

# THÈSE

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES  
ET LEURS APPLICATIONS

Présentée et soutenue le 16 Juin 2017  
par **Hamdi MESSABEB**

pour obtenir le grade de docteur  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**Spécialité : Génie des Procédés**

## CARACTÉRISATION THERMODYNAMIQUE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES SYSTÈMES CO<sub>2</sub>- EAUX SALÉES DANS DES CONDITIONS DE HAUTES TEMPÉRATURES ET HAUTES PRESSIONS

### MEMBRES DU JURY

#### RAPPORTEURS

- M. Christophe COQUELET
- M. Jérôme STERPENICH

Professeur / Mines ParisTech  
Professeur / Université de Lorraine

#### EXAMINATEURS

- Mme. Karine BALLERAT
- Mme. Véronique LACHET

Ingénieur de recherche CNRS-HDR / ICCF, Clermont Ferrand  
Ingénieur de recherche / IFP Energies nouvelles

#### DIRECTEURS

- M. Pierre CÉZAC
- M. François CONTAMINE
- M. Eric GAUCHER

Professeur / Université de Pau et de Pays de L'Adour  
Maître de conférences / Université de Pau et de Pays de L'Adour  
Docteur / TOTAL



***Dédicace***

***A la mémoire de ma mère ...***



## Remerciements

Je remercie chaleureusement Monsieur François Contamine, mon encadrant de thèse pour toute la confiance qu'il m'a accordée, pour sa disponibilité et son investissement, pour son soutien dans les moments les plus difficiles, pour ces conseils qui ont participé incontestablement aux progrès de mes recherches.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur Pierre Cézac de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir suivi mes recherches. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Eric Gaucher pour ces conseils et ses propositions.

Je remercie mes collègues doctorants ainsi que toute l'équipe du laboratoire de thermique énergétique et procédés et de l'école nationale supérieure en génie des technologies industrielles pour ces trois merveilleuses années que nous avons passé ensemble.

Je souhaite remercier aussi remercier ma famille et mes chers amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu.

Enfin, un grand merci à Marwa pour son soutien affectif sans faille et pour tout son amour.



# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	1
<b>Liste des Figures</b> .....	5
<b>Liste des tableaux</b> .....	9
<b>Introduction générale</b> .....	11
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b> .....	17
I.1 Méthodes et techniques expérimentales de mesures de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses salées à hautes températures et pressions.....	17
I.1.1 Méthode analytique .....	17
I.1.2 Méthode synthétique.....	21
I.1.3 Conclusion sur les méthodes de détermination de la solubilité du CO <sub>2</sub> .....	23
I.2 Données expérimentales de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses de sel.....	24
I.2.1 Données de solubilité pour le système CO <sub>2</sub> -eau pure.....	24
I.2.2 Données de solubilité pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl .....	29
I.2.3 Données de solubilité pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> .....	36
I.2.4 Données de solubilité pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-mélange de sels.....	38
I.3 Effet de la pression, de la température et de la salinité sur la solubilité.....	40
I.3.1 Effet de la pression.....	40
I.3.2 Effet de la température.....	41
I.3.3 Effet de sel : "salting out effect" .....	42
I.3.3.a Effet de la pression et de la température sur le "salting out effect" .....	43

I.3.3.b Effet de la molalité en sel, de la charge et de la taille des ions sur le “salting out effect” .....	45
I.4 Conclusion générale sur l’étude bibliographique .....	48
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b> .....	<b>51</b>
II.1 Matériels.....	51
II.1.1 Produits utilisés .....	51
II.1.2 Dispositif expérimental .....	52
II.1.2.a Description du pilote .....	52
II.1.2.b Capteurs de pression et de température.....	54
II.1.2.c Volume de l’autoclave .....	55
II.1.3 Densimètre.....	56
II.1.3.a Densimètre sous pression .....	56
II.1.3.b Densimètre à pression atmosphérique.....	57
II.1.4 Balance de précision.....	57
II.1.5 Titrateur .....	57
II.1.5.a Titrateur à une seule électrode .....	57
II.1.5.b Titrateur à deux électrodes .....	58
II.2 Méthodes.....	58
II.2.1 Protocole opératoire .....	58
II.2.2 Moyens analytiques expérimentés pour la détermination de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l’eau pure et les solutions salées.....	59
II.2.2.a Chromatographie ionique .....	59
(i) Etude des paramètres influençant la mesure par chromatographie ionique .....	60
(ii) Mesure de la solubilité par chromatographie ionique.....	65
(iii) Conclusion sur la mesure par chromatographe ionique.....	66
II.2.2.b Bilan matière .....	66
(i) Principe.....	66
(ii) Présentation du modèle, Paramètres expérimentaux et inconnues .....	67

