est reliée à la masse volumique de la solution qu'il contient par l'équation III-5.

$$\rho = A + K.\tau^2 \quad \text{III-5}$$

où A et K sont des constantes d'étalonnage dépendant des contraintes mécaniques telles que l'élasticité du matériau et de la température, et t la période de vibration du tube.

La masse volumique du liquide peut être déterminée non pas de manière absolue, mais de manière différentielle, par rapport à un fluide de référence (dans notre cas l'eau). Dans ce cas, l'équation qui relie la densité de la solution et la période de vibration devient (équation III-6) [136].

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0 = K(\tau^2 - \tau_0^2) \quad \text{III-6}$$

où, ρ_0 est la densité de l'eau pure, K est la constant d'étalonnage, τ et τ_0 sont les périodes d'oscillation du tube vibrant rempli de la solution et de l'eau pure, respectivement.

La constante d'étalonnage a été déterminée à chaque température et pression en mesurant la période de vibration de solutions de NaCl (0.25, 0.5, 1 et 3 mol.kg⁻¹) dont la densité est bien connue Archer [137]. La densité de l'eau a été calculée à partir de l'équation de Hill [26]. L'erreur relative sur K pour le densitomètre était estimée entre 0.02 % et 0.04 % basée sur la reproductibilité des expériences et la détermination des densités des solutions aqueuses de NaCl utilisées dans l'étalonnage.

La température du tube vibrant est maintenue constante avec une stabilité de 0.01 K à l'aide d'un cryostat à circulation (Julabo modèle F12-MA). La température est mesurée dans le puits thermométriques du tube vibrant à l'aide d'une sonde Pt 100 Ω à quatre fils. La stabilité de la température est assurée par un système d'enceintes régulées thermiquement et couvercles entourant le bloc autour du tube vibrant. La pression est contrôlée par un déverseur de pression, fourni par Go regulator (Modèle BP series) ; elle est mesurée à l'aide d'un manomètre (Modèle Keller LEX 1) avec une exactitude correspondant à 0.05 % de la pleine échelle. L'interface permet de traduire le signal électronique induit par le tube vibrant en période de vibration, τ . Cette interface est reliée à un ordinateur où l'acquisition de la période de vibration du tube, de la température et de la pression est effectuée à l'aide du programme Lab view.

La Figure III-16 illustre le dispositif expérimental pour la mesure des densités.

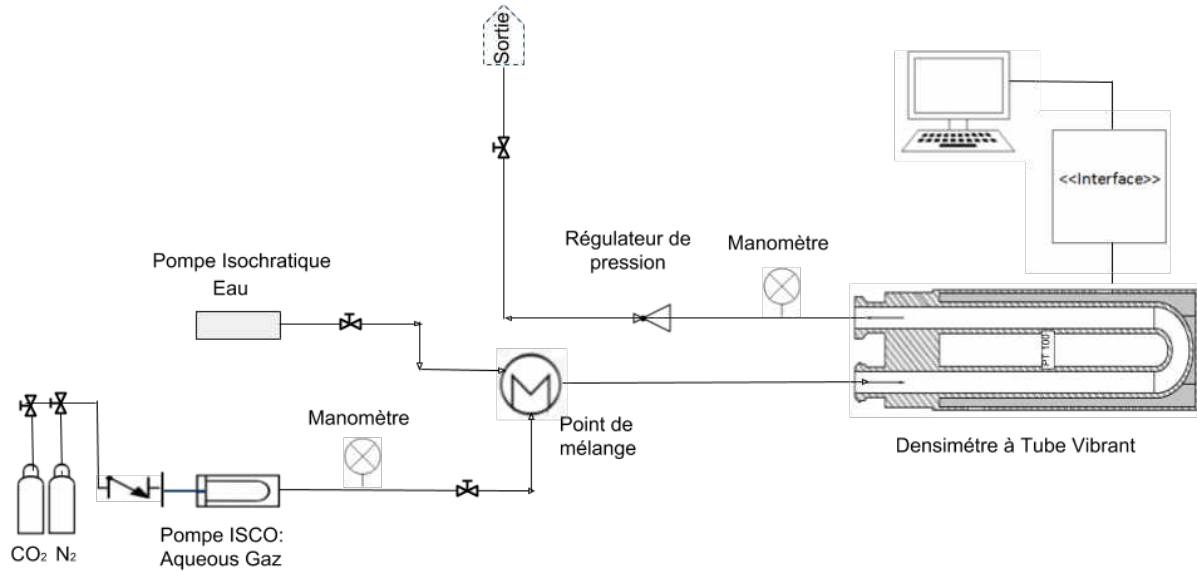




Figure III-16 Dispositif de mesure des densités. Légende :  Représente un clapet anti-retour;  figure des vannes soit poiteau soit boisseau sphérique.

La mesure de la masse volumique est réalisée en écoulement dans un tube en U qui doit être entièrement rempli de la solution à mesurer. En effet, la période de vibration du tube dépend de la masse de l'échantillon qui occupe un volume V constant à température et pression données.

III-3-2 Préparation du mélange gaz-liquide et protocole expérimental

La difficulté de ces mesures réside dans la préparation des solutions. En effet plusieurs contraintes sont appliquées pour la préparation des solutions chargées en gaz :

- La solution liquide ne doit pas être diphasique. Le gaz doit être entièrement dissous dans l'eau, car la présence de microbulles pendant la mesure fausserait les résultats.
- La solubilité du CO_2 dans l'eau est très faible.
- La composition de la solution (quantité de gaz dissous) doit être connue avec précision.

Les solutions aqueuses de dioxyde de carbone, non-saturées, ont été préparées par dissolution du gaz (CO_2 , 99.98 %, Air Products) de l'eau tridistillée et dégazée, à température contrôlée. Le mélange a été préparé dans une pompe seringue haute pression de type ISCO (Modèle 260 DM). La première étape

consiste à remplir la pompe ISCO avec une quantité connue de CO₂. Pour cela une pression connue de CO₂ est injectée dans un volume connu et étalonné à une température contrôlée. Ensuite, un volume connu d'eau à une température et une pression définies est injectée dans la même pompe. Le système est alors mis sous pression jusqu'à ce que le gaz soit totalement solubilisé et que la solution soit monophasique. La solution reste, alors, en équilibre environ 12 heures afin de s'assurer de l'absence de bulles de gaz dans la solution. L'ensemble de l'installation est alors mis à la même pression, correspondant à la pression d'intérêt pour les mesures.

La solution la plus concentrée en gaz est celle qui a été préparée dans la pompe seringue. Les solutions plus diluées sont préparées en mélangeant la solution chargée en gaz à l'eau dans un point de mélange. La nouvelle solution ainsi préparée est alors injectée dans le densimètre. Les mesures ont été réalisées dans un régime d'écoulement à un débit total constant de 0.4 mL / min. La période de vibration du tube est enregistrée pendant environ 20 minutes lorsque le plateau est atteint.

Les mesures sont alors réalisées en écoulement selon la séquence suivante représentée sur la Figure III-17:

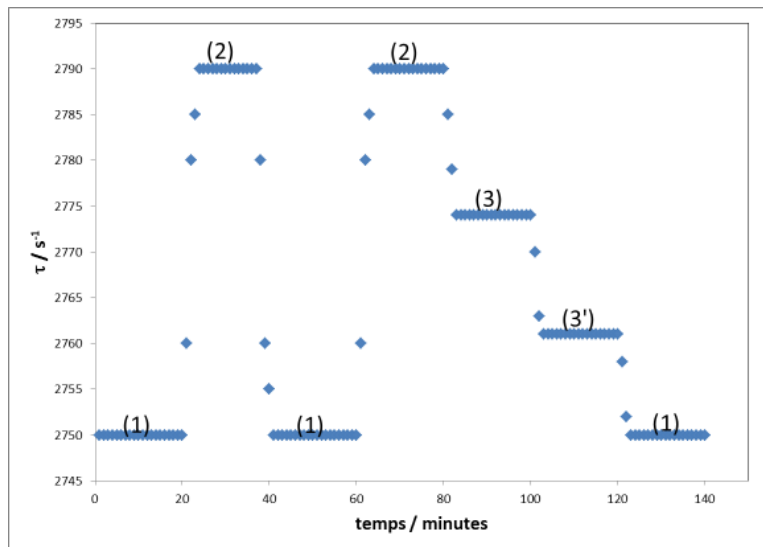


Figure III-17 Illustration d'une mesure de densimétrie à écoulement. Légende: représentation d'une séquence de mesure de densimétrie : (1) période de vibration de l'eau; (2) période de vibration du mélange eau-CO₂ le plus concentré ; (3) et (3') périodes de vibration des dilutions successives.

Ce dispositif a permis de déterminer les masses volumiques des solutions aqueuses de dioxyde de carbone de 293 K à 423 K en fonction de la pression (jusqu'à 15 MPa).

III-3-3 Traitement des données expérimentales

Les valeurs des volumes molaires apparents, V_{ϕ} , ont été calculés à partir des densités expérimentales par intermédiaire de la équation III-7.

$$V_{\phi} = \frac{M_S}{\rho_0 + \Delta\rho} - \frac{\Delta\rho}{m(\rho_0 + \Delta\rho) \cdot \rho_0} \quad \text{III-7}$$

où, M_S est la masse molaire du soluté et m est la molalité de la solution aqueuse en dioxyde de carbone.

Les volumes molaires apparents ont été déterminés à différentes fractions molaires de CO_2 et extrapolées à dilution infinie pour déterminer $V_{\text{CO}_2}^{\infty}$ en fonction de la température e pression.

A partir des volumes molaires apparents des solutions aqueuses de CO_2 il est possible de déterminer les volumes molaires standard du dioxyde de carbone, encore appelé volume molaire à dilution infinie selon la relation III-8.

$$\lim_{m \rightarrow 0} V_{\phi} = \lim_{m \rightarrow 0} \bar{V}_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2}^{\infty} \quad \text{III-8}$$

Cette grandeur est obtenue en extrapolant à $m=0$ les volumes molaires apparents du CO_2 dans l'eau.

Substances et matériaux chimiques

Le dioxyde de carbone (pureté de 99.8%) a été acheté chez Air Products, et utilisé sans autre purification. Le SO_2 a été fourni par Linde France, avec une pureté de 99.8%. Le chlorure de calcium dihydraté (pureté > 99%) a été obtenu auprès de Sigma Aldrich, France. Le chlorure de sodium (pureté de 99.8%) a été obtenu auprès de Sigma Aldrich et séché à 80 °C avant utilisation. L'eau a été trois fois distillée et dégazé avant utilisation pour la préparation des solutions aqueuses (résistivité 18.2 M Ω .cm). L'éthanol utilisé pour les étalonnages vient de Carlo Erba. La Figure III-18 montre une vue réelle du montage expérimental pour la triple- distillation de l'eau.



Figure III-18 Vue réelle de l'installation expérimentale pour la triple distillation de l'eau.

RESULTATS

EXPERIMENTAUX

La première partie de ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus pour le système binaire $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}\}$ et quatre systèmes ternaires $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Sel}\}$. Les sels étudiés ont été le chlorure de sodium NaCl , le chlorure de calcium CaCl_2 et le sulfate de sodium Na_2SO_4 . Des mesures préliminaires avec un gaz annexe (SO_2) ont également été réalisées, dans l'eau et dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium. Le dispositif expérimental utilisé, décrit dans le chapitre précédent, permet de déterminer directement, par calorimétrie à écoulement, les enthalpies de solution du gaz dans les solutions aqueuses salines. Les solubilités du gaz sont estimées indirectement à partir des données enthalpiques. La deuxième partie de ce chapitre présente les masses volumiques de solutions aqueuses de CO_2 en fonction de la température, de la pression et de la composition. Ces données conduisent aux propriétés à dilution infinie du CO_2

L'étude expérimentale calorimétrique du gaz dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'électrolyte vise à évaluer principalement quatre facteurs: l'Influence de la pression, de la température, de la composition et de la nature du sel sur l'enthalpie de solution et sur la limite de solubilité du gaz. Ces connaissances sont d'une grande importance pour l'étude du stockage de CO₂ dans les aquifères salins. La dissolution du dioxyde de carbone dans les aquifères salins ayant lieu à hautes pressions et températures (jusqu'à 20 MPa et entre 303 K et 423 K) et dans des solutions contenant de fortes concentrations en sels, nous avons effectué nos expériences dans des conditions expérimentales les plus proches possibles de la réalité. Le Tableau IV-1 résume les systèmes étudiés ainsi que les conditions expérimentales retenues.

Tableau IV-1 Systèmes étudiés et conditions expérimentales.

Soluté	Electrolyte	Molalité (mol.kg ⁻¹ H ₂ O)	Force Ionique	T (K)	p (MPa)
			$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2$		
CO ₂	H ₂ O	0	-	323	2 – 16
CO ₂	NaCl	1.99	2	323	4.9 – 9.9
CO ₂	CaCl ₂	0.74	2	323 et 373	5 – 15
CO ₂	CaCl ₂	1.94	6	323	5 – 15
CO ₂	Na ₂ SO ₄	0.73	2	323	5
SO ₂	H ₂ O	0	-	323	0.3
SO ₂	NaCl	1.99	2	323	0.3

Substances chimiques et matériaux

Le dioxyde de carbone utilisé pour les expérimentations provient de la société Air Products (France); le dioxyde de soufre a été fourni par Linde (France) et les sels ont été achetés chez Sigma Aldrich (France). Ces substances ont été utilisées sans purification supplémentaire. L'eau a été trois fois distillée et dégazée avant l'utilisation (résistivité 18.2 MΩ.cm). La pureté des composés est indiquée dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 Pureté des composés utilisés.

Composé	Pureté (mol %)
Dioxyde de carbone CO ₂	99.9 %
Dioxyde de soufre SO ₂	99.8 %
Chlorure de sodium NaCl	99.8 %
Chlorure de calcium dihydrate CaCl ₂ · 2H ₂ O	≥ 99 %
Sulfate de sodium anhydre Na ₂ SO ₄	≥ 99 %

IV-1 Enthalpie de solution du CO₂ et du SO₂ dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines

Les enthalpies de solution du dioxyde de carbone dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'électrolyte ont été obtenues par des mesures calorimétriques directes.

Le système {CO₂ - H₂O} a été choisi pour tester et évaluer la fiabilité de la technique expérimentale. Ce système a été choisi car il existe de nombreuses données disponibles dans la littérature. Pour ce système binaire, les mesures ont été réalisées à 323 K et à des pressions jusqu'à 16 MPa.

Le système {CO₂ - H₂O - NaCl}, également largement étudié dans la littérature, peut être utilisé comme un système de référence pour l'étude de la dissolution du CO₂ dans une solution d'électrolyte. Les mesures pour ce système ternaire ont été faites à 323 K et deux pressions, 5 et 10 MPa.

Pour évaluer l'effet de la composition chimique sur l'enthalpie de solution, le système {CO₂ - H₂O - CaCl₂} a été étudié à deux concentrations en sel : 0.74 et 1.94 mol.kg⁻¹, à une température constante de 323 K et pour différentes pressions jusqu'à 15 MPa. Pour évaluer l'influence de la température sur l'enthalpie de solution, on a choisi le même système à une molalité constante de 0.74 mol.kg⁻¹ et deux températures, respectivement 323 K et 373 K. Enfin, pour étudier l'influence de la pression, les mesures ont été faites à 5, 10 et 15 MPa.

Nous avons également choisi d'étudier le système {CO₂ - H₂O - Na₂SO₄}, afin d'évaluer l'influence de l'anion et du cation sur l'enthalpie de solution de dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses d'électrolyte. Ces mesures ont été faites à 323 K et à 5 MPa.

Les enthalpies de solution du CO₂ exprimées en kilojoules par mole d'eau, sont tracées en fonction du taux de charge α (*moles CO₂/mole eau*) dans les Figures A2.1.2 à A2.5.1 en annexe A2. D'une manière générale, et comme nous l'avons décrit dans le chapitre III, les courbes montrent une augmentation linéaire de l'enthalpie de solution avec α jusqu'à saturation de la phase aqueuse. Lorsqu'on augmente le taux de charge en gaz, la solution étant saturée, l'enthalpie calculée par mole d'eau reste constante sur un plateau ou diminue légèrement. Le point d'intersection entre la droite obtenue dans le domaine insaturé et celle obtenue pour le domaine saturé correspond à la limite de solubilité du CO₂ dans la solution aqueuse. Une régression linéaire est utilisée pour représenter l'enthalpie $\Delta_{\text{sol}}H$ dans les régions insaturées et saturées. L'enthalpie de solution, exprimée par mole de dioxyde de carbone, correspond à la pente des courbes représentant l'enthalpie par mole d'eau dans le domaine non saturé.

Les enthalpies d'hydratation ont été calculées à partir des enthalpies de solution. Celles-ci sont comparées aux valeurs calculées à partir de la corrélation des constantes de Henry en fonction de la température, disponibles dans la littérature. Pour le calcul des enthalpies d'hydratation $\Delta_{HYD}H$, les enthalpies résiduelles de dioxyde de carbone pur $\Delta_{RES}H^*$ et à dilution infinie et $\Delta_{RES}H^\infty$ sont nécessaires.

L'enthalpie résiduelle du CO₂ pur est définie en fonction de T et de p par l'équation suivante IV-1.

$$\Delta_{RES}H^* = \int_{p^0}^p \left(V_{CO_2}^* - T \left(\frac{\partial V_{CO_2}^*}{\partial T} \right)_p \right) dp \quad \text{IV-1}$$

l'enthalpie résiduelle $\Delta_{RES}H^*$ représente la variation d'enthalpie, à une température donnée, d'une mole de CO₂ entre la pression standard p^0 et une pression p . Elle est calculée à partir des bases de données de NIST [138].

L'enthalpie résiduelle du CO₂ à dilution infinie $\Delta_{RES}H^\infty$ est définie en fonction de T et de p par l'équation IV-2.

$$\Delta_{RES}H^\infty = \int_{p^0}^p \left(V_{CO_2}^\infty - T \left(\frac{\partial V_{CO_2}^\infty}{\partial T} \right)_p \right) dp \quad \text{IV-2}$$

l'enthalpie résiduelle $\Delta_{RES}H^\infty$ représente la variation d'enthalpie, à une température donnée, d'une mole de CO₂ dans la solution infiniment diluée entre la pression standard p^0 et une pression p . Elle est obtenue suivant l'équation IV-2 en utilisant les volumes molaires apparents à dilution infinie $V_{CO_2}^\infty$ obtenus à partir des mesures volumétriques réalisées par Wright et al. [139].

Pour une température T donnée, le cycle thermodynamique qui relie l'enthalpie d'hydratation à la pression standard p^0 à l'enthalpie de solution à une pression p est représenté en Figure IV-1.

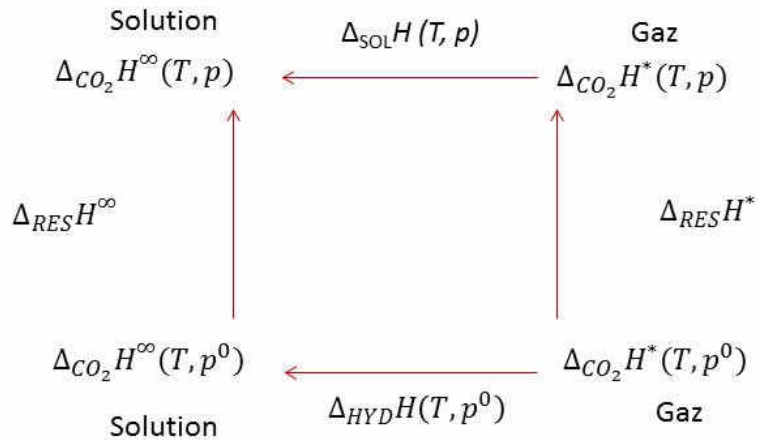


Figure IV-1 Cycle thermodynamique reliant l'enthalpie d'hydratation à la pression standard p^0 et l'enthalpie de solution à une pression p .

A partir du cycle thermodynamique décrite ci-dessus (Figure IV-1), la relation entre l'enthalpie d'hydratation et l'enthalpie de solution obtenue à partir des mesures calorimétriques, peut être calculée suivant l'équation IV-3.

$$\Delta_{HYD}H(p^0) = \Delta_{RES}H^*(p^0 \rightarrow p) + \Delta_{SOL}H(p) - \Delta_{RES}H^{\infty}(p^0 \rightarrow p) \quad \text{IV-3}$$

Dans la deuxième partie de ce travail, l'enthalpie de solution du dioxyde de soufre SO_2 dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'électrolyte (NaCl) a été déterminée grâce à des mesures calorimétriques. L'installation expérimentale a dû être soigneusement adaptée pour mieux répondre à nos besoins de sécurité: mesures dans des systèmes extrêmement corrosifs. Pour cela, les mesures avec ce gaz ont été faites à la basse pression, 0.3 MPa, et à une température de 323 K.

IV-1-1 Système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}\}$

Les enthalpies de solution du CO_2 exprimées par mole d'eau, sont tracées en fonction du taux de charge α dans les Figures de A2.1.1 à A2.1.4 dans les annexes A2. Les valeurs sont rapportées dans les Tableaux de A1.1.1 à A1.1.4 dans les annexes A1. A partir de ces données expérimentales, nous avons pu calculer les enthalpies de solution du CO_2 dans l'eau à 323 K et à différentes pressions. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-3. La Figure IV-2 montre les résultats obtenus en fonction de la pression. L'enthalpie de solution de dioxyde de carbone pur est exothermique et nous observons une diminution de l'effet exothermique avec l'augmentation de la pression (Tableau IV-3). Koschel et al. [10] a réalisé le même

type de mesures des enthalpies de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K en fonction de la pression. Ses résultats sont également reportés sur la Figure IV-2. Il est possible d'observer un bon accord dans la limite de l'erreur expérimentale entre nos mesures et celles de Koschel et al.[10] avec une déviation maximale de l'enthalpie de solution de 6% à 10 MPa.

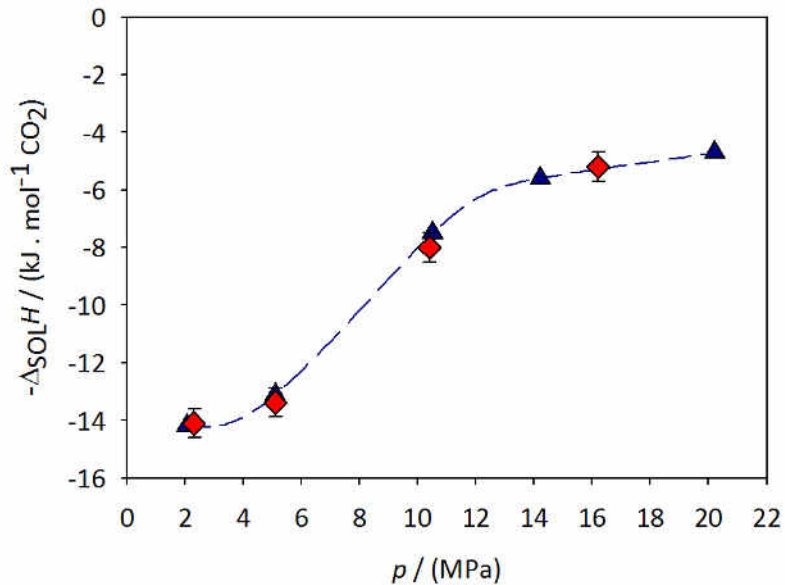


Figure IV-2 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau exprimée par mole de CO₂ en fonction de la pression à 323.1 K. Comparaison avec les mesures de Koschel et al. [10] Légende: ▲ Données expérimentales de Koschel et al. [10] ♦ Ce Travail.

En utilisant les équations IV-2 et IV-3, nous avons déterminé les enthalpies résiduelles et les enthalpies de solvation du CO₂ dans l'eau à 323.1 K et différentes pressions. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 Enthalpie de solution $\Delta_{SOL}H$, enthalpies résiduelles du solvant pur $\Delta_{RES}H^*$ et à dilution infinie $\Delta_{RES}H^\infty$, et enthalpie d'hydratation $\Delta_{HYD}H$, du dioxyde de carbone dans l'eau, à 323.1 K de 2.3 à 16 MPa.

p (MPa)	$\Delta_{SOL}H$ (kJ.mol ⁻¹ CO ₂)	$\delta\Delta_{SOL}H$ (kJ.mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{RES}H^*$ (kJ.mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{RES}H^\infty$ (kJ.mol ⁻¹ CO ₂)	$\Delta_{HYD}H(T, p^0)$ (kJ.mol ⁻¹ CO ₂)
2.3	-13.95	0.2	-0.7	0	-14.7
5.1	-13.38	0.2	-2.1	0.1	-15.5
10.4	-8.01	0.3	-6.9	0.3	-15.2
16.2	-5.20	0.2	-9.6	0.5	-15.3

On constate que l'enthalpie résiduelle du CO₂ pur est exothermique et que sa valeur augmente fortement pour des pressions supérieures à la pression critique du gaz (conditions critiques du CO₂: 304.19 K et 7.4 MPa). L'enthalpie résiduelle du dioxyde de carbone à dilution infinie quant à elle est endothermique et on observe une faible augmentation avec la pression. Cette enthalpie n'a pas un effet significatif sur le calcul de l'enthalpie d'hydratation, puisque ses valeurs sont faibles comparativement à l'enthalpie résiduelle du corps pur. La valeur moyenne obtenue pour l'enthalpie d'hydratation constante et de -15.2 ± 0.4 kJ.mol⁻¹ CO₂. Pour ce système binaire, Koschel et al.[10] a calculé une enthalpie d'hydratation de -15.2 ± 0.2 kJ.mol⁻¹ CO₂, à 323 K, donc un bon accord avec notre valeur.

Comme peu de mesures calorimétriques directes existent dans la littérature, nous avons également estimé l'enthalpie d'hydratation du dioxyde de carbone dans l'eau en utilisant la dérivée des constantes de la loi de Henry par rapport à la température le long de la ligne de saturation de l'eau. La relation thermodynamique entre l'enthalpie d'hydratation $\Delta_{HYD}H(T, p^0)$ et le terme $\Delta H(T, p^s)$ peut être écrite à partir des constantes de Henry comme le montre l'équation IV-4. Le changement de constante d'Henry k_H avec T le long de la ligne de saturation de l'eau est donné par l'équation IV-4.

$$-RT^2 \left(\frac{d \ln k_H}{dT} \right)_s = \Delta H(T, p^s) = \Delta_{HYD}H(T, p^s) + \Delta_{COR}H \quad \text{IV-4}$$

où $\Delta_{COR}H$ est un terme de correction estimé à partir du volume molaire partiel de dioxyde de carbone à dilution infini [139].

A des températures où la pression de vapeur de l'eau est proche de la pression de référence p^0 , les enthalpies d'hydratation $\Delta_{HYD}H(T, p^0)$ et $\Delta_{HYD}H(T, p^s)$ sont pratiquement identiques. Aux températures inférieures à 393 K, la valeur du terme correctif $\Delta_{COR}H$ est négligeable (< 0.1 kJ.mol⁻¹) par rapport à

$\Delta H (T, p^S)$. Dans ces conditions, on peut considérer que $\Delta H (T, p^S)$, $\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^S)$ et $\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^0)$ sont pratiquement identiques.

Trois corrélations différentes ont été utilisées pour les constantes de la loi de Henry. La première est la corrélation de la constante de Henry sur la ligne de saturation de l'eau de Fernandez-Prini et al. [140] qui est basée sur un examen approfondi de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. La deuxième est celle de Drummond [141] qui a corrélié ses mesures de la solubilité du CO₂ dans l'eau. Enfin, La dernière concerne le modèle de corrélation de Sedlbauer et al. [142] qui a été proposé pour la description des propriétés d'hydratation des non-électrolytes aqueux, en fonction de la température et de la pression. Le Tableau V-4 rapporte les valeurs de $\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^0)$ et $\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^{\text{SAT}})$ à température de 323 K.

Tableau IV-4 Enthalpie d'hydratation $\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^0)$ et $\Delta H (T, p^{\text{SAT}})$, du dioxyde de carbone dans l'eau, à 323.1 K. Valeurs calculées et littérature.

<i>Référence</i>	$\Delta_{\text{HYD}}H (T, p^0)$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta H (T, p^S)$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂
Nos données	-15.2	
Koschel et al. [10]	-15.2	
Sedlbauer [142]	-15.0	
Fernandez-Prini et al. [140]		-15.2
<i>Drummond</i> [141]		-13.6

Les valeurs calculées avec la corrélation de Fernandez-Prini et al. [140], et Sedlbauer et al. [142] sont en excellent accord avec la valeur d'enthalpie d'hydratation de Koschel et al.[10] (-15.2 ± 0.2 kJ.mol⁻¹ CO₂) et avec nos mesures (-15.2 ± 0.4 kJ.mol⁻¹). La valeur de la corrélation de Drummond [141] est cependant, décalée.

IV-1-2 Système {CO₂ – H₂O – NaCl}

Les mesures d'enthalpie de solution du CO₂ dans solutions aqueuses de chlorure de sodium ont été faites à 323 K et à 4.9 et 9.9 MPa. Les enthalpies de solution du CO₂ exprimées par mole d'eau, sont tracées en fonction du taux de charge α dans les Figures de A2.2.1 à A2.2.2 dans les annexes A2. Les valeurs sont rapportées dans les Tableaux de A1.2.1 à A1.2.2 dans les annexes A1.

Pour étudier ce système ternaire, nous avons testé une autre méthodologie en combinant les mesures expérimentales avec modélisation. L'objectif est de vérifier si il est possible d'effectuer les mesures seulement dans le domaine saturé et de tester la cohérence des mesures enthalpiques et des limites de solubilité obtenues par modélisation ou à partir de la littérature. La Figure IV-3 schématise celle-ci.

Les mesures ont été réalisées dans la partie saturée (points bleus sur la Figure IV-3), c'est-à-dire pour une fraction molaire supérieure à la solubilité du gaz dans la solution, en essayant de s'approcher au mieux de cette valeur limite. Le modèle thermodynamique décrit dans le Chapitre V a alors été utilisé pour calculer la valeur de la solubilité du CO₂ dans la solution saline (carré rouge sur la Figure IV-3). Les valeurs de solubilité sont alors utilisées pour fixer la valeur à laquelle se situe l'intersection entre la droite définie dans le domaine insaturé (droite en rouge) et le domaine saturé en gaz (droite bleue). Des points enthalpiques (en vert sur la Figure IV-3) peuvent donc être alors générés dans le domaine insaturé en gaz.

La pente de la droite ainsi obtenue dans le domaine insaturée est alors utilisée comme valeur pour obtenir l'enthalpie de solution du CO₂ par mole de gaz dans la solution saline.

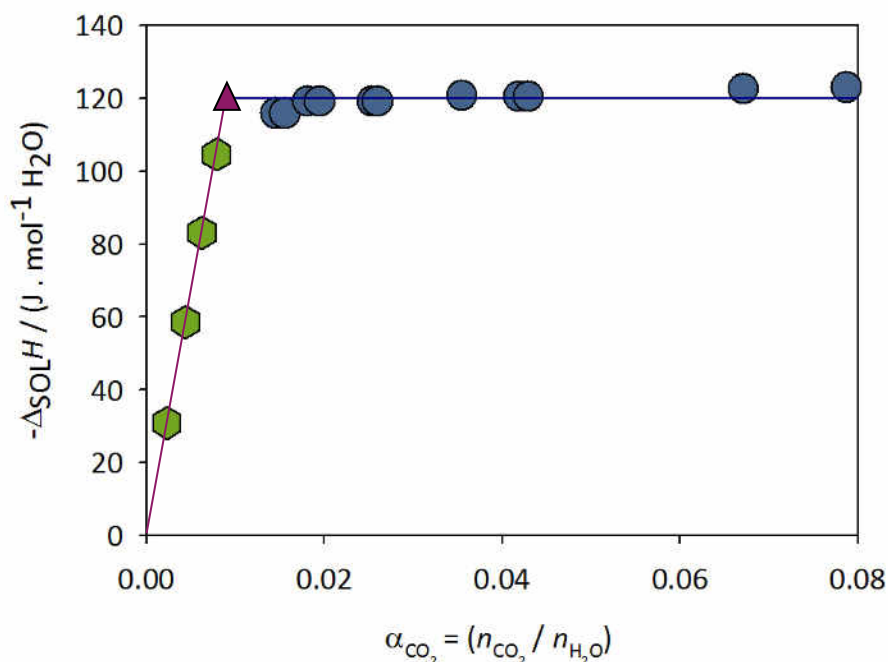


Figure IV-3: représentation schématique de la stratégie pour la détermination de l'enthalpie de solution par mol de gaz.
 Légende: Bleu : données expérimentales; Rouge: solubilité générée par le modèle thermodynamique; Vert: valeurs générées à partir de l'équation de la droite pour les solutions non-saturées en gaz.

Les enthalpies d'hydratation ont été calculées pour le système binaire présenté ci-dessus à partir des enthalpies de solution où l'influence du sel a été négligée pour l'estimation des enthalpies résiduelles.

Le Tableau IV-5 rapporte les valeurs pour les enthalpies de solution, et les enthalpies résiduelles pour le soluté pur et à dilution infinie et les enthalpies de hydratation, pour le système {CO₂ – H₂O – NaCl} à 323 K et en fonction de la pression.

Tableau IV-5 Enthalpie de solution $\Delta_{\text{SOL}}H$, enthalpies résiduelles du solvant pur $\Delta_{\text{RES}}H^*$ et à dilution infinie $\Delta_{\text{RES}}H^\infty$, et enthalpie d'hydratation $\Delta_{\text{HYD}}H$, du dioxyde de carbone dans solutions aqueuses de NaCl 1.99 Kg.mol⁻¹, à 323.1 K de 4.9 et 9.9 MPa.

p (MPa)	$\Delta_{\text{SOL}}H$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\delta\Delta_{\text{SOL}}H$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{RES}}H^*$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{RES}}H^\infty$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{HYD}}H(T, p^0)$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂
4.9	-12.80	0.47	-2.021	0.1	-14.92
9.9	-7.85	0.19	-6.21	0.3	-14.36

L'effet exothermique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de NaCl décroît fortement avec l'augmentation de la pression, comme pour le système binaire eau-CO₂. De

même, l'enthalpie résiduelle du corps pur est négative et dépend fortement de la pression, alors que l'enthalpie résiduelle à dilution infinie est négligeable. La valeur moyenne obtenue alors pour l'enthalpie d'hydratation à nouveau constante et est de $-14.64 \pm 0.4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ CO}_2$. En comparaison avec l'enthalpie d'hydratation obtenue pour CO_2 dans l'eau à 323 K ($-15.2 \pm 0.4 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ CO}_2$), il semble que la présence du sel ne change pas significativement l'enthalpie d'hydratation.

Koschel et al. [10] a étudié la dissolution du CO_2 dans solutions aqueuses de NaCl (1 et 3 mol.kg⁻¹) à 323 K et en fonction de la pression. La Figure IV-4 montre une comparaison de nos valeurs expérimentales à 2 mol.kg⁻¹ avec les mesures réalisées à 1 et 3 mol.kg⁻¹. La valeur moyenne de l'enthalpie d'hydratation pour les solutions de NaCl à 1 mol.kg⁻¹ et 3 mol.kg⁻¹ à 323 K est respectivement de -14.9 ± 0.3 et $-13.8 \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ de CO_2 , ce qui montre une bonne cohérence avec nos mesures.

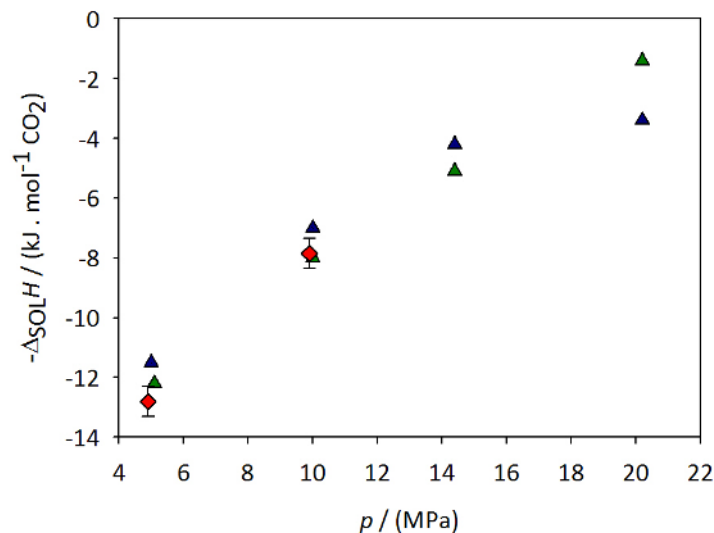


Figure IV-4 Enthalpie de solution exprimée par quantité de CO_2 en fonction de la pression. Comparaison avec les mesures directes de Koschel et al. [10] **Légende:** ▲ Données expérimentales (1 mol.Kg⁻¹) de Koschel et al. [10] ▲ Données expérimentales (3 mol.Kg⁻¹) de Koschel et al. [10] ◆ Ce Travail (1.99 mol.Kg⁻¹).

IV-1-3 Système { $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$ }

Les mesures d'enthalpie de solution du CO_2 dans solutions aqueuses de chlorure de calcium 0.74 mol.kg⁻¹ et 1.94 mol.kg⁻¹ ont été faites à 323 K et entre 5 et 15 MPa. A 373 K, les mesures d'enthalpie de solution du CO_2 dans les solutions aqueuses de chlorure de calcium ont été réalisées pour une concentration saline de 0.74 mol.kg⁻¹, entre 5 et 10 MPa. Les enthalpies de solution du CO_2 exprimées par mole d'eau,

sont tracées en fonction du taux de charge α dans les Figures de A2.3.1 à A2.4.1 dans les annexes A2. Les valeurs sont rapportées dans les Tableaux de A1.3.1 à A1.4.1 dans les annexes A1.

Tableau IV-6 Enthalpie de solution $\Delta_{\text{SOL}}H$, enthalpies résiduelles du solvant pur $\Delta_{\text{RES}}H^*$ et à dilution infinie $\Delta_{\text{RES}}H^\infty$, et enthalpie d'hydratation $\Delta_{\text{HYD}}H$, du dioxyde de carbone dans solutions aqueuses de CaCl_2 (0.74 et 1.94 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), à 323.1 K et 371.1 K de 5 à 15 MPa.

p (MPa)	$\Delta_{\text{SOL}}H$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$	$\delta\Delta_{\text{SOL}}H$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$	$\Delta_{\text{RES}}H^*$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$	$\Delta_{\text{RES}}H^\infty$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$	$\Delta_{\text{HYD}}H(T, p_0)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$
323.1 K					
{0.74 mol.kg⁻¹}					
5.0	-12.90	0.7	-2.1	0.1	-15.1
9.9	-8.80	0.2	-6.2	0.3	-15.3
15	-5.70	0.3	-9.4	0.5	-15.6
{1.94 mol.kg⁻¹}					
5.1	-12.41	0.2	-2.1	0.1	-14.6
9.9	-6.70	0.2	-6.2	0.3	-13.2
15.3	-6.03	0.4	-9.5	0.4	-15.9
373.1 K					
{0.74 mol.kg⁻¹}					
5.1	-4.8	0.1	-1.4	0.1	-6.3
10.6	-3.30	0.1	-3.2	0.3	-6.8

L'effet exothermique de la dissolution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de CaCl_2 décroît avec l'augmentation de pression, comme pour le système binaire eau- CO_2 et pour le système CO_2 -Eau- NaCl . Cette baisse est liée à l'enthalpie résiduelle de CO_2 (Figure IV-1). La valeur moyenne pour enthalpie d'hydratation à 323 K, est de $-15.3 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$ et de $14.56 \pm 1.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$, à 0.74 et 1.94 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivement. En comparant avec l'enthalpie d'hydratation dans l'eau à 323 K ($-15.3 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$), il semble que la présence du sel n'a pas d'influence significative sur l'enthalpie d'hydratation.

Pour le système $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2, 0.74 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\}$ à 373 K, la valeur de l'enthalpie de hydratation est de $-6.6 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$. L'enthalpie de solution est donc moins exothermique à 373 K qu'à 323 K (Tableau

IV-6 et Figure IV-5) ce qui montre que les interactions entre le dioxyde de carbone et la solution aqueuse à cette température sont plus faibles qu'à 323 K.

A cette deuxième température, Koschel et al. [10] ont montré que la valeur moyenne de l'enthalpie d'hydratation, pour le dioxyde de carbone dans l'eau pure est de $-7.9 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CO}_2$.

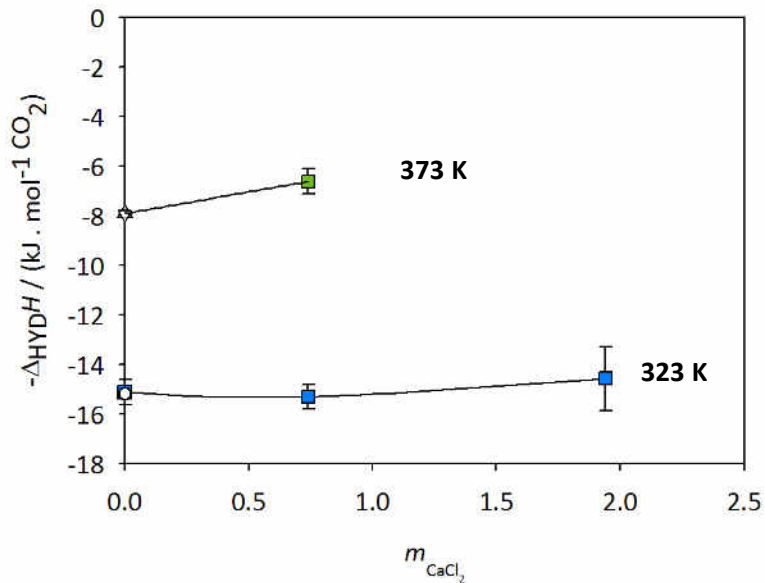


Figure IV-5 Enthalpie d'hydratation du dioxyde de carbone dans l'eau et dans les solutions aqueuses de CaCl₂ (0.74 et 1.94 m) à 323 K et 373 K Légende: ■ Ce Travail à 323 K; ■ Ce Travail à 373 K; ○ Corrélation de Fernandez-Prini et al. [140] 323 K

▽ Ensemble de la littérature: Fernandez-Prini et al. [140] et Koschel et al. [10] à 373 K.

IV-1-4 Système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄}

Les enthalpies de solution du CO₂ exprimées par mole d'eau sont tracées en fonction du taux de charge α dans le Figure A2.5.1 dans les annexes A2. Les valeurs sont rapportées dans le Tableaux A1.5.1 dans les annexes A1. L'enthalpie de solution est comparée à celle dans les autres sels dans la Figure IV-6, qui résume l'effet de la composition sur l'enthalpie de solution, en fonction de la pression à 323 K.

Table IV-7 Enthalpie de solution $\Delta_{\text{SOL}}H$, enthalpies résiduelles du solvant pur $\Delta_{\text{RES}}H^*$ et à dilution infinie $\Delta_{\text{RES}}H^\infty$, et enthalpie d'hydratation $\Delta_{\text{HYD}}H$, du dioxyde de carbone dans solutions aqueuses de Na₂SO₄ (0.73 kg.mol⁻¹), à 323.1 K et 5 MPa.

p (MPa)	$\Delta_{\text{SOL}}H$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\delta \Delta_{\text{SOL}}H$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{RES}}H^*$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{RES}}H^\infty$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{HYD}}H (T, p_0)$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂
323.1 K					
{0.73 mol.kg⁻¹}					
4.9	-11.63	0.4	-2.1	0.1	-13.8

Pour le système contenant Na₂SO₄, $\Delta_{\text{HYD}}H$ est -13.8 kJ.mol⁻¹ CO₂. Par comparaison avec les enthalpies d'hydratation à même température et même force ionique du CO₂ dans des solutions aqueuses de NaCl (-14.64 ± 0.4 kJ.mol⁻¹ CO₂) et CaCl₂ (-15.3 ± 0.2 kJ.mol⁻¹ CO₂), la légère diminution de l'effet exothermique, avec le changement de l'anion dans la solution reste dans les limites de l'erreur expérimentale.

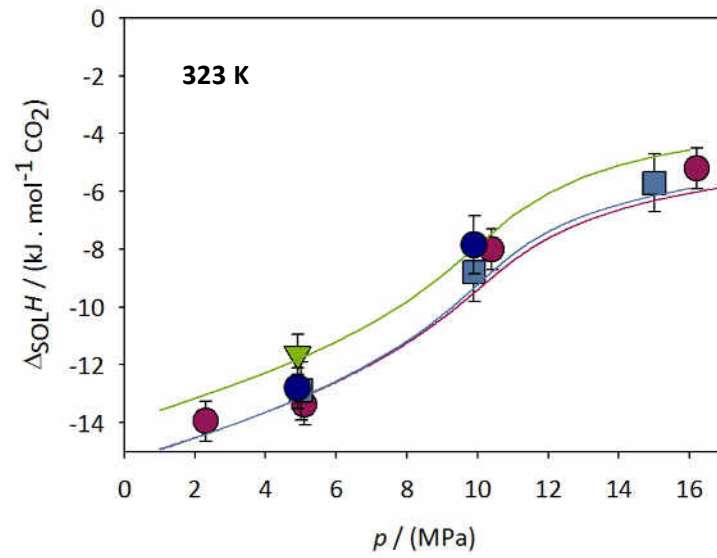


Figure IV-6 Enthalpie de solution du CO₂ dans des solutions aqueuses à 323 K et une force ionique constant 2 mol.kg⁻¹.

Légende: ● Ce travail 0 Kg.mol⁻¹; ■ Ce travail CaCl₂ 0.74 Kg.mol⁻¹; ● Ce travail NaCl 1.99 mol.kg⁻¹; ▼ Ce travail Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹. La courbe a été tracée pour l'enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau en fonction de la pression.

IV-1-5 Système {SO₂ – H₂O}

Les enthalpies de solution du SO₂ dans l'eau ont été mesurées à 323 K et 0.3 MPa. Le système étant très corrosif, les mesures n'ont pas été réalisées à plus haute température. La pression de 0.3 MPa est la seule pression accessible à l'heure actuelle. Elle correspond à la pression délivrée par la bouteille, l'utilisation d'un booster n'a pas été envisagée, toujours à cause des problèmes de corrosion mais aussi de la toxicité de SO₂. Des modifications techniques devront être réalisées pour poursuivre la campagne de mesures. Les enthalpies de solution du SO₂ exprimées en kilojoule par mole d'eau sont tracées en fonction du taux de charge α dans la Figure A4.1 dans les annexes A4. Les valeurs sont rapportées dans le Tableau A3.1 dans les annexes A3.

La dissolution de SO₂ en phase aqueuse est plus complexe que celle de CO₂ dans la mesure où il faut prendre en compte la ou les dissociations du gaz. Le mécanisme de dissociation est à la fois physique et chimique. Il n'existe pas à ma connaissance de mesures directe d'enthalpie de solution. Pour estimer la cohérence de nos premiers résultats, j'ai utilisé les travaux de Rumpf et Maurer [105] et de Goldberg et Parker [143]. A partir des constantes de dissociation de SO₂ de Rumpf et Maurer [105], et en estimant les coefficients d'activité des ions à partir de l'équation de Debye Hückel, la dissociation de SO₂ à 323.15 K est estimé autour de 30%. L'enthalpie de solution estimée à partir de constantes de Henry, elles-mêmes estimées en tenant compte de la dissociation (Rumpf et Maurer [105] et Goldberg et Parker [143]) conduit à une valeur de -22.5 kJ.mol⁻¹ SO₂ à 323.15 K. Elle correspond au passage d'une mole de SO₂ de la phase gazeuse dans la phase aqueuse. Notre enthalpie de dissolution expérimentale correspond à cette enthalpie à laquelle il faudra ajouter les enthalpies de dissociation. Un calcul rigoureux des degrés de dissociation nécessite plus de données expérimentales et de ce fait il est actuellement difficile de calculer une enthalpie de solution rigoureuse. L'enthalpie de première dissociation de SO₂ (Goldberg et Parker [143]) a été estimée autour de 17 kJ.mol⁻¹ à 298 K. Notre valeur expérimentale d'enthalpie de solution étant de -25.65 ± 1.9 kJ.mol⁻¹ SO₂, on aurait 3.15 kJ.mol⁻¹ SO₂, pour la dissociation de SO₂. En ne considérant que la première dissociation on aurait une dissociation estimée à 19 %, cohérente avec les 30 % estimés plus haut. Nos premiers résultats expérimentaux d'enthalpie de solution sont cohérents avec les données expérimentales actuellement disponibles. La poursuite de la campagne de mesures devrait apporter des informations clés pour tester et ajuster les modèles d'équilibre de phases, rendu plus complexe dans le cas de SO₂ à cause de la dissociation de ce gaz acide.

IV-1-6 Système {SO₂ – H₂O – NaCl}

Des mesures d'enthalpie de solution du SO₂ dans des solutions aqueuses de chlorure de sodium (1.95 mol.kg⁻¹) ont été faites à 323 K et 0.3 MPa. Les problèmes de corrosion sont ici amplifiés avec la manipulation de solutions aqueuses de NaCl. Les enthalpies de solution du SO₂ exprimées par mole d'eau, sont tracées en fonction du taux de charge α dans la Figure A4.2 dans les annexes A4. Les valeurs sont reportées dans les Tableau de A3.2 dans les annexes A3. L'enthalpie de solution de SO₂ dans la solution de NaCl est de -16.93 kJ.mol⁻¹ SO₂. Compte tenu de l'importance corrosion observée dans le système d'écoulement et de mélange du calorimètre, il est difficile de commenter la chute de l'effet exothermique observé.

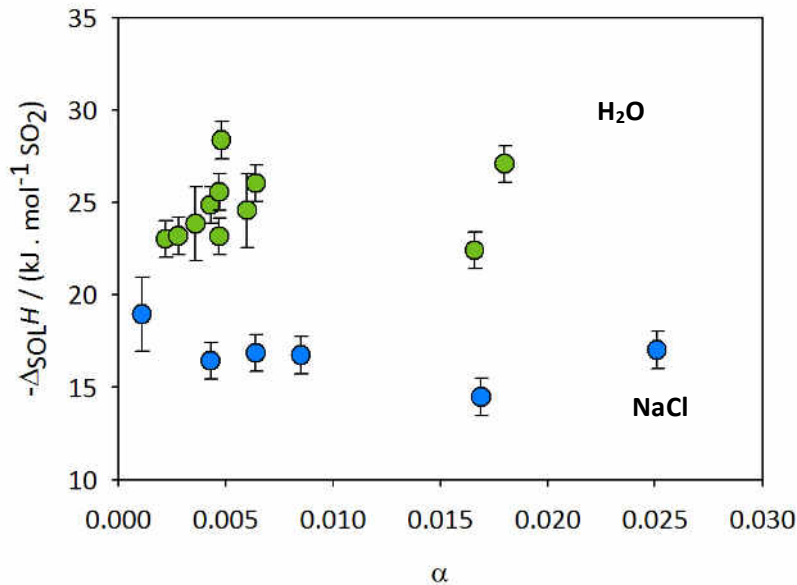


Figure IV-7 Enthalpie de solution du SO₂ dans l'eau et des solutions aqueuses de NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ à 323 K et 0.3 MPa.

Légende: ● Ce travail NaCl 1.95 mol.kg⁻¹; ● Ce travail eau

Comparaison de l'enthalpie de solution du SO₂ et CO₂

Les enthalpies de solution du dioxyde de carbone ont été calculées aux conditions de mesure du dioxyde de soufre (323 K et 0.3 MPa) à partir du modèle thermodynamique. Les comparaisons entre l'enthalpie de solution du CO₂ et SO₂ dans l'eau et, du CO₂ et SO₂ dans la solution aqueuse de NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ sont reportées sur le Tableau IV-8.

Tableau IV-8 Enthalpie de solution $\Delta_{\text{sol}}H$ du dioxyde de carbone et dioxyde de soufre dans l'eau et dans la solution aqueuse de NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ à 323 K et 0.3 MPa. CO₂ valeurs extrapolées á pression de 0.3 MPa, SO₂ valeurs expérimentales.

m_{sel} Kg.mol ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H$ kJ.mol ⁻¹ CO ₂	$\Delta_{\text{sol}}H$ kJ.mol ⁻¹ SO ₂
323.1 K		
0	-15.11	-25.65
1.95	-15.01	-16.93

On observe que l'enthalpie de solution du dioxyde de soufre dans l'eau est beaucoup plus importante que celle du dioxyde de carbone dans l'eau. La différence d'enthalpie dans la solution de NaCl est moins importante. L'écart important est lié à la dissociation du SO₂, celle-ci pouvant être moins importante dans la solution saline.

IV-2 Solubilité du CO₂ et SO₂ dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau a été obtenue à partir des données enthalpiques à 323 K sur une gamme de pression comprise entre 2 et 16 MPa. Comme expliqué avant, la limite de solubilité du gaz dans la solution aqueuse a été déterminée graphiquement à partir des enthalpies de solution exprimées par mole d'eau tracée en fonction du taux de charge (moles gaz/mole eau). Nos valeurs sont comparées avec les données disponibles sur la littérature corrélées par le modèle thermodynamique. L'influence de la pression et de la température sur la solubilité est discutée.

IV-2-1 Système {CO₂ – H₂O}

Le Tableau IV-9 rapporte les données de solubilité du CO₂ dans l'eau pure à 323 K, obtenues à partir de nos mesures enthalpiques, en fonction de la pression. La comparaison avec les données de référence de la littérature obtenues par mesures directes de l'équilibre de phases est présentée en Figure IV-8.

Tableau IV-9 Solubilité du CO₂ dans H₂O déterminée à partir des mesures calorimétriques, à 323.1 K et de 2 MPa à 16 MPa.

p (MPa)	δp (MPa)	X	δx
2.3	0.2	0.009	0.001
5.1	0.1	0.014	0.001
10.4	0.5	0.020	0.006
16.2	0.6	0.024	0.005

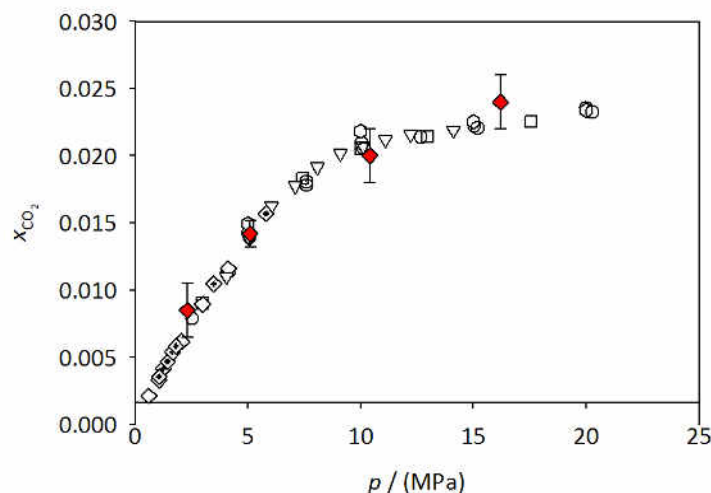


Figure IV-8 Solubilité du CO₂ dans l'eau à 323 K et pressions jusqu'à 20 MPa. Légende: ◆ Ce Travail; Données de la littérature: ○ Messabeb et al. [86] □ Hou et al. [74] ◇ Lucile et al. ⊕ Koschel et al. [10] ▽ Bamberger et al. [59] ◇ Rumpf et al. [54] ○ Weibe et Gaddy [22]-[23]

La Figure IV-8 illustre le bon accord entre nos mesures et les données de solubilité de la littérature. L'écart maximal est observé à 16 MPa mais reste dans la limite de l'erreur expérimentale. Cet accord entre nos données et celles de la littérature constitue une validation de la technique expérimentale.

IV-2-2 Système {CO₂ – H₂O – NaCl}

Comme cela a été expliqué dans la partie enthalpique de ce chapitre, les mesures à faibles taux de charge dans le domaine où la solution est insaturée est plus difficile. Aussi dans cette étude nous avons essayé de montrer comment la combinaison de mesures calorimétriques dans le domaine saturée avec des valeurs de limite de solubilité de la littérature pouvait conduire à l'enthalpie de solution. La comparaison de cette dernière avec la valeur prédite constitue une validation du modèle thermodynamique décrit dans le Chapitre V. A partir de ce modèle, ajusté et validé, les données de solubilité de CO₂ dans les solutions aqueuses de NaCl à 1.99 mol.kg⁻¹ à 323 K, à deux pressions: 4.9 et 9.9 MPa ont pu être estimées. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV-10. Ce Tableau IV-10 rapporte aussi les valeurs de « *salting-out* » calculées aux deux pressions. La comparaison de nos valeurs avec celle de la littérature est illustrée en Figure IV-9. Le Tableau II-4 dans le Chapitre II, rapporte les valeurs de S.O. trouvés dans la littérature.

Tableau IV-10 Solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de NaCl 1.99 mol.kg⁻¹ déterminée à l'aide du modèle thermodynamique, à 323.1 K à 4.9 et 9.9 MPa, et estimation de l'effet « salting out »

p (MPa)	x	δx	$S.O.$ (%)
323 K			
{1.99 mol.kg⁻¹}			
4.9	0.009	0.001	35
9.9	0.013	0.005	35

L'effet « salting-out » représente la réduction de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la concentration le soluté (sel) augmente. L'effet est quantifié selon l'équation II-1.

$$S.O. (\%) = \frac{x_0 - x}{x_0} \cdot 100$$

II-1

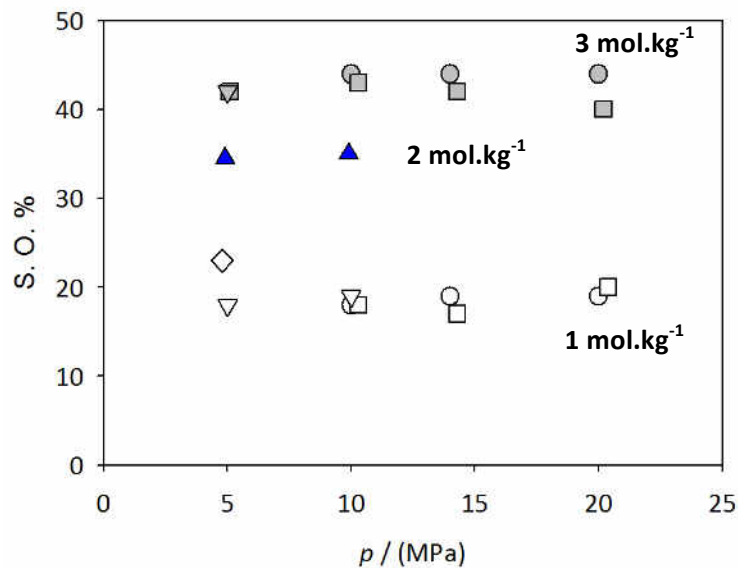


Figure IV-9 L'effet «Salting-out» pour les solutions aqueuses de NaCl à 323 K en fonction de la pression.

Légende: ▲ Ce Travail 2 mol.kg⁻¹; Données de la littérature: 1 mol.kg⁻¹: □ Koschel et al.[10] ◇ Malinin et Savelyeya [38]
 ▽ Rumpf et al. [54] ○ Duan et Sun [89] ; 3 mol.kg⁻¹: □ Koschel et al.[10] ◇ Malinin et Savelyeya [38] ▽ Rumpf et al. [54]
 ○ Duan et Sun [89]

Pour une solution aqueuse de NaCl à 1.99 mol.kg^{-1} , la valeur de « *salting-out* » est de 35%. Cette valeur est indépendante de la pression sur notre domaine d'étude et dans la limite de l'incertitude. S.O % obtenus ici sont cohérents avec les valeurs présentées par Koschel et al. [10] et les corrélations de Rumpf et al. [54] et Duan et Sun [89], puisque intermédiaires entre les valeurs obtenues pour 1 et 3 mol.kg^{-1} . Le modèle thermodynamique, ajusté grâce à l'importante base de données de solubilité de la littérature et validé par nos mesures calorimétriques, est un outil fiable pour l'étude de l'effet "*salting out*". Les valeurs prédites pourront être utilisées dans les discussions suivantes

IV-2-3 Système {CO₂ – H₂O – CaCl₂}

Le Tableau IV-13 rapporte les données de solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses de CaCl₂ obtenues à partir de nos mesures calorimétriques, ainsi que les valeurs de « *salting-out* » obtenues. Les mesures calorimétriques ont été ici réalisées à la fois dans les domaines de solution insaturée et saturée. Les solubilités rapportées sont des données expérimentales. Ces données seront comparées (Figure IV-10) avec les données de référence de la littérature. L'effet « *salting-out* » a été estimé à partir d'équation II-1 pour ce système {CO₂ – H₂O – CaCl₂} à 323 K et 373 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-11 et dans la Figures IV-10.

Tableau IV-11 Solubilité et effet « *salting-out* » du CO₂ dans des solutions aqueuses de CaCl₂ (0.74 et 1.94 mol.kg⁻¹) à 323 K et (0.74 mol.kg⁻¹) à 373 K déterminées à partir des données calorimétriques et à divers pressions.

p (MPa)	δp (MPa)	x	δx	S.O. (%)
323.1 K				
{0.74 mol.kg⁻¹}				
5.0	0.0	0.0105	0.002	26
9.9	0.2	0.0152	0.001	24
15	0.3	0.0180	0.003	25
{1.94 mol.kg⁻¹}				
5.1	0.0	0.0083	0.003	41
9.9	0.3	0.0120	0.006	40
15.3	0.2	0.0141	0.002	41
373.1 K				
{0.74 mol.kg⁻¹}				
5.1	0.1	0.0085	0.002	8
10.6	0.4	0.0120	0.003	12

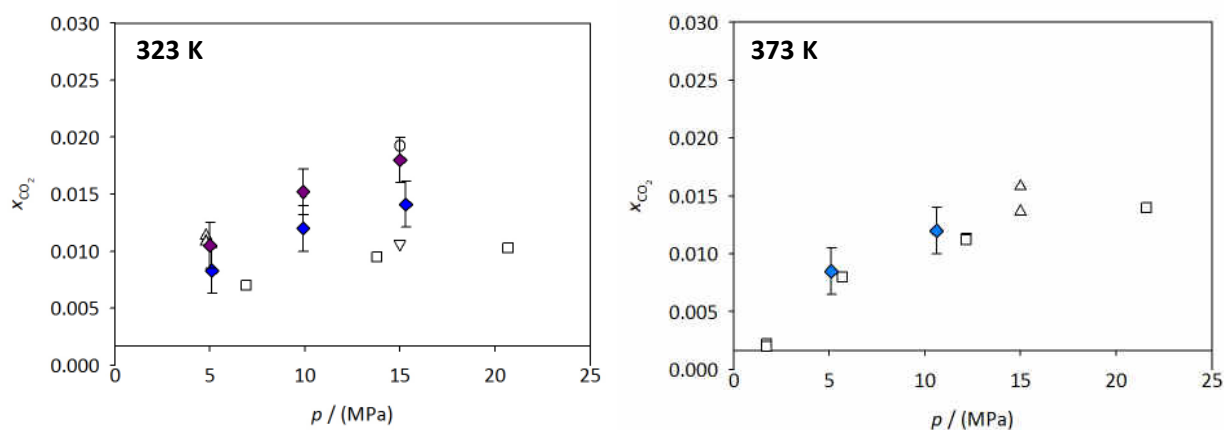


Figure IV-10 Solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de CaCl₂ (0.74 et 1.94 mol.kg⁻¹) à 323 K (figure de gauche) et (0.74 mol.kg⁻¹) à 373 K (figure de droite). Légende : \blacklozenge Ce Travail à 0.74 mol.kg⁻¹, et 323 K; \blacklozenge Ce Travail à 1.94 mol.kg⁻¹ et 323 K; \blacklozenge Ce Travail à 0.74 mol.kg⁻¹ et 373 K; **Données de la littérature à 323 K (gauche):** $m=0.5$ \circ Malinin et Kurovskaya [39]; \triangle Zhao et al. [85]; $m=2$ mol.kg⁻¹: \square Bastami et al. [98] ∇ Zhao et al. [85]
Données de la littérature à 373.K (droite): $m=0.5$: \triangle Zhao et al. [85]; \square Prutton et Savage [26]

Nos données sont comparées aux données de la littérature obtenus dans les conditions expérimentales proches des nôtres. On note un bon accord général dans la limite de l'erreur expérimentale. Un décalage systématique est observé à 323 K et 2 mol.kg⁻¹ avec les mesures des Bastami et al. [98]. Le modèle thermodynamique, ajusté sur l'ensemble des données de la littérature donne une solubilité intermédiaire. Le manque de points dans ce domaine ne permet pas de conclure sur une surestimation de nos solubilités ou une sous-estimation dans le travail de Bastami et al. [98].

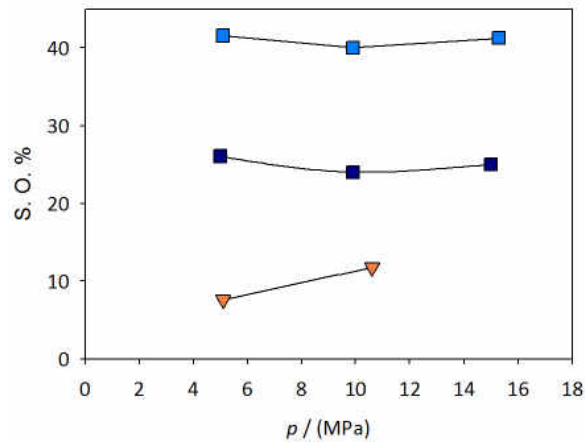


Figure IV-11 L'effet «Salting-out» pour le CaCl₂ en fonction de la pression. ■ 0.74 mol.kg⁻¹ et 323 K; ■ 1.94 mol.kg⁻¹ et 323 K ▼ 0.74 mol.kg⁻¹ et 373 K.

L'effet moyen de « salting-out » du CO₂ dans CaCl₂ à 323 K est de (25 ± 1) % et de (41 ± 2.5) %, pour des molalités en CaCl₂ de 0.74 et 1.94 mol.kg⁻¹, respectivement. Aucune valeur publiée de pourcentage de S.O. n'a été trouvée dans la littérature. L'effet de « salting-out » est constant avec la pression et augmente significativement avec la molalité. A concentration constante, l'effet salting-out diminue lorsqu'on augmente la température.

IV-2-4 Système {CO₂ – H₂O – Na₂SO₄}

La solubilité de CO₂ dans une solution aqueuse de sulfate de sodium a été déterminée à 323 K et 5 MPa pour une molalité de 0.73 mol.kg⁻¹ (force ionique de 2.19 mol.kg⁻¹). Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 Solubilité et l'effet de « *salting-out* » du CO₂ dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹), déterminée à partir des données calorimétriques, à 323.1 K et 5 MPa

p (Mpa)	δp (Mpa)	x	δx	S.O %
323.1 K				
{0.73 mol.kg⁻¹}				
4.9	0.1	0.0086	0.001	39

Il n'y a pas de mesures directes de solubilité dans nos conditions expérimentales, trouvés dans la littérature, mais notre valeur est en bon accord avec la valeur calculé par le modèle (0.0087). L'ensemble des données de la littérature et notre solubilité sont donc cohérentes. L'effet de « *salting-out* » du CO₂ dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹) est de 39 % à 323 K et 5 MPa.

La Figure IV-12 représente la comparaison de l'effet de « *salting-out* » obtenu à 323 K pour les trois sels, à une même force ionique I=2 mol/kg. L'effet de « *salting-out* » est représenté en fonction de la pression. On peut noter clairement que le %S.O. obtenu avec NaCl est supérieur à celui avec CaCl₂. La présence d'un cation divalent réduirait donc l'effet de « *salting-out* ». En comparant NaCl et Na₂SO₄, l'effet de « *salting-out* » augmenterait avec l'anion divalent.

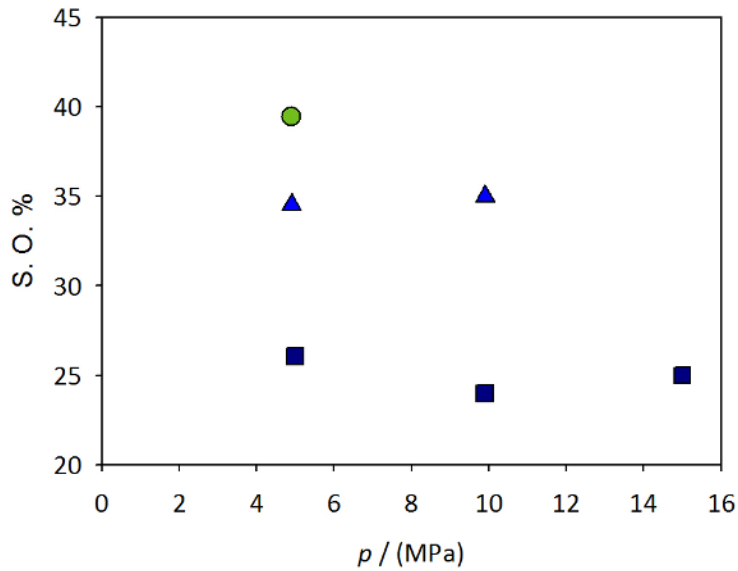


Figure IV-12 L'effect «Salting-out» pour toutes les solutions étudiées à ($I=2$) et 323 K et en fonction de la pression.

Légende: ■ CaCl_2 ; ▲ NaCl ; ● Na_2SO_4 .

IV-3 Densités et volumes molaires d'excès de CO_2 dans l'eau

La méthode de mesure des densités chargées en gaz a été validée en déterminant les densités des solutions chargées, préparées par dilution en un point de mélange situé en amont du point de mesure. Les différentes compositions en gaz sont obtenues en mélangeant une solution chargée en gaz avec de l'eau non chargée, comme expliqué dans la partie III-3, Chapitre III. Les résultats sont reportés dans les tableaux en annexe B. Les densités et volumes molaires apparents sont représentés en fonction de la composition en gaz dans la Figure IV-13.

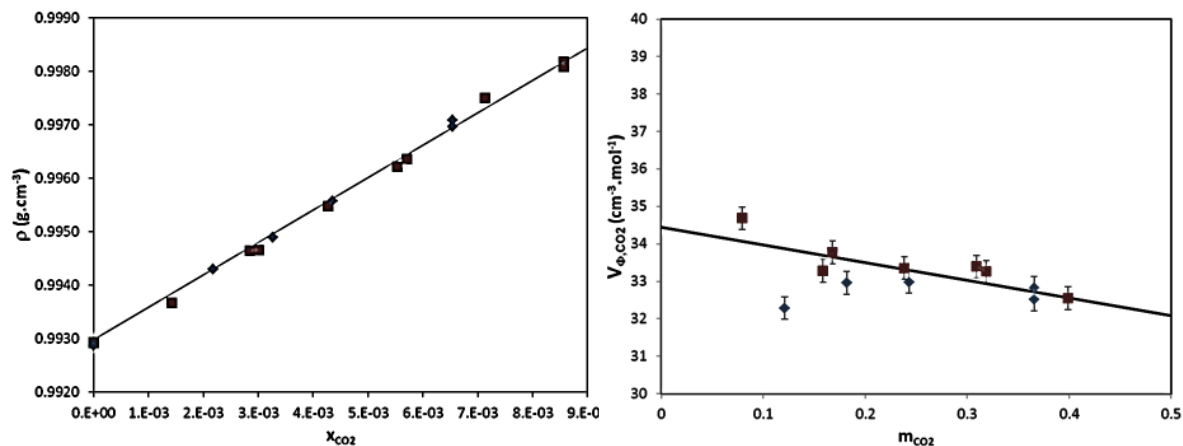


Figure IV-13 Densités (gauche) et volumes molaires apparents des solutions aqueuses de CO₂ à 314 K et 2.6 MPa.
Légende : ◆ $x_0 = 0.0065$; ■ $x_0 = 0.0086$.

La reproductibilité des mesures observée sur la Figure IV-13 est en accord avec une incertitude expérimentale estimée à 0.3% sur les densités. En effectuant les mesures avec 2 solutions mère différentes, et en obtenant les mêmes valeurs de densité pour les solutions diluées, on valide la composition de la solution mère initiale.

A partir des densités des solutions aqueuses de CO₂, les volumes molaires apparents du CO₂ ont été calculés en utilisant l'équation III-7 présentée dans le Chapitre III. Les volumes molaires apparents sont également reportés sur la Figure IV-13 (figure de droite) en fonction de la molalité de la solution aqueuse. L'incertitude sur ces volumes, en prenant en compte les incertitudes de mesure des périodes de vibration, les incertitudes sur la concentration de la solution mère et sur les débits des pompes est estimée à mieux que 0.2 cm³·mol⁻¹. Une régression linéaire appliquée à ces points expérimentaux a permis l'extrapolation au volume molaire à dilution infinie. A 314 K et 2.6 MPa, ce volume molaire à dilution infinie V_{ϕ} est de 34.4 ± 0.3 cm³·mol⁻¹.

En appliquant la même procédure, les volumes molaires à dilution infinie du CO₂ dans l'eau ont été déterminés sur une gamme des températures allant de 293 K à 423 K et des pressions allant de 2.6 MPa à 10 MPa. Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13 Volumes molaires à dilution infinie de CO₂ dans l'eau.

T K	p MPa	$V_{CO_2}^\infty$ cm ³ .mol ⁻¹
293.1	2.7	35.0
	5.0	34.9
298.1	2.7	34.9
	5.3	34.3
	9.9	34.0
314.1	2.6	34.4
	5.1	34.4
	2.8	35.1
323.1	5.3	34.9
	9.9	34.5
	2.7	38.7
373.1	5.1	38.2
	10.0	37.7
423.1	5.1	44.0

La Figure IV-14 représente les volumes molaires à dilution infinie de CO₂ en fonction de la température à différentes pressions. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par Wright et al. [139] et cohérents avec ceux obtenus par Hnedkovski et al. [144]. La petite différence observée avec Hnedkovski et al. [144], peut s'expliquer d'une part par la différence de pression entre nos mesures et celles de l'auteur, et, d'autre part, par la méthode utilisée pour déterminer V^∞ . Dans le cas de Hnedkovski et al. [144], les auteurs ont admis que le volume à dilution infini était égal au volume molaire apparent de la solution mesurée, considérée comme très diluée, sans extrapolation. Dans notre cas, et dans l'article de Wright et al. [139] V^∞ est obtenu en extrapolant les données obtenues pour différentes concentrations à zéro.

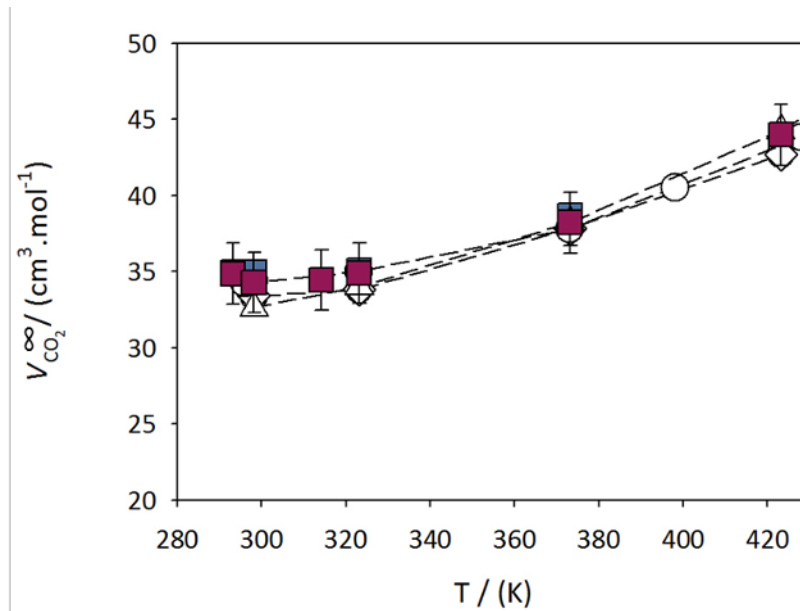


Figure IV-14 Volume molaire à dilution infinie de CO₂ dans l'eau. Légende : ■ 2.6 MPa ; ■ 5 MPa ; ■ 10 MPa ; ○ 20 MPa, Hnedkovski et al. [144] ◇ 15 MPa: Wright et al.[139] △ Brelvi et O'Connel [146]

Les résultats expérimentaux montrent que les volumes molaires à dilution infinie augmentent avec la température. Une augmentation du volume à dilution infinie avec la température est caractéristique de la dissolution d'un non-électrolyte dans l'eau.