(iii) Mesure de la solubilité par bilan.....	70
(iv) Étude de sensibilité.....	72
(v) Conclusion sur la faisabilité de la mesure de solubilité par bilan.....	77
II.2.2.c Piégeage dans la soude.....	77
(i) Echantillonnage.....	78
(ii) Analyse pour les systèmes CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl : dosage pH.....	78
(iii) Analyse pour les systèmes CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> : dosage conductimétrique.....	80
II.2.2 Caractérisation des incertitudes.....	82
II.3 Conclusions.....	85
<b>Chapitre III : Résultats et discussions.....</b>	<b>87</b>
III.1 Validation du dispositif expérimental et des analyses.....	87
III.1.1 Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire à partir de l'étude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O.....	88
III.1.2 Validation de la titration pH-métrique à partir de l'étude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol/kg.....	92
III.1.2.a Isothermes étudiées : comparaison avec les données de la littérature..	92
III.1.2.b Calcul d'incertitude : expériences de répétabilité et de reproductibilité.....	94
III.1.3 Validation de la titration conductimétrique pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> ..	95
III.1.3.a Points de solubilité étudiés : comparaison avec les données de la littérature.....	95
III.1.3.b Calcul d'incertitude : expériences de répétabilité et de reproductibilité.....	96
III.2 Résultats originaux pour les systèmes CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl et CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> .....	97
III.2.1 Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl.....	97
III.2.1.a Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 3 mol/kg.....	97
III.2.1.b Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 6 mol/kg.....	100
III.2.2 Résultats originaux pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> .....	102
III.2.2.a Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol/kg.....	104
III.2.2.b Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 3 mol/kg.....	106

---

III.2.2.c Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 6 mol/kg.....	108
III.3 Effet de sel : "Salting out effect" .....	109
III.3.1 Effet du chlorure de sodium sur la solubilité du CO <sub>2</sub> .....	110
III.3.2 Effet du chlorure de Calcium sur la solubilité du CO <sub>2</sub> .....	111
III.4 Conclusions.....	112
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>113</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>121</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>129</b>

---

## Liste des Figures

Figure 1. Total annuel des émissions anthropiques par groupe de gaz entre 1970 et 2010. ....	12
Figure 2. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau à 323 K. ....	27
Figure 3. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau à 373 K. ....	28
Figure 4. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau à 423 K. ....	29
Figure 5. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 323 K. ....	33
Figure 6. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 373 K. ....	34
Figure 7. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 423 K. ....	35
Figure 8. Répartition des données de solubilité de la littérature en fonction de la pression et la température dans les conditions de notre étude (T=323, 373 et 423 K - m <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> =1 et 3 mol/kg- P < 20 MPa). ....	37
Figure 9. Données de solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau à 323, 373 et 423 K. ....	41
Figure 10. Evolution de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 1 mol/kg en fonction de la température à différentes pressions. ....	42
Figure 11. Evolution du salting out effect en fonction de la pression à température 323 et 373 K et à une molalité en NaCl (1 mol/kg). ....	44
Figure 12. Schéma de principe du pilote expérimental : DR : disque de rupture; PI : capteur de pression; TI : sondes de température. ....	54
Figure 13. Evolution de la pression dans l'autoclave durant le processus de mise en équilibre. ....	59
Figure 14. Appareil de chromatographie ionique ICS-900 : 1 : colonne de séparation; 2 : tête de pompe; 3 : capteur de pression; 4 : boucle d'injection six voies; 5 : spirale de perte de charge; 6 : détecteur. ....	60

---

Figure 15. Diagramme de prédominance : répartition de différentes espèces carbonatées en fonction du pH de la solution.....	61
Figure 16. Résultats des injections d'une solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 0.8 mol/kg à différentes pressions. ....	63
Figure 17. Pics de carbonates obtenus à forte et à faible vitesses d'agitation. ....	64
Figure 18. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus par chromatographie ionique en ligne avec les données de la littérature à 323 K. ....	65
Figure 19. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus par bilans matières avec les données de la littérature à 323 K.....	71
Figure 20. Courbe du pH en fonction du volume d'acide ajouté.....	79
Figure 21. Courbes du pH et de conductivité en fonction du volume d'acide ajouté.....	81
Figure 22. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 323 K. ....	89
Figure 23. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 373 K. ....	90
Figure 24. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 423 K. ....	91
Figure 25. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (1 mol/kg) à 323 K.....	93
Figure 26. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (1 mol/kg) à 373 K.....	93
Figure 27. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (1 mol/kg) à 423 K.....	94
Figure 28. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (3 mol/kg) à 323 K.....	98
Figure 29. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (3 mol/kg) à 373 K. ....	99
Figure 30. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ (3 mol/kg) à 423 K.....	99

---

Figure 31. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl (6 mol/kg) à 323 K.....	101
Figure 32. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl (6 mol/kg) à 373 K.....	101
Figure 33. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl (6 mol/kg) à 423 K.....	102
Figure 34. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (1 mol/kg) à 323 K.....	104
Figure 35. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (1 mol/kg) à 373 K.....	104
Figure 36. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (1 mol/kg) à 423 K.....	105
Figure 37. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (3 mol/kg) à 323 K.....	106
Figure 38. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (3 mol/kg) à 373 K.....	106
Figure 39. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (3 mol/kg) à 423 K.....	107
Figure 40. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (6 mol/kg) à 323 K.....	108
Figure 41. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (6 mol/kg) à 373 K.....	108

---

---

Figure 42. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> (6 mol/kg) à 423 K.....	109
Figure 43. Evolution du "Salting out effect" dû à la présence du chlorure de sodium en fonction de la molalité, de la température et de la pression. ....	110
Figure 44. Evolution du "Salting out effect" dû à la présence du chlorure de calcium en fonction de la molalité, de la température et de la pression. ....	111