L'effet de la pression est très faible aux températures étudiées, mais on constate une tendance, $V_{CO_2}^{\infty}$ diminue quand la pression augmente. Cet effet très bien connu dans la littérature, il devient plus significatif à plus haute température.



Modélisation

Ce chapitre porte sur la modélisation thermodynamique des systèmes $\{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Sel}\}$ développée dans le but de calculer l'enthalpie de solution et la solubilité du CO_2 dans des solutions aqueuses d'électrolyte. Nous avons choisi d'utiliser un modèle basé sur une approche γ - ϕ pour décrire les équilibres liquide-vapeur. La non-idéalité de la phase de vapeur est décrite par Les coefficients de fugacité ϕ et sont obtenus à partir d'une équation de Peng-Robinson. La non-idéalité de la phase liquide est décrite par les coefficients d'activité γ qui sont calculés à partir d'un modèle de Pitzer modifié par Edwards [1]. Les paramètres d'interactions sont ajustés sur des données d'équilibres liquide-vapeur de la littérature. La prédiction des enthalpies à partir des seules données de la littérature sera analysée.

Thermodynamique de l'équilibre de phases

"Molecular Thermodynamics of FLuid-phase equilibria" John M. Prausnitz / Rüdiger N. Lichtenthaler / Edmundo Gomes de Azevedo [145]

La description thermodynamique de l'équilibre liquide - vapeur à une température T et pression p est basée sur l'égalité du potentiel chimique μ_i du composé i dans la phase vapeur (v) et dans la phase liquide (l), équation V-1.

$$\mu_i^v(T, p, y_i) = \mu_i^l(T, p, x_i) \quad \text{V-1}$$

L'égalité du potentiel chimique pour les composés i s'écrit par équation V-2.

$$\mu_i^{0v}(T, p^{0v}) + RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^{0v}} = \mu_i^{0l}(T, p^{0l}) + RT \ln \frac{f_i^l}{f_i^{0l}} \quad \text{V-2}$$

où μ_i^{0v} et μ_i^{0l} sont les potentiels chimiques standard du composé i dans la phase vapeur et liquide, respectivement; f_i^{0v} et f_i^{0l} sont les fugacités dans l'état standard (à la pression de référence) et f_i^v et f_i^l sont les fugacités correspondantes, du composé i dans les phases vapeur et liquide respectivement; p^{0v} et p^{0l} sont les pressions de référence du composé i dans la phase vapeur et liquide, respectivement.

Nous considérons maintenant deux cas pour les états standard:

1. Les états standards pour les deux phases, vapeur et liquide, sont les mêmes:

$$\mu_i^{0v} = \mu_i^{0l} \quad \text{V-3}$$

Dans ce cas, on peut écrire :

$$f_i^{0v} = f_i^{0l} \quad \text{V-4}$$

et par conséquent au même état d'équilibre de phases:

$$f_i^v = f_i^l \quad \text{V-5}$$

2. Les états standards pour les deux phases ne sont pas égaux, mais la température est la même:

$$\mu_i^{0v} - \mu_i^{0l} = RT \ln \frac{f_i^{0v}}{f_i^{0l}} \quad \text{V-6}$$

en remplaçant l'équation V - 6 dans l'équation V-2,

$$f_i^v = f_i^l$$

Cette équation indique que la condition d'équilibre, en termes des potentiels chimiques, peut être remplacée par l'égalité des fugacités pour tout composé i dans les deux phases tout en conservant la rigueur du modèle. L'approche $\gamma - \phi$ exprimant le potentiel chimique sera analysée (Section V-1).

L'activité a_i du composant i est définie à partir de la fugacité f_i et de la fugacité dans un état standard f_i^0 :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad \text{V-7}$$

dans l'équation V-2, en général:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln a_i \quad \text{V-8}$$

V-1 Approche $\gamma - \phi$

La modélisation de la solubilité des gaz dans les systèmes aqueux salins peut être réalisée avec deux approches différentes: l'approche $\phi - \phi$ et l'approche $\gamma - \phi$. L'approche $\phi - \phi$ décrit l'équilibre de phases en utilisant une équation d'état pour les deux phases, et l'approche $\gamma - \phi$ utilise un modèle de coefficient d'activité pour décrire la phase aqueuse et une équation d'état pour décrire la phase gaz. L'approche $\gamma - \phi$ sera expliquée plus en détail, puisqu'elle a été utilisée dans cette étude.

Approche $\gamma - \phi$

L'essentiel de cette approche consiste à décrire la non-idéalité de la phase liquide par un coefficient d'activité et la non-idéalité de la phase vapeur par le coefficient de fugacité.

À partir de l'équation IV-1, nous utilisons une convention d'état standard asymétrique, c'est-à-dire l'échelle d'activité de Raoult ($x_1 \rightarrow 1, \gamma_1^R \rightarrow 1$) pour le solvant dénommé composant 1, et échelle d'activité de Henry ($x_2 \rightarrow 0, \gamma_2^H \rightarrow 1$) pour le soluté désigné comme composant 2.

Pour le solvant pur, l'eau :

$$\begin{aligned}
\mu_1^v(T, p, y_1) &= \mu_1^{\text{ig}}(T, p^0) + RT \ln \frac{y_1 \phi_1^v p}{p^0} \\
&= \mu_1^*(T, p) + RT \ln a_1^R = \mu_1^*(T, p) + RT \ln x_1 \gamma_1^R \\
&= \mu_1^l(T, p, x_1)
\end{aligned}
\tag{V-9}$$

où μ_1^{ig} et μ_1^* sont les potentiels chimiques de l'eau dans un état de gaz idéal à la pression de référence p^0 et dans le liquide pur à la température T et la pression p , respectivement.

Pour le dioxyde de carbone:

$$\begin{aligned}
\mu_2^v(T, p, y_2) &= \mu_2^{\text{ig}}(T, p^0) + RT \ln \frac{y_2 \phi_2^v p}{p^0} \\
&= \mu_2^\infty(T, p) + RT \ln a_2^H = \mu_2^\infty(T, p) + RT \ln x_2 \gamma_2^H \\
&= \mu_2^l(T, p, x_2)
\end{aligned}
\tag{V-10}$$

où μ_2^∞ est le potentiel chimique du soluté dans l'état standard (dilution infinie) et γ_2^H est le coefficient d'activité du soluté dans la solution.

La définition de la constante de la loi de Henry est:

$$k_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{x_2} \right)
\tag{V-11}$$

où f_2 est la fugacité du soluté et x_2 sa fraction molaire.

Or, la constante de la loi d'Henry et le potentiel chimique sont liés selon l'équation :

$$y_2 \phi_2(T, p) p = x_2 \gamma_2^H k_H(T, p)
\tag{V-12}$$

Les constantes de la loi de Henry sont habituellement disponibles le long de la ligne de saturation de l'eau, mais comme de nombreuses applications ont besoin de l'information de la constante de la loi de Henry à hautes pressions, un terme correctif de pression (*Poynting Factor*) doit être introduit.

$$\phi_2(T, p, y)y_2p = x_2\gamma_2^H k_H(T, p^0) \exp\left(\frac{\int_0^p V_2^\infty dp}{RT}\right) \quad \text{V-13}$$

où V_2^∞ est le volume molaire partiel du soluté à dilution infinie dans la phase liquide.

V-2 Description du modèle thermodynamique $\gamma - \phi$ application aux systèmes {CO₂ - H₂O - Sel}

L'objectif du modèle thermodynamique est de corrélérer et de prédire la solubilité des gaz dans des solutions aqueuses d'électrolytes. Les paramètres d'interactions seront ajustés sur des données d'équilibres liquide-vapeur de la littérature. Nous testerons, ainsi, la prédiction d'enthalpies de solution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses d'électrolyte à partir de ces données de la littérature.

Description de l'équilibre de phases

La description thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur à la température T et la pression totale p est basée sur l'égalité du potentiel chimique (équation VI-1), représentée par les équations V-14 et V-15.

L'équilibre liquide-vapeur pour l'eau s'écrit par l'équation V-14.

$$py_w \phi_w = p_w^S \phi_w^S \exp\left(\frac{V_w(p-p_w^S)}{RT}\right) a_w^L \quad \text{V-14}$$

où ϕ_w , y_w , p , p_w^S et V_w sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur, la pression totale, la pression de vapeur et le volume molaire de l'eau pure. Les exposants « S » indiquent les conditions de la saturation.

L'équilibre liquide-vapeur pour le CO₂ est exprimé par:

$$py_{CO_2} \phi_{CO_2} = H_{CO_2,w}(T, p_w^S) \exp\left(\frac{V_{CO_2,w}^\infty(p-p_w^S)}{RT}\right) \gamma_{CO_2} m_{CO_2} \quad \text{V-15}$$

où ϕ_{CO_2} , y_{CO_2} , m_{CO_2} et $V_{CO_2,W}^\infty$ sont respectivement le coefficient de fugacité, la fraction molaire du CO_2 dans la phase vapeur, la molalité et le volume molaire du CO_2 à dilution infinie dans la solution aqueuse.

La constante de Henry du CO_2 dans l'eau pur $H_{CO_2,w}$ est calculée en fonction de la température, en suivant la corrélation de Rumpf et Maurer [100].

$$\begin{aligned} \ln H_{CO_2,w}(T, p_w^S) / (MPa \cdot Kg \cdot mol^{-1}) = \\ = -9624.4 / (T/K) - 28.749 \ln(T/K) + 0.01441 \cdot (T/K) + 0.192876 \end{aligned} \quad V-16$$

Le volume molaire partiel du CO_2 dans l'eau à dilution infinie $V_{CO_2,w}^\infty$ est calculé en fonction de la température en suivant la corrélation de Brelvi et O'Connell [146].

$$V_{CO_2,w}^\infty / (cm^3 \cdot mol^{-1}) = 0.000375 \cdot (T/K)^2 - 0.177362 \cdot (T/K) + 52.1675 \quad V-17$$

La pression de vapeur p_w^S et le volume molaire partiel de l'eau V_w sont calculés à partir des équations V-20 et V-19 de Saul et Wagner [147], respectivement.

$$\frac{\rho_w}{\rho_c} = 1 + r_1 \theta^{1/3} + r_2 \theta^{2/3} + r_3 \theta^{5/3} + r_4 \theta^{16/3} + r_5 \theta^{43/3} + r_6 \theta^{110/3} \quad V-18$$

$$V_w = \rho_c \cdot (1 + r_1 \theta^{1/3} + r_2 \theta^{2/3} + r_3 \theta^{5/3} + r_4 \theta^{16/3} + r_5 \theta^{43/3} + r_6 \theta^{110/3})^{-1} \cdot M_w 10^6 \quad V-19$$

où ρ_w est la masse volumique de l'eau pure et $\theta = 1/T_c$; M_w est la masse molaire de l'eau (18.0153 g.mol⁻¹). Les propriétés critiques de l'eau sont rapportées dans le Tableau V-1 et les paramètres r_i pour le calcul du volume molaire partiel de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner [147] sont rapportés dans le Tableau V-2.

Tableau V-1 Propriétés critiques de l'eau.

T_c / (K)	647.14
p_c / (MPa)	22.064
ρ_c / (Kg.m ³)	322.0

Tableau V-2 Paramètres pour le calcul de la masse volumique de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner [147].

i	1	2	3	4	5	6
r_i	1.99206	1.10123	- 0.512506	- 0.512506	- 45.4485	- 6.75615·10 ⁵

$$\ln\left(\frac{p_w^S}{p_c}\right) = \frac{T}{T_c} (l_1\theta + l_2\theta^{1.5} + l_3\theta^3 + l_4\theta^{3.5} + l_5\theta^4 + l_6\theta^{7.5}) \quad \text{V-20}$$

Les paramètres l_i sont donnés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 Paramètres pour le calcul de pression de saturation de l'eau selon l'équation de Saul et Wagner [147].

<i>i</i>	1	2	3	4	5	6
l_i	- 7.8582	1.83991	- 11.781	22.6705	- 15.939	1.77516

Nous supposons que les sels sont complètement ionisés. Aux concentrations du gaz dissous, la dissociation du dioxyde de carbone en phase liquide peut être négligée.

Description de la phase de vapeur

Rumpf et Maurer [100] et Rumpf et al. [54] ont fait la description de la phase de vapeur à partir d'une équation d'état du viriel. Cependant, l'utilisation de cette équation n'est pas conseillée pour des hautes pressions.

Dans cette thèse, les coefficients de fugacité (dans les équations V-14 et V-15) ont été obtenus à partir d'une équation d'état de Peng-Robinson associé à des règles de mélange [148]

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2b \cdot V_m - b^2} \quad \text{V-21}$$

où b est le volume minimal de gaz, a est l'attraction de Van der Waals et α est une correction supplémentaire obtenue à partir du facteur acentrique.

Pour les mélanges de gaz, les paramètres b et $a\alpha$ sont calculés suivant les règles de mélange:

$$b = \sum_i b_i \cdot y_i \quad \text{V-22}$$

$$a\alpha = \sum_i \left(\sum_j (y_i \cdot y_j (a_i \cdot \alpha_i \cdot a_j \cdot \alpha_j)^{0.5}) \right) \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{V-23}$$

où y_i est la fraction molaire du gaz i dans le mélange, et k_{ij} est le paramètre d'interaction binaire {CO₂ – H₂O}. Paulus et Penoncello [149] ont déterminé le paramètre $k_{ij} = 0.065$, en réalisant une régression linéaire des données d'équilibre liquide-vapeur.

Le coefficient de fugacité du gaz i ϕ_i dans un mélange est défini comme suit:

$$\ln(\phi_i) = B_r \cdot (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{2.828 \cdot B} \left(\frac{B_r - 2 \cdot a \alpha_i}{a \alpha} \right) \cdot \ln \left(\frac{z + 2.414 \cdot B}{z - 0.414 \cdot B} \right) \quad \text{V-24}$$

B_r est défini comme :

$$B_r = \frac{b_i}{b} \quad \text{V-25}$$

z est le facteur de compressibilité et est défini comme:

$$z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} \quad \text{V-26}$$

Les paramètres A et B

$$B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \quad \text{V-27}$$

$$A = \frac{a \alpha \cdot p}{(R \cdot T)^2} \quad \text{V-28}$$

$$a \alpha_i = \sum_j \left(\sum_j (y_i \cdot y_j (\alpha_i \cdot \alpha_i \cdot \alpha_j \cdot \alpha_j)^{0.5}) \right) \cdot (1 - k_{ij}) \quad \text{V-29}$$

Pour le CO₂ pur :

$$a = 0.457235 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{p_c} \quad \text{V-30}$$

$$b = 0.077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad \text{V-31}$$

$$\alpha = \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad \text{V-32}$$

ω est le facteur acentrique du CO₂ de valeur 0.228.

Les propriétés critiques du CO₂ sont rapportées dans le tableau suivant.

Tableau V-4 Propriétés critiques du CO₂.

T_c / (K)	304.23
p_c / (MPa)	7.3825

Description de la phase liquide

Plusieurs méthodes ont été proposées pour décrire la dissolution du gaz dans des solutions aqueuses contenant du sel. Les coefficients d'activité γ_i pour les espèces ioniques et moléculaires i dans la solution ont été calculés avec l'équation de Pitzer (V-33) modifiée par Edwards et al. [114] comme proposé par Rumpf et Maurer. [100] et Rumpf et al. [54]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & -A_\phi z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right) \\ & + 2 \sum_j m_j \left(\beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \cdot f_2(x_1) + \beta_{i,j}^{(2)} \cdot f_2(x_2) \right) \\ & - z_i^2 \sum_j \sum_k m_j \cdot m_k \left(\beta_{j,k}^{(1)} \cdot f_3(x_1) + \beta_{j,k}^{(2)} \cdot f_3(x_2) \right) + 3 \sum_j \sum_k m_j \cdot m_k \cdot \tau_{i,j,k} \end{aligned} \quad \text{V-33}$$

où I est la force ionique de la solution (équation V-34), z_i et m_i sont la charge et la molalité de l'espèce i . $\beta_{i,j}^{(0)}$, $\beta_{i,j}^{(1)}$, $\beta_{i,j}^{(2)}$ et $\tau_{i,j,k}$ sont les paramètres d'interaction binaires et ternaire, respectivement. Cette équation est l'équation générale pour le calcul du coefficient d'activité et sera présentée de façon simplifiée dans l'équation V-42.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{V-34}$$

La fonction f est un terme modifié de Debye-Hückel :

$$f_1(I) = -A_\phi \cdot \frac{4I}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \quad \text{V-35}$$

$$f_2(x) = \frac{2}{x^2} (1 - (1+x) \cdot e^{-x}) \quad \text{V-36}$$

$$f_3(x) = \frac{1}{I \cdot x^2} \left(1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \cdot e^{-x} \right) \quad \text{V-37}$$

A_ϕ est le paramètre Debye-Hückel pour le coefficient osmotique et est calculé à partir de l'équation suivante:

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho_W)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot D \cdot k \cdot T} \right)^{3/2} \quad \text{V-38}$$

N_A est de nombre d'Avogadro, ρ_W la densité de l'eau pure, e la charge du proton, ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, k la constante de Boltzmann ($1.3806503 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$). D est la constante diélectrique de l'eau et est calculée comme montre par Bradley et Pitzer [150] :

$$D(T, p) = U_1 \cdot \exp. (U_2 \cdot T + U_3 \cdot T^2) + C(T) \cdot \ln \left(\frac{B(T)+p}{B(T)+1000} \right) \quad \text{V-39}$$

où

$$B(T) = U_7 + \frac{U_8}{T} + U_9 \cdot T \quad \text{V-40}$$

et

$$C(T) = U_4 + \frac{U_5}{U_6 + T} \quad \text{V-41}$$

Les paramètres U_i pour les Equations V-39 et V-40 sont donnés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 Coefficients de la dépendance en température de la constante diélectrique.

<i>i</i>	1	2	3	4	5
U_i	$3.4279 \cdot 10^2$	$-5.0866 \cdot 10^{-3}$	$9.4690 \text{E} \cdot 10^{-7}$	-2.0525	$3.1159 \cdot 10^3$
<i>i</i>	6	7	8	9	
U_i	$-1.8289 \cdot 10^2$	$-8.0325 \cdot 10^3$	$4.2142 \cdot 10^6$	2.1417	

Remarque, pour les équations V-39 à V-41, p est la pression en bar.

En adoptant la recommandation du Rumpf et Maurer [100] et sa notation, le coefficient d'activité pour le dioxyde de carbone s'exprime suivant:

$$\ln \gamma_G^* = \ln \gamma_G^*(\bar{m}_s = 0) + 2 \cdot \bar{m}_s \cdot B_{G,CA}^{(0)} + 3 \cdot \bar{m}_s^{-2} \cdot \tau_{G,CA,CA} + 6 \cdot \bar{m}_s \cdot \bar{m}_G \cdot \tau_{G,G,CA} \quad \text{V-42}$$

l'indice "G" se rapporte au gaz CO_2 et "CA" au sel simple ($\text{C}_{v+}\text{A}_{v-}$). $\gamma_G^*(\bar{m}_s = 0)$ est défini comme le coefficient d'activité du gaz dissous dans l'eau pure. Les paramètres $B_{G,CA}^{(0)}$, $\tau_{G,CA,CA}$ and $\tau_{G,G,CA}$ sont des combinaisons, proposés par Rumpf et Maurer [100] et Rumpf et al. [54] du deuxième et du troisième

coefficient de viriel; et $\beta_{i,j}^{(0)}$ et $\tau_{i,j,k}$ pour des interactions entre les espèces i, j et k utilisées dans les équations d'origine de Pitzer et elles sont définies comme suit:

$$B_{G,CA}^{(0)} = v_+ \cdot \beta_{G,C}^{(0)} + v_- \cdot \beta_{G,A}^{(0)} \quad \text{V-43}$$

$$\tau_{G,CA,CA} = v_+^2 \cdot \tau_{G,C,C} + 2 \cdot v_+ \cdot v_- \cdot \tau_{G,C,A} + v_-^2 \cdot \tau_{G,A,A} \quad \text{V-44}$$

$$\tau_{G,G,CA} = v_+ \cdot \tau_{G,G,C} + v_+ \cdot v_- \cdot \tau_{G,G,A} \quad \text{V-45}$$

Comme la solubilité du dioxyde de carbone en solution aqueuse est considérablement faible, les paramètres d'interaction impliquant 2 molécules de gaz $\beta_{G,G}^{(0)}$, $\tau_{G,G,G}$ et $\tau_{G,G,CA}$ ont été négligées. En conséquence de ces approximations, seuls 2 paramètres $B_{G,CA}^{(0)}$ and $\tau_{G,CA,CA}$ sont nécessaires pour le calcul dans l'équation V-42.

Rumpf et Maurer [100] et Rumpf et al. [54] ont montré que le paramètre binaire $B_{G,CA}^{(0)}$ dépend de la température comme montré dans l'équation suivante :

$$B_{G,CA}^{(0)} = a_{G,CA} + \frac{b_{G,CA}}{T} + \frac{c_{G,CA}}{T^2} + \frac{d_{G,CA}}{T^3} \quad \text{V-46}$$

L'influence de la température sur le paramètre ternaire $\tau_{G,CA,CA}$ est négligée. Les paramètres d'interaction Gaz-sel ($a_{G,CA}$, $b_{G,CA}$, $c_{G,CA}$, $d_{G,CA}$ and $\tau_{G,CA,CA}$) ont été ajustés sur les données expérimentales de la littérature.

Les paramètres d'interaction ionique pour les équations de Pitzer ont été recueillis par Rumpf et Maurer [100] et Rumpf et al. [54] et sont fournis dans les Annexes C1.

L'activité de l'eau s'exprime suivant:

$$\ln(a_W^L) = M_w \cdot \left(2 \cdot A_\phi \cdot \frac{I^{\frac{3}{2}}}{1+b\sqrt{I}} - \sum_i \sum_j m_i \cdot m_j \cdot \left(\beta_{i,j}^{(0)} + \beta_{i,j}^{(1)} \cdot e^{-x_1} + \beta_{i,j}^{(2)} \cdot e^{-x_2} \right) - 2 \cdot \sum_i \sum_j \sum_k m_i \cdot m_j \cdot m_k \cdot \tau_{i,j,k} \cdot \sum_i m_i \right) \quad \text{V-47}$$

Optimisation des paramètres d'interactions

Les paramètres d'interactions gaz-sel ($a_{G,CA}$, $b_{G,CA}$, $c_{G,CA}$, $d_{G,CA}$ and $\tau_{G,CA,CA}$) sont ajustés sur des données d'équilibre liquide-vapeur issues de la littérature. La régression des paramètres d'interaction est réalisée par *scipy.optimize*. Ce logiciel *scipy.optimize* fourni plusieurs algorithmes d'optimisation couramment utilisés, comme par exemple, *Nelder-Mead simplex* et *Newton Conjugate Gradient*.

Calcul de l'enthalpie de solution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'électrolyte

L'enthalpie de solution de CO₂ est calculée à partir de l'énergie de Gibbs suivant la relation de Gibbs-Helmoltz [151]

$$-\frac{\Delta_{sol}H}{T^2} = \left(\frac{\partial \Delta_r G / T}{\partial T} \right)_p \quad \text{V-48}$$

L'énergie libre de Gibbs $\Delta_r G$, est calculée par l'équation suivant:

$$\Delta_r G = RT \ln H_{CO_2,w}(T, p_w^S) + RT \ln \left(\frac{V_{CO_2,w}^\infty (p - p_w^S)}{RT} \right) \gamma_{CO_2}^* m_{CO_2} - RT \cdot \ln (p y_{CO_2} \phi_{CO_2}) \quad \text{V-49}$$

En combinant les équations V-48 et V-49 l'enthalpie solution du CO₂ est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta_{sol}H / (kJ \cdot mol^{-1} CO_2) = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln H_{CO_2,w}(T, p_w^S)}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_{CO_2}^*}{\partial T} + \frac{\partial (V_{CO_2,w}^\infty (p - p_w^S) / RT)}{\partial T} - \frac{\partial \ln \phi_{CO_2}}{\partial T} \right] \quad \text{V-50}$$

Le langage informatique utilisé pour développer notre modèle thermodynamique était Python.

V-3 Résultats et discussion

Calcul de l'enthalpie de solution – comparaison avec les données expérimentales

Les enthalpies de solution du CO₂ dans les solutions aqueuses d'électrolyte ont été calculées dans les mêmes conditions que les conditions expérimentales et dans le domaine insaturé. A 323 K, l'enthalpie de solution du CO₂ dans le domaine insaturé, a été déterminé dans l'eau, dans des solutions aqueuses de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ et 1.94 mol.kg⁻¹ et dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹. L'étude avec le modèle a été réalisée en fonction du taux de charge et pour des pressions entre 5 MPa et 20 MPa. A 373.15 K, l'enthalpie de solution du CO₂ a été calculée dans une solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹. Les enthalpies de solution sont calculées en kJ.mol⁻¹ de CO₂. Cette étude n'a pas été faite pour le NaCl une fois que pour ce sel, expérimentalement, on n'a pas fait des expériences dans ce domaine. En raison de cela une comparaison entre la modélisation et les données expérimentales dans le domaine saturé n'était pas fait pour le NaCl.

Les enthalpies calculées sont ensuite comparées à nos valeurs expérimentales. La comparaison est effectuée avec les données expérimentales obtenues dans le domaine des faibles taux de charge jusqu'à la limite de saturation de la solution. Il faut noter que le seul point réellement à l'équilibre accessible par notre technique est celui à la limite de saturation. Au-delà le système présente un excès de gaz. Jusqu'à la saturation, il n'y a pas d'équilibre liquide-vapeur car la mesure est effectuée à une pression supérieure à la pression d'équilibre, l'enthalpie de dissolution mesurée correspondant à l'enthalpie calculée à laquelle il faudrait ajouter une correction de pression. Cette correction de pression est effectuée à partir des enthalpies résiduelles du CO₂.

Système {CO₂-H₂O}

Figure V-1 montre une comparaison de l'enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau, entre nos mesures expérimentales avec les résultats obtenus par la modélisation, à 323 K et des diverses pressions (2.3, 5.1, 10.4 et 16.2 MPa). L'analyse suivant les deux méthodes, expérimental et modélisation, a été limité au domaine insaturé. La Figure V-1 montre que pour le système binaire, l'effet exothermique calculé est constant aux faibles taux de charge, et pressions inférieures à 10 MPa et ceci a été observé aussi expérimentalement. L'écart entre les valeurs calculées et mesurées expérimentalement est d'environ 0.3 %.

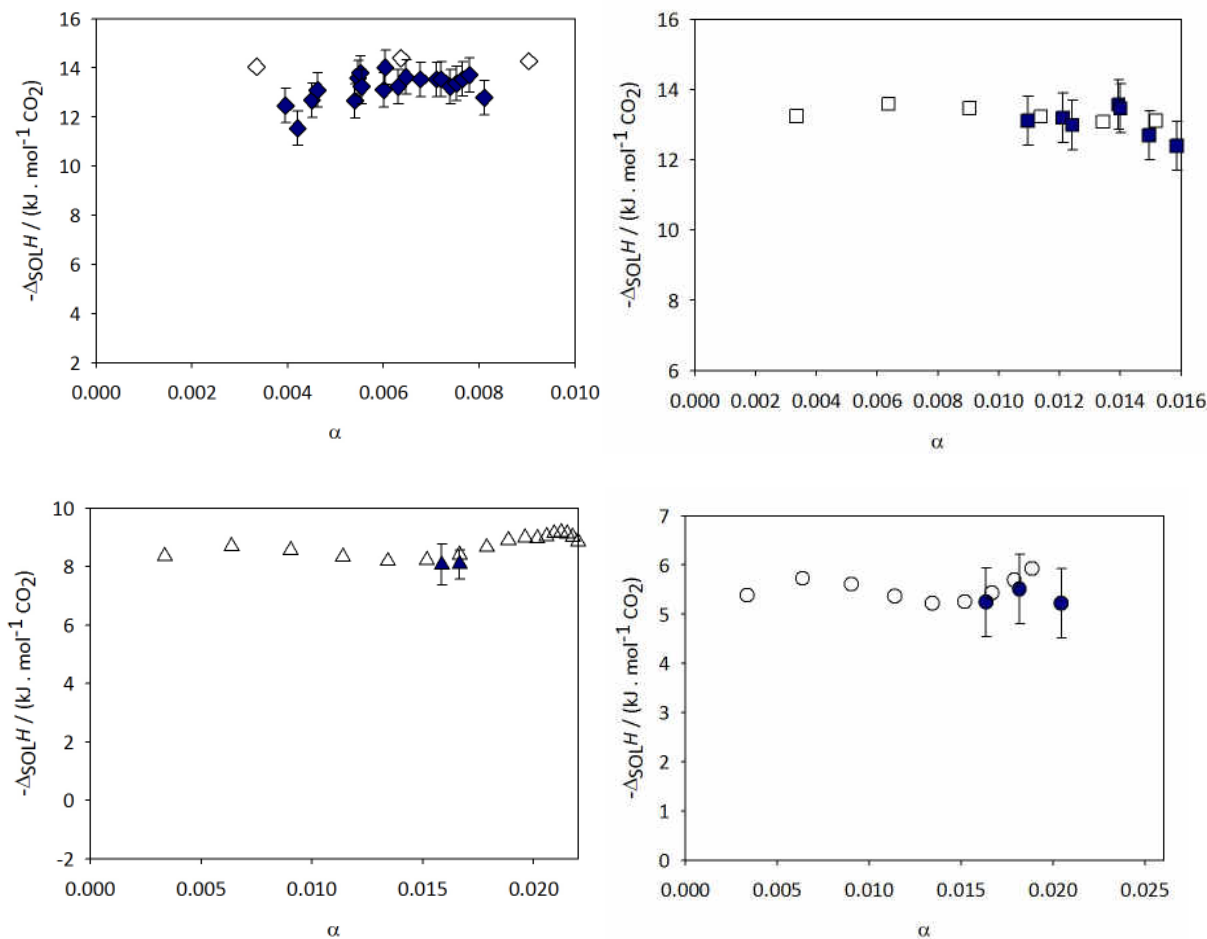


Figure V-1 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau en fonction du taux de charge α à 323 K.

Légende: enthalpies mesurées: \blacklozenge 2.3 MPa, \blacksquare 5.1 MPa, \blacktriangle 10.4 MPa, \bullet 16.2 MPa;

Enthalpies modélisées: \diamond 2.3 MPa, \square 5.1 MPa, \triangle 10.4 MPa, \circ 16.2 MPa

Système {CO₂-H₂O-CaCl₂}

Figure V-2 et Figure V-3 montrent une comparaison de l'enthalpie de solution du CO₂ en solution aqueuse de CaCl₂ à 0.74 mol.kg⁻¹ et 1.94 mol.kg⁻¹ respectivement, entre nos mesures expérimentales et les valeurs obtenues par la modélisation, à 323 K et différentes pressions (5, 10, 15 MPa). Pour le système avec CaCl₂ à 0.74 mol.kg⁻¹, on observe un très bon accord entre les mesures expérimentales et la modélisation (6% d'écart moyen). Pour le système avec CaCl₂ à 1.94 mol.kg⁻¹, on observe un très bon accord entre les mesures expérimentales et la modélisation (2% d'écart) sauf à 10 MPa (33% d'écart).

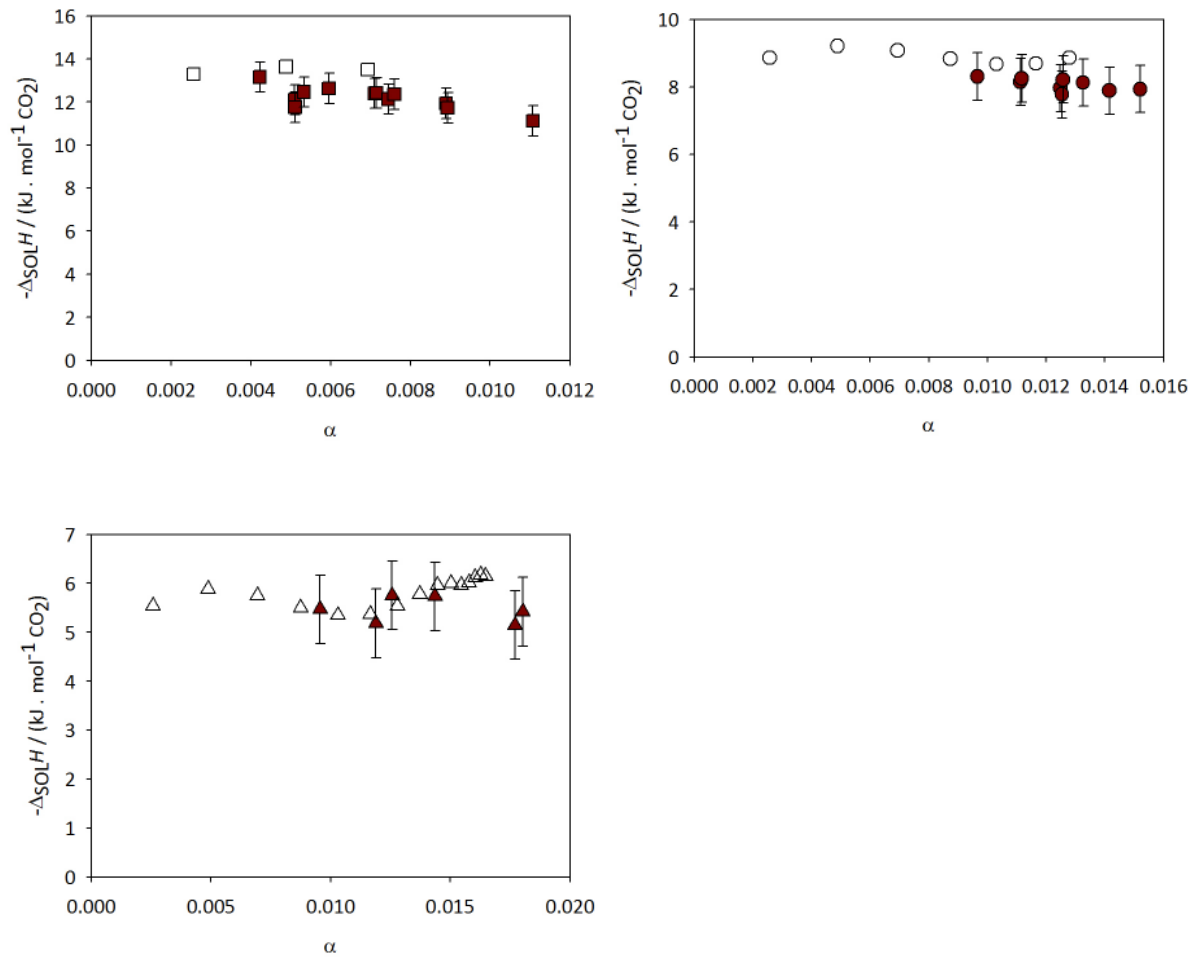


Figure V-2 Enthalpie de solution du CO_2 dans une solution aqueuse de CaCl_2 $0.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ en fonction du taux de charge α à 323 K.

Légende: enthalpies mesurées: ■ 5 MPa, ● 10 MPa, ▲ 15MPa;
 Enthalpies modélisées: □ 5 MPa, ○ 10 MPa, △ 15MPa;

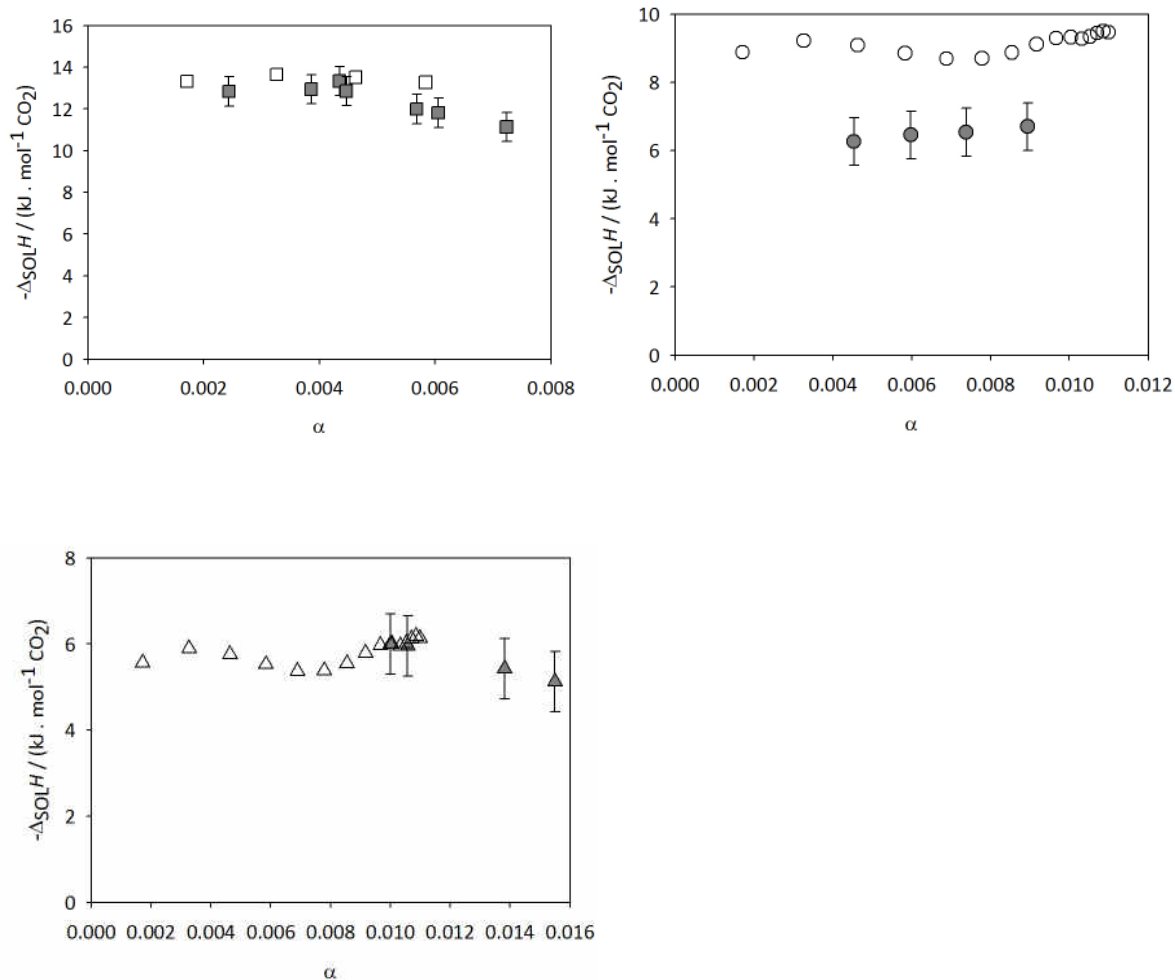


Figure V-3 Enthalpie de solution du CO₂ dans une solution aqueuse de CaCl₂ 1.94 mol.kg⁻¹ en fonction du taux de charge α à 323 K.