## Liste des tableaux

Tableau 1. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à hautes pression et température.....	25
Tableau 2. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de sodium à hautes pression et température. ....	30
Tableau 3. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de calcium à hautes pression et température.....	36
Tableau 4. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de mélanges de sels à hautes pression et température.....	39
Tableau 5. Absence ou présence de l'effet de la température et la pression sur le "salting out effect" selon les différents auteurs. ....	45
Tableau 6. Absence ou présence de l'effet de la taille de l'ion sur le salting out. ....	46
Tableau 7. Classement des sels selon leurs "salting out effect" selon les différents auteurs. ....	47
Tableau 8 : puretés et origines des produits utilisés .....	51
Tableau 9. Résultats des expériences de détermination du volume total de l'autoclave.	56
Tableau 10. Conditions d'analyse par chromatographie ionique. ....	59
Tableau 11. Paramètres expérimentaux et inconnues du modèle. ....	70
Tableau 12. Résultats et conditions des expériences basées sur les bilans matières. ....	71
Tableau 13. Influence de la température et de la pression dans la pompe et l'autoclave sur les estimations de solubilité par bilan. ....	73
Tableau 14. Influence du volume du CO <sub>2</sub> injecté, du volume de l'autoclave et de la masse volumique de la solution saturée sur les estimations de solubilité par bilan. ....	75
Tableau 15. Effet de la dispersion du volume de l'autoclave sur les estimations de solubilité par bilan à 6,05 ; 10,19 et 15,14 MPa.....	76
Tableau 16. Tableau des résultats de p analyses répétées pour n expériences. ....	83
Tableau 17. Résultats de solubilité du CO <sub>2</sub> dans de l'eau pure à 323 K, 373 K et 423 K..	88

---

Tableau 18. Résultats de solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 1 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.....	92
Tableau 19. Tableau de calcul des variances inter-expériences et intra-expérience pour le dosage pH-métrique.....	95
Tableau 20. Comparaison des solubilités de CO <sub>2</sub> dans une solution de CaCl <sub>2</sub> (1mol/kg) à 15MPa et à 323 K, 373 K et 423 K avec les données de Zhao et al. 2015b.....	96
Tableau 21. Tableau de calcul des variances inter-expériences et intra-expérience pour le dosage conductimétrique. ....	96
Tableau 22. Résultats de solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 3 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K. ....	98
Tableau 23. Résultats de solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 3 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.....	100
Tableau 24. Résultats de solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de calcium à 1, 3 et 6 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K. ....	103

# Introduction générale

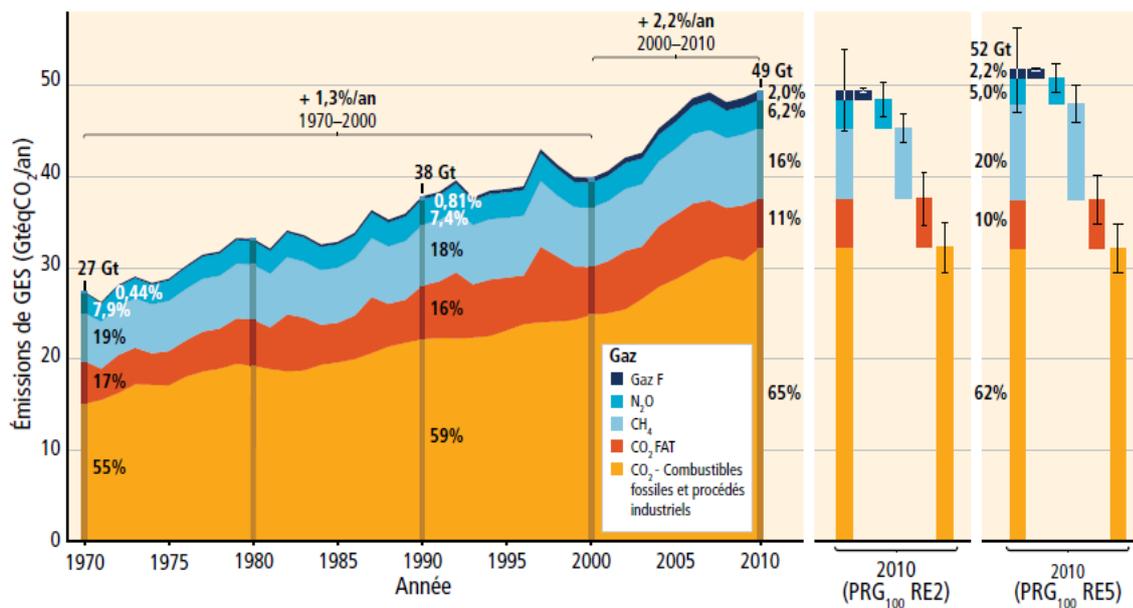
Le réchauffement climatique observé depuis plusieurs décennies, a entraîné des changements climatiques (élévation du niveau des mers, acidification des océans, diminution de l'enneigement,...).