Légende: enthalpies mesurées: ■ 5 MPa, ● 10 MPa, ▲ 15MPa;
 Enthalpies modélisées: □ 5 MPa, ○ 10 MPa, △ 15MPa;

Figure V-4 montre une comparaison de l'enthalpie de solution du CO₂ dans solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹, entre nos mesures expérimentales avec les résultats obtenus par la modélisation, à 373 K et des diverses pressions (5 et 10 MPa). Pour ce système on observe un écart de 20 % et de 33 % entre le modèle et les valeurs obtenues par calorimétrie, à 5 MPa et 10 MPa, respectivement. Comme dit avant, les paramètres du modèle sont ajustés sur les données de littérature disponibles (Chapitre II). Cette différence, entre les valeurs obtenues par modélisation et par calorimétrie, peut être expliquée pour le manque de données qui existent pour le système CaCl₂, spécialement à partir de températures supérieurs à 343 K et pressions à partir de 5 MPa.

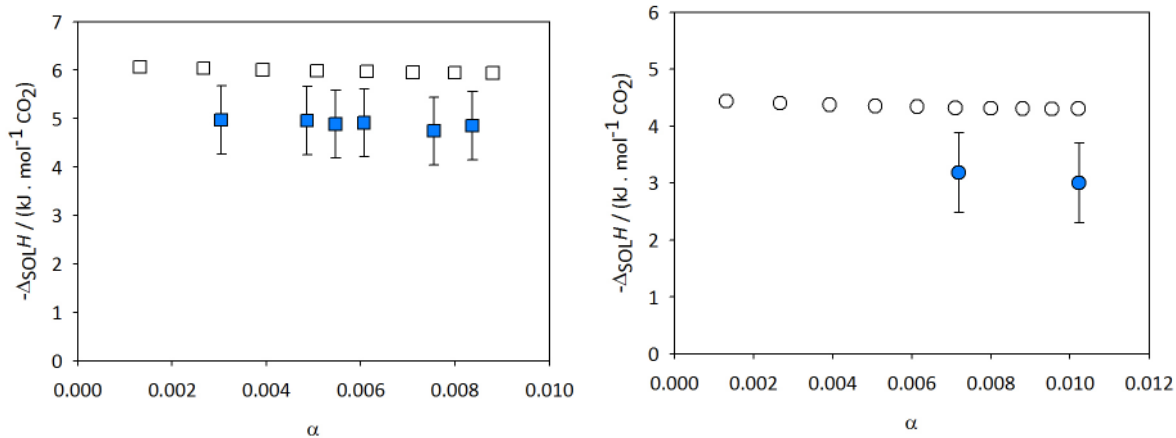


Figure V-4 Enthalpie de solution du CO₂ dans une solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ en fonction du taux de charge α à 373 K.

Légende: enthalpies mesurées: ■ 5 MPa, ● 10 MPa
 Enthalpies modélisées: □ 5 MPa, ○ 10 MPa

Système {CO₂-H₂O-Na₂SO₄}

Figure V-5 montre une comparaison de l'enthalpie de solution du CO₂ dans solution aqueuse de Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹, entre nos mesures expérimentales avec les résultats obtenues par la modélisation, à 323 K. Un excellent accord entre les valeurs calculées par le modèle et mesures est observée. L'écart est de 0.9%.

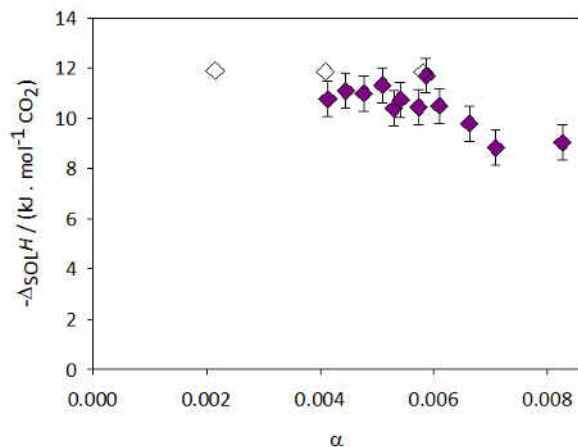


Figure V-5 Enthalpie de solution du CO₂ dans une solution aqueuse de Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹ en fonction du taux de charge α à 323 K.

Légende: enthalpies mesurées: ◆ 5 MPa; Enthalpies modélisées: ◇ 5 MPa ;

L'enthalpie de solution de CaCl_2 est proche de l'enthalpie de la solution dans NaCl et elle-même proche de l'enthalpie dans de l'eau pure, pour une même température (323 K). L'enthalpie de solution de dioxyde de carbone dans Na_2SO_4 aqueux est inférieure à ce qui est observé pour le NaCl (Figure V-6). Le Tableau V-6 résume les valeurs de données enthalpiques obtenues expérimentalement et par modélisation.

Tableau V-6 Enthalpie de solution du CO_2 dans l'eau et solutions aqueuses de sel. Comparaison entre valeurs obtenues expérimentalement et par modélisation.

p (MPa)	$\Delta_{\text{SOL}}H_{\text{calc}}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$	$\Delta_{\text{SOL}}H_{\text{exp}}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{CO}_2$
323.1 K		
{$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$}		
2.3	-14.19	-13.95
5.1	-13.29	-13.38
10.4	-8.56	-7.62
16.2	-5.5	-5.20
{$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2, 0.74 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$}		
5.0	-13.48	-12.90
9.9	-8.88	-8.80
15	-5.63	-5.70
{$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2, 1.94 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$}		
5.0	-13.44	-12.41
9.9	-9.13	-6.70
15	-5.81	-6.03
{$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4, 0.74 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$}		
4.9	-11.84	-11.63
373.1 K		
{$\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2, 0.74 \text{ mol}\cdot\text{Kg}^{-1}$}		
5.1	-5.99	-4.8
10.6	-4.34	-3.30

La Figure V-6 montre une comparaison entre les différents systèmes étudiés (CO₂ avec eau, CaCl₂ et Na₂SO₄) à 323 K (gauche) et 373 K (droite).

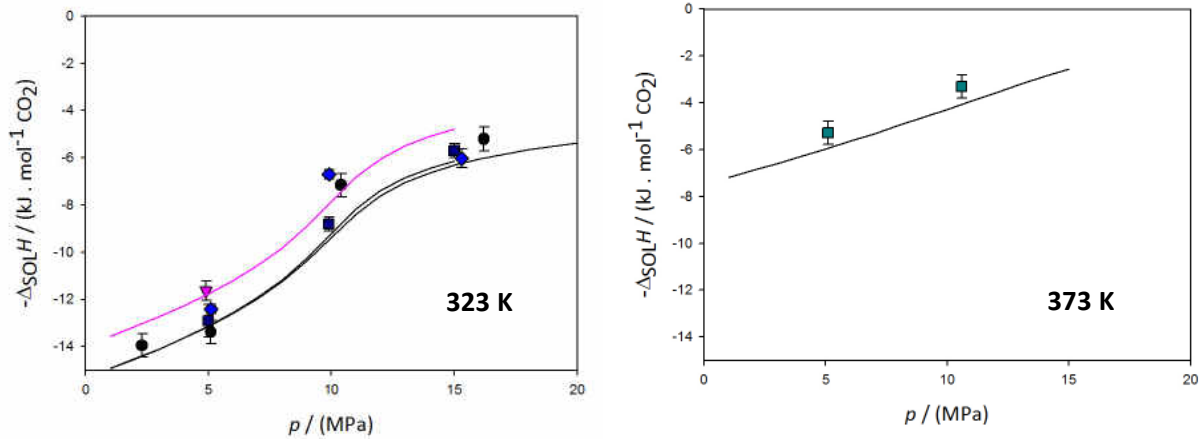


Figure V-6 Enthalpie de solution du CO₂ dans H₂O, et dans des solutions aqueuses de CaCl₂ (0.74 et 1.94 mol.kg⁻¹) et dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹) à 323.1 et 373.1 K et des pressions de 5 à 15 MPa. **Légende:** Gauche ● expérimental {CO₂-H₂O}. — modèle, {CO₂-H₂O}. ■ expérimental, {CO₂-H₂O-CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹)}. — modèle {CO₂-H₂O-CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹)}. ◆ expérimental {CO₂-H₂O-CaCl₂ (1.94 mol.kg⁻¹)}. — modèle {CO₂-H₂O-CaCl₂ (1.94 mol.kg⁻¹)}. ▼ expérimental, {CO₂-H₂O-Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹)}. — modèle {CO₂-H₂O- Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹)}. **Droite :** ■ experimental — modèle

Prediction de la solubilité du CO₂ dans l'eau et des solutions aqueuses d'électrolyte – comparaison avec les données expérimentales et de la littérature

A 323 K, la solubilité du dioxyde de carbone a été déterminée par le modèle dans des solutions aqueuses de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ et 1.94 mol.kg⁻¹ de 5 à 15 MPa, et dans des solutions aqueuses de Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹ à 5 MPa. Les solubilités du CO₂ dans les solutions aqueuses d'électrolyte et les déviations relatives standard (RSD %) ont été calculées et sont rapportées dans les Tableaux C2.1 à C2.3, dans les annexes, section C2.

$$RSD / (\%) = \left| \frac{m_{CO_2 \text{ litt.}} - m_{CO_2 \text{ calc.}}}{m_{CO_2 \text{ litt.}}} \right| \cdot 100 \quad \text{V-51}$$

Les solubilités du gaz dans l'eau et les solutions aqueuses d'électrolyte sont représentées dans la Figure V-8, ainsi que des données de la littérature pour l'eau, et les sels. On observe un bon accord entre les expériences et le modèle thermodynamique et les points de données de la littérature, à l'exception de la solution aqueuse de CaCl₂ à la force ionique 6 (1.94 mol.kg⁻¹) qui est légèrement supérieure à ce que l'on attendait, 5%.

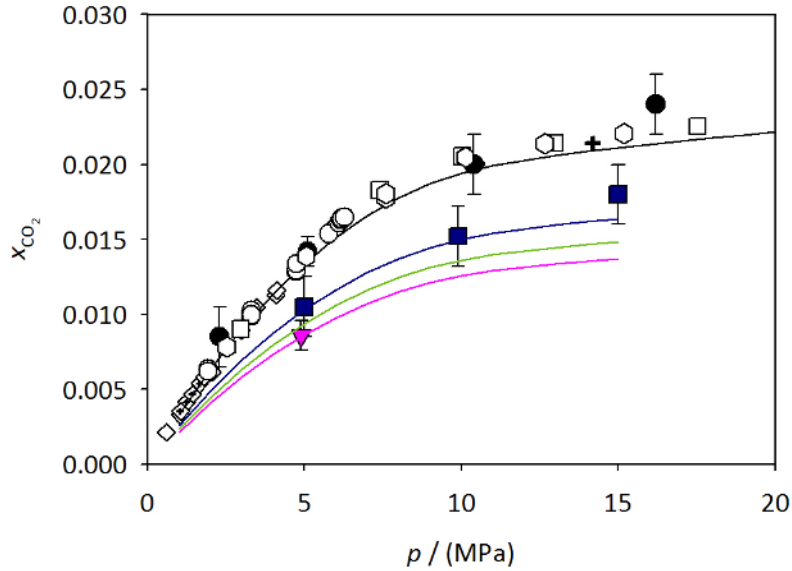


Figure V-7 Solubilités du CO₂ dans H₂O, dans des solutions aqueuses de sel à force ionique $I=2 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 323.1 K et des pressions de 5 à 15 MPa. Légende: ● Ce travail, expérimental {CO₂-H₂O}. — Ce travail, modèle {CO₂-H₂O}. Littérature: ○ Messabeb et al. [86] {CO₂-H₂O} □ Hou et al. [79] {CO₂-H₂O} ◇ Lucile et al. [76] {CO₂-H₂O} + Koschel et al. [10] {CO₂-H₂O} ▽ Bamberger et al. [59] {CO₂-H₂O} ◆ Rumpf et al. [54] {CO₂-H₂O} □ Weibe and Gaddy. [22]-[23] {CO₂-H₂O} ■ Ce travail, expérimental, {CO₂-H₂O-CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹)}. — Ce travail, modèle {CO₂-H₂O-CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹)}. — Ce travail, modèle {CO₂-H₂O- NaCl (1.99 mol.kg⁻¹)}. ▽ Ce travail, expérimental, {CO₂-H₂O-Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹)}. — Ce travail, modèle {CO₂-H₂O-Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹)}.

La dissolution du dioxyde de carbone a été déterminée dans des solutions aqueuses de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à 373 K et deux pressions de 5 à 10 MPa et comparée avec des données expérimentales (Figure V-9). On observe que les valeurs calculées sont environ 5% inférieures aux valeurs expérimentales.

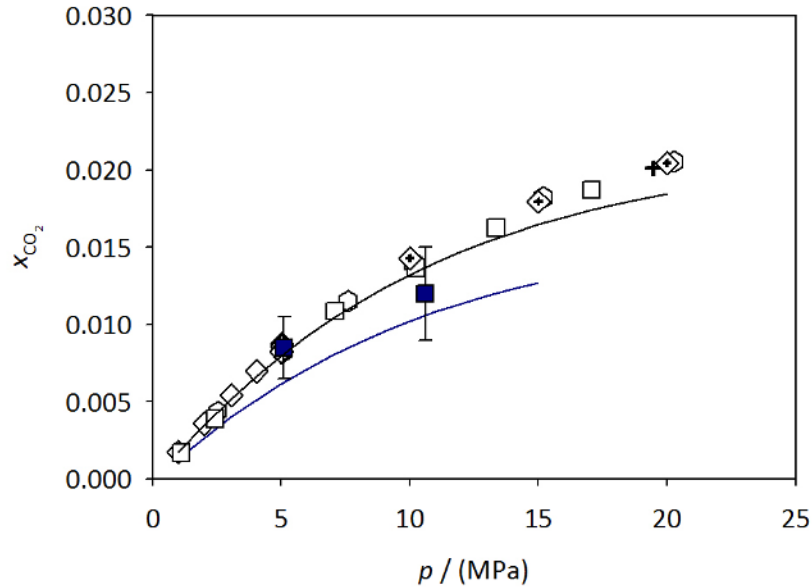


Figure V-8 Solubilités du CO₂ dans des solutions aqueuses de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹) 373.1 K et des pressions de 5 à 10 MPa.
Légende: ■ Ce travail, expérimental, {CO₂-H₂O-CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹)}. — Ce travail, modèle {CO₂-H₂O-CaCl₂(0.74 mol.kg⁻¹)}.
 — Ce travail, modèle, {CO₂-H₂O}.

Littérature {CO₂-H₂O}: + Koschel et al. [10]; ◇ Lucile et al. [76] □ Weibe et Gaddy. [22]-[23] □ Hou et al. [79]; ◆ Rumpf et al. [54].

Résultats obtenus pour la régression des paramètres d'interaction

Comme indiqué précédemment, les paramètres d'interaction ont été ajustés aux données de la littérature. Ils sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V-7 Paramètres d'interaction calculées CO₂ – Sel

CO₂ – Salt			
$f(T) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2}$			
	A	b	c
CO₂-NaCl	$8.75 \cdot 10^{-2}$	3.30079271	$-9.45 \cdot 10^{-1}$
CO₂-CaCl₂	$2.13 \cdot 10^{-1}$	-14.06891946	0
CO₂-Na₂SO₄	$-4.48 \cdot 10^{-2}$	$1.11 \cdot 10^2$	$-5.25 \cdot 10^1$

| VI

CONCLUSIONS

Le travail rapporté dans cette thèse concerne l'étude thermodynamique de la dissolution du dioxyde de carbone et du dioxyde de soufre dans l'eau et dans les solutions aqueuses d'électrolyte. L'approche réalisée est double : étude expérimentale et ajustement d'un modèle thermodynamique.

Du point de vue expérimental, des défis ont été relevés lors de l'étude de nos systèmes. La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau et dans les solutions aqueuses salines est faible. Ainsi, techniquement, pour pouvoir déterminer l'enthalpie de solution et la solubilité du gaz dissout par calorimétrie à écoulement (spécialement aux hautes pressions), il a été nécessaire d'effectuer les expériences dans des conditions proches des limites expérimentales de nos appareils : le débit de gaz doit être extrêmement bas par rapport à celui du liquide. Pour faire face à cette difficulté, nous avons décidé de combiner la technique expérimentale avec la modélisation, dans le domaine insaturé, pour pouvoir estimer correctement l'enthalpie de solution et la solubilité du gaz dans les solutions aqueuses salines.

De plus, au cours du travail expérimental, des complications ont été rencontrées, spécialement à cause de la nature hautement corrosive des systèmes à étudier (sels dissous et SO_2). Pour éviter de corroder certaines parties très coûteuses (pompes seringue haute pression) un cylindre ou une boucle en acier inoxydable ont été ajoutés à l'installation expérimentale. De plus, l'unité de mélange, ainsi que de la ligne calorimétrique, ont subi un processus de corrosion sévère, ce qui nous a obligé à remplacer ces éléments très fréquemment. Pour réduire les problèmes de corrosion l'utilisation de l'hastelloy est fortement conseillée, si possible.

Plusieurs unités de mélange, de différentes conceptions, ont été développées et testées. La configuration présentée dans le Chapitre III, avec des tubes concentriques, a été considérée comme la meilleure option pour mesurer l'étude de nos systèmes aux hautes pressions.

L'étude expérimentale repose sur des mesures calorimétriques adaptées à la détermination des enthalpies de solution du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses de sel, dans un domaine de compositions représentatif des aquifères salins profonds. Les systèmes étudiés dans cette thèse sont :

- $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}\}$, température de 323 K et pressions entre 2.3 et 16 MPa;
- $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}, 1.99 \text{ mol.Kg}^{-1}\}$, température de 323 K et pressions de 4.9 et 9.9 MPa;
- $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2, 0.74 \text{ et } 1.94 \text{ mol.Kg}^{-1}\}$, température de 323 et 373 K, pressions de 5 à 15 MPa;
- $\{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4, 0.73 \text{ mol.Kg}^{-1}\}$, température de 323 et pression de 5 MPa;
- $\{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}\}$, température de 323 K et pressions de 0.3 MPa;
- $\{\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}, 1.95 \text{ mol.Kg}^{-1}\}$, température de 323 K et pressions de 0.3 MPa;

Ces données expérimentales vont permettre de compléter les bases de données des logiciels industriels tels que Aspen, PROSIM ou PhreeqC afin d'optimiser les paramètres des modèles.

Nous avons utilisé un modèle thermodynamique γ - ϕ pour estimer l'enthalpie de solution du CO_2 dans les solutions aqueuses d'électrolyte. La non-idéalité de la phase de vapeur est décrite par les coefficients de fugacité ϕ et sont obtenus à partir d'une équation de Peng-Robinson. La non-idéalité de la phase liquide est décrite par les coefficients d'activité γ qui sont calculés à partir d'un modèle de Pitzer modifié par Edwards [114]. Les paramètres d'interaction gaz-sel ont été ajustés à partir des données d'équilibre liquide-vapeur de la littérature. Le modèle ainsi ajusté a ensuite été utilisé pour estimer les solubilités et les enthalpies de solution du CO_2 dans NaCl , CaCl_2 et Na_2SO_4 dans la gamme de pressions, températures et concentration de sels cités précédemment. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux données de la littérature et aux valeurs obtenues par le modèle thermodynamique : un bon accord a été obtenu.

L'étude a été menée afin de caractériser l'influence de la pression, de la température, de la nature du sel et de sa concentration sur la solubilité et les enthalpies de dissolution. Nos études (expérimentale et modélisation), montrent un effet important de *salting-out* dans les solutions aqueuses d'électrolyte: plus la concentration en sel est élevée, plus la solubilité du gaz diminue. En ce qui concerne l'enthalpie de solution on n'observe pas un effet significatif de la concentration. On a observé que le changement de la nature du sel (soit le cation soit l'anion) dans les solutions aqueuses d'électrolyte n'a pas entraîné de grands changements pour les grandeurs calorimétriques. Enfin, l'influence de la pression n'est pas significative sur l'enthalpie de solution. La variation de l'enthalpie correspond à la variation de l'enthalpie résiduelle en fonction de la pression. Cependant, il convient de noter l'influence beaucoup plus importante de la pression sur la solubilité du gaz dans les solutions aqueuses.

Une étude des volumes molaires à dilution infinie de CO_2 dans l'eau a également été entreprise. Un nouveau dispositif expérimental a été mis en place afin de déterminer cette grandeur avec une grande précision. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec la littérature.

Enfin, les premiers résultats obtenus en présence de SO_2 ont montré une bonne cohérence avec la littérature. Ces mesures représentent un challenge encore plus important que le CO_2 , du fait de la nature toxique de ce gaz. La méthodologie pour la mesure de ce type de composés a été éprouvée et validée.

Plusieurs perspectives de travail intéressantes peuvent être envisagées suite à cette étude. Au niveau expérimental, l'analyse du comportement particulier de l'enthalpie de solution des gaz co-injectés (NO, NO₂, O₂) aux hautes pressions serait intéressante. Il est à noter néanmoins que la solubilité de certains de ces gaz dans l'eau (oxygène par exemple) est encore plus faible que CO₂. De plus certains autres (NO par exemple) sont chimiquement instables à des températures supérieures à l'ambiante, ce qui peut compliquer l'interprétation des résultats.

Il n'existe pas beaucoup d'informations sur le comportement du CO₂ mélangé avec les gaz Co-injectés. Une étude la dissolution des mélanges de gaz dans les solutions aqueuses d'électrolyte peut apporter des informations extrêmement importantes pour le stockage géologique du CO₂ dans les aquifères salins profonds.

Les données de volumes molaires de gaz co-injectés à dilution infinie sont inexistantes dans la littérature. La mesure de ces propriétés par densitométrie peut apporter une précieuse contribution au développement des modèles thermodynamiques précis. Le nouveau dispositif expérimental mis en place va permettre d'obtenir ces données, fondamentales pour les modèles.

Aujourd'hui, la conception des procédés exige des modèles thermodynamiques rigoureux capables de prédire les propriétés d'équilibre et obtenir des résultats précis dans les régions sous-critiques et critiques. Parfois, la réalisation simultanée de ces exigences peut-être une tâche difficile pour une équation d'état. Par exemple, modèles thermodynamiques comme PPR78 ont été développés pour faire face à ces exigences et peuvent être implémenté avec les systèmes contenant un mélange de gaz.

REFERENCES

- [1] M. Beckert and E. Brun, "Changements climatiques 2014 : Rapport de synthèse Résumé à l'intention des décideurs," GIEC, vol. 3, 2014.
- [2] Club du CO₂, "Captage, Stockage et Valorisation du CO₂ : Une solution pour demain." 2016. [Online]. Available: <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/>. [Accessed: 28-Nov-2016].
- [3] The Center for Climate and Energy Solutions, "Carbon capture use and storage," 2016. [Online]. Available: <http://www.c2es.org/technology/factsheet/CCS>. [Accessed: 27-Nov-2016].
- [4] "Great point energy." 2016. [Online]. Available : <https://www.greatpointenergy.com/leadingcarbonsolution.php>. [Accessed: 20-Apr-2016].
- [5] SoCalCarb, "Storage Saline aquifers," 2010. [Online]. Available: <http://socalcarb.org/>. [Accessed: 27-Nov-2016].
- [6] S. Benson *et al.*, "Underground geological storage," *Ipcc*, pp. 195–276, 2005.
- [7] J. Howard, "What water taught me," *Creation Science.*, 2012. [Online]. Available: <https://alreadyanswered.org/page/201/>. [Accessed: 01-Dec-2016].
- [8] M. R. Wright, "An Introduction to electrolyte solutions," Wiley 2007.
- [9] C. Wells, Solubility of DDT and 2,4-D in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Carbon Dioxide Saturated with Water" *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, pp. 2757-2763, 2014.
- [10] D. Koschel, J. Y. Coxam, L. Rodier, and V. Majer, "Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 247, pp. 107–120, 2006.
- [11] R. L. Berg and C. E. Vanderzee, "Thermodynamics of carbon dioxide and carbonic acid: (a) the standard enthalpies of solution of Na₂CO₃(s), NaHCO₃(s), and CO₂(g) in water at 298.15 K; (b) the standard enthalpies of formation " *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 10, pp. 1113–1136, 1978.
- [12] S. Gill and I. Wadsö, "Flow-microcalorimetric techniques for solution of slightly soluble gases. Enthalpy of solution of oxygen in water at 298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 14, pp. 905–919, 1982.
- [13] J. M. S. Fonseca, R. Dohrn, and S. Peper, "High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005-2008)," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 300, pp. 1–69, 2011.
- [14] S. Wroblewski, "The solubility of carbon dioxide in water," *Ann. Phys. Chem.*, vol. 18, pp. 290–308, 1883.
- [15] W. Sander, "The solubility of carbon dioxide in water.," *Z. Phys. Chem., Stochiom. Verwandtsch.*, vol. 78, pp. 513 – 549, 1912.
- [16] O. Haehnel, "Über die Löslichkeit des Magnesiumcarbonats in kohlenstoffhaltigem Wasser nnter höheren Kohlen-," vol. 165, pp. 61–74, 1924.
- [17] W. Kunerth, "Solubility of CO₂ and N₂O in certain solvents," *Phys. Rev.*, vol. 19, pp. 512–524, 1922.

- [18] Morgan and Pyne, "Solubility relations in gas-liquid systems I: A new apparatus for determining gas solubility.," vol. 6, pp. 20–23, 1932.
- [19] O. Morgan, "An investigation of the equilibria existing in gas-water forming electrolytes.," *Can. J. Res.*, vol. 5, pp. 162–199, 1931.
- [20] V. Kritschewsky, I.R., Shaworonkoff, N.M., Aepelbaum, "Combined solubility of gases in liquids under pressure: I. Solubility of carbon dioxide in water from its mixtures with hydrogen of 20 and 30° C and total pressure of 30 kg/cm².," *Z. Phys. Chem., Stochiom. Verwandtsch.*, vol. A175, pp. 232–238, 1935.
- [21] Y. D. Zel'vinskii, "Measurements of carbon dioxide solubility in water.," *r. Zhurn. Khim. Prom.*, vol. 14, pp. 1250–1257 (in Russian), 1937.
- [22] R. Wiebe and V.L.Gaddy, "The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, pp. 1933–1936, 1939.
- [23] R. Wiebe and V. Gaddy, "The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 and at pressures to 500 atmospheres: critical phenomena," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 315, no. 1, pp. 61–63, 1940.
- [24] A. E. Markham and K. A. Kobe, "The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, pp. 449–454, 1941.
- [25] H. S. Harned and R. D. Jr., "The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°C," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 2030–2037, 1943.
- [26] C. F. Prutton and R. L. Savage, "The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120° and High Pressures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, pp. 1550–1554, 1945.
- [27] E. Bartholomé and H. Friz, "Lslichkeit von Kohlen dioxyd in Wasser bei heren Drucken," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 28, no. 11, pp. 706–708, 1956.
- [28] S. D. Malinin., "The system water-carbon dioxide at high temperatures and pressures. " *Geokhimiya*, vol. 3, pp. 235–245, 1959.
- [29] J. Ellis and R. M. Golding, "The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions," *Am. J. Sci*, vol. 261, pp. 47–60, 1963.
- [30] K. T. and E. Frank, "Das zweiphasengebiet und die kritische kurve im system kohlendioxid-wasser bis zu drucken von 3500 bar.," *Zeitschrift fur Phys. Chem.*, vol. 37, pp. 387–401, 1963.
- [31] S. Yeh and R. E. Peterson., "Solubility of carbon dioxide, krypton, and xenon in aqueous solution.," *J. Pharm. Sci.*, vol. 53, pp. 822–824, 1964.
- [32] S. Takenouchi and G. C. Kennedy, "The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures," *Am. J. Sci*, vol. 262, pp. 1055–1074, 1964.
- [33] S. Takenouchi and G. C. Kennedy, "The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures," *Am. J. Sci.*, vol. 263, pp. 445–454, 1965.

- [34] I. Vilcu, R., Gainar, "Löslichkeit der Gase Unter Druck in Flüssigkeiten .i. das System Kohlendioxid-Wasser.," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 12, p. 181–189 (in German), 1967.
- [35] J. Matous, J., Sobr, J., Novak, J.P., Pick, "Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm.," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 34, pp. 3982–3985, 1969.
- [36] P. B. Stewart and P. Munjal, "Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5°C to 25°C and 10 to 45 Atm," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 15, pp. 67–71, 1970.
- [37] C. Hsu., "Solubility of cyclopropane in alkyl carboxylic acids.," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 16, pp. 93–95, 1971.
- [38] N. I. Malinin and S.D., Savelyeva, "The solubility of CO₂ in NaCl and CaCl₂ solutions at 25, 50, and 75°C under elevated CO₂ pressures.," *Geokhimiya*, vol. 6, pp. 643–653, 1972.
- [39] N. A. Malinin, S.D., Kurorskaya, "Investigation of CO₂ solubility in a solution of chlorides at elevated temperatures and pressures of CO₂.," *Geokhimiya*, vol. 4, pp. 547–551, 1975.
- [40] J. Tokunaga, "Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous alcohol solutions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, pp. 41–46, 1975.
- [41] A. N. Sabirzyanov, R. A. Shagiakhmetov, F. R. Gabitov, A. A. Tarzimanov, and F. M. Gumerov, "Water solubility of carbon dioxide under supercritical and subcritical conditions," *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 37, pp. 51–53, 2003.
- [42] A. Zawlsza and B. Malesinska, "Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 26, pp. 388–391, 1981.
- [43] G. Gillespie, "Vapor–liquid and liquid–liquid equilibria: water–methane, water–carbon dioxide, water–hydrogen sulfide, water–n-pentane, water–methane–n-pentane, Gas Processors Association, Tulsa, Research Report RR48.," 1982.
- [44] P. M. Oleinik, "Method of Evaluating Gases in Liquids and Volumetric Properties of Solutions Under Pressure.," *J. Chem. Thermodyn.*, vol.176, pp. 198-203,1986.
- [45] M. A. Postigo and M. Katz, "Solubility and thermodynamics of carbon dioxide in aqueous ethanol solutions," *J. Solution Chem.*, vol. 16, pp. 1015–1024, 1987.
- [46] J. A. Briones, J. C. Mullins, M. C. Thies, and B. U. Kim, "Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 36, pp. 235–246, 1987.
- [47] G. Mueller, G., Bender, E., Maurer, "Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternaren Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin.," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 148–160, 1988.
- [48] R. D'Souza, J. R. Patrick, and A. S. Teja, "High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - n-Hexadecane and Carbon Dioxide - Water Systems," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 66, pp. 319–323, 1988.

- [49] J. A. Nighswander, N. Kalogerakis, and A. K. Mehrotra, "Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200 degree °C," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 34, pp. 355–360, 1989.
- [50] T. Sako *et al.*, "Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 24, pp. 449–455, 1991.
- [51] M. B. King, A. Mubarak, J. D. Kim, and T. R. Bott, "The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 5, pp. 296–302, 1992.
- [52] R. Crovetto and R. H. Wood, "Solubility of CO₂ in water and density of aqueous CO₂ near the solvent critical temperature," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 74, pp. 271–288, 1992.
- [53] R. Dohrn, A. P. Bünz, F. Devlieghere, and D. Thelen, "Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO₂ and ethanol with a novel apparatus," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 83, pp. 149–158, 1993.
- [54] B. Rumpf, H. Nicolaisen, C. Öcal, and G. Maurer, "Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation," *J. Solution Chem.*, vol. 23, pp. 431–448, 1994.
- [55] H. Teng, "Solubility of Liquid CO₂ in Synthetic Sea Water at Temperatures from 278 K to 293 K and Pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa" *J. Chem. Eng. Data*, vol. 9568, pp. 2–5, 1998.
- [56] H. K. Da-Qing Zheng, Tian-Min Guo, "Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHCl₃, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₆F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 129, pp. 197–209, 1997.
- [57] Dhima, J. De Hemptinne, and J. Jose, "Solubility of hydrocarbons and CO₂ mixtures in water under high pressure," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 3144–3161, 1999.
- [58] S. O. Yang, I. M. Yang, Y. S. Kim, and C. S. Lee, "Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 175, pp. 75–89, 2000.
- [59] A. Bamberger, G. Sieder, and G. Maurer, "High-pressure phase equilibrium of the ternary system carbon dioxide + water + acetic acid at temperatures from 313 to 353 K," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 32, pp. 15–25, 2004.
- [60] Phillip Servio and Peter Englezos, "Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 190, pp. 127–134, 2001.
- [61] J. Qin, R. J. Rosenbauer, and Z. Duan, "Experimental Measurements of Vapor – Liquid Equilibria of the H₂O + CO₂ + CH₄ Ternary System," *J. Chem. Eng. Data*, pp. 1246–1249, 2008.
- [62] G. K. Anderson, "Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, pp. 219–222, 2002.
- [63] J. Kiepe, S. Horstmann, K. Fischer, and J. Gmehling, "Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO₂ + H₂O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 4393–4398, 2002.

- [64] S. Bando, F. Takemura, M. Nishio, E. Hihara, and M. Akai, "Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60)°C and (10 to 20) MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, pp. 576–579, 2003.
- [65] A. Chapoy, H. Mohammadi, Chareton, B. Tohidi, and D. Richon, "Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 1794–1802, 2004.
- [66] Z. Li, M. Dong, S. Li, and L. Dai, "Densities and solubilities for binary systems of carbon dioxide + water and carbon dioxide + brine at 59°C and pressures up to 29 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, pp. 1026–1031, 2004.
- [67] A. Valtz, A. Chapoy, C. Coquelet, P. Paricaud, and D. Richon, "Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 226, pp. 333–344, 2004.
- [68] M. D. Bermejo, A. Martín, L. J. Florusse, C. J. Peters, and M. J. Cocero, "The influence of Na₂SO₄ on the CO₂ solubility in water at high pressure," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 238, pp. 220–228, 2005.
- [69] I. Dalmolin, E. Skovroinski, A. Biasi, M. L. Corazza, C. Dariva, and J. V. Oliveira, "Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 245, pp. 193–200, 2006.
- [70] Y. S. Kim, B. D. Lim, J. E. Lee, and C. S. Lee, "Solubilities of Carbon Dioxide, Methane, and Ethane in Sodium Chloride Solution Containing Gas Hydrate," *J. Chem. Eng. Data.*, vol. VI, pp. 1351–1354, 2008.
- [71] J. M. Han, H. Y. Shin, B.-M. Min, K.-H. Han, and A. Cho, "Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide+water system," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, pp. 212–216, 2009.
- [72] C. E. P. S. Campos, H. G. D. Villardi, F. L. P. Pessoa, and a. M. C. Uller, "Solubility of Carbon Dioxide in Water and Hexadecane: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling," *J. Chem. Eng. Data.*, vol. 54, pp. 2881–2886, 2009.
- [73] G. Ferrentino, D. Barletta, M. O. Balaban, G. Ferrari, and M. Poletto, "Measurement and prediction of CO₂ solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 52, pp. 142–150, 2010.
- [74] Y. Liu, M. Hou, G. Yang, and B. Han, "Solubility of CO₂ in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl₂ and their mixed salts at different temperatures and pressures," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 56, pp. 125–129, 2011.
- [75] W. Yan, S. Huang, and E. H. Stenby, "Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 5, pp. 1460–1477, 2011.
- [76] F. Lucile, J. Serin, D. Houssin, and P. Arpentinier, "Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15–393.15)K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, pp. 784–789, 2012.

- [77] J. Rosenqvist, A. D. Kilpatrick, and B. W. D. Yardley, "Solubility of carbon dioxide in aqueous fluids and mineral suspensions at 294K and subcritical pressures," *Appl. Geochemistry*, vol. 27, pp. 1610–1614, 2012.
- [78] V. Savary *et al.*, "The solubility of CO₂+H₂S mixtures in water and 2M NaCl at 120°C and pressures up to 35MPa," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 10, pp. 123–133, 2012.
- [79] S.-X. Hou, G. C. Maitland, and J. P. M. Trusler, "Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide+water) mixture at temperatures from 298.15K to 448.15K," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 73, pp. 87–96, 2013.
- [80] D. V.-M. Danlu Tong and J. P. Martin Trusler, "Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of CaCl₂ or MgCl₂ and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, pp. 2116–2124, 2013.
- [81] H. Guo, Y. Chen, Q. Hu, W. Lu, W. Ou, and L. Geng, "Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high-pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO₂ solubility in water from 273.15 to 573.15K and from 10 to 120 MPa," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 382, pp. 70–79, 2014.
- [82] J. M. S. S. Fonseca and N. von Solms, "Synthetic methods in phase equilibria: A new apparatus and error analysis of the method," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 86, pp. 49–56, 2014.
- [83] P. J. Carvalho, L. M. C. Pereira, N. P. F. Gonçalves, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho, "Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 388, pp. 100–106, 2015.
- [84] E. Mohammadian, H. Hamidi, M. Assadullah, A. Azdarpour, S. Motamedi, and R. Junin, "Measurement of CO₂ Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, pp. 2042–2049, 2015.
- [85] H. Zhao, M. V. Fedkin, R. M. Dilmore, and S. N. Lvov, "Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15K and 150bar and modeling up to 573.15K and 2000bar," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 149, pp. 165–189, 2015.
- [86] H. Messabeb, F. Contamine, P. Cézac, J. P. Serin, and E. C. Gaucher, "Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, pp. 3573–3584, 2016.
- [87] G. K. Anderson, "Solubility of carbon dioxide in water under incipient clathrate formation conditions," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, pp. 219–222, 2002.
- [88] J. Carroll, J. D. Slupsky, and A. E. Mather, "The solubility of carbon dioxide in water at low pressure.," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, pp. 1201–1209, 1991.
- [89] Z. Duan and R. Sun, "An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar," *Chem. Geol.*, vol. 193, pp. 257–271, 2003.

- [90] Z. Duan, R. Sun, C. Zhu, and I. M. Chou, "An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻," *Mar. Chem.*, vol. 98, pp. 131–139, 2006.
- [91] L. W. Diamond and N. N. Akinfiev, "Solubility of CO₂ in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of literature data and thermodynamic modelling," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 208, pp. 265–290, 2003.
- [92] N. Spycher, K. Pruess, and J. Ennis-King, "CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, pp. 3015–3031, 2003.
- [93] N. Spycher and K. Pruess, "CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12-100°C and up to 600 bar," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, pp. 3309–3320, 2005.
- [94] S. He and J. W. Morse, "The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 57, pp. 3533–3554, 1993.
- [95] C. Langlais, 2013, "Impacts géochimiques de la présence d'oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO₂: caractérisation de solubilités," Ph.D dissertation, L'Université de Pau et des Pays de l'adour.
- [96] H. Guo, Y. Huang, Y. Chen, and Q. Zhou, "Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO₂ Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, pp. 466–474, 2016.
- [97] I. Joassard, F. Wong, F.-X. Dussud, J. Duvernoy, and R. Morel, "Chiffres clés du climat France et Monde-Édition 2016," *Paris 2015 - Un Clim. Chang. Conf.*, p. 60, 2016.
- [98] A. Bastami and P. Allahgholi, Mohammad Pourafshary, "Experimental and modelling study of the solubility of CO₂ in various CaCl₂ solutions at different temperatures and pressures.," *Pet. Sci.*, vol. 11, pp. 569–577, 2014.
- [99] H. R. Corti, M. E. Krenzer, J. J. De Pablo, and J. M. Prausnitz, "Effect of a Dissolved Gas on the Solubility," pp. 1043–1050, 1990.
- [100] B. Rumpf and G. Maurer, "An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes," *Berichte der Bunsengesellschaft - Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 85–97, 1993.
- [101] W.T. Smith and R.B. Parkhurst, "The solubility of sulfur dioxide in suspensions of calcium and magnesium hydroxides.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 4, pp. 1918– 1927, 1922.
- [102] J. C. Hudson, "The solubility of sulphur dioxide in water and in aqueous solutions of potassium chloride and sodium sulphate.," *J. Chem. Soc.*, vol. 127, pp. 1332– 1347, 1925.
- [103] H. F. Johnstone and Leppla P.W., "The solubility of sulfur dioxide at low partial pressures. the ionization constant and heat of ionization of sulfurous acid.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 2233–2238, 1934.

- [104] W. L. Conrad, F.H. and Beuschlein, "Some equilibrium relations in the system calcium oxide-sulfur dioxide-water (acid region) at pressures below atmospheric.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, pp. 2554–2562, 1934.
- [105] B. Rumpf and G. Maurer, "Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 81, pp. 241–260, 1992.
- [106] M. K. Mondal, "Experimental determination of dissociation constant, Henry's constant, heat of reactions, SO₂ absorbed and gas bubble–liquid interfacial area for dilute sulphur dioxide absorption into water.," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 253, pp. 98–107, 2007.
- [107] A. C. Shaw, M. A. Romero, R. H. Elder, B. C. R. Ewan, and R. W. K. Allen, "Measurements of the solubility of sulphur dioxide in water for the sulphur family of thermochemical cycles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 4749–4756, 2011.
- [108] J. Xia, B. Rumpf, and G. Maurer, "The solubility of sulfur dioxide in aqueous solutions of sodium chloride and ammonium chloride in the temperature range from 313 K to 393 K at pressures up to 3.7 MPa: Experimental results and comparison with correlations," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 165, pp. 99–119, 1999.
- [109] J. Setchenov, "Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure.," *J. Phys. Chem*, vol. 4, pp. 117–128, 1889.
- [110] J. Dubessy, J., Tarantola, A., Sterpenich, "Modeling of Liquid-Vapour Equilibria in the H₂O-CO₂-NaCl and H₂O-H₂S-NaCl Systems to 270°C.," *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, vol. 2, pp. 339–355, 2005.
- [111] K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes: 1. Theoretical bases and general equations.," *J. Phys. Chem*, vol. 77, pp. 268–277, 1973.
- [112] L. Barta and I. Bradley, "Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperature brines.," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 49, pp. 195–203, 1985.
- [113] J. Xia, Á. Pérez-Salado Kamps, B. Rumpf, and G. Maurer, "Solubility of hydrogen sulfide in aqueous solutions of single strong electrolytes sodium nitrate, ammonium nitrate, and sodium hydroxide at temperatures from 313 to 393 K and total pressures up to 10 MPa," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 167, pp. 263–284, 2000.
- [114] T. J. Edwards, G. Maurer, J. Newman, and J. M. Prausnitz, "Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes," *AIChE J.*, vol. 24, pp. 966–976, 1978.
- [115] A. Auroux, Springer Series in Materials Science 154 Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis. SPRINGER, 2013.
- [116] A. K. Carson, K.N. Marsh, "Enthalpy of solution of carbon dioxide in (water + monoethanolamine, or diethanolamine, or N-methyldiethanolamine) and (water + monoethanolamine + N-methyldiethanolamine) at T = 298.15 K.," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 32, pp. 1285–1296, 2000.

- [117] R. P. Stokes, K.N.Marsh, "An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing.," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 2, pp. 211–221, 1969.
- [118] K. Battino, "An isothermal displacement calorimeter for the measurement of the enthalpy of solution of gases.," *Aust. J. Chem.*, vol. 33, pp. 1997–2003, 1980.
- [119] I. Kim and H. Svendsen, "Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in Monoethanolamine (MEA) and 2 (Aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions.," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 5803–5809, 2007.
- [120] R. Oscarson, X. Chen, "A thermodynamically consistent model for the prediction of solubilities and enthalpies of solution of acid gases in aqueous alkanolamine solutions.," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, vol. 4, pp. 486-494, 1995.
- [121] J.J. Christensen, L.D. Hansen, D.J. Eatough, R.M. Izatt, R.M. Hart, "Isothermal high pressure flow calorimeter.," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 47, pp. 730–734, 1976.
- [122] J. B. Ott, G. V Cornett, C. E. Stouffer, C. Guanquan, and J. J. Christensen, "Excess enthalpies of (ethanol," pp. 867–875, 1986.
- [123] C. Mathonat, V. Majer, a. E. Mather, and J.-P. E. Grolier, "Use of Flow Calorimetry for Determining Enthalpies of Absorption and the Solubility of CO₂ in Aqueous Monoethanolamine Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 4136–4141, 1998.
- [124] R. Dohrn, J. M. S. Fonseca, and S. Peper, "Experimental methods for phase equilibria at high pressures.," *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 3, no. March, pp. 343–67, 2012.
- [125] S. Peper and R. Dohrn, "Sampling from fluid mixtures under high pressure: Review, case study and evaluation," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, pp. 2–15, 2012.
- [126] W. C. Andersen, R. E. Sievers, A. F. Lagalante, and T. J. Bruno, "Solubilities of cerium(IV), terbium(III), and iron(III) -diketonates in supercritical carbon dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1045–1049, 2001.
- [127] Khanna, "Raman-spectroscopy of oligometric SiO species isolated in a solid methane," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, pp. 7881-7887, 1999.
- [128] J. M. S. Fonseca, 2010, "Design , Development and Testing of New Experimental Equipment for the Measurement of Multiphase Equilibrium," Ph.D dissertation, Technical University of Denmark.
- [129] U. K. Deiters and G. M. Schneider, "High pressure phase equilibria: experimental methods," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 29, pp. 145–160, 1986.
- [130] C. E. Schwarz and I. Nieuwoudt, "Phase equilibrium of propane and alkanes part I. Experimental procedures, dotriacontane equilibrium and EOS modelling," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 27, pp. 133–144, 2003.
- [131] F. E. Wubbolts, O. S. L. Bruinsma, and G. M. Van Rosmalen, "Measurement and modelling of the solubility of solids in mixtures of common solvents and compressed gases," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 32, pp. 79–87, 2004.

- [132] H. Arcis, L. Rodier, K. Ballerat-busserolles, and J. Coxam, "Enthalpy of solution of CO₂ in aqueous solutions of methyldiethanolamine at T = 372.9 K and pressures up to 5 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, pp. 836–841, 2009.
- [133] SETARAM, "Calorimeter C80." [Online]. Available: <http://www.expertabenelux.com/brochures/C80.pdf>. [Accessed: 11-Nov-2016].
- [134] S. Al Ghafri, G. C. Maitland, and J. P. M. Trusler, "Densities of aqueous MgCl₂(aq), CaCl₂(aq), KI(aq), NaCl(aq), KCl(aq), AlCl₃(aq), and (0.964 NaCl + 0.136 KCl)(aq) at temperatures between (283 and 472) K, pressures up to 68.5 MPa, and molalities up to 6 mol·kg⁻¹," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, pp. 1288–1304, 2012.
- [135] R. Dymond, J. H.; Malhotra, "The Tait equation: 100 years on.," *Int. J. Thermophys.*, pp. 941–951, 1988.
- [136] F. G. E. Perfetti, G. S. Pokrovski, K. Ballerat-Busserolles, V. Majer, "Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 °C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of As(OH)₃ (aq), AsO(OH)₃ (aq) and iron sulfarsenide minerals," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 72, pp. 713–731, 2008.
- [137] D. Archer, "Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system," *J. Phys. Chem.*, vol. 104. pp. 8563–8584, 1992.
- [138] Shen, V.K., Siderius, D.W., Krekelberg, W.P., and Hatch, H.W., Eds., NIST Standard Reference Simulation Website, NIST Standard Reference Database Number 173, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (accessed from 2014-2017).
- [139] M. McBride-Wright, G. C. Maitland, and J. P. M. Trusler, "Viscosity and density of aqueous solutions of carbon dioxide at temperatures from (274 to 449) K and at pressures up to 100 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, pp. 171–180, 2015.
- [140] R. Fernández-Prini, J. L. Alvarez, and A. H. Harvey, "Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 32, pp. 903–916, 2003.
- [141] S. E. Drummond, 1981 "Boiling and mixing of hydrothermal fluids : chemical effects on mineral precipitation.," Ph.D dissertation, Pennsylvania State University.
- [142] J. Sedlbauer, G. Bergin, and V. Majer, "Group contribution method for Henry's Law constant of aqueous hydrocarbons," *AIChE J.*, vol. 48, pp. 2936–2959, 2002.
- [143] R. N. Goldberg and V. B. Parker, "Thermodynamics of solution of SO₂(g) in water and of aqueous sulfur dioxide solutions," *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 90, pp. 341–358, 1985.
- [144] L. Hnedkovský, "Volums of aqueous solutions of CH₄, CO₂, H₂S and NH₃ at temperatures from 298.15 K to 705 K and pressures to 35 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 28, pp. 125–142, 1996.
- [145] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Prentice Hall PTR, 1999.

- [146] S. W. Brelvi and J. P. O'Connell, "Corresponding states correlations for liquid compressibility and partial molal volumes of gases at infinite dilution in liquids," *AIChE J.*, vol. 18, pp. 1239–1243, 1972.
- [147] A. Saul and W. Wagner, "International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 16, pp. 893–901, 1987.
- [148] D. B. Peng, D. Y. and Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59–64, 1976.
- [149] M. E. Paulus and S. G. Penoncello, "Correlation for the carbon dioxide and water mixture based on the Lemmon-Jacobsen mixture model and the Peng-Robinson equation of state," *Int. J. Thermophys.*, vol. 27, pp. 1373–1386, 2006.
- [150] D. J. Bradley and K. S. Pitzer, "Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hueckel parameters to 350.degree.C and 1 kbar," *J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 1599–1603, 1979.
- [151] J. M. Prausnitz and E. G. de Lichtenthaler, Rudiger N. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall; 3 edition, 1998.
- [152] J. L.F. Silvester, K.S. Pitzer, "Thermodynamics of geothermal brines," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 1822–1828, 1977.
- [153] N. Moller, "The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-C₁-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration;," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, pp. 821–837, 1988.
- [154] P. Rogers and K. S. Pitzer, "High temperature thermodynamic properties of aqueous sodium sulfate solutions;," *J. Phys. Chem*, vol. 85, pp. 2886–2895, 1981.

ANNEXES

Annexes A

Annexes A1 Tableaux pour des systèmes avec CO₂

A1.1: Systèmes avec Dioxyde de carbone et eau à 323K

A1.2: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de NaCl à 323K

A1.3: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de CaCl₂ à 323K

A1.4: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de CaCl₂ à 373K

A1.5: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de Na₂SO₄ à 323K

Annexes A2 Figures pour des systèmes avec CO₂

A2.1: Systèmes avec Dioxyde de carbone et eau à 323K

A2.2: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de NaCl à 323K

A2.3: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de CaCl₂ à 323K

A2.4: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de CaCl₂ à 373K

A2.5: Systèmes avec Dioxyde de carbone et solution aqueuse de Na₂SO₄ à 323K

Annexes A3 Tableaux pour des systèmes avec SO₂

A3.1: Système avec Dioxyde de soufre et eau à 323K

A3.2: Système avec Dioxyde de soufre et solution aqueuse de NaCl à 323K

Annexes A4 Figures pour des systèmes avec SO₂

A4.1: Système avec Dioxyde de soufre et eau à 323K

A4.2: Système avec Dioxyde de soufre et solution aqueuse de NaCl à 323K

Annexes B

B1: Densités et volumes molaires apparents du CO₂ dans l'eau

Annexes C

C1: Paramètres d'interaction cation-anion Rumpf et Maurer [100]

C2: Données de solubilité calculées du CO₂ dans l'eau et solutions aqueuses salines à 323 K et 373 K.

A1.1 Dioxyde de carbone / eau 323 K

A1.1.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à température de 323 K et pression de 2.3 MPa

Tableau A1.1.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 2.3 MPa

x	δx	α	$\Delta_{SOL}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{SOL}H$
{CO₂ - H₂O}				
2.3 MPa				
0.0039	2E-05	0.0039	49.2	0.7
0.0042	3E-05	0.0042	48.5	0.9
0.0045	3E-05	0.0045	57.1	1.2
0.0046	3E-05	0.0046	60.5	0.9
0.0054	4E-05	0.0054	68.4	1.0
0.0054	4E-05	0.0055	74.3	1.3
0.0055	4E-05	0.0055	76.1	0.9
0.0055	4E-05	0.0055	73.4	1.0
0.0060	5E-05	0.0060	78.7	1.1
0.0060	5E-05	0.0060	84.6	0.9
0.0063	5E-05	0.0063	83.5	1.4
0.0064	5E-05	0.0065	88.1	1.1
0.0067	4E-05	0.0068	91.6	1.2
0.0071	4E-05	0.0071	96.2	1.5
0.0072	6E-05	0.0072	97.5	1.5
0.0073	6E-05	0.0074	97.9	1.2
0.0075	5E-05	0.0075	100.6	1.2
0.0076	5E-05	0.0077	103.6	1.5
0.0077	5E-05	0.0078	106.9	1.5
0.0080	6E-05	0.0081	103.7	1.5

0.0192	1E-04	0.0196	120.3	2.9
0.0256	1E-04	0.0263	123.9	3.0
0.0320	1E-04	0.0330	121.7	3.2
0.0387	1E-04	0.0403	119.7	3.3

A1.1.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau, exprimée par quantité d'eau, à température de 323 K et pression de 5.1 Mpa

Tableau A1.1.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 5.1 MPa

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂- H₂O}				
5.1 MPa				
0.0108	4E-05	0.0110	143.6	1.4
0.0120	4E-05	0.0121	159.7	1.6
0.0123	4E-05	0.0124	161.3	1.6
0.0137	5E-05	0.0139	189.2	1.9
0.0138	5E-05	0.0140	188.5	1.9
0.0147	5E-05	0.0150	189.8	1.9
0.0156	6E-05	0.0159	196.6	2.0
0.0160	4E-04	0.0163	185.6	1.9
0.0173	4E-04	0.0176	193.3	2.0
0.0187	4E-04	0.0190	194.7	2.0
0.0205	7E-05	0.0209	193.4	1.9
0.0206	5E-04	0.0210	192.9	1.9
0.0268	9E-05	0.0275	194.0	1.9

A1.1.3 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau, exprimée par quantité d'eau, à température de 323 K et pression de 10.4 MPa

Tableau A1.1.3 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 10.4 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂- H₂O}				
10.4 MPa				
0.1095	3E-04	0.1230	152.7	1.1
0.1002	3E-04	0.1113	160.5	1.1
0.0902	3E-04	0.0991	160.1	1.1
0.0799	2E-04	0.0868	162.6	1.1
0.0694	2E-04	0.0745	161.6	1.1
0.0585	2E-04	0.0622	162.6	1.1
0.0399	1E-04	0.0416	158.5	0.8
0.0303	9E-05	0.0312	158.5	0.7
0.0164	5E-05	0.0167	134.4	0.5
0.0156	5E-05	0.0158	127.8	0.5

A1.1.4 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau, exprimée par quantité d'eau, à température de 323 K et pression de 16.2 MPa

Tableau A1.1.4 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 16.2 MPa

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂- H₂O}				
16.2 MPa				
0.0161	5E-05	0.0164	85.7	0.8
0.0178	5E-05	0.0182	100.1	0.9
0.0200	6E-05	0.0204	106.7	1.0
0.0276	8E-05	0.0284	114.7	1.1
0.0277	8E-05	0.0285	110.2	1.1
0.0278	8E-05	0.0286	113.3	1.1
0.0453	1E-04	0.0474	123.5	1.2
0.0663	2E-04	0.0710	124.9	1.2
0.0867	2E-04	0.0950	124.8	1.2
0.1056	3E-04	0.1180	125.8	1.3
0.1060	3E-04	0.1186	123.8	1.2

A1.2 Dioxyde de carbone / Eau / NaCl 323 K

A1.2.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de NaCl 1.99 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 4.9 MPa

Tableau A1.2.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de NaCl (1.99 mol.kg⁻¹), 323 K et 4.9 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂- H₂O - NaCl, 1.99 mol.kg⁻¹}				
4.9 MPa				
0.0096	4E-05	0.0097	98.3	0.9
0.0097	4E-05	0.0097	98.3	0.9
0.0106	5E-05	0.0107	103.8	1.0
0.0110	5E-05	0.0111	103.8	1.0
0.0121	5E-05	0.0123	111.7	1.1
0.0128	6E-05	0.0130	111.7	1.1
0.0143	6E-05	0.0145	115.8	1.4
0.0154	7E-05	0.0156	115.8	1.4
0.0178	8E-05	0.0181	119.1	1.7
0.0191	8E-05	0.0195	119.1	1.7
0.0248	1E-04	0.0254	119.1	2.2
0.0253	1E-04	0.0260	119.1	2.2
0.0342	2E-04	0.0354	120.8	2.2
0.0402	2E-04	0.0419	120.5	2.2
0.0412	2E-04	0.0429	120.5	2.2
0.0629	3E-04	0.0671	122.5	2.2
0.0730	3E-04	0.0788	123.0	2.2
0.0812	4E-04	0.0884	123.3	2.2
0.1475	6E-04	0.1731	125.4	2.2

A1.2.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de NaCl 1.99 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 9.9 MPa

Tableau A1.2.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de NaCl (1.99 mol.kg⁻¹), 323 K et 9.9 MPa.

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂ - H₂O - NaCl, 1.99 mol.kg⁻¹}				
9.9 MPa				
0.0075	3E-05	0.0076	51.5	0.6
0.0084	4E-05	0.0085	57.4	1.0
0.0093	4E-05	0.0094	60.1	0.9
0.0096	4E-05	0.0097	62.5	1.2
0.0096	4E-05	0.0097	63.7	0.8
0.0112	4E-05	0.0113	67.2	0.9
0.0126	5E-05	0.0127	73.4	1.0
0.0143	6E-05	0.0146	81.0	1.2
0.0144	6E-05	0.0146	82.0	0.8
0.0185	8E-05	0.0189	82.7	0.6
0.0191	8E-05	0.0194	89.0	0.8
0.0237	1E-04	0.0243	97.3	0.8
0.0328	1E-04	0.0340	102.4	1.2
0.0329	1E-04	0.0340	102.8	0.8
0.0382	2E-04	0.0397	105.1	0.9
0.0536	2E-04	0.0567	104.3	0.9
0.0784	3E-04	0.0850	97.0	0.9

A1.3 Dioxyde de carbone / Eau / CaCl₂ 323 K

A1.3.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 5.0 MPa

Tableau A1.3.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 323 K et 5.0 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂- H₂O - CaCl₂, 0.74 mol.kg⁻¹ }				
5.0 MPa				
0.0043	2E-05	0.0042	55.6	1.0
0.0051	2E-05	0.0051	61.7	0.8
0.0051	2E-05	0.0051	60.0	0.4
0.0054	2E-05	0.0053	66.4	0.7
0.0060	3E-05	0.0060	75.2	0.5
0.0071	3E-05	0.0071	88.1	0.6
0.0072	3E-05	0.0071	88.7	0.6
0.0075	3E-05	0.0074	90.3	0.5
0.0076	3E-05	0.0076	93.8	0.6
0.0089	4E-05	0.0089	106.1	0.6
0.0089	4E-05	0.0089	104.8	0.6
0.0111	5E-05	0.0111	123.1	0.7
0.0129	6E-05	0.0129	125.0	0.7
0.0147	6E-05	0.0148	133.4	0.9
0.0150	7E-05	0.0151	131.1	0.9
0.0176	8E-05	0.0177	128.8	1.0
0.0427	2E-04	0.0443	130.1	2.2
0.0816	4E-04	0.0886	125.9	8.3

A1.3.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 9.9 MPa

Tableau A1.3.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 323 K et 9.9 MPa

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂- H₂O - CaCl₂, 0.74 mol.kg⁻¹}				
9.9 MPa				
0.0097	4E-05	0.0097	80.2	1.9
0.0111	5E-05	0.0111	90.6	1.7
0.0111	5E-05	0.0112	92.1	0.5
0.0124	5E-05	0.0125	99.4	0.5
0.0124	5E-05	0.0125	97.4	0.4
0.0125	5E-05	0.0126	103.3	1.5
0.0132	6E-05	0.0133	107.7	0.6
0.0140	6E-05	0.0142	111.6	0.6
0.0150	6E-05	0.0152	120.6	0.6
0.0160	7E-05	0.0162	128.0	0.6
0.0236	1E-04	0.0241	122.6	0.8
0.0383	2E-04	0.0401	117.2	0.7
0.0462	2E-04	0.0489	116.7	1.2
0.0502	2E-04	0.0535	116.0	0.8
0.0605	3E-04	0.0656	113.4	0.7
0.0726	3E-04	0.0802	113.3	1.2
0.0866	4E-04	0.0980	102.4	0.9
0.1298	6E-04	0.1581	94.1	3.3
0.2533	1E-03	0.3950	59.4	1.5

A1.3.3 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 15.0 MPa

Tableau A1.3.3 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 323 K et 15.0 MPa

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂- H₂O - CaCl₂, 0.74 mol.kg⁻¹}				
15.0 MPa				
0.0095	4E-05	0.0096	52.3	1.4
0.0118	5E-05	0.0119	61.6	2.8
0.0125	5E-05	0.0126	72.2	0.2
0.0142	6E-05	0.0144	82.3	0.3
0.0175	7E-05	0.0177	91.1	0.3
0.0178	8E-05	0.0180	97.7	0.4
0.0242	1E-04	0.0248	100.4	0.4
0.0245	1E-04	0.0250	104.7	0.4
0.0281	1E-04	0.0289	102.4	0.4
0.0305	1E-04	0.0314	105.4	0.5
0.0319	1E-04	0.0330	105.7	0.4
0.0323	1E-04	0.0334	105.2	0.4
0.0473	2E-04	0.0500	104.1	0.4
0.0619	3E-04	0.0668	105.3	0.6
0.0889	4E-04	0.0997	98.7	0.7

A1.3.4 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 1.94 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 5.1 MPa

Tableau A1.3.4 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (1.94 mol.kg⁻¹), 323 K et 5.1 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂- H₂O - CaCl₂, 1.94 mol.kg⁻¹ }				
5.1 MPa				
0.0010	4E-06	0.0024	31.3	0.2
0.0023	1E-05	0.0024	31.3	0.2
0.0037	2E-05	0.0039	49.9	0.3
0.0037	2E-05	0.0039	49.9	0.3
0.0042	2E-05	0.0043	58.0	0.4
0.0043	2E-05	0.0045	57.4	0.3
0.0043	2E-05	0.0045	57.4	0.3
0.0054	2E-05	0.0057	68.1	0.4
0.0058	3E-05	0.0061	71.5	0.6
0.0069	3E-05	0.0072	80.6	0.5
0.0077	3E-05	0.0081	83.8	0.5
0.0082	4E-05	0.0085	82.7	0.4
0.0082	4E-05	0.0085	82.7	0.4
0.0083	4E-05	0.0087	85.4	0.5
0.0089	4E-05	0.0093	91.8	0.6
0.0096	4E-05	0.0101	84.4	1.0
0.0102	4E-05	0.0107	85.0	0.4
0.0102	4E-05	0.0107	85.0	0.4
0.0135	6E-05	0.0143	96.9	0.7
0.0137	6E-05	0.0145	99.0	0.7
0.0248	1E-04	0.0267	100.1	0.9
0.0322	1E-04	0.0351	94.5	1.6

0.0886	4E-04	0.1068	94.4	1.6
0.1545	7E-04	0.2127	90.1	2.9

A1.3.5 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 1.94 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 9.9 MPa

Tableau A1.3.5 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (1.94 mol.kg⁻¹), 323 K et 9.9 MPa

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂- H₂O - CaCl₂, 1.94 mol.kg⁻¹}				
9.9 MPa				
0.0044	2E-05	0.0045	28.4	0.4
0.0057	2E-05	0.0060	38.6	0.4
0.0070	3E-05	0.0074	48.2	0.4
0.0085	4E-05	0.0089	59.9	0.5
0.0134	6E-05	0.0141	56.8	0.3
0.0153	7E-05	0.0161	62.6	0.3
0.0200	8E-05	0.0210	78.3	0.3
0.0213	9E-05	0.0226	74.4	0.4
0.0200	9E-05	0.0233	79.7	0.3
0.0240	1E-04	0.0257	81.4	0.5
0.0286	1E-04	0.0307	80.4	0.6
0.0350	2E-04	0.0377	77.9	0.4
0.0352	2E-04	0.0382	80.3	0.8
0.0464	2E-04	0.0515	81.2	0.7
0.0549	2E-04	0.0607	77.1	0.8
0.0724	3E-04	0.0826	73.1	0.8
0.0932	4E-04	0.1096	74.7	1.2
0.1536	7E-04	0.1883	74.0	1.0
0.2607	1E-03	0.3761	60.3	1.4

A1.3.6 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 1.94 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 15.3 MPa

Tableau A1.3.6 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (1.94 mol.kg⁻¹), 323 K et 15.3 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{SOL}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{SOL}}H$
{CO₂ - H₂O - CaCl₂, 1.94 mol.kg⁻¹ }				
15.3 MPa				
0.0095	4E-05	0.0100	60.0	0.2
0.0101	4E-05	0.0106	62.9	0.2
0.0131	6E-05	0.0138	74.9	0.3
0.0147	6E-05	0.0155	79.5	0.3
0.0157	7E-05	0.0166	82.9	0.3
0.0167	7E-05	0.0177	82.7	0.3
0.0180	8E-05	0.0191	82.5	0.3
0.0194	8E-05	0.0206	84.8	0.3
0.0231	1E-04	0.0247	80.0	0.4
0.0287	1E-04	0.0309	77.9	0.4

A1.4 Dioxyde de carbone / Eau / CaCl₂ 373 K

A1.4.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à température de 373 K et pression de 5.1 MPa

Tableau A1.4.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 373 K et 5.1 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂-H₂O-CaCl₂, 0.74 mol.kg⁻¹}				
5.1 MPa				
0.0030	1E-05	0.0030	15.1	0.8
0.0048	2E-05	0.0049	24.1	0.8
0.0054	2E-05	0.0055	26.7	0.8
0.0060	3E-05	0.0061	29.8	0.9
0.0074	3E-05	0.0076	35.8	1.5
0.0082	4E-05	0.0084	40.6	1.7
0.0098	4E-05	0.0100	39.6	2.3
0.0098	4E-05	0.0100	40.7	2.3
0.0122	5E-05	0.0125	37.8	2.7
0.0123	5E-05	0.0126	40.2	2.7
0.0123	5E-05	0.0126	39.2	2.7
0.0160	7E-05	0.0164	35.8	2.9
0.0163	7E-05	0.0168	37.0	2.9
0.0241	1E-04	0.0250	31.5	3.0
0.0698	3E-04	0.0761	19.9	2.7

A1.4.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ 0.74 mol.kg⁻¹ à température de 373 K et pression de 10.6 MPa

Tableau A1.4.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 373 K et 10.6 MPa

	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{CO₂-H₂O-CaCl₂, 0.74 mol.kg⁻¹}				
10.6 MPa				
0.0070	3E-05	0.0072	22.9	0.2
0.0100	4E-05	0.0102	30.7	0.2
0.0125	5E-05	0.0128	39.5	0.4
0.0135	6E-05	0.0138	39.9	0.7
0.0139	6E-05	0.0142	40.9	0.5
0.0141	6E-05	0.0144	40.4	0.9
0.0143	6E-05	0.0147	41.4	0.9
0.0143	6E-05	0.0148	40.5	0.5
0.0144	6E-05	0.0149	40.5	0.5
0.0167	7E-05	0.0172	40.0	0.7
0.0177	8E-05	0.0182	41.4	0.9
0.0179	8E-05	0.0185	41.2	0.9
0.0212	9E-05	0.0220	40.9	0.9
0.0279	1E-04	0.0291	38.7	0.9
0.0290	1E-04	0.0302	40.1	0.7
0.0310	1E-04	0.0324	36.5	0.6
0.0351	2E-04	0.0369	34.3	0.7
0.0351	2E-04	0.0369	34.7	0.9
0.0460	2E-04	0.0489	33.0	1.9
0.0467	2E-04	0.0496	32.0	1.5
0.0546	2E-04	0.0585	32.6	2.5

A1.5 Dioxyde de carbone / Eau / Na₂SO₄ 323 K

A1.5.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de Na₂SO₄ 0.73 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 4.9 MPa

Tableau A1.5.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de Na₂SO₄ (0.73 mol.kg⁻¹), 323 K et 4.9 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{sol}}H$
{CO₂ - H₂O - Na₂SO₄, 0.73 mol.kg⁻¹ } 4.9 MPa				
0.0041	2E-05	0.0041	44.46	2.0
0.0044	2E-05	0.0045	49.37	1.1
0.0047	2E-05	0.0048	52.42	0.9
0.0051	2E-05	0.0051	57.73	0.7
0.0053	2E-05	0.0053	55.00	1.0
0.0054	2E-05	0.0054	58.13	0.7
0.0057	3E-05	0.0057	59.85	0.6
0.0058	3E-05	0.0059	68.64	0.6
0.0061	3E-05	0.0061	63.99	0.5
0.0066	3E-05	0.0066	64.82	0.5
0.0070	3E-05	0.0071	62.53	0.4
0.0082	4E-05	0.0083	74.57	0.5
0.0085	4E-05	0.0086	84.60	0.4
0.0093	4E-05	0.0094	77.62	0.5
0.0101	4E-05	0.0102	84.41	0.5
0.0108	4E-05	0.0109	85.83	0.6
0.0219	1E-04	0.0224	97.03	0.6
0.0285	1E-04	0.0293	95.89	3.6
0.1186	5E-04	0.1346	90.44	1.8

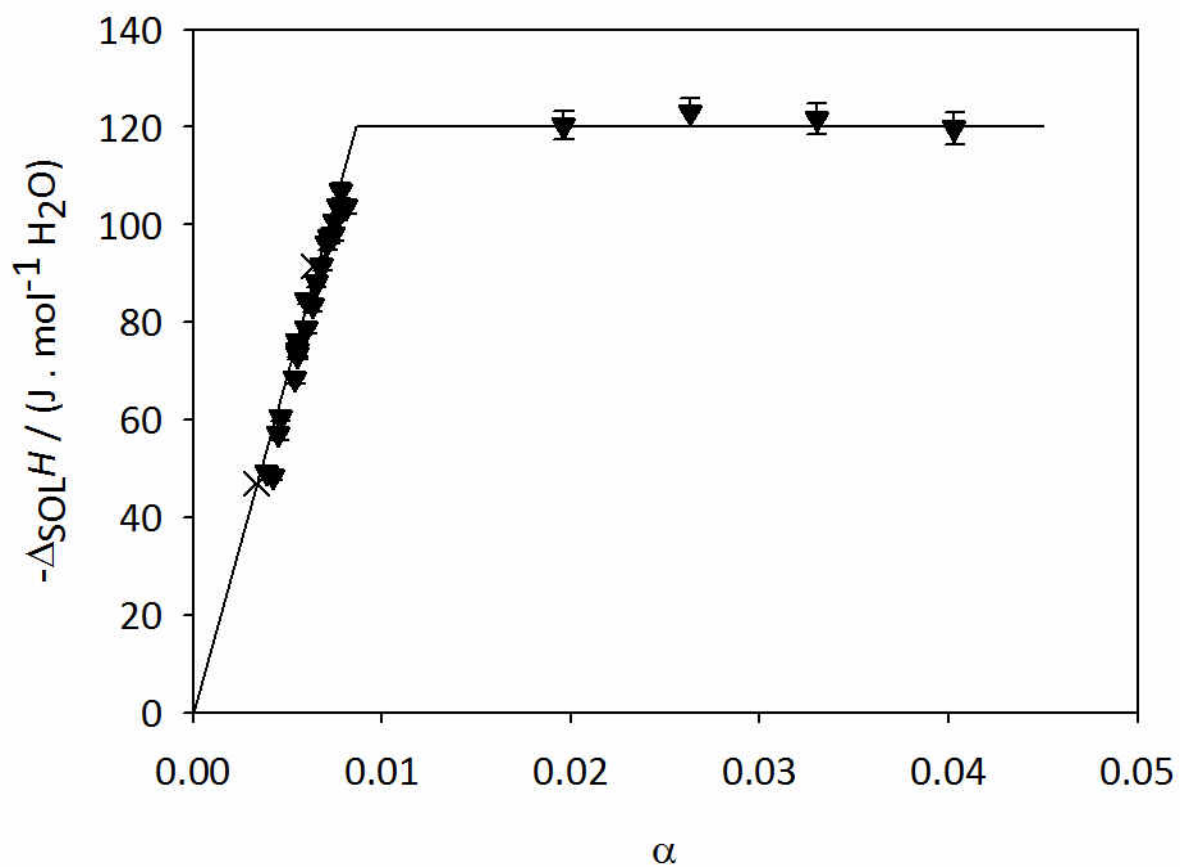


Figure A2.1.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 2.3 MPa.

Légende: ▼ expérimental ; X modélisation

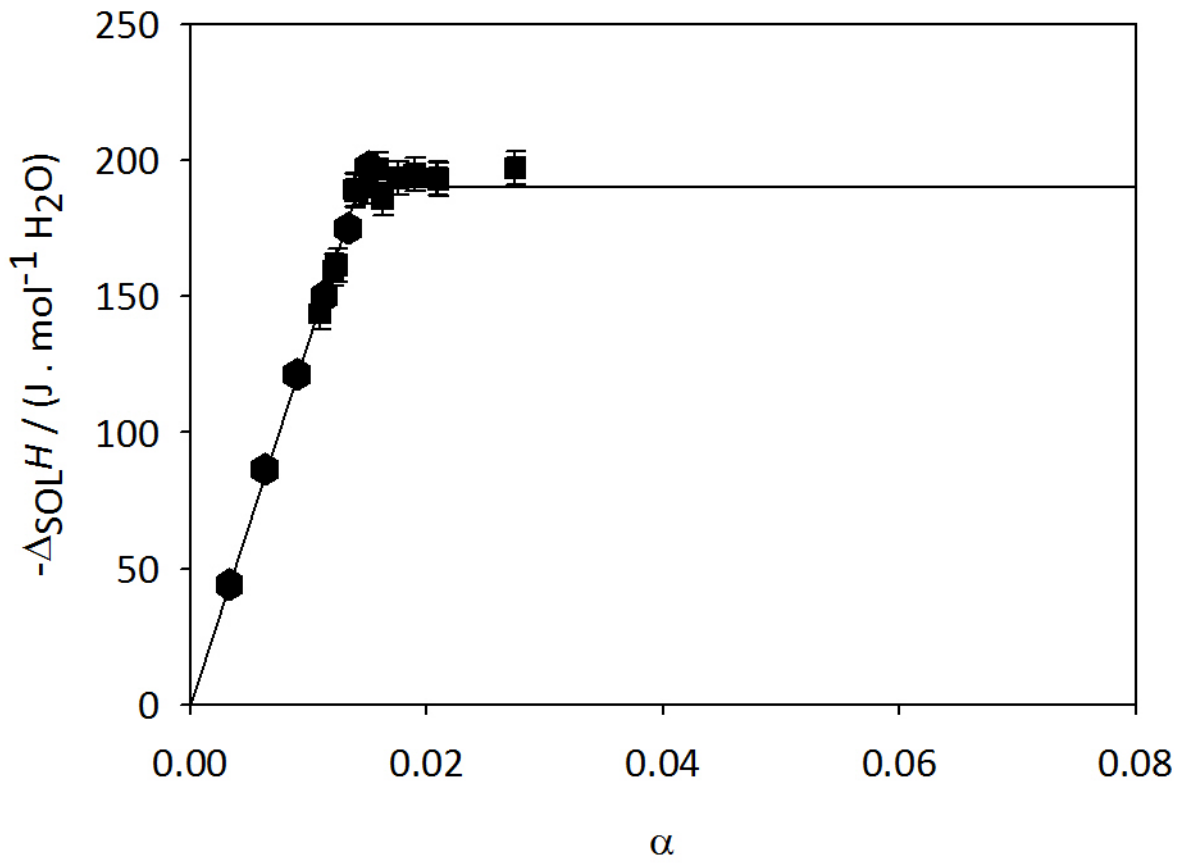


Figure A2.1.2 Enthalpie de solution du CO₂ dans l'eau à 323 K et 5.1 MPa.