Le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC), a été créé en 1988, pour étudier et évaluer les conséquences et les risques des émissions de gaz à effet de serre liés à l'activité humaine sur le réchauffement climatique. En 1992, à Rio de Janeiro, la Convention Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC) a été signée par 195 pays. Deux derniers sommets ont eu lieu en France (COP21 en 2015) et au Maroc (COP22 en 2016) pour définir les engagements des états dans la lutte contre le réchauffement climatique.

Malgré les efforts déployés par la communauté internationale pour prévenir le réchauffement climatique et préserver l'environnement, les émissions des gaz à effet de serres continuent à augmenter.

Le dioxyde de carbone est le principal gaz à effet de serre en quantité rejetée. En 2010, les émissions du CO<sub>2</sub> provenant des combustibles fossiles et des procédés industriels ont atteint 31,85 Gt/an constituant ainsi 65 % du total des émissions des gaz à effet de serre (figure 1 : GIEC, 2015). Les dernières mesures de l'administration nationale de l'aéronautique et de l'espace (NASA) effectuées en Février 2017 annoncent une concentration de l'air en CO<sub>2</sub> de 405,61 ppm (cette concentration était de 382,95 ppm en février 2007).

Les scénarios d'atténuation proposés visent à limiter la concentration de l'air en CO<sub>2</sub> à 450 ppm d'ici 2100 pour contenir l'élévation de température en dessous de 2 °C.



**Figure 1. Total annuel des émissions anthropiques par groupe de gaz entre 1970 et 2010 (GIEC, 2015).**

La réduction des émissions anthropiques du CO<sub>2</sub> implique principalement :

- le développement à grande échelle des énergies propres,
- l'amélioration de l'efficacité énergétique des installations,
- la capture, la valorisation et le stockage du CO<sub>2</sub>.

La capture, la valorisation et stockage du CO<sub>2</sub> (CCVS : Carbon capture valorization and storage) est une option prometteuse pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et atténuer le réchauffement climatique (Rahman et al. 2017). Selon le rapport de GIEC, cette solution pourrait permettre d'atteindre plus de la moitié des objectifs de réduction des émissions fixés par les experts d'ici 2100 (GIEC, 2005).

Le stockage géologique du CO<sub>2</sub> est réalisable dans les formations géologiques et ne doit pas constituer un danger sur l'environnement et la santé. Trois possibilités principales ont été identifiées pour le stockage géologique du CO<sub>2</sub> :

- le stockage dans les gisements de charbon inexploitable,
- le stockage dans les réservoirs de gaz et de pétroles épuisés,
- le stockage dans les aquifères salins profonds.

Le stockage du CO<sub>2</sub> dans les gisements de charbon se fait par adsorption sur la structure interne du charbon. Le risque de fuite est donc très faible mais le potentiel de

stockage se limite à un maximum de 200 Gt (van Bergen et al. 2011). Le gisement peut présenter un intérêt économique et industriel s'il contient initialement des quantités significatives de gaz. En effet, l'adsorption du CO<sub>2</sub> entraîne la désorption du gaz (essentiellement du CH<sub>4</sub>) qui est initialement adsorbé dans le charbon. Le stockage de CO<sub>2</sub> dans les gisements de charbon permet donc de contenir une partie des émissions avec comme effet induit, la récupération du méthane.

Le stockage dans les réservoirs d'hydrocarbures déplétés et dans les aquifères salins doit être réalisé à des profondeurs supérieures à 800 m (IAEGHC, 2013). Les réservoirs des hydrocarbures sont adaptés au stockage à long terme, leur capacité de stockage est proche de 1000 Gt (Thomas, 2017). Ces réservoirs exploités pour leur ressource en hydrocarbures ont une structure géologique bien connue et déjà caractérisée.

Les aquifères salins profonds sont les formations géologiques idéales pour le stockage du CO<sub>2</sub>, ils sont caractérisés par une très forte capacité de stockage pouvant atteindre 10000 Gt de CO<sub>2</sub> (Thomas, 2017). Les eaux des aquifères salins sont salées et ne peuvent donc pas être considérées comme des sources d'eau potable (De Silva et al. 2015).

Le CO<sub>2</sub> est stocké dans les aquifères salins suivant quatre principaux mécanismes de piégeage (Kim et al. 2017).

- Piégeage Structural ou stratigraphique : la densité du CO<sub>2</sub> gaz ou supercritique est inférieure à celle de l'eau salée de l'aquifère. Le CO<sub>2</sub> se retrouve alors piégé entre la saumure et la roche de couverture. Cette roche doit bien sûr être imperméable et pérenne dans le temps pour éviter l'apparition de fuite vers la surface.
- Piégeage résiduel : le CO<sub>2</sub> est piégé dans les espaces poreux, cela dépend donc des propriétés physiques de la roche. Ce mécanisme est considéré comme sûr et sans danger.
- Piégeage minéral : le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau de l'aquifère réagit avec la roche et peut conduire à des précipités. Ce type de réaction peut être long, ce mécanisme n'intervient donc pas pendant la première phase d'injection.

- Piégeage par solubilisation : le CO<sub>2</sub> est piégé par dissolution dans l'eau salée de l'aquifère. La quantité du dioxyde de carbone dissous dépend de la composition de l'eau salée, de la température et de la pression dans l'aquifère. La proportion du CO<sub>2</sub> piégé grâce à ce mécanisme peut représenter une part importante de la capacité totale du stockage (Zhang and Song, 2014). Selon Tong et al. 2013, le piégeage par solubilisation constitue 90 % du potentiel de stockage dans les aquifères salins.

Les eaux des aquifères salins contiennent majoritairement le chlorure de sodium, mais dans certains cas, elles peuvent contenir des quantités significatives de chlorure de calcium. La température dans ces formations géologiques est comprise entre 313 K et 423 K et la salinité peut atteindre 300 g/l (Jacob and Saylor, 2016).

La connaissance précise de la solubilité dans les eaux salées des aquifères salins est donc nécessaire pour l'estimation de la capacité de stockage et pour la description des interactions qui peuvent exister entre le liquide et la roche.

Les données de solubilité dans les conditions de stockage géologique du CO<sub>2</sub> peuvent aussi être intéressantes et exploitables dans les domaines de la récupération assistée d'hydrocarbures et de la géothermie. Elles permettent d'alimenter les bases de données nécessaires à l'établissement et à l'optimisation des modèles thermodynamiques qui tentent de décrire cet équilibre gaz-liquide à hautes température et pression, avec une phase aqueuse qui peut présenter des taux de salinité élevés.

Cette thèse est cofinancée par la société Total et l'agence national de la recherche (ANR) dans le cadre du projet SIGARRR : simulation de l'impact des gaz annexes (SO<sub>x</sub>, NyO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> co-injectés avec le CO<sub>2</sub> durant son stockage géologique) sur la réactivité des roches réservoirs.

L'objectif de la thèse s'inscrit dans l'optique de compléter les bases de données de solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium et de chlorure de calcium par des mesures expérimentales de solubilité dans l'intervalle de température [323-423 K], à des pressions comprises entre 5 MPa et 20 MPa. Les molalités de solutions étudiées sont 1, 3 et 6 mol/kg.

Le manuscrit est composé de trois parties :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes méthodes de mesure de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de sel et sur les données expérimentales existantes dans la littérature.
- Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental, le protocole opératoire et les différentes techniques expérimentées pour mesurer la solubilité.
- Le troisième chapitre présente les différentes étapes de validation du dispositif expérimental, du protocole opératoire et des analyses ainsi que les résultats expérimentaux accompagnés des résultats des simulations réalisées avec le logiciel PHREEQC.



# Chapitre I

## Etude bibliographique

### **I.1 Méthodes et techniques expérimentales de mesures de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses salées à hautes températures et pressions**

L'étude expérimentale des équilibres liquide-gaz à des hautes pressions et températures est très complexe. Les difficultés résident dans la complexité de l'analyse et de l'échantillonnage. Dans la littérature, plusieurs approches ont été utilisées pour la détermination de la solubilité des gaz dans des phases liquides. Ces approches peuvent généralement être divisées en deux grandes familles : les méthodes analytiques et les méthodes synthétiques. Cette classification a été adoptée par plusieurs auteurs ( Portier, 2005; Fonseca et al. 2011; Lucile, 2012).

#### ***1.1.1 Méthode analytique***

La méthode analytique appelée aussi méthode directe, est basée sur la détermination de la composition de la phase liquide grâce à l'analyse d'un échantillon de la phase aqueuse issue de l'autoclave. L'analyse du liquide peut être réalisée par différentes voies comme les techniques chromatographiques (chromatographie ionique, chromatographie en phase gaz), la titration, la volumétrie, la pesée et les techniques spectroscopiques (spectroscopie Raman).

### ❖ **Techniques chromatographiques :**

L'analyse de l'échantillon saturé a lieu à l'extérieur de la cellule d'équilibre, dans ce cas on parle d'une analyse en ligne, puisque l'échantillon récupéré à partir de l'autoclave ne subit aucun traitement particulier et est transféré directement et injecté dans l'appareil d'analyse. Cette configuration a été utilisée par Lucile et al. 2012 et Langlais, 2013 qui analysent la phase liquide par chromatographie ionique, la cellule d'équilibre est connectée à la boucle d'injection de la chromatographie, l'ouverture d'une vanne d'échantillonnage permet le transfert d'un échantillon liquide de l'autoclave vers l'appareil de mesure. Une boucle de contre pression est utilisée sur le circuit de purge de la vanne d'injection pour éviter la détente et le dégazage de l'échantillon avant son analyse.

Hou et al. 2013a et Valtz et al. 2004 utilisent la même approche, l'appareil d'analyse est une chromatographie en phase gaz et les échantillons liquides sont prélevés grâce à une vanne Rolsi et injectés après détente directement dans la chromatographie en phase gaz.

### ❖ **Titration**

Un échantillon liquide peut subir une opération ou un traitement intermédiaire avant d'être analysé à la température ambiante et la pression atmosphérique. Portier et Rochelle, 2005, Savary et al. 2012, Wang et al. 2014 et Mohammadian et al. 2015 ont utilisés le piégeage du CO<sub>2</sub> dissous dans une solution de soude comme opération intermédiaire. Dans ce cas, un échantillon liquide saturé est récupéré à partir de la cellule d'équilibre et mélangé avec la soude concentrée, le CO<sub>2</sub> dissous dans l'échantillon saturé réagit alors avec les ions hydroxydes et se transforme en ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. L'objectif de cette opération est de transformer tout le CO<sub>2</sub> libre sous une forme stable à pression atmosphérique pour pouvoir analyser l'échantillon par dosage pH-métrique ou par dosage colorimétrique.