Légende: ■ expérimental ; ◆ modélisation

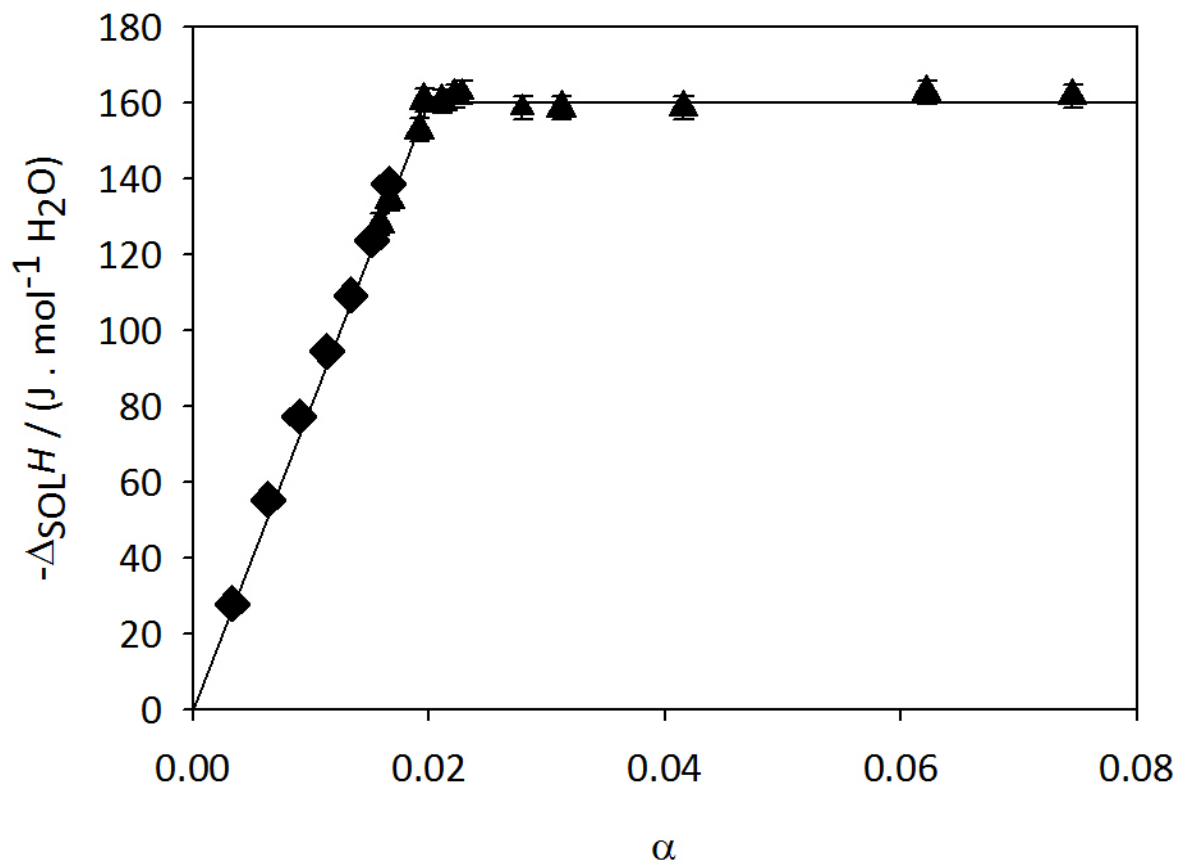


Figure A2.1.3 Enthalpie de solution du CO_2 dans l'eau à 323 K et 10.4 MPa.
 Légende: ▲ expérimental ; ◆ modélisation ; △ points expérimentales négligés.

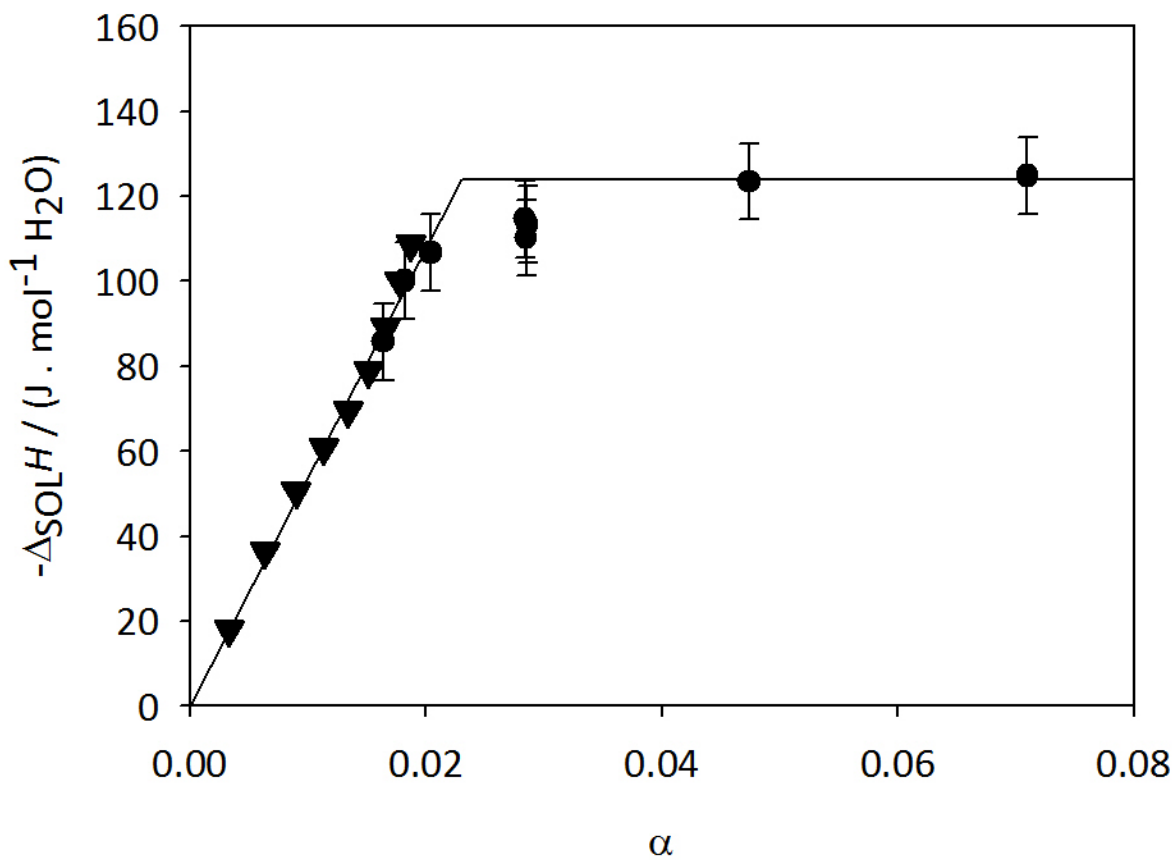


Figure A2.1.4 Enthalpie de solution du CO_2 dans l'eau à 323 K et 16.2 MPa.

Légende: ▼ expérimental ; ● modélisation ;

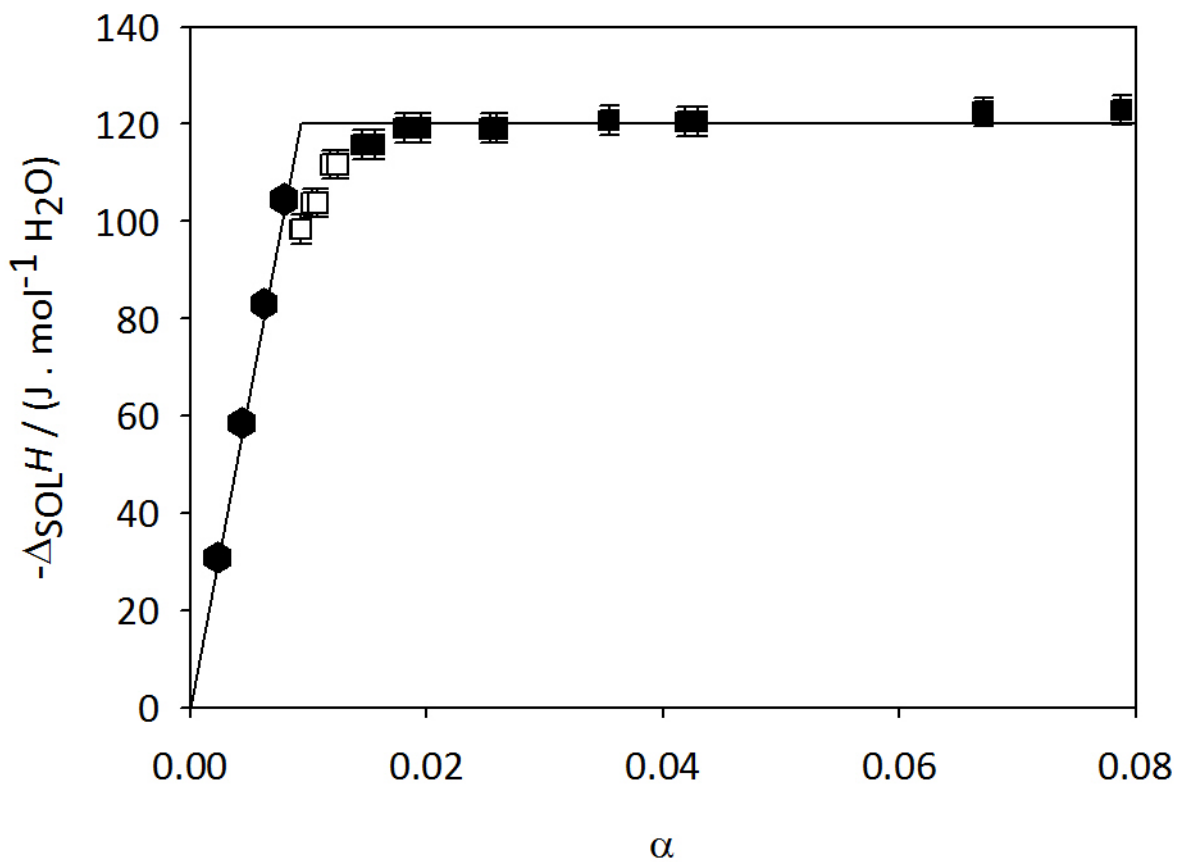


Figure A2.2.1 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de NaCl ($1.99 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 4.9 MPa

Légende: ■ expérimental ; ● modélisation ; □ points expérimentales négliges.

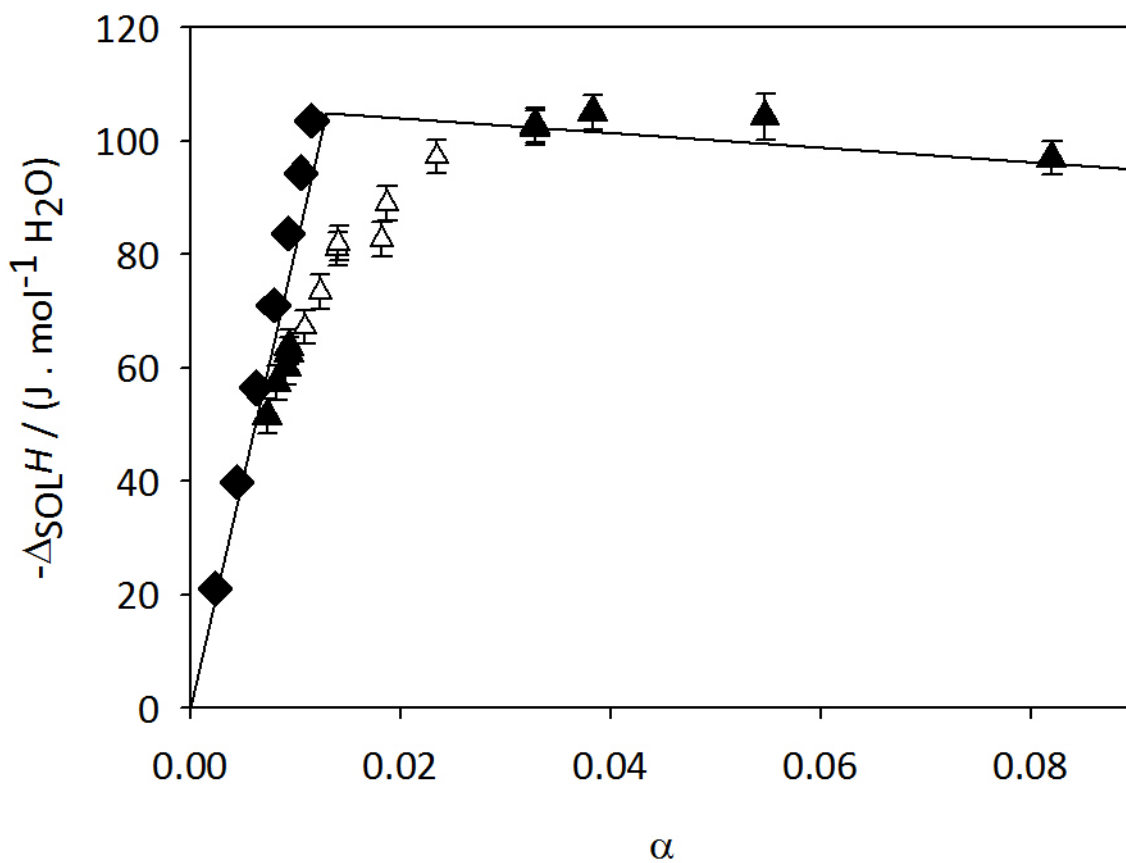


Figure A2.2.2 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de NaCl ($1.99 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 9.9 MPa.

Légende: ▲ expérimental ; ◆ modélisation ; △ points expérimentales négligés.

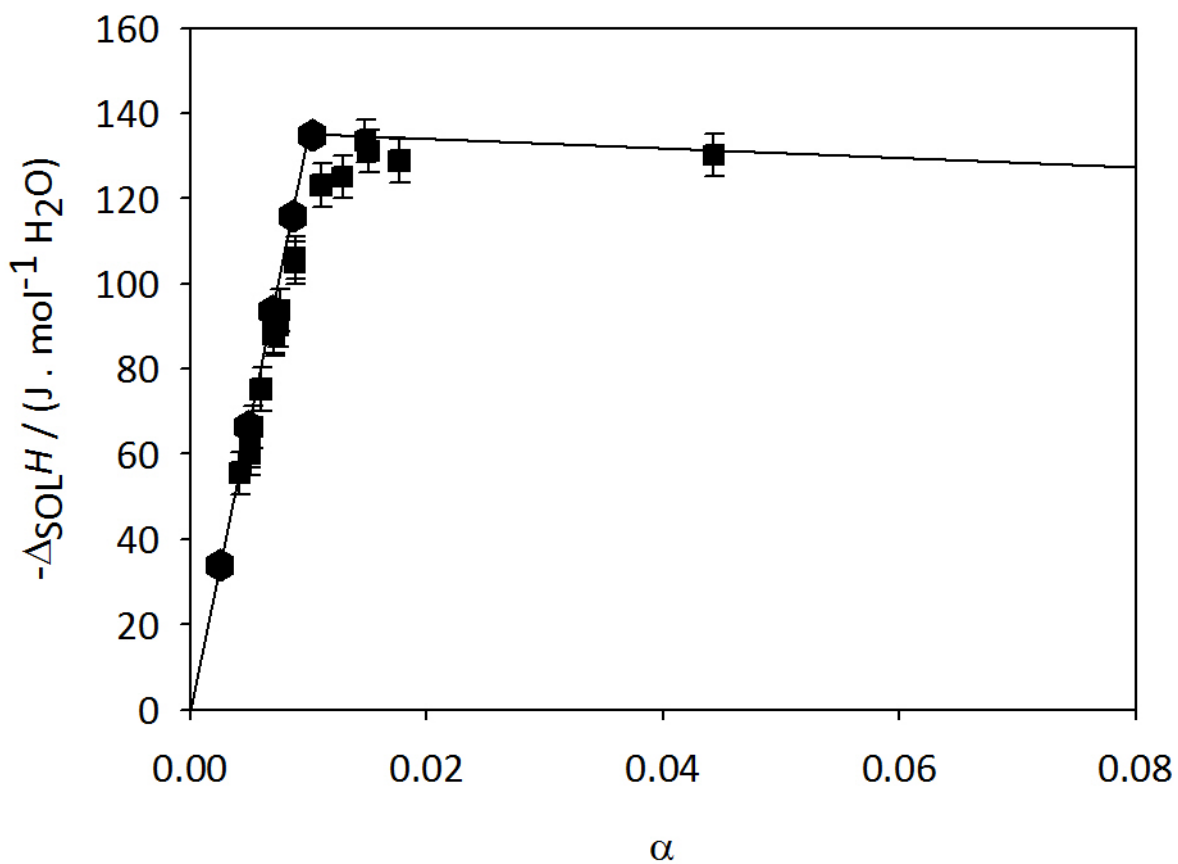


Figure A2.3.1 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($0.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 5.0 MPa.

Légende: ■ expérimental ; ● modélisation ;

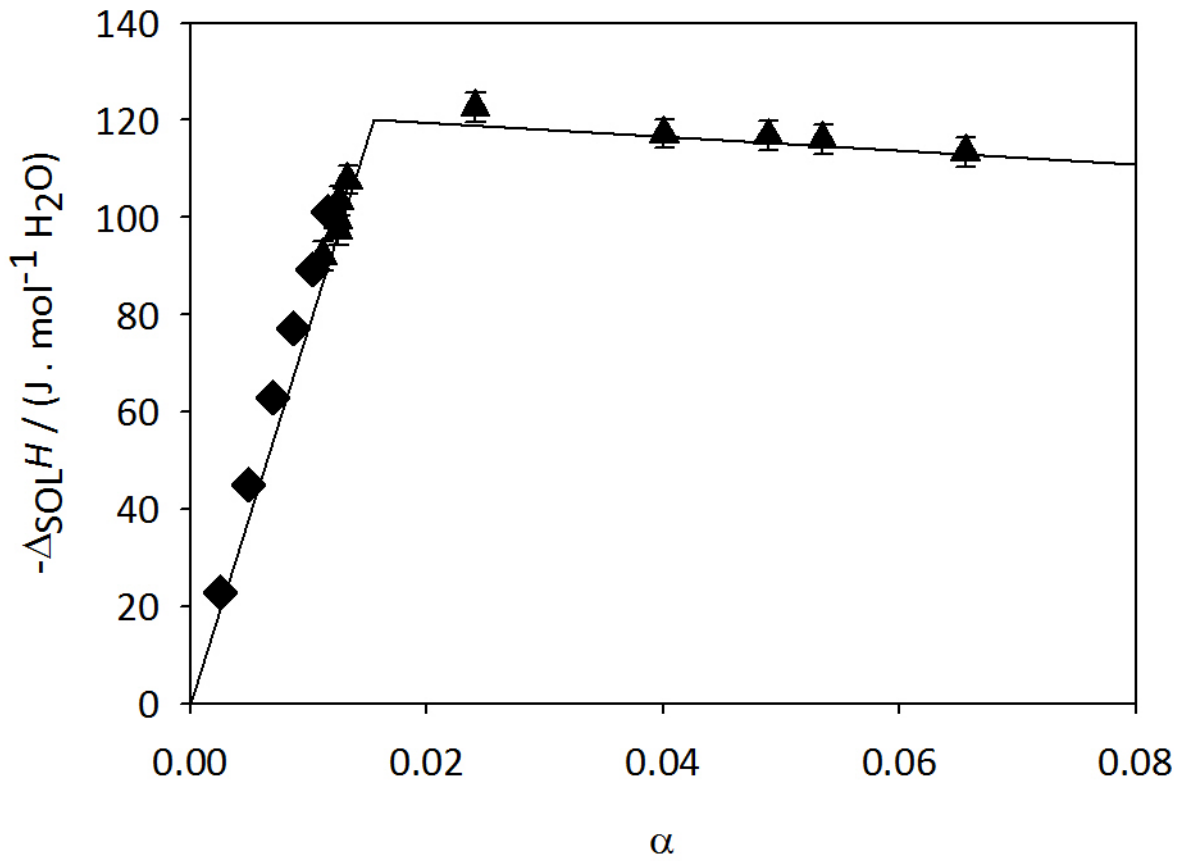


Figure A2.3.2 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($0.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 9.9 MPa.

Légende: ▲ expérimental ; ◆ modélisation ;

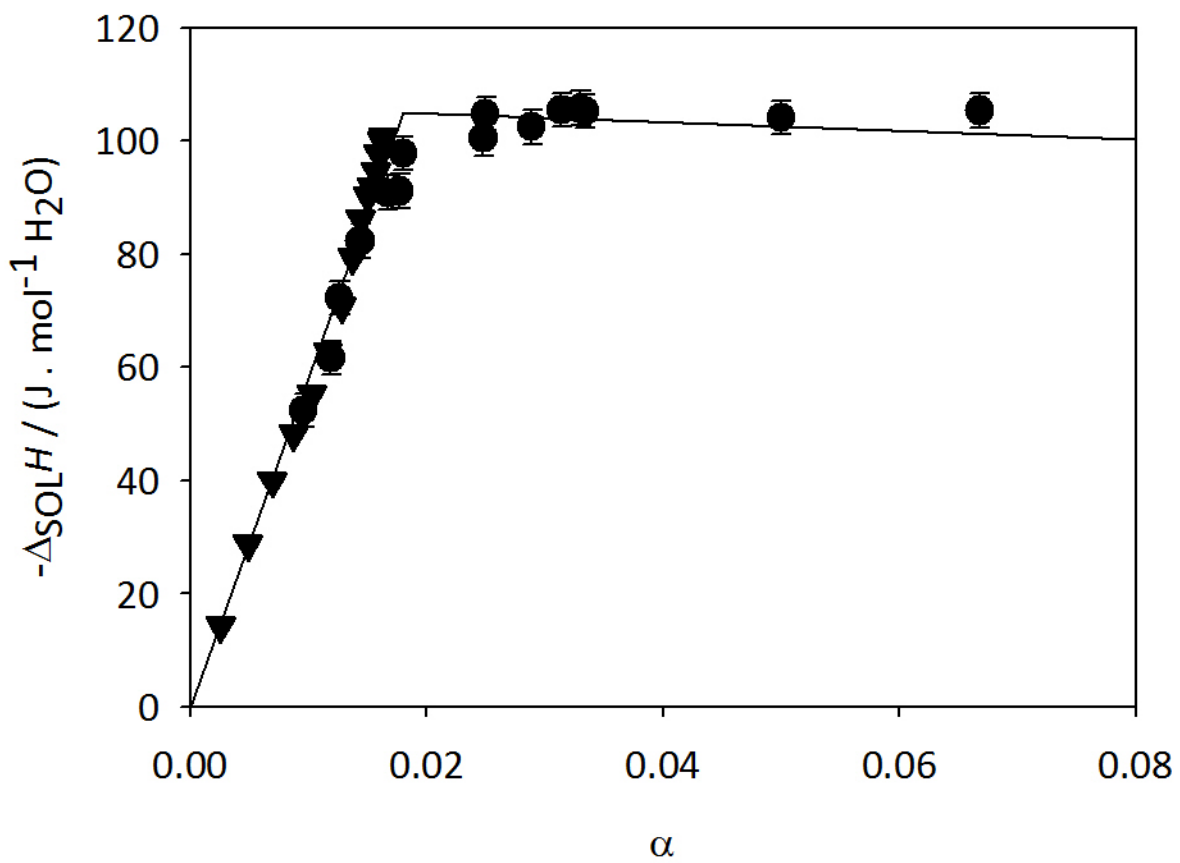


Figure A2.3.3 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($0.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 15.0 MPa.
 Légende: ▼ expérimental ; ● modélisation ;

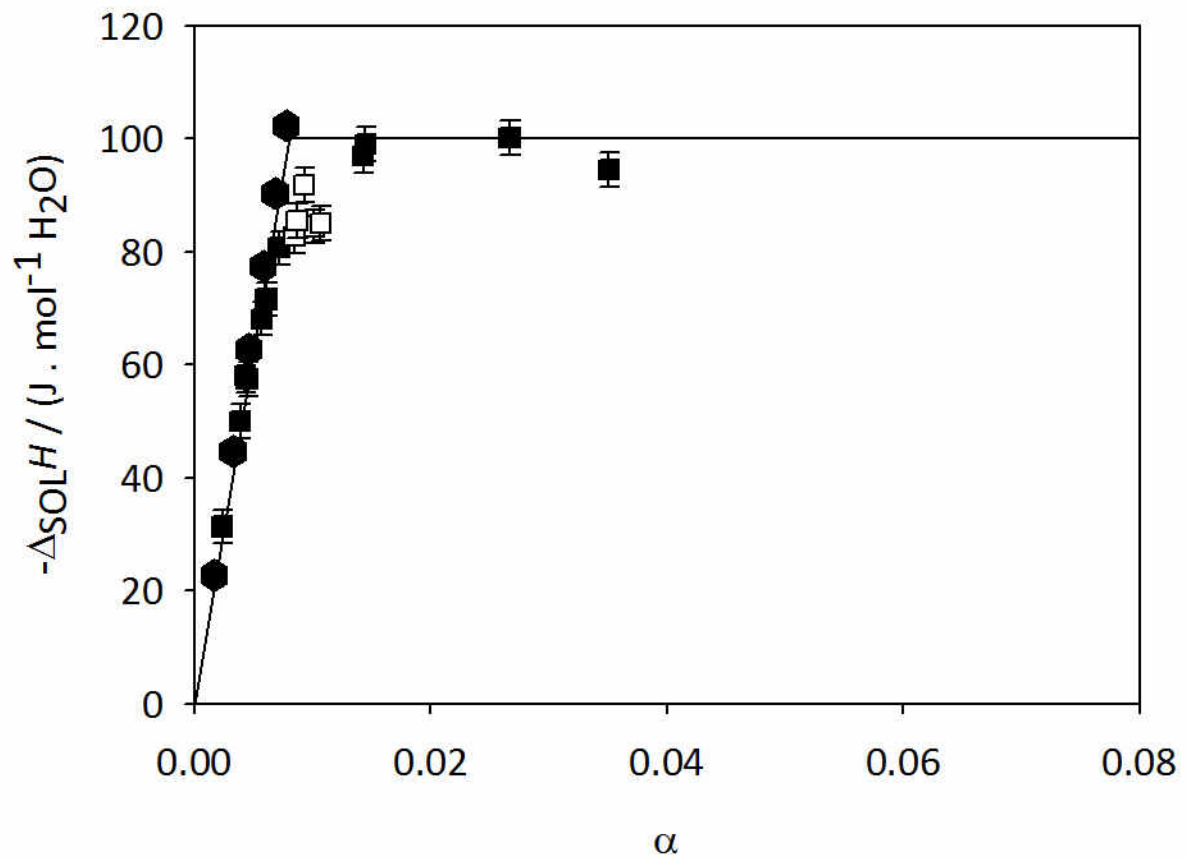


Figure A2.3.4 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($1.94 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 5.1 MPa.

Légende: ■ expérimental ; ◆ modélisation ; □ points expérimentales négligés.

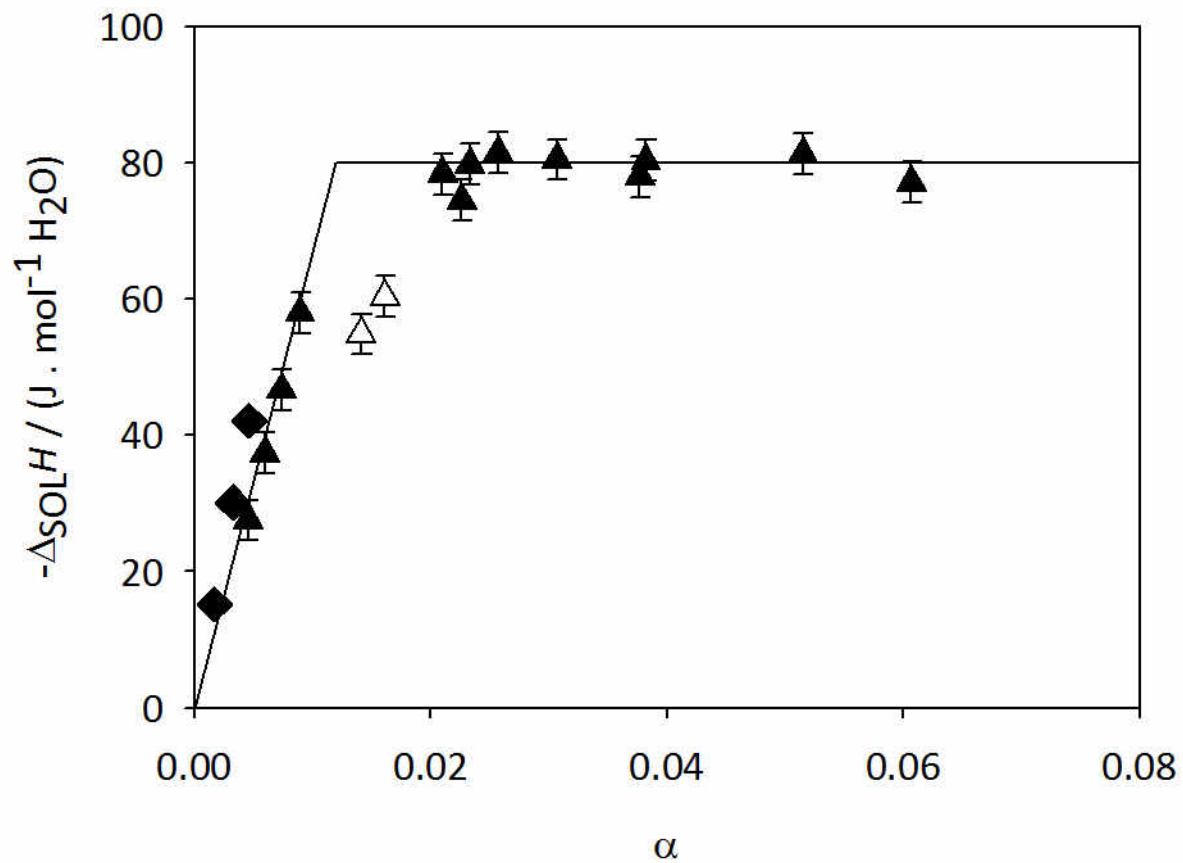


Figure A2.3.5 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($1.94 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 9.9 MPa.

Légende: ▲ expérimental ; ◆ modélisation ; △ points expérimentales négliges.

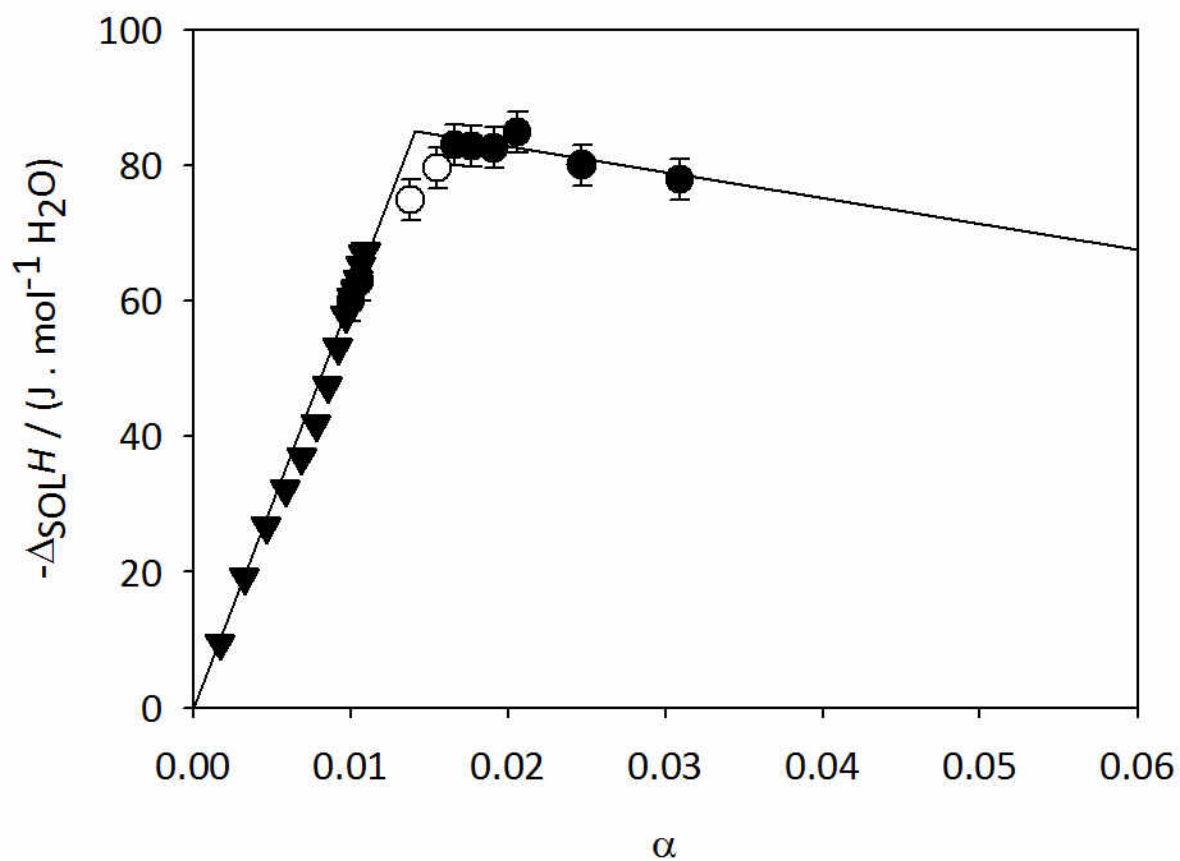


Figure A2.3.6 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($1.94 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 15.3 MPa.
 Légende: ▼ expérimental ; ● modélisation ; ○ points expérimentales négligés.

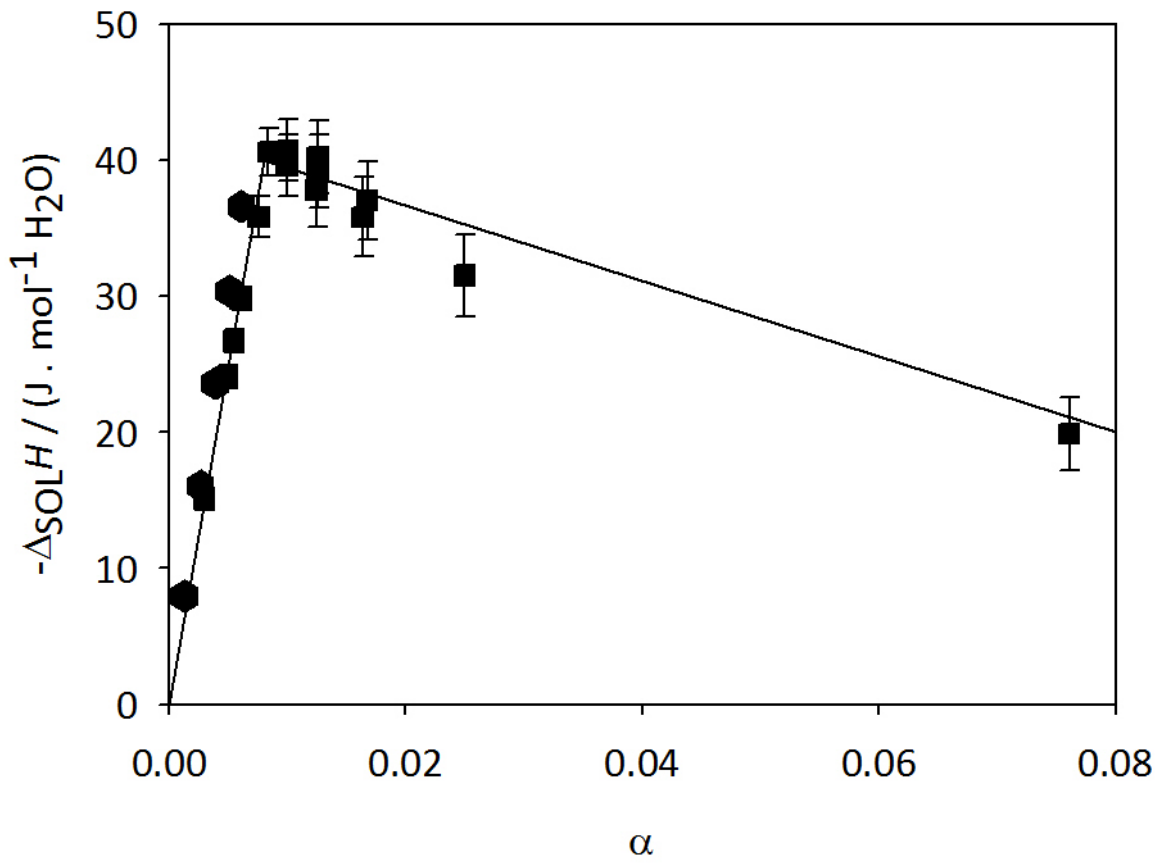


Figure A2.4.1 Enthalpie de solution du CO₂ dans la solution aqueuse de CaCl₂ (0.74 mol.kg⁻¹), 373 K et 5.1 MPa.

Légende: ■ expérimental ; ◆ modélisation ;

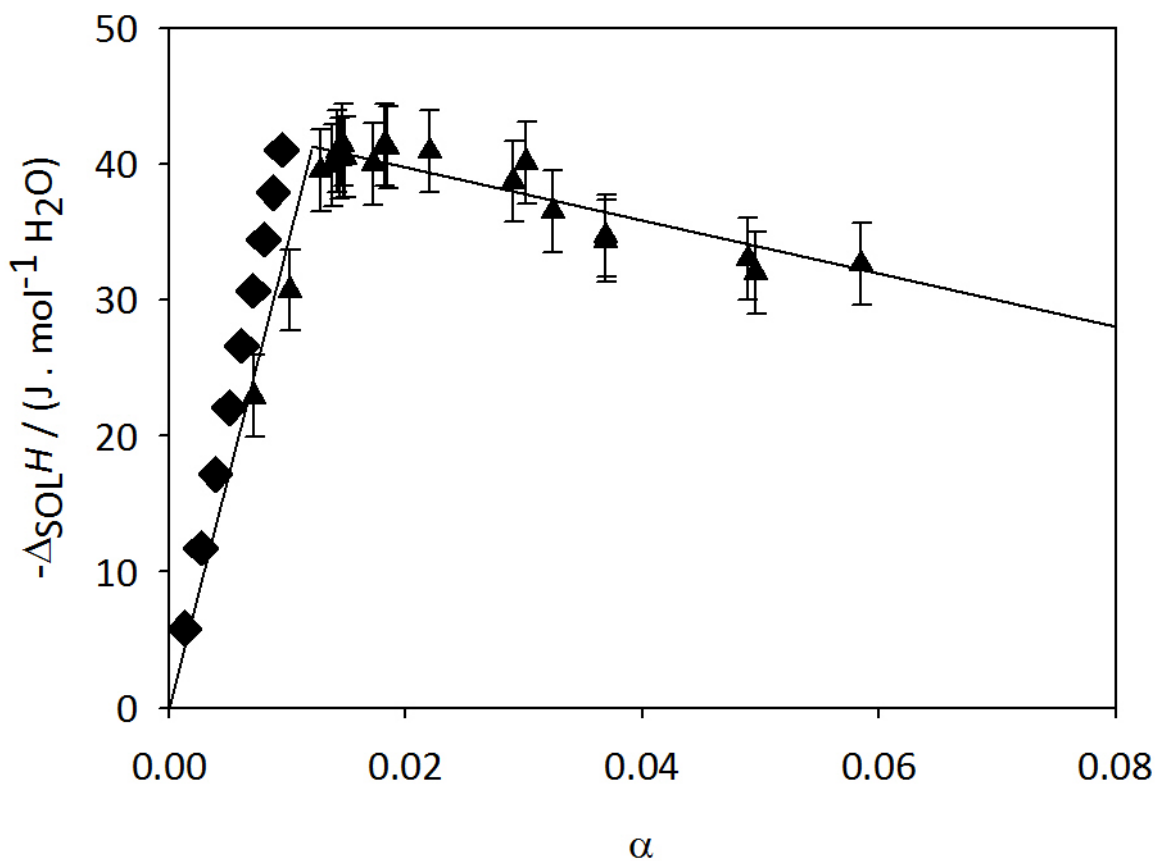


Figure Tableau A1.4.2 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de CaCl_2 ($0.74 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 373 K et 10.6 MPa.

Légende: ▲ expérimental ; ◆ modélisation ;

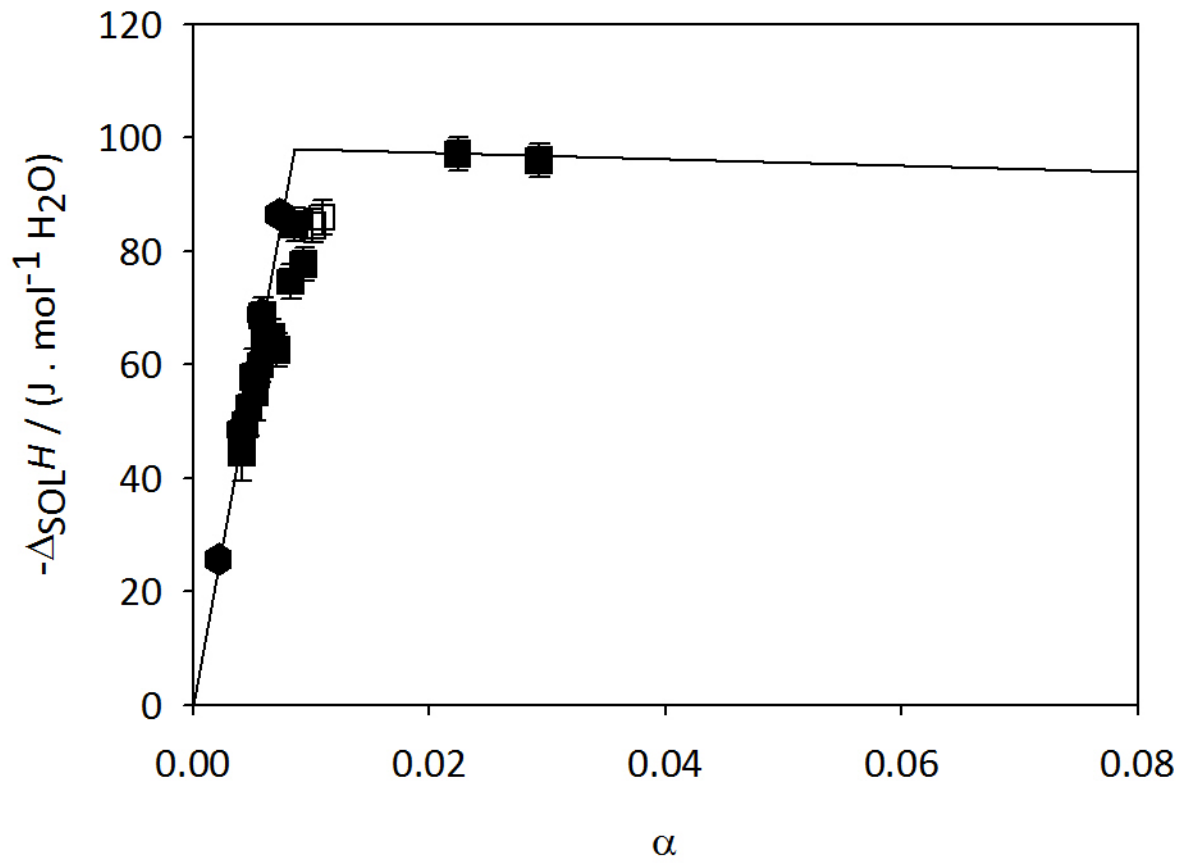


Figure A2.5.1 Enthalpie de solution du CO_2 dans la solution aqueuse de Na_2SO_4 ($0.73 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 323 K et 4.9 MPa.

Légende: ■ expérimental ; ● modélisation ; □ points expérimentales négligés.

A3.1 Dioxyde de soufre / eau 323 K

A3.1 Enthalpie de solution du SO₂ dans l'eau à température de 323 K et pression de 0.3 MPa

Tableau A3.1 Enthalpie de solution du SO₂ dans l'eau à 323 K et 0.3 MPa

x	δx	α	$\Delta_{\text{sol}}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta\Delta_{\text{sol}}H$
{SO₂ - H₂O}				
0.3 MPa				
0.0043	6E-04	0.0043	106.7	6.4
0.0064	8E-04	0.0065	168.8	6.5
0.0022	3E-04	0.0022	50.1	4.3
0.0180	2E-03	0.0183	496.2	13.1
0.0048	6E-04	0.0048	137.3	3.5
0.0047	6E-04	0.0047	109.5	3.2
0.0060	7E-04	0.0060	147.2	3.3
0.0166	1E-04	0.0168	377.0	6.7
0.0028	2E-04	0.0028	64.7	12.0
0.0047	6E-04	0.0047	120.6	12.0
0.0036	4E-04	0.0036	85.3	12.0

A3.1 Dioxyde de soufre / Eau / NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ 323 K

A3.2 Enthalpie de solution du SO₂ dans la solution aqueuse de NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ à température de 323 K et pression de 0.2 MPa

Tableau A2.2 Enthalpie de solution du SO₂ dans la solution aqueuse de NaCl 1.95 mol.kg⁻¹ à 323 K et 0.2 MPa.

x	δx	α	$\Delta_{sol}H$ J.mol ⁻¹ H ₂ O	$\delta \Delta_{sol}H$
{SO₂ - H₂O - NaCl 1.95}				
0.2 MPa				
0.0043	6E-05	0.0043	-7.5	6.4
0.0043	6E-05	0.0043	-15.0	6.5
0.0064	9E-05	0.0064	-15.0	4.3
0.0085	1E-04	0.0086	148.8	13.1
0.0043	6E-05	0.0043	73.0	3.5
0.0064	9E-05	0.0064	112.3	3.2
0.0011	2E-05	0.0011	21.1	3.3
0.0251	4E-04	0.0258	453.9	6.7
0.0169	2E-04	0.0172	257.4	12.0

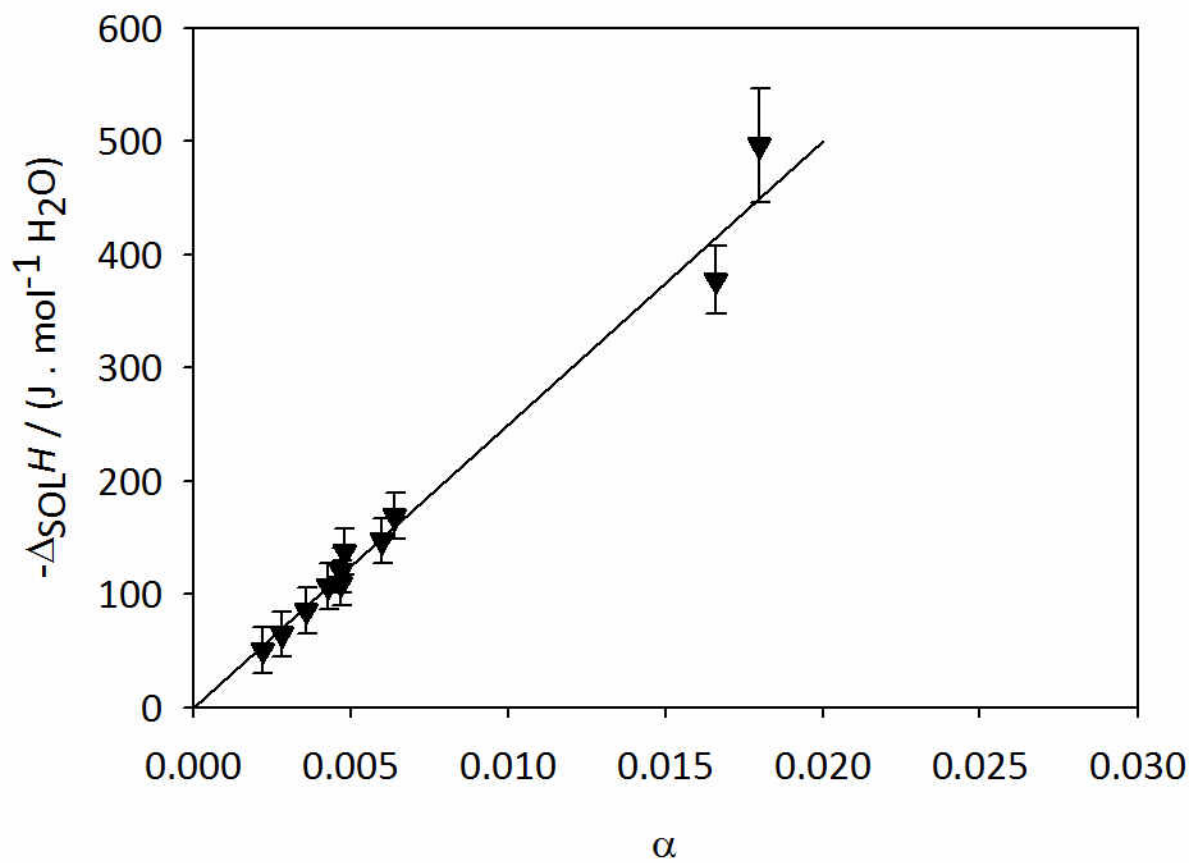


Figure A4.1 Enthalpie de solution du SO_2 dans l'eau 323 K et 0.3 MPa.
 Légende: ▼ expérimental

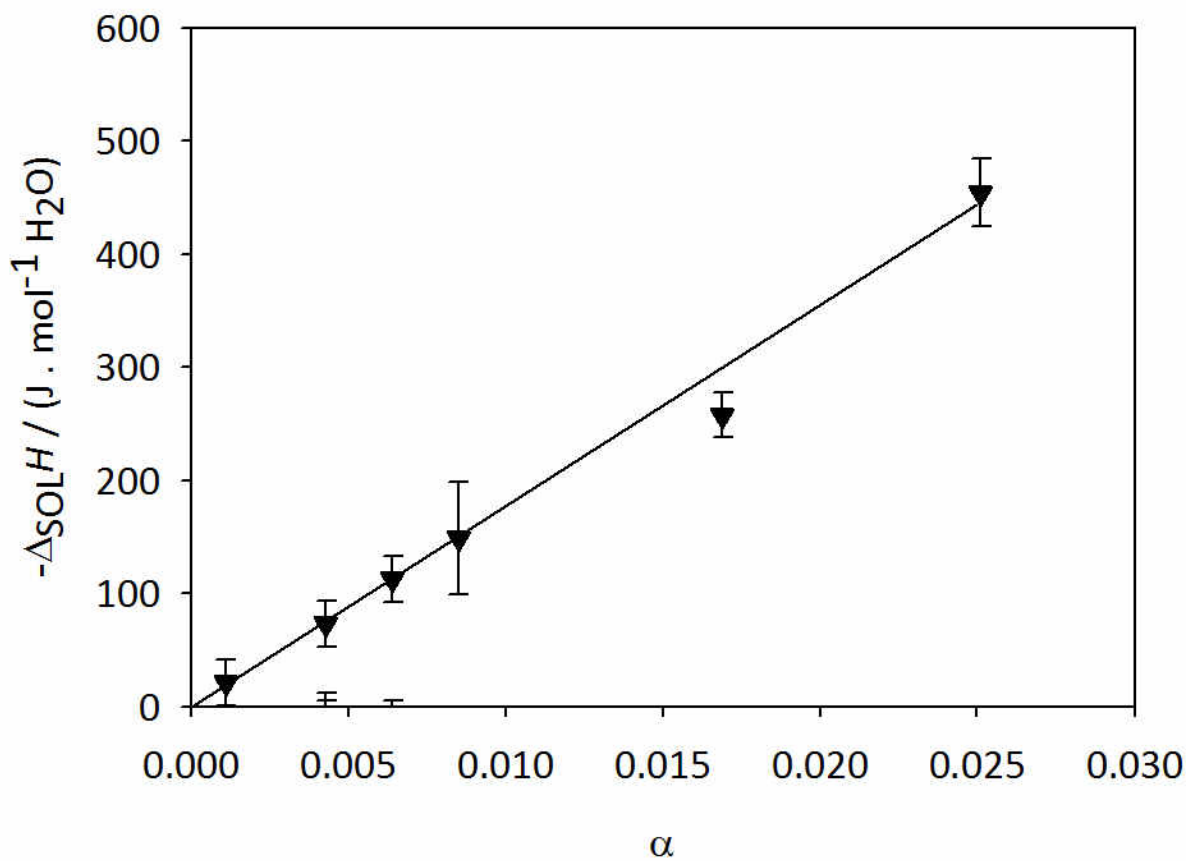


Figure A4.2 Enthalpie de solution du SO_2 dans la solution aqueuse de NaCl $1.95 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 323 K et 0.2 MPa .
Légende: ▼ expérimental

Annexes B

m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{ν,CO_2} cm ³ .mol ⁻¹	m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{ν,CO_2} cm ³ .mol ⁻¹
293.1 K, 2.7 MPa				298.1 K, 2.7 MPa			
0	0.999386			0	0.997288		
0.6139	1.00529	5.91	34.2	0.5893	1.00313	5.84	34.0
0.6139	1.00530	5.91	34.2	0.5893	1.00314	5.85	33.9
0.4575	1.00365	4.26	34.6	0.4390	1.00155	4.26	34.2
0.3801	1.00290	3.51	34.7	0.3647	1.00077	3.49	34.4
0.3031	1.00220	2.82	34.6	0.2908	1.00008	2.79	34.4
0.2266	1.00145	2.07	34.8	0.2173	0.99936	2.08	34.5
0.1506	1.00077	1.38	34.8	0.1444	0.99866	1.37	34.5
0.0751	0.999964	0.58	36.3	0.0720	0.99786	0.57	36.2
293.1 K, 5.0 MPa				298.1 K, 5.3 MPa			
0	0.99462229			0	0.999168		
0.6261	1.00015	6.03	34.3	0.6030	1.00505	6.01	33.9
0.6261	1.00021	6.08	34.2	0.6030	1.00518	6.13	33.7
0.6261	1.00018	6.05	34.3	0.6030	1.00521	6.16	33.6
0.6261	1.00013	6.01	34.4	0.4496	1.00365	4.60	33.7
0.6261	1.00034	6.21	34.0	0.3736	1.00274	3.69	34.0
0.6261	1.00016	6.03	34.3	0.2980	1.00204	2.99	33.9
0.6259	1.00007	5.94	34.5	0.2379	1.00137	2.32	34.2
0.4149	0.998079	3.95	34.5	0.1780	1.00081	1.76	34.1
0.4149	0.998079	3.95	34.5	0.1482	1.00049	1.44	34.2
0.3550	0.997527	3.40	34.5	0.0739	0.99964	0.59	36.0
0.3103	0.997078	2.95	34.6	298.1 K, 9.9 MPa			
0.3103	0.997073	2.94	34.6	0	1.00135635		
0.3102	0.997150	3.02	34.3	0.5687	1.00735	5.91	33.4
0.3101	0.997078	2.95	34.5	0.5687	1.00747	6.03	33.2
0.2322	0.996334	2.20	34.6	0.4263	1.00584	4.40	33.5
0.1766	0.995778	1.65	34.8	0.3552	1.00502	3.57	33.8
0.1441	0.995505	1.38	34.6	0.2841	1.00429	2.85	33.9
0.1028	0.995101	0.97	34.7	0.2273	1.00364	2.19	34.2
				0.1704	1.00308	1.64	34.3
				0.1420	1.00282	1.37	34.3
				0.0710	1.00211	0.66	34.6

m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{CO_2} cm ³ .mol ⁻¹	m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{CO_2} cm ³ .mol ⁻¹
314.1 K, 2.2 MPa				314.1 K, 5.1 MPa			
0	0.992920			0	0.994565		
solution 1				0.6261	1.000154	6.03	34.3
0.4796	0.998390	5.16	32.6	0.6261	1.000214	6.08	34.2
0.4796	0.998602	5.26	32.1	0.6261	1.000181	6.05	34.3
0.3989	0.997491	4.57	32.5	0.6261	1.000134	6.01	34.4
0.3184	0.996357	3.44	33.3	0.6261	1.000335	6.21	34.0
0.3090	0.996216	3.30	33.4	0.6261	1.000162	6.03	34.3
0.2383	0.995476	2.56	33.4	0.6259	1.000071	5.94	34.5
0.1679	0.994656	1.74	33.8	0.4149	0.998079	3.95	34.5
0.1585	0.994637	1.72	33.3	0.4149	0.998079	3.95	34.5
0.0791	0.993670	0.75	34.7	0.3550	0.997527	3.40	34.5
solution 2				0.3103	0.997078	2.95	34.6
0.3656	0.997077	4.21	32.5	0.3103	0.997073	2.94	34.6
0.3656	0.996966	4.10	32.8	0.3102	0.997150	3.02	34.3
0.2428	0.995564	2.69	33.0	0.3101	0.997078	2.95	34.5
0.1817	0.994895	2.02	32.9	0.2322	0.996334	2.20	34.6
				0.1766	0.995778	1.65	34.8
				0.1441	0.995505	1.38	34.6
				0.1028	0.995101	0.973	34.7

m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{CO_2} cm ³ .mol ⁻¹	m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{CO_2} cm ³ .mol ⁻¹
323.1 K, 2.7 MPa				323.1 K, 5.3 MPa			
0	0.989200	0.00		0	0.99032	0	
0.6591	0.994006	4.81	34.9	0.4256	0.993217	2.90	35.4
0.6591	0.994032	4.83	34.8	0.4256	0.993290	2.97	35.2
0.6584	0.994017	4.82	34.8	0.4256	0.993316	3.00	35.1
0.3666	0.991822	2.62	35.1	0.3538	0.992823	2.50	35.1
0.3666	0.991785	2.58	35.2	0.2824	0.992334	2.01	35.1
0.3666	0.991901	2.70	34.9	0.2539	0.992160	1.84	35.0
0.3666	0.991897	2.70	34.9	0.1687	0.991517	1.20	35.2
0.3666	0.991849	2.65	35.0	0.07006	0.990835	0.515	34.9
0.3666	0.991690	2.49	35.5				
0.2671	0.991026	1.83	35.4				
0.2425	0.990947	1.75	35.1				
0.2108	0.990697	1.50	35.2				
0.1811	0.990536	1.34	34.9				
0.1516	0.990297	1.10	35.1				
0.1203	0.990090	0.89	34.9				
0.0961	0.989845	0.65	35.6				

m_{CO_2} mol.kg ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	$\Delta\rho$ 10 ³ x g.cm ⁻³	V_{CO_2} cm ³ .mol ⁻¹
423.1 K 5.1 MPa			
0	1.00048		
0.2506	1.00635	5.87	43.7
0.2506	1.00644	5.96	43.7
0.1871	1.00482	4.34	43.8
0.1556	1.00404	3.56	43.8
0.1242	1.00336	2.88	43.8
0.09294	1.00261	2.13	43.9
0.06183	1.00191	1.43	43.9
0.03085	1.00111	0.63	43.9

C1.1 Paramètres d'interaction cation-anion NaCl Silvester et Pitzer [152]

$$f(T) = q_1 + q_2 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right) + q_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{T_R}\right) + q_4(T - T_R) + q_5(T^2 - T_R^2) \quad \text{C1-1}$$

Tableau C1.1 Paramètres d'interaction cation-anion NaCl

q_i	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C(\phi)$
q_1	0.0765	0.2664	0.00127
q_2	-777.03	0	33.317
q_3	-4.4706	0	0.09421
q_4	0.008946	$6.1608 \cdot 10^{-5}$	$-4.655 \cdot 10^{-5}$
q_5	$-3.3158 \cdot 10^{-6}$	$1.0715 \cdot 10^{-6}$	0

C1.2 Paramètres d'interaction cation-anion CaCl₂ Moller [153]

$$f(T) = q_1 + q_2 \cdot T + \frac{q_3}{T} + q_4 \cdot \ln(T) + \frac{q_5}{T-263} + q_6 T^2 + \frac{q_7}{680-T} \quad \text{C1-2}$$

Tableau C1.2 Paramètres d'interaction cation-anion CaCl₂

q_i	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C(\phi)$
q_1	$-9.41895832 \cdot 10^1$	3.4787	$-3.03578731 \cdot 10^1$
q_2	$-4.0475002 \cdot 10^{-2}$	$-1.5417 \cdot 10^{-2}$	$-1.36264728 \cdot 10^{-2}$
q_3	$2.34550368 \cdot 10^3$	0	$7.64582238 \cdot 10^2$
q_4	$1.709123 \cdot 10^1$	0	5.50458061
q_5	$-9.22885841 \cdot 10^{-1}$	0	$-3.27377783 \cdot 10^{-1}$
q_6	$1.51488122 \cdot 10^{-5}$	$3.1791 \cdot 10^{-5}$	$5.69405869 \cdot 10^{-6}$
q_7	-1.39082	0	$-5.36231106 \cdot 10^{-1}$

C1.3 Paramètres d'interaction anion-cation Na₂SO₄ [154]

$$\beta^{(0)} = \beta^{(0)}(T_R) - A \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_5 \cdot (T^2 - T_R^2) + q_6 \cdot (T - T_R) + q_7 \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) - q_8 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_8 \cdot \left(\frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{T_R - 263} \right) \quad \text{C1-3}$$

$$A = T_R^2 \cdot \left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \right)_{T=T_R} - 2 \cdot q_5 \cdot T_R^3 - q_6 \cdot T_R^2 - q_7 \cdot T_R + 526 \cdot q_8 \cdot \left(\frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right) \quad \text{C1-4}$$

$$\beta^{(1)} = \beta^{(1)}(T_R) - B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_9 \cdot (T^2 - T_R^2) + q_{10} \cdot (T - T_R) + q_{11} \cdot \ln \left(\frac{T}{T_R} \right) - q_{12} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_{12} \cdot \left(\frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{T_R - 263} \right) - 680 \cdot q_{13} \cdot \left(\frac{1}{(T - 680) \cdot T} - \frac{1}{(T_R - 680) \cdot T} \right) \quad \text{C1-5}$$

$$B = T_R^2 \cdot \left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \right)_{T=T_R} - 2 \cdot q_9 \cdot T_R^3 - q_{10} \cdot T_R^2 - q_{11} \cdot T_R + 526 \cdot q_{12} \cdot \left(\frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right) - 1360 \cdot q_{13} \cdot \left(\frac{680}{2 \cdot (T_R - 680)^2} - \frac{1}{680 - T_R} \right) \quad \text{C1-6}$$

$$C^\emptyset = C^\emptyset(T_R) - D \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) + q_{14} \cdot (T - T_R) + 263 \cdot q_{15} \cdot \left(\frac{1}{(T - 263) \cdot T} - \frac{1}{(T_R - 263) \cdot T_R} \right) \quad \text{C1-7}$$

$$D = T_R^2 \cdot \left(\frac{\partial C^\emptyset}{\partial T} \right)_{T=T_R} - q_{14} \cdot T_R^2 + 526 \cdot q_{15} \cdot \left(\frac{1}{T_R - 263} + \frac{263}{2 \cdot (T_R - 263)^2} \right) \quad \text{C1-8}$$

Tableau C1.3 Paramètres d'interaction cation-anion Na₂SO₄

$\beta^0 T_R$	0.01869	q_8	-6.66894E-1
$\beta^{(1)}(T_R)$	1.0994	q_9	-3.23550E-4
$C^\phi(T_R)$	0.005549	q_{10}	5.76552E-1
$\left(\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T}\right)_{T=T_R}$	0.002349	q_{11}	-1.88769E2
$\left(\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T}\right)_{T=T_R}$	0.005958	q_{12}	-2.05974E-1
$\left(\frac{\partial C^\phi}{\partial T}\right)_{T=T_R}$	-0.000479	q_{13}	1.46744E3
q_5	-1.03611E-5	q_{14}	5.14316E-5
q_6	3.00299E-2	q_{15}	3.45791E-1
q_7	-1.43441E1		

C2.1 Données de solubilité calculées du CO₂ dans l'eau

Les déviations standards relatives ont été calculées en suivant l'équation V-51.

Tableau C2.1 Données de solubilité calculées du CO₂ dans l'eau

<i>T</i> (K)	<i>p</i> (MPa)	<i>mCO</i> ₂ Calc. (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	RSD (%)
273.15	0.51	0.3613	7
273.15	1.01	0.6917	3
273.15	1.08	0.7356	1
273.15	1.52	0.993	2
273.15	1.60	1.0351	2
273.15	2.03	1.2654	7
273.15	2.53	1.5094	12
273.15	2.99	1.7045	15
273.15	3.04	1.7263	16
274.15	0.08	0.0537	3
274.15	0.25	0.1758	2
274.15	0.47	0.3249	4
274.15	0.78	0.5203	3
274.15	1.06	0.6922	3
274.15	1.36	0.8696	3
276.15	0.08	0.0518	4
276.15	0.26	0.1702	3
276.15	0.50	0.316	4
276.15	0.81	0.5034	3
276.15	1.10	0.6682	4
276.15	1.42	0.8396	3
277.05	2.00	1.0903	8

278.15	0.08	0.0505	4
278.15	0.27	0.1655	3
278.15	0.52	0.3062	4
278.15	0.84	0.4868	4
278.15	1.01	0.5776	2
278.15	1.15	0.6464	4
278.15	1.48	0.8115	3
278.15	1.86	0.9874	0
278.05	2.00	1.0537	3
278.15	2.03	1.0614	5
278	6.44	1.8382	12
278	9.87	1.8821	9
278	14.77	1.9376	8
278	19.68	1.9873	7
278	24.58	2.0324	6
278	29.49	2.074	6
280.15	0.09	0.0488	5
280.15	0.29	0.1604	3
280.15	0.54	0.2973	4
280.15	0.88	0.4716	4
280.15	1.19	0.6266	4
280.15	1.54	0.7849	3
280.15	1.92	0.951	1
280.45	2.00	0.9727	2
281.55	3.00	1.2937	4
281.65	3.70	1.495	9
282.15	0.09	0.0476	4

282.15	0.30	0.1561	2
282.15	0.56	0.2889	4
282.15	0.91	0.4552	4
282.15	1.24	0.6056	4
282.15	1.59	0.7563	4
282.15	1.98	0.9138	2
282.25	2.00	0.9178	5
282.55	4.20	1.5777	10
283.15	0.10	0.0517	4
283.15	0.51	0.254	3
283.15	1.00	0.4828	2
283.15	1.01	0.4886	2
283.15	1.52	0.7045	3
283.15	2.03	0.9021	3
283.15	2.50	1.0702	5
283.05	3.00	1.2352	5
283.15	3.50	1.3759	3
283.15	3.70	1.4291	9
283	6.44	1.6952	8
283	9.87	1.7401	6
283	14.77	1.7959	5
283	19.68	1.8452	4
283	24.58	1.8897	4
283	29.49	1.9304	3
284.15	0.09	0.0465	3
284.15	0.31	0.1519	2
284.15	0.58	0.2799	4

284.15	0.94	0.4415	4
284.15	1.29	0.5894	3
284.15	1.64	0.73	4
284.15	2.05	0.883	2
285.55	0.51	0.2352	1
285.55	1.01	0.4528	4
285.55	1.52	0.6535	7
285.55	2.03	0.8376	10
285.55	2.53	1.0052	11
285.55	3.04	1.1574	12
285.15	5.07	1.6283	4
285.15	7.60	1.6562	2
285.15	10.13	1.6888	4
285.15	15.20	1.7463	4
285.15	20.27	1.7965	3
285.15	30.40	1.8829	5
286.15	0.10	0.045	3
286.15	0.32	0.1475	2
286.15	0.60	0.2713	4
286.15	0.97	0.4273	4
286.15	1.34	0.572	2
286.15	1.70	0.7063	4
286.15	2.11	0.8517	2
288.15	0.10	0.0439	2
288	0.12	0.0503	3
288	0.13	0.0545	4
288	0.17	0.0747	7

288	0.20	0.0856	4
288	0.21	0.0919	0
288	0.26	0.1154	4
288	0.27	0.1171	1
288.15	0.33	0.1436	2
288	0.35	0.1498	1
288	0.37	0.1585	5
288	0.41	0.1768	3
288	0.47	0.2009	2
288.15	0.51	0.2169	4
288.15	0.62	0.2632	4
288.15	1.00	0.4124	5
288.15	1.01	0.4182	11
288.15	1.38	0.553	3
288.15	1.52	0.6043	14
288.15	1.75	0.683	5
288.15	2.03	0.7753	14
288.15	2.18	0.8237	2
288.75	5.07	1.482	2
288.15	6.08	1.6248	9
288	6.44	1.5755	5
288.15	7.09	1.5781	4
288.15	7.60	1.5853	4
288	9.87	1.6187	3
288.15	10.13	1.6186	5
288.15	12.16	1.643	4
288.15	13.17	1.6546	4

288	14.77	1.6754	1
288.15	15.20	1.6767	4
288.15	15.71	1.682	4
288.15	17.73	1.7026	3
288	19.68	1.7248	0
288.15	20.27	1.727	2
288.15	24.32	1.7633	3
288	24.58	1.7689	1
288	29.49	1.8091	1
291.15	2.53	0.8561	2
291.15	5.07	1.3944	1
291.15	7.60	1.5201	2
291.15	10.13	1.5544	4
291.15	15.20	1.6133	8
291.15	20.27	1.6638	2
291.15	30.40	1.7492	1
293	0.09	0.0344	3
293.15	0.10	0.0377	5
293	0.10	0.0386	3
293	0.17	0.0642	0
293	0.19	0.071	5
293	0.23	0.0879	0
293	0.27	0.101	1
293	0.29	0.1105	2
293	0.35	0.1323	2
293	0.36	0.1352	3
293.15	0.49	0.1798	0

293.15	0.51	0.1873	2
293.15	0.75	0.2728	5
293.15	0.98	0.3519	0
293.15	1.01	0.3619	2
293.15	1.47	0.5082	1
293.15	1.52	0.524	2
293.15	1.97	0.6563	1
293.15	2.03	0.6736	2
293.16	2.53	0.8107	11
293.15	2.94	0.9125	1
293.16	3.04	0.9366	15
293.16	4.05	1.1542	18
293.16	4.56	1.2464	18
293.16	5.07	1.3274	16
293	6.44	1.4884	6
293.15	6.59	1.4651	3
293.15	7.60	1.4798	3
293.15	9.63	1.5079	4
293	9.87	1.514	5
293.15	10.13	1.5145	3
293.15	13.68	1.5574	3
293.15	14.69	1.5686	3
293	14.77	1.5724	2
293.15	15.20	1.5741	2
293.15	17.73	1.6003	2
293	19.68	1.6222	1
293.15	20.27	1.6249	2

293.15	21.79	1.6389	1
293	24.58	1.6662	2
293	29.49	1.7061	2
298	0.10	0.0327	1
298	0.19	0.0615	3
298	0.24	0.0797	4
298	0.28	0.0913	5
298	0.30	0.0992	4
298	0.37	0.1197	3
298	0.40	0.1305	4
298	0.47	0.1511	5
298.15	0.61	0.1954	4
298.15	0.98	0.3068	3
298.15	1.00	0.3126	6
298.15	1.11	0.3454	1
298.15	1.12	0.3468	1
298.15	1.97	0.5769	5
298.15	2.03	0.591	3
298.31	2.17	0.6242	10
298.15	2.20	0.635	4
298.15	2.32	0.6635	4
298.15	2.50	0.7051	1
298.15	2.51	0.7078	2
298.15	2.63	0.7363	2
298.15	3.01	0.8192	0
298.31	3.05	0.8245	6
298.31	3.08	0.8308	10

298.15	3.18	0.8553	2
298.15	3.48	0.9158	2
298.15	3.49	0.9177	2
298.15	3.50	0.9193	1
298.15	3.93	1.0007	4
298.15	3.97	1.0071	3
298.15	4.04	1.0195	3
298.32	4.12	1.0294	7
298.32	4.15	1.0346	9
298.16	4.46	1.0898	26
298.15	4.47	1.0917	4
298.15	4.56	1.1063	19
298.15	4.57	1.1071	3
298.15	4.73	1.1326	9
298.15	4.96	1.1659	6
298.15	5.00	1.1723	1
298.15	5.07	1.1822	0
298.44	5.26	1.2004	5
298.57	5.33	1.2061	2
298.16	5.57	1.2477	19
298.15	5.68	1.2609	2
298.15	5.69	1.2619	2
298.16	6.08	1.3048	15
298.15	6.37	1.3335	1
298.32	7.20	1.375	3
298.15	7.60	1.3861	1
298.15	7.60	1.3861	1

298.29	7.69	1.3852	1
298.15	10.13	1.4238	1
298.15	10.13	1.4239	2
298.15	13.68	1.4687	2
298.15	15.20	1.4859	2
298.15	17.73	1.5126	1
298.15	20.27	1.5375	0
298.15	40.53	1.6934	0
298.15	50.66	1.7536	1
303.15	0.10	0.0284	6
303.15	0.49	0.1381	11
303.15	0.51	0.1439	2
303.15	0.99	0.2742	2
303.15	1.01	0.2794	2
303.15	1.47	0.3937	9
303.15	1.52	0.406	3
303.15	1.93	0.5009	4
303.15	1.97	0.5102	8
303.15	2.03	0.5239	3
303.15	2.94	0.7145	14
303.15	3.00	0.7263	5
303.15	3.89	0.8861	9
302.55	5.52	1.1306	1
304.19	2.53	0.6183	3
304.25	0.69	0.1889	1
304.25	2.53	0.6168	4
304.25	5.07	1.0368	1

304.19	7.60	1.273	2
304.19	10.13	1.3284	0
304.19	15.20	1.395	0
304.19	20.27	1.4481	0
304.19	40.53	1.6045	1
304.19	50.66	1.6638	2
308.08	0.07	0.0169	3
308	0.11	0.027	7
308	0.14	0.0342	4
308	0.23	0.0578	4
308	0.28	0.0704	5
308	0.30	0.0758	5
308	0.35	0.0877	4
308	0.36	0.0918	4
308	0.44	0.1122	4
308	0.45	0.1131	4
308	0.47	0.1199	5
308.15	2.53	0.567	2
308.15	3.92	0.8018	10
308.15	4.90	0.938	4
308.15	5.07	0.9587	3
308.15	5.88	1.0509	13
308.16	6.08	1.0709	17
308.16	6.59	1.1178	10
308.15	6.86	1.1408	4
308.16	7.09	1.1585	6
308.15	7.60	1.1929	3

308.16	7.60	1.1927	0
308.15	7.85	1.2073	1
308.15	10.13	1.2719	1
308.15	15.20	1.343	0
308.15	20.27	1.3976	1
308.15	40.53	1.5549	1
308.15	50.66	1.6139	3
313.2	0.10	0.0206	2
313.18	0.10	0.0193	7
313.2	0.25	0.0554	2
313.2	0.40	0.0899	1
313.2	0.56	0.1258	1
313.2	0.71	0.1589	0
313.2	0.89	0.1973	0
313.2	1.13	0.2465	1
313.2	1.83	0.3861	3
313.15	2.53	0.5119	2
313.2	4.67	0.825	10
313.15	5.07	0.8734	4
313.2	5.66	0.938	12
313.2	6.64	1.0297	13
313.15	7.60	1.1018	4
313.2	9.23	1.1802	15
313.15	10.13	1.2049	2
313.15	12.67	1.25	2
313.15	15.20	1.2847	1
313.15	20.27	1.3416	1

313.15	40.53	1.5008	2
313.15	50.66	1.5596	4
323	0.11	0.0197	8
323	0.13	0.0234	7
323	0.18	0.0317	4
323	0.21	0.039	5
323	0.25	0.045	3
323	0.30	0.056	3
323	0.31	0.0565	4
323	0.37	0.0676	6
323.15	0.49	0.0902	1
323.15	0.60	0.1108	8
323.15	0.76	0.1401	0
323.15	0.89	0.1632	3
323.15	0.99	0.181	3
323.15	1.00	0.1822	1
323.15	1.05	0.1909	3
323.17	1.06	0.1924	2
323.16	1.25	0.2246	2
323.17	1.43	0.2556	1
323.15	1.44	0.2572	0
323.17	1.66	0.2929	2
323.17	1.81	0.3168	2
323.15	1.92	0.3336	2
323.15	1.94	0.3377	2
323.15	2.06	0.3561	1
323.15	2.06	0.3561	3