Dilmore et al. 2008 et Jacob et Saylor, 2016 mesurent la quantité du CO<sub>2</sub> dégazé suite à l'acidification d'un échantillon par l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>). Une solution d'éthanol amine est utilisée pour piéger le CO<sub>2</sub> dégazé avec formation d'acide carbamique qui est dosé par coulométrie.

### ❖ **Volumétrie**

L'analyse volumétrique des échantillons liquide a été largement utilisée (Ferrentino et al. 2010; Yan et al. 2011; Zhao et al. 2015a), cette technique est basée sur le prélèvement et le dégazage d'un échantillon saturé. La solubilité est déterminée grâce à l'estimation du

volume du CO<sub>2</sub> libéré suite au dégazage de l'échantillon. Le volume du CO<sub>2</sub> libéré peut être déterminé par différentes techniques.

Dans les travaux de Yan et al. 2011 le volume total du CO<sub>2</sub> dissous est estimé en trois étapes; un échantillon liquide saturé est récupéré sous pression dans une cellule d'échantillonnage à volume constant puis détendu. A partir de la variation de la masse de la cellule avant et après la détente, le volume du CO<sub>2</sub> gazeux dégazé vers l'extérieur de la cellule d'échantillonnage est déduit à l'aide de la masse molaire et du volume molaire du CO<sub>2</sub>. Après cette première détente, la cellule d'échantillonnage contient une phase liquide et une phase gaz. Le volume de cette phase gaz est déduit du volume total de la cellule et de l'estimation du volume occupé par le liquide (calculé à partir de la masse et de la masse volumique du liquide après la détente). Le troisième volume est relatif au CO<sub>2</sub> qui reste dissous dans la phase liquide à pression et température ambiante, il est estimé à partir de la loi d'Henry, ce dernier volume représente d'après les auteurs en moyenne 3% du volume total du CO<sub>2</sub> dissous.

Ferrentino et al. 2010 déterminent le volume du CO<sub>2</sub> libéré après le dégazage d'un échantillon saturé par deux méthodes ; la première consiste à détendre environ 180 g d'échantillon liquide saturé, et à mesurer le volume du CO<sub>2</sub> dégazé de cet échantillon grâce un débitmètre. La deuxième méthode consiste à détendre environ 0.8 g d'échantillon saturé dans une seringue de 60 cm<sup>3</sup> de volume avec des graduations de 1 cm<sup>3</sup>. Dans ce cas, le volume du CO<sub>2</sub> dégazé de l'échantillon est déduit du volume de l'expansion de la seringue et du volume occupé par le liquide (calculé à partir de la masse et de la masse volumique du liquide après la détente).

Dans les expériences menées par Zhao et al. 2015a, un échantillon liquide est récupéré dans un cylindre d'échantillonnage, ce dernier est ensuite connecté à une cellule de volume connu avec précision. Le dégazage est effectué, le CO<sub>2</sub> dégazé est dirigé vers cette cellule. La température et la pression de la cellule après le dégazage ainsi que son volume permettent l'estimation de la quantité de CO<sub>2</sub> libéré à partir de l'équation d'état développé par Span et Wagner, 1996. La quantité de CO<sub>2</sub> restante dans le cylindre d'échantillonnage est estimée par la loi d'Henry et considérée négligeable.

La détermination du volume du CO<sub>2</sub> libéré d'un échantillon liquide suite à son dégazage peut s'effectuer plus simplement. Nighswander et al. 1989 estiment le volume

du CO<sub>2</sub> dégazé à l'aide d'une burette après avoir acidifié l'échantillon liquide avec de l'acide sulfurique.

❖ **Pesée :**

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau et dans les solutions salées a également été étudiée grâce à la séparation des constituants (CO<sub>2</sub>, eau) par absorption, adsorption ou par précipitation. Ellis, 1959 détermine la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau en séparant les deux composés par adsorption du CO<sub>2</sub> sur le Carbosorb et par absorption de l'eau dans le perchlorate de magnésium (MgCl<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Matous et al. 1969 mesurent la solubilité par absorption du CO<sub>2</sub> dans un absorbant contenant de l'hydroxyde de sodium alors que Malinin et Saveleva, 1972 et Malinin et Kurovskaya, 1975 utilisent l'hydroxyde de potassium pour absorber le CO<sub>2</sub>. La masse du CO<sub>2</sub> est donc déterminée à partir du gain de poids de l'agent absorbant.

La détermination de la masse du CO<sub>2</sub> dans un échantillon liquide peut s'effectuer suite à une précipitation. Truche et al. 2016 piègent un échantillon saturé dans une solution d'hydroxyde de baryum Ba(OH)<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> se transforme en carbonate (milieu basique) et réagit avec le baryum pour donner du BaCO<sub>3</sub>, sel très peu soluble. Ce précipité solide est séché et pesé.