323.15	2.50	0.4221	2
323.15	2.51	0.4229	1
323.15	2.53	0.4269	2
323.15	2.98	0.4901	2
323.15	2.99	0.4914	6
323.15	3.30	0.5333	3
323.15	3.32	0.536	6
323.15	3.32	0.5362	3
323.17	3.48	0.5565	4
323.15	3.50	0.5592	3
323.15	3.90	0.6093	10
323.2	4.05	0.6268	3
323.15	4.09	0.632	0
323.15	4.12	0.6356	2
323.15	4.74	0.7059	1
323.15	4.75	0.7068	2
323.15	4.96	0.7286	5
323.15	5.00	0.7333	4
323.2	5.06	0.7389	4
323.15	5.07	0.7401	4
323.15	5.10	0.7436	6
323.15	5.78	0.8093	5
323.18	5.80	0.811	7
323.2	6.06	0.8343	7
323.15	6.11	0.8393	6
323.15	6.17	0.8448	7
323.15	6.19	0.8463	7

323.15	6.28	0.8541	7
323.15	6.82	0.8976	3
323.2	7.08	0.9166	7
323.15	7.42	0.9413	6
323.15	7.48	0.9455	9
323.15	7.50	0.9468	5
323.15	7.53	0.9489	3
323.15	7.55	0.9501	7
323.15	7.60	0.9535	5
323.2	8.08	0.9832	8
323.15	8.72	1.0195	3
323.15	9.08	1.0372	10
323.2	9.09	1.0371	7
323.15	9.27	1.046	8
323.15	9.32	1.0483	9
323.15	10.00	1.0755	4
323.15	10.00	1.0755	5
323.2	10.09	1.0782	6
323.15	10.13	1.0802	4
323.15	10.53	1.0934	2
323.2	11.10	1.1093	6
323.2	12.20	1.1353	5
323.15	12.21	1.136	3
323.15	12.67	1.1452	4
323.15	13.00	1.1516	3
323.2	14.11	1.1703	4
323.15	14.20	1.1722	2

323.15	14.75	1.1807	5
323.15	14.75	1.1807	4
323.15	15.20	1.1874	3
323.15	16.00	1.1988	3
323.15	17.68	1.2208	4
323.15	20.00	1.2479	3
323.15	20.20	1.2501	2
323.15	20.27	1.2508	3
323.15	30.40	1.3444	3
323.15	40.00	1.4128	5
323.15	40.53	1.4162	4
323.15	60.00	1.5212	5
323.15	70.93	1.5672	7
333.2	4.05	0.5415	1
333.2	5.06	0.642	5
333.2	6.06	0.7293	6
333.15	6.86	0.7913	24
333.2	7.08	0.8066	8
333.15	7.85	0.858	13
333.15	7.85	0.858	10
333.2	8.08	0.8715	6
333.15	8.83	0.9142	6
333.15	8.83	0.9142	24
333.2	9.09	0.927	8
333.15	9.81	0.9613	3
333.15	9.81	0.9613	1
333.2	10.09	0.9728	7

333.15	10.79	1.0004	4
333.2	11.10	1.0107	7
333.15	11.77	1.0324	9
333.15	11.77	1.0324	12
333.2	12.10	1.0415	7
333.2	14.11	1.0887	7
343.15	1.00	0.1336	1
343.15	2.50	0.317	0
343.15	3.50	0.4245	2
343.15	5.00	0.5655	3
343.15	7.50	0.7519	4
343.15	10.00	0.886	5
343.15	13.00	0.9929	6
343.15	16.00	1.062	6
348.15	0.54	0.0667	6
348.15	0.69	0.086	2
348.15	1.00	0.1251	7
348.15	1.91	0.2333	6
348.15	1.91	0.2337	4
348.15	1.93	0.2353	2
348.15	2.03	0.2472	5
348.15	2.10	0.2551	1
348.15	2.53	0.3023	1
348.15	2.53	0.3026	2
348.15	3.10	0.3618	6
348.15	3.26	0.3782	6
348.15	3.27	0.379	6

348.15	3.31	0.383	6
348.15	3.59	0.4104	4
348.15	4.03	0.4519	6
348.15	4.72	0.5134	7
348.15	4.72	0.5136	6
348.15	4.96	0.5332	4
348.15	4.96	0.5332	4
348.15	4.96	0.5332	4
348.15	4.96	0.5332	4
348.15	5.07	0.5424	4
348.15	5.14	0.5485	8
348.15	6.11	0.6236	9
348.15	6.17	0.6284	7
348.15	6.18	0.6292	7
348.15	6.20	0.6306	8
348.15	7.60	0.7242	5
348.15	7.67	0.7286	7
348.15	7.69	0.73	9
348.15	7.74	0.7326	8
348.15	9.33	0.8199	9
348.15	9.45	0.8257	8
348.15	10.13	0.8576	7
348.15	10.14	0.8579	6
348.15	15.20	1.019	7
348.15	20.27	1.1088	6
348.15	30.40	1.223	6
348.15	40.53	1.3031	7

348.15	70.93	1.4583	12
353.11	0.13	0.0112	9
353.11	0.58	0.0669	11
353.15	0.88	0.1036	6
353.11	0.93	0.1099	12
353.15	0.98	0.1156	5
353.11	1.46	0.1708	13
353.15	1.89	0.2182	6
353.11	2.73	0.3069	15
353.15	2.98	0.3317	5
353.15	3.88	0.4167	7
353.1	4.05	0.432	4
353.11	4.94	0.5073	18
353.1	6.06	0.5931	7
353.11	6.70	0.6375	21
353.1	7.08	0.6625	8
353.1	8.08	0.7234	8
353.11	8.55	0.7496	23
353.1	9.09	0.778	8
353.1	10.09	0.8259	8
353.1	11.10	0.8685	10
353.1	12.10	0.9057	8
353.1	13.10	0.9384	9
366.45	2.53	0.2534	3
366.45	5.07	0.4657	2
366.45	10.14	0.7652	6
366.45	20.27	1.0546	9

373.26	0.18	0.0081	4
373.15	0.33	0.0242	4
373.26	0.40	0.0315	8
373.26	0.51	0.0437	8
373.15	0.60	0.0532	3
373.26	0.80	0.0734	9
373.15	0.92	0.0863	3
373.15	0.99	0.0934	5
373.15	1.19	0.1136	2
373.26	1.37	0.1311	10
373.15	1.45	0.1394	5
373.15	1.82	0.1745	5
373.15	1.93	0.1856	5
373.15	1.94	0.1858	4
373.15	1.95	0.1874	3
373.15	2.01	0.1928	4
373.26	2.13	0.2041	12
373.15	2.31	0.2202	5
373.15	2.53	0.2406	1
373.15	2.71	0.2564	0
373.15	3.05	0.286	6
373.15	3.25	0.303	6
373.15	3.30	0.3074	7
373.15	3.31	0.3084	5
373.26	3.32	0.3085	14
373.15	3.32	0.3091	4
373.15	4.04	0.3677	6

373.26	4.44	0.3984	16
373.15	4.56	0.408	4
373.15	4.67	0.4163	7
373.15	4.74	0.4212	7
373.15	4.74	0.4214	8
373.15	4.75	0.4223	5
373.15	4.96	0.4374	3
373.15	4.96	0.4374	3
373.15	4.96	0.4374	3
373.15	5.03	0.4429	10
373.15	5.03	0.4429	8
373.15	5.07	0.4455	3
373.26	5.89	0.5025	18
373.15	6.17	0.5219	14
373.15	6.18	0.5222	5
373.15	6.21	0.5245	13
373.26	7.13	0.582	20
373.15	7.60	0.6103	12
373.15	7.60	0.6103	5
373.15	9.12	0.6925	15
373.15	10.00	0.7351	9
373.15	10.13	0.7413	4
373.15	15.20	0.9254	9
373.15	20.00	1.0373	9
373.15	20.27	1.0424	9
373.15	30.40	1.1868	9
373.15	40.00	1.277	9

373.15	40.53	1.2812	10
373.15	60.00	1.4021	14
373.15	70.93	1.4493	14
374.15	5.78	0.4926	19
374.15	10.84	0.7696	8
374.15	11.04	0.778	9
374.15	20.27	1.0409	16
374.15	21.28	1.0595	8
374.15	21.48	1.0631	8
374.15	28.68	1.1666	7
374.15	32.42	1.2083	7
374.15	32.93	1.2136	6
374.15	44.87	1.3143	7
374.15	45.80	1.3207	6
374.15	52.49	1.3631	8
374.15	56.54	1.3856	11
374.15	62.32	1.4142	10
375	49.90	1.3484	12
375.2	10.60	0.7559	12
375.3	20.30	1.0399	11
375.5	40.30	1.2807	11
375.8	30.40	1.1865	9
393.17	0.62	0.0408	3
393.17	0.85	0.0621	6
393.15	0.96	0.0727	8
393.17	1.53	0.1249	3
393.15	2.03	0.1683	8

393.15	2.33	0.1939	9
393.15	2.33	0.1939	13
393.15	3.05	0.2529	7
393.15	4.03	0.3286	5
393.17	4.23	0.3434	6
393.15	4.83	0.3865	3
393.17	6.32	0.4858	6
393.15	6.89	0.5208	7
393.15	6.99	0.5269	10
393.15	18.85	0.9931	8
393.15	18.95	0.9956	11
393.15	35.77	1.2612	9
393.15	36.48	1.2686	9
393.15	56.95	1.4251	12
393.15	57.76	1.4297	12
393.15	65.46	1.4683	12
393.15	70.32	1.4889	11

C2.2 Données de solubilité calculées du CO₂ dans solutions aqueuses salines de NaCl

Tableau C2.2 Données de solubilité calculées du CO₂ dans solutions aqueuses salines de NaCl.

m_{salt} (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	T (K)	p (MPa)	mCO_2 Calc. (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	RSD (%)
0.52	313.18	0.10	0.0193	7
0.52	313.18	0.39	0.0789	5
0.52	313.18	0.51	0.1041	5
0.52	313.18	0.89	0.1782	3
0.52	313.18	2.00	0.3772	2
0.52	313.18	3.68	0.6273	4
0.52	313.18	4.62	0.7419	5
0.52	313.18	5.63	0.8458	7
0.52	313.18	6.78	0.9424	9
0.52	313.18	8.43	1.0398	10
0.52	353.08	0.23	0.0209	2
0.52	353.08	0.55	0.0572	5
0.52	353.08	0.88	0.0935	1
0.52	353.08	1.40	0.1492	1
0.52	353.08	1.96	0.2051	3
0.52	353.08	2.67	0.2726	5
0.52	353.08	3.63	0.3571	15
0.671	278.15	0.05	0.0262	14
0.671	278.15	0.05	0.0272	13
0.671	303.12	0.06	0.0156	13
0.671	303.12	0.07	0.016	13
0.671	308.08	0.07	0.0145	14
0.671	308.08	0.07	0.0149	13
0.671	333.15	0.08	0.0086	11
0.671	333.15	0.08	0.0087	13
0.671	338.15	0.08	0.008	11
0.671	338.15	0.08	0.0081	11
1	323.1	5.10	0.617	1
1	323.1	10.03	0.8932	1
1	323.1	14.38	0.9748	0
1	323.1	20.24	1.0375	4
1	373.1	5.07	0.37	12
1	373.1	10.40	0.6252	1

1	373.1	19.14	0.8467	4
1	323.2	5.00	0.6075	7
1	323.2	10.00	0.8913	5
1	323.2	15.00	0.9819	1
1	323.2	20.00	1.0346	3
1	323.2	30.00	1.1121	1
1	323.2	40.00	1.1717	2
1	373.2	5.00	0.3656	13
1	373.2	10.00	0.6098	9
1	373.2	15.00	0.763	6
1	373.2	20.00	0.8607	9
1	373.2	30.00	0.9813	6
1	373.2	40.00	1.0602	9
1	413.2	5.00	0.3095	2
1	413.2	10.00	0.5528	2
1	413.2	15.00	0.7278	10
1	413.2	20.00	0.8546	9
1	413.2	30.00	1.0225	15
1	413.2	40.00	1.1295	9
1.611	278.17	0.05	0.0226	19
1.611	278.17	0.05	0.023	20
1.611	308.15	0.07	0.0125	18
1.611	308.15	0.07	0.0125	18
1.611	338.13	0.08	0.0068	15
1.611	338.13	0.08	0.0068	16
1.611	278.14	0.05	0.0243	7
1.611	278.14	0.06	0.0251	7
1.611	308.16	0.07	0.0128	9
1.611	308.16	0.07	0.013	8
1.611	338.1	0.08	0.0069	5
1.611	338.1	0.08	0.0069	7
2.5	313.31	0.21	0.0302	8
2.5	313.31	0.50	0.0729	7
2.5	313.31	0.82	0.1175	2
2.5	313.31	1.24	0.1746	7
2.5	313.31	1.86	0.2521	3
2.5	313.31	2.64	0.3408	0
2.5	313.31	3.84	0.4615	3
2.5	313.31	6.37	0.6488	7
2.5	313.31	7.79	0.7177	9
2.5	313.31	9.13	0.7591	9
2.5	353.07	0.45	0.0336	4

2.5	353.07	0.76	0.0582	4
2.5	353.07	1.26	0.0961	2
2.5	353.07	2.00	0.1498	0
2.5	353.07	2.65	0.1938	1
2.5	353.07	4.08	0.2813	4
2.5	353.07	5.22	0.3427	6
2.5	353.07	6.47	0.4022	7
2.5	353.07	7.68	0.4525	11
2.5	323.15	2.78	0.2989	10
2.5	323.15	5.74	0.5206	8
2.5	323.15	8.73	0.6589	5
2.5	323.15	11.77	0.7279	7
2.5	323.15	15.02	0.7657	8
2.5	323.15	18.21	0.7933	8
2.5	373.15	2.61	0.1607	12
2.5	373.15	5.74	0.3192	6
2.5	373.15	8.79	0.4372	7
2.5	373.15	11.87	0.5271	5
2.5	373.15	14.92	0.5937	4
2.5	373.15	18.01	0.6449	3
2.5	423.15	2.64	0.1229	16
2.5	423.15	5.77	0.2702	12
2.5	423.15	8.60	0.3816	8
2.5	423.15	11.60	0.4801	6
2.5	423.15	14.88	0.5687	2
2.5	423.15	17.79	0.634	1
3	323.1	5.00	0.4399	4
3	323.1	10.04	0.646	3
3	323.1	14.41	0.7053	3
3	323.1	20.24	0.7506	0
3	373.1	5.04	0.2668	13
3	373.1	10.29	0.4497	2
3	373.1	19.02	0.6117	1
3.107	278.19	0.06	0.0206	12
3.107	278.19	0.06	0.0209	11
3.107	308.19	0.07	0.0106	15
3.107	308.19	0.07	0.0107	14
3.107	338.11	0.09	0.0057	17
3.107	338.11	0.09	0.0058	16
3.997	313.16	0.47	0.0553	11
3.997	313.14	0.91	0.1058	6
3.997	313.14	1.90	0.2086	5

3.997	313.19	3.15	0.3201	3
3.997	313.19	5.12	0.4597	2
3.997	313.19	6.92	0.5501	0
3.997	333.13	0.63	0.051	0
3.997	333.16	1.14	0.0919	1
3.997	333.16	4.00	0.2805	0
3.997	333.15	2.51	0.1902	1
3.997	333.16	2.87	0.2133	2
3.997	333.14	3.52	0.2533	1
3.997	333.17	4.74	0.3199	3
3.997	333.15	7.30	0.4302	4
3.997	333.16	9.64	0.4989	5
4	313.38	0.19	0.0222	23
4	313.38	0.38	0.0448	20
4	313.38	0.56	0.0659	9
4	313.38	0.84	0.0969	18
4	313.38	1.25	0.1417	16
4	313.38	2.34	0.2485	5
4	313.38	4.03	0.3862	7
4	313.38	5.98	0.5051	2
4	313.38	7.38	0.566	20
4	313.38	9.06	0.6124	1
4	323.15	2.98	0.2565	16
4	323.15	5.95	0.4315	13
4	323.15	8.95	0.539	12
4	323.15	12.02	0.5919	13
4	323.15	14.96	0.6193	13
4	323.15	17.95	0.6406	14
4	373.15	2.95	0.1459	6
4	373.15	6.07	0.2702	5
4	373.15	8.92	0.3577	5
4	373.15	12.00	0.4297	4
4	373.15	14.92	0.4811	2
4	373.15	18.16	0.5242	3
4	423.15	3.09	0.1196	12
4	423.15	5.82	0.222	8
4	423.15	8.86	0.3179	4
4	423.15	11.92	0.398	2
4	423.15	14.98	0.4641	0
4	423.15	18.08	0.5199	2
4.001	353.12	0.82	0.0506	0
4.001	353.12	1.64	0.1005	1

4.001	353.1	3.39	0.1945	4
4.001	353.1	5.59	0.2924	5
4.001	353.12	6.94	0.3419	5
4.001	353.11	8.34	0.3861	6
4.001	353.11	9.64	0.4212	9
4.001	393.07	1.20	0.0514	1
4.001	393.1	4.74	0.2005	4
4.003	393.19	2.33	0.1029	1
4.003	393.19	7.65	0.2972	5
4.003	393.12	9.33	0.3442	6
4.003	413.07	1.39	0.0513	2
4.003	413.09	5.04	0.1989	2
4.003	413.07	8.67	0.315	4
4.003	432.86	1.66	0.0535	6
4.003	432.96	2.86	0.1051	4
4.003	432.95	5.91	0.2221	2
4.003	432.98	9.05	0.3225	1
4.34	352.77	0.55	0.0321	10
4.34	352.77	0.95	0.0567	10
4.34	352.77	1.36	0.0809	8
4.34	352.77	1.87	0.1092	7
4.34	352.77	2.56	0.146	5
4.34	352.77	3.80	0.2063	3
4.34	352.77	4.80	0.2496	1
4.34	352.77	6.24	0.3048	1
4.34	352.77	8.35	0.3715	7
4.34	352.77	10.01	0.4133	5
5	323.2	5.00	0.3397	3
5	323.2	10.00	0.4984	3
5	323.2	15.00	0.5494	1
5	323.2	20.00	0.5792	6
5	323.2	30.00	0.623	5
5	323.2	40.00	0.6565	2
5	373.2	5.00	0.2053	3
5	373.2	10.00	0.342	5
5	373.2	15.00	0.428	9
5	373.2	20.00	0.4831	15
5	373.2	30.00	0.5514	12
5	373.2	40.00	0.5962	4
5	413.2	5.00	0.1759	6
5	413.2	10.00	0.3123	2
5	413.2	15.00	0.4106	9

5	413.2	20.00	0.4822	17
5	413.2	30.00	0.5774	6
5	413.2	40.00	0.6385	8
5.999	313.31	0.60	0.0566	9
5.999	313.22	1.23	0.1122	8
5.999	313.28	2.64	0.2211	7
5.999	313.28	4.43	0.3318	6
5.999	313.31	6.80	0.4349	4
5.999	313.19	8.43	0.4799	2
5.999	333.12	0.82	0.0535	2
5.999	333.12	1.68	0.1057	1
5.999	333.1	3.66	0.2091	1
5.999	333	6.84	0.3311	2
5.999	333.05	8.67	0.3792	4
5.999	353.12	1.00	0.0497	2
5.999	353.11	2.03	0.0985	4
5.999	353.08	4.39	0.1937	5
5.999	353.1	7.61	0.2914	6
5.999	353.08	9.04	0.325	9
5.999	393.17	1.42	0.05	3
5.999	393.14	2.78	0.0987	4
5.999	393.13	5.94	0.1951	6
5.999	393.12	9.14	0.2723	11
5.999	413.09	1.66	0.052	2
5.999	413.09	3.20	0.1042	2
5.999	413.09	6.29	0.1951	5
5.999	413.09	9.20	0.2654	8
5.999	433.07	1.90	0.0534	4
5.999	433.05	3.41	0.1045	2
5.999	433.08	6.58	0.1985	3
5.999	433.05	8.98	0.2591	6

C2.3 Données calculées de la solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses salines de CaCl₂

Tableau C2.3 Données de solubilité calculées du CO₂ dans solutions aqueuses salines de CaCl₂.

m_{salt} (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	T (K)	p (MPa)	mCO_2 Calc. (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	RSD (%)
0.454	293.15	4.795	1.1048	12
0.454	293.15	4.795	1.1048	10
0.454	293.15	4.795	1.1048	12
0.454	293.15	4.795	1.1048	10
0.948	293.15	4.795	0.9401	11
0.948	293.15	4.795	0.9401	11
1.513	293.15	4.795	0.7816	9
1.513	293.15	4.795	0.7816	9
1.513	293.15	4.795	0.7816	9
1.513	293.15	4.795	0.7816	9
2.844	293.15	4.795	0.5059	2
2.844	293.15	4.795	0.5059	2
2.844	293.15	4.795	0.5059	2
2.844	293.15	4.795	0.5059	2
4.527	293.15	4.795	0.2915	24
4.527	293.15	4.795	0.2915	24
5	308	24.25	0.2561	6
1	309.28	4.01	0.5708	2
1	309.28	7.67	0.8387	8
1	309.28	4.01	0.5708	1
1	309.28	7.67	0.8387	6
3	309.59	26	0.5165	14
3	309.59	26	0.5165	15
3	309.61	2.73	0.2156	7
3	309.61	2.73	0.2156	8
3	309.63	6.59	0.4003	8
3	309.63	6.59	0.4003	8
1	309.67	1.53	0.2529	1
1	309.67	1.53	0.2529	1
5	309.7	4.54	0.1626	6
5	309.74	23	0.2497	2
0.333	323	15	1.0483	2
0.667	323	15	0.9371	0
1	323	15	0.8378	2
1.333	323	15	0.7489	4
1.667	323	15	0.669	5

2	323	15	0.5978	1
0.454	323.15	4.795	0.6097	3
0.454	323.15	4.795	0.6097	3
0.579	323.15	4.795	0.5845	3
0.579	323.15	4.795	0.5845	3
0.579	323.15	4.795	0.5845	3
0.579	323.15	4.795	0.5845	3
1.513	323.15	4.795	0.4271	7
1.513	323.15	4.795	0.4271	7
2.277	323.15	4.795	0.3302	13
2.277	323.15	4.795	0.3302	13
2.277	323.15	4.795	0.3302	13
2.277	323.15	4.795	0.3302	13
2.862	323.15	4.795	0.2709	20
2.862	323.15	4.795	0.2709	20
1.9	328.15	6.89	0.4431	14
1.9	328.15	13.79	0.5847	11
1.9	328.15	20.68	0.6326	11
4.8	328.15	6.89	0.1638	8
4.8	328.15	13.79	0.2125	22
4.8	328.15	20.68	0.2238	19
1	344.35	7.3	0.5178	6
1	344.35	7.3	0.5178	5
1	344.67	2.58	0.2273	2
1	344.67	2.58	0.2273	2
5	344.7	14.54	0.1732	13
5	344.72	6.12	0.1111	26
3	344.8	3.93	0.163	9
3	344.8	3.93	0.163	8
1	344.95	31.02	0.869	2
1	344.95	31.02	0.869	4
3	344.95	13.91	0.3554	6
3	344.95	13.91	0.3554	6
5	344.96	34.52	0.2018	29
3	345.08	34.43	0.4396	1
3	345.08	34.43	0.4396	2
1.9	348.15	6.89	0.3526	1
1.9	348.15	13.79	0.5092	4
1.9	348.15	20.68	0.574	4
4.8	348.15	13.79	0.1796	21
4.8	348.15	20.68	0.1966	23
0.91	348.65	62.822	1.0276	4

0.91	348.65	59.275	1.0163	0
0.91	348.65	45.191	0.9625	3
0.91	348.65	43.164	0.9534	1
0.91	348.65	33.235	0.9015	3
0.91	348.65	31.411	0.8904	4
0.91	348.65	16.516	0.7585	3
0.91	348.65	16.415	0.7571	3
0.91	348.65	6.282	0.4627	3
0.91	348.65	1.621	0.1456	3
0.91	348.65	1.621	0.1456	3
1.82	349.15	60.795	0.7427	13
1.82	349.15	57.958	0.7359	13
1.82	349.15	46.609	0.7047	18
1.82	349.15	46.002	0.7029	18
1.82	349.15	29.384	0.6387	17
1.82	349.15	28.574	0.6347	18
1.82	349.15	16.82	0.5557	16
1.82	349.15	16.719	0.5547	14
1.82	349.15	7.397	0.3765	13
1.82	349.15	7.397	0.3765	17
1.82	349.15	2.33	0.1481	21
1.82	349.15	2.229	0.1421	16
0.155	353.15	4.795	0.4689	8
0.155	353.15	4.795	0.4689	8
0.155	353.15	4.795	0.4689	8
0.155	353.15	4.795	0.4689	8
0.944	353.15	4.795	0.3575	7
0.944	353.15	4.795	0.3575	8
0.944	353.15	4.795	0.3575	7
0.944	353.15	4.795	0.3575	8
1.295	353.15	4.795	0.3167	12
1.295	353.15	4.795	0.3167	12
1.431	353.15	4.795	0.3022	11
1.431	353.15	4.795	0.3022	10
1.431	353.15	4.795	0.3022	11
1.431	353.15	4.795	0.3022	10
2.502	353.15	4.795	0.208	22
2.502	353.15	4.795	0.208	22
1.9	368.15	13.79	0.4601	0
1.9	368.15	20.68	0.5403	1
0.333	373	15	0.8156	7
0.667	373	15	0.726	4

1	373	15	0.6461	3
1.333	373	15	0.5747	3
1.667	373	15	0.5107	2
2	373	15	0.4536	3
1.044	373.15	4.795	0.2952	1
1.044	373.15	4.795	0.2952	2
1.044	373.15	4.795	0.2952	1
1.044	373.15	4.795	0.2952	2
1.976	373.15	4.795	0.2119	2
1.976	373.15	4.795	0.2119	2
2.987	373.15	4.795	0.146	10
0.91	374.15	62.619	1.0178	1
0.91	374.15	58.262	1.003	2
0.91	374.15	50.663	0.9731	1
0.91	374.15	39.922	0.9198	1
0.91	374.15	38.504	0.9115	0
0.91	374.15	35.666	0.8938	1
0.91	374.15	35.16	0.8905	1
0.91	374.15	28.979	0.8445	0
0.91	374.15	28.979	0.8445	3
0.91	374.15	21.582	0.7698	1
0.91	374.15	12.159	0.5968	5
0.91	374.15	12.159	0.5968	4
0.91	374.15	5.674	0.353	21
0.91	374.15	1.723	0.1192	2
0.91	374.15	1.723	0.1192	7
1.82	374.15	65.659	0.7407	8
1.82	374.15	58.161	0.7231	10
1.82	374.15	57.35	0.721	12
1.82	374.15	29.587	0.6143	12
1.82	374.15	29.384	0.6132	14
1.82	374.15	17.225	0.5121	11
1.82	374.15	17.124	0.5109	10
1.82	374.15	14.388	0.4724	15
1.82	374.15	14.388	0.4724	15
1.82	374.15	9.221	0.3657	14
1.82	374.15	8.917	0.3576	9
1.82	374.15	2.33	0.1155	16
1.82	374.15	2.33	0.1155	22
2.721	374.15	7.701	0.2331	27
3	374.65	5.99	0.1728	14
3	374.65	5.99	0.1728	14

1	374.7	3.13	0.204	4
1	374.7	10.02	0.5143	1
1	374.7	3.13	0.204	3
1	374.7	10.02	0.5143	0
3	374.8	15.72	0.3199	11
3	374.8	33.45	0.4083	5
3	374.8	15.72	0.3199	10
3	374.8	33.45	0.4083	4
1	374.88	37.38	0.8765	4
1	374.88	37.38	0.8765	2
1.9	375.15	20.68	0.5328	0
0.882	423.15	4.795	0.2517	4
2.595	423.15	4.795	0.1213	16
2.595	423.15	4.795	0.1213	15
1	424.1	12.77	0.5485	2
1	424.13	4.39	0.2197	1
3	424.38	37.99	0.4153	18
3	424.39	27.11	0.3695	18
3	424.4	8.29	0.1695	20
1	424.43	26.82	0.8336	6

C2.4 Données calculées de la solubilité du CO₂ dans solutions aqueuses salines de Na₂SO₄

Tableau C2.4 Données de solubilité calculées du CO₂ dans solutions aqueuses salines de Na₂SO₄.

m_{salt} (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	T (K)	p (MPa)	mCO_2 Calc. (Kg.mol ⁻¹ H ₂ O)	RSD (%)
0.25	298.2	2.57	0.6119	7
0.25	298.2	3.54	0.7856	10
0.25	298.4	1.98	0.4891	13
0.25	307.19	3.22	0.6004	5
0.25	307.73	2.46	0.4767	10
0.25	309.18	4.69	0.7619	6
0.25	317.6	4.06	0.5914	4
0.25	318.04	5.64	0.7396	3
0.25	318.98	3.1	0.4672	8
0.25	327.45	4.89	0.584	3
0.25	327.87	6.96	0.7345	3
0.25	328.26	3.63	0.4594	6
0.25	337.2	5.69	0.5766	1
0.25	337.88	8.26	0.7268	2
0.25	339.37	4.28	0.4542	5
0.25	345.93	6.41	0.5736	1
0.25	348.45	4.75	0.4484	4
0.25	349.65	9.66	0.7193	1
0.25	355.81	7.13	0.5695	0
0.25	358.07	5.25	0.4466	3
0.25	359.57	10.64	0.7139	0
0.25	364.57	7.72	0.5684	0
0.25	367.44	11.32	0.7123	0
0.25	368.81	5.71	0.4435	2
0.263	348.15	9.79	0.727	23
0.296	323.15	7.58	0.7959	71
0.37	323.15	9.56	0.8454	57
0.388	323.15	13.76	0.9167	54
0.502	289.23	3.03	0.7418	7
0.502	291.45	3.25	0.7381	6
0.502	293.38	3.44	0.7335	6
0.502	298.02	3.56	0.6742	21
0.502	298.84	2.5	0.5017	21
0.502	298.89	4.04	0.724	4
0.502	299.05	3.08	0.5902	6
0.502	300.06	3.72	0.6653	20

0.502	302.97	3.97	0.6555	18
0.502	304.01	2.74	0.4821	17
0.502	308.51	5.24	0.7108	3
0.502	309.52	3.15	0.4826	17
0.502	309.67	4.5	0.629	13
0.502	310.27	4.62	0.6336	14
0.502	312.44	3.35	0.4798	16
0.502	315.71	5.14	0.6213	12
0.502	317.79	3.71	0.4739	15
0.502	318.04	6.58	0.6996	1
0.502	319.73	5.5	0.6111	10
0.502	322.3	4.04	0.4715	14
0.502	327.87	6.27	0.5962	7
0.502	328.08	8.1	0.6904	0
0.502	328.34	4.44	0.4651	13
0.502	333.26	8.9	0.6869	1
0.502	337.41	7.19	0.5851	5
0.502	338.06	5.07	0.457	11
0.502	339.66	9.84	0.6828	2
0.502	347.87	5.69	0.4524	10
0.502	348.05	11	0.6796	2
0.502	348.39	8.17	0.576	4
0.502	349.26	11.13	0.6785	2
0.502	356.66	8.86	0.5729	3
0.502	357.52	6.21	0.4475	8
0.502	362.62	9.32	0.5722	3
0.502	367.2	6.66	0.4441	8
0.987	286.97	4.84	0.7833	8
0.987	289.51	5.28	0.7731	7
0.987	291.57	5.76	0.7705	6
0.987	291.75	4.47	0.6686	4
0.987	298.3	4.7	0.5993	5
0.987	295.03	7.16	0.7513	4
0.987	295.23	5.02	0.6646	4
0.987	296.31	7.96	0.7473	3
0.987	297.63	5.39	0.6591	3
0.987	297.63	9.66	0.7499	4
0.987	298.15	10.17	0.7499	4
0.987	299.31	3.54	0.4825	12
0.987	302.59	6.27	0.651	2
0.987	307.78	4.35	0.4752	11
0.987	307.71	7.32	0.6437	0

0.987	310.86	6.54	0.5827	2
0.987	310.66	8.04	0.6408	0
0.987	312.88	8.57	0.6372	1
0.987	317.53	5.27	0.4637	8
0.987	319.63	8.09	0.5765	1
0.987	316.64	9.77	0.6359	1
0.987	318.77	10.5	0.6353	1
0.987	319.73	10.8	0.6346	1
0.987	322.93	5.9	0.4643	8
0.987	325.29	9.16	0.5737	1
0.987	323.6	12.15	0.6342	1
0.987	325.37	12.79	0.6345	1
0.987	327.19	6.4	0.4646	8
0.987	330.34	10.09	0.5712	0
0.987	332.74	10.51	0.57	0
0.987	340.1	11.82	0.5692	0
0.987	344.05	12.44	0.5689	0
0.987	349.42	13.11	0.5673	0
0.996	294.2	4.8	0.6576	2
0.996	298.97	4.65	0.5838	7
0.996	299.02	5.62	0.6525	1
0.996	300.42	5.72	0.6417	0
0.996	303.13	5.19	0.5773	5
0.996	304.65	6.72	0.6463	0
0.996	306.52	7.14	0.6446	0
0.996	308.02	5.88	0.5711	4
0.996	308.12	7.64	0.6469	0
0.996	310.03	8.06	0.6428	0
0.996	311.69	8.55	0.6418	0
0.996	313.45	8.89	0.6366	1
0.996	313.77	9.46	0.6444	0
0.996	314.54	6.86	0.5638	3
0.996	316.51	10.48	0.643	0
0.996	317.86	7.39	0.5609	2
0.996	325.03	8.56	0.5554	1
0.996	329.54	9.31	0.5531	1
0.996	335.38	10.26	0.551	1
0.996	342.19	11.24	0.5485	0
0.996	345.02	11.63	0.5481	0
1.011	333.15	0.564	0.05	1
1.011	333.15	8.313	0.5028	8
1.011	333.15	8.978	0.5231	8

1.011	353.15	0.718	0.0498	0
1.011	353.15	1.398	0.0971	3
1.011	353.15	2.185	0.1484	1
1.011	353.15	2.973	0.196	2
1.011	353.15	4.673	0.2871	4
1.011	353.15	5.719	0.3357	4
1.011	353.15	8.007	0.4246	6
1.011	353.15	9.357	0.4669	5
1.011	353.16	6.774	0.3795	5
1.011	393.14	8.603	0.3899	3
1.011	393.15	1.023	0.05	0
1.011	393.15	2.931	0.154	2
1.011	393.15	6.105	0.2982	0
1.011	393.15	9.372	0.4147	3
1.011	393.15	9.325	0.4132	4
1.011	393.16	3.965	0.2047	0
1.011	393.16	7.344	0.3459	2
1.011	393.17	1.963	0.103	2
1.011	413.14	1.212	0.0506	1
1.011	413.14	3.187	0.1562	4
1.011	413.14	4.234	0.207	3
1.011	413.14	9.713	0.4227	2
1.011	413.15	7.725	0.3533	1
1.011	413.15	8.942	0.3969	2
1.011	413.16	2.18	0.104	3
1.011	433.16	2.428	0.1055	6
1.012	323.14	0.513	0.053	2
1.012	323.14	1.814	0.1772	1
1.012	323.14	4.346	0.3686	5
1.012	323.15	6.697	0.4938	7
1.012	323.16	8.317	0.5538	8
1.012	333.15	1.108	0.0971	2
1.012	333.15	2.364	0.1959	2
1.012	333.15	3.77	0.2911	2
1.012	333.15	3.748	0.2898	3
1.012	333.15	5.381	0.3819	5
1.012	333.15	7.246	0.4648	8
1.012	333.15	8.599	0.5116	8
1.013	313.1	2.685	0.2931	5
1.013	313.11	1.705	0.1974	2
1.013	313.11	3.77	0.3846	7
1.013	313.11	5.064	0.4752	8

1.013	313.11	6.615	0.5588	9
1.013	313.12	0.422	0.0521	2
1.013	313.12	0.824	0.1002	2
1.013	313.12	7.846	0.6061	10
1.013	413.15	6.381	0.3007	1
1.013	433.14	4.498	0.2116	6
1.013	433.14	7.827	0.3576	2
1.013	433.15	1.567	0.0574	15
1.013	433.15	9.054	0.4045	1
1.013	433.16	3.39	0.1564	4
1.013	433.16	5.496	0.2584	3
1.013	433.16	6.661	0.3097	3
1.014	323.15	1.805	0.1762	2
1.014	323.15	2.688	0.2501	3
1.014	323.15	4.386	0.3707	4
1.014	323.15	5.195	0.4188	5
1.014	333.15	1.206	0.1052	3
1.014	333.15	2.347	0.1945	2
2.002	393.12	1.488	0.0511	0
2.002	393.13	8.864	0.2651	5
2.002	393.14	4.372	0.1489	2
2.002	393.14	8.821	0.2641	5
2.002	413.16	9.094	0.275	2
2.002	413.16	1.656	0.0519	1
2.002	413.16	3.098	0.1039	3
2.002	413.17	4.705	0.1566	3
2.002	413.17	8.214	0.2539	0
2.002	413.18	6.344	0.2048	1
2.002	433.09	6.461	0.2115	4
2.002	433.1	3.298	0.1067	6
2.002	433.14	4.83	0.1599	6
2.002	433.14	6.447	0.2111	4
2.002	433.15	8.289	0.2637	4
2.002	433.15	9.189	0.2874	3
2.002	433.16	1.904	0.0541	6
2.01	313.12	3.11	0.1899	6
2.01	313.13	6.784	0.3251	8
2.01	313.13	7.419	0.3397	11
2.01	313.14	0.729	0.0511	1
2.01	313.14	1.436	0.0969	3
2.01	313.14	5.206	0.2778	8
2.01	333.15	1.728	0.0884	6

2.01	333.15	2.994	0.1441	5
2.01	333.15	4.128	0.1874	7
2.01	333.15	8.08	0.2964	10
2.01	333.16	5.525	0.233	7
2.01	333.16	7.159	0.2763	9
2.01	333.17	0.953	0.0503	1
2.01	353.14	1.138	0.0494	2
2.01	353.14	2.354	0.0988	2
2.01	353.14	5.101	0.1913	5
2.01	353.15	3.641	0.1453	4
2.01	353.15	6.842	0.2376	6
2.01	353.15	8.781	0.2796	8
2.01	393.12	2.988	0.1042	0
2.01	393.12	6.139	0.1987	2
2.01	393.14	8.051	0.2461	3