Toutes ces méthodes basées sur le prélèvement d'un échantillon présentent un inconvénient majeur ; prélever du liquide ou du gaz peut conduire à la déstabilisation des conditions de pression dans l'autoclave. Ce problème peut être minimisé par le prélèvement et l'analyse d'un petit volume (comparé au volume de l'autoclave). Cependant tout le volume du circuit d'échantillonnage doit être parcouru pour s'assurer de la représentativité et de la qualité de l'échantillon.

Deux autres options peuvent être envisagées :

- l'utilisation d'une cellule à volume variable : la chute de pression est compensée par la diminution du volume de la cellule,
- la compensation de la perte de pression par l'ajout instantané d'une quantité de gaz qui peut être un gaz inerte (Peper and Dohrn, 2012).

❖ **Technique spectroscopique :**

La phase liquide peut être analysée à l'intérieur de la cellule d'équilibre sous pression sans avoir recours au prélèvement d'un échantillon. Dans ce cas il s'agit d'analyse in situ, en utilisant une technique spectroscopique. La spectroscopie Raman a été utilisée par Guo

et al. 2014 et Caumon et al. 2016 pour l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et par Guo et al. 2016 pour la mesure de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de sodium. Bien que l'analyse par spectroscopie Raman puisse être considérée comme une méthode analytique, l'étalonnage du spectromètre fait intervenir le plus souvent des modèles thermodynamiques. En effet, au cours des expériences menées par Caumon et al. 2016, les calculs des solubilités du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure qui permettent d'établir la courbe d'étalonnage reliant les signaux obtenus par spectroscopie Raman aux molalités du CO<sub>2</sub> dissous à chaque couple de température et pression se font grâce au modèle développé par Duan and Sun, 2003. Dans les travaux de Guo et al. 2016, le spectromètre Raman est étalonné par cinq solutions standards, les calculs des molalités de ces solutions font intervenir le volume molaire du CO<sub>2</sub>, et la masse volumique de la solution de chlorure de sodium. Ces deux paramètres sont calculés à partir du modèle de Duan et al. 2008.

### ***1.1.2 Méthode synthétique***

La méthode synthétique ou méthode indirecte requiert la maîtrise très précise des quantités de gaz et de solvant injectés dans la cellule d'équilibre. Aucun prélèvement d'échantillon n'est nécessaire, l'équilibre thermodynamique n'est alors pas perturbé. Les méthodes synthétiques se divisent en deux catégories :

- les méthodes synthétiques avec changement de phase : une seule phase homogène est présente à l'équilibre.
- les méthodes synthétiques sans changement de phase : deux phases (liquide-vapeur) sont présentes à l'équilibre thermodynamique.

#### **❖ Méthode synthétique avec changement de phase :**

L'utilisation d'une cellule d'équilibre à volume variable permet la détermination de la solubilité par la méthode synthétique avec changement de phase (détection de point de bulle). Des quantités de gaz et de solvant connues avec précision sont introduites dans la cellule. À température fixée, le mélange gaz-liquide est comprimé par la diminution progressive du volume de la cellule jusqu'à la dissolution complète du gaz dans la phase aqueuse, ainsi une seule phase homogène est présente dans la cellule. La cellule est ensuite détendue lentement jusqu'à l'apparition de la première bulle de gaz. La détection de la disparition ou de l'apparition du gaz donne la solubilité. Dans ce cas, un chargement de la cellule permet d'avoir un seul point de solubilité pour une température donnée. Les

problèmes liés à l'échantillonnage sont remplacés par les difficultés de détection du changement de phase.

Le changement de phase peut être détecté par une simple observation, cela nécessite l'utilisation d'une cellule optique qui permet l'observation visuelle du comportement des phases sous l'effet de la pression (Rumpf et al. 1994) ou à l'aide d'un endoscope (Han et al. 2009). Dans d'autre cas, l'augmentation de la valeur de la pression est enregistrée numériquement tout au long du processus de la compression et la pression de saturation est détectée par le changement de pente enregistré sur la courbe de l'évolution de la pression (Chapoy et al. 2004). L'utilisation d'une cellule optique n'est donc pas nécessaire dans ce cas.

❖ **Méthode synthétique sans changement de phase :**

La détermination de la solubilité d'un gaz dans un solvant par la méthode synthétique sans changement de phase peut avoir lieu dans une cellule à volume fixe. Les quantités introduites dans la cellule sont connues avec précision, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la solubilité peut être déterminée à partir des mesures de la pression, de la température, de la masse volumique de la phase aqueuse et de la connaissance du volume total de la cellule en utilisant les équations du bilan matière décrivant la répartition des composés entre les deux phases (Kiepe et al. 2002).

La méthode synthétique nécessite la détermination exacte du nombre de mole du CO<sub>2</sub> introduit initialement dans la cellule et parfois du nombre de mole de CO<sub>2</sub> présent dans la phase gaz à l'équilibre. Cela implique dans la majorité des cas l'utilisation d'une équation d'état. Kamps et al. 2007 et Tong et al. 2013 utilisent l'équation développée par Span and Wagner, 1996. Rumpf et al. 1994 utilisent l'équation d'état de Bender, 1970 pour calculer la masse injectée du dioxyde de carbone à partir de la température, de la pression et du volume de la cellule d'équilibre. Kiepe et al. 2002 maîtrisent la quantité de CO<sub>2</sub> injecté grâce à une pompe seringue capable d'enregistrer le volume injecté. Cependant ils utilisent une équation d'état pour déterminer le nombre de mole du CO<sub>2</sub> présent dans la phase gaz à l'équilibre.

### ***1.1.3 Conclusion sur les méthodes de détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub>***

Les principales méthodes de mesure de solubilité du CO<sub>2</sub> ont été analysées. Ces méthodes sont classées en deux catégories :

- Les méthodes analytiques : les quantités injectées ne sont pas maîtrisées. La caractérisation repose sur l'analyse d'un échantillon de la phase aqueuse saturée à l'intérieur ou à l'extérieur de la cellule d'équilibre.
- Les méthodes synthétiques : les quantités de CO<sub>2</sub> et du liquide injectées initialement sont connues avec précision. Aucune prise d'échantillon n'est nécessaire.

La fiabilité des données de solubilité obtenues par les méthodes analytiques basées sur l'analyse d'un échantillon à l'extérieur de l'autoclave est dépendante de la qualité de l'échantillonnage et de l'effet de prise d'un échantillon sur la pression interne à l'autoclave. Pour limiter ou faire disparaître cet effet trois solutions sont possibles :

- Le prélèvement d'un échantillon de petit volume par rapport au volume total de l'autoclave.
- L'utilisation d'une cellule à volume variable qui permet de compenser la perte de pression par la diminution du volume,
- L'injection d'une quantité de gaz afin de maintenir une pression constante pendant la prise d'échantillon.

L'analyse d'un échantillon dans la cellule (in situ) permet aussi d'éviter la perturbation de l'équilibre thermodynamique.

Certaines méthodes sont considérées comme des méthodes analytiques, cependant l'analyse de l'échantillon ou la procédure d'étalonnage de l'appareil d'analyse peuvent impliquer un modèle thermodynamique ou une équation d'état.

Toutes les méthodes synthétiques (bilan matière, détection de point de bulle) sont basées sur la connaissance des quantités injectées ; les appareils et le protocole utilisés pour le chargement du CO<sub>2</sub> et de la phase liquide dans la cellule doivent donc garantir une maîtrise très précise des masses injectées. Les méthodes synthétiques avec changement de phase basées sur la détection du point de bulle par observation visuelle nécessitent l'utilisation d'une cellule optique ou d'un dispositif permettant la visualisation du comportement du mélange dans la cellule.

## **I.2 Données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses de sel.**

### ***I.2.1 Données de solubilité pour le système CO<sub>2</sub>-eau pure***

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure a fait l'objet de nombreuses études. Un nombre important de données expérimentales existe dans la littérature sur un large domaine de pression et de température. Les premières mesures de solubilité à haute pression ont été réalisées par Sander en 1912 (Sander, 1912). Les travaux sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se sont poursuivis à partir de la fin des années 1930 (Zel'venskii, 1937; Wiebe et Gaddy, 1939), et le nombre de publications sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau ne cesse d'augmenter depuis.

Malgré l'abondance des données expérimentales relatives à ce système et la diversité des méthodes utilisées pour obtenir ces données, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau continue à être étudiée (8 publications entre 2013 et 2016). En effet, la mesure de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure constitue une étape intermédiaire très appropriée pour la validation d'un dispositif expérimental, d'un protocole opératoire et/ou d'une nouvelle méthode d'analyse avant l'étude de systèmes plus complexes.

Les publications de Springer et al. 2012 et Mao et al. 2013, répertorient les études qui ont été réalisées sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à différentes pression et température. Diamond et Akinfiev, 2003 énumèrent les études de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Cette étude est limitée à une température maximale de 373 K. La thèse de Langlais, 2013 contient une synthèse plus exhaustive des données de solubilité disponibles dans la littérature, et décrit brièvement le type d'analyse utilisé par chaque auteur.

Une revue des données expérimentales de la littérature et une base de données ont été élaborées dans le cadre de ce travail. Le tableau 1 recense les sources des données expérimentales de solubilité. En raison du nombre important des études réalisées, nous nous limitons à celles qui recouvrent au moins en partie les domaines de pression et de température que nous allons étudier.

Ce tableau regroupe 46 références, dont 16 ont été publiées au cours des dix dernières années.

**Tableau 1. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à hautes pression et température.**

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Méthode
Sander, 1912 <sup>(a)</sup>	293 - 375	2,45 - 14,71	Synthétique : bilan matière
Zel'venskii, 1937 <sup>(a)</sup>	273 - 373	1,07 - 9,4	Analytique : volumétrie
Wiebe et Gaddy, 1939	323 - 373	2,5 - 70	Analytique : volumétrie
Prutton et Savage, 1945	374 - 393	2,33 - 70,31	Analytique : volumétrie
Ellis, 1959 <sup>(a)</sup>	387 - 621	0,50 - 16,4	Analytique : pesée
Tödheide et Franck, 1963 <sup>(b)</sup>	323 - 373	20	***
Takenouchi et Kennedy, 1964	383 - 623	10 - 20	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Matous et al. 1969 <sup>(a)</sup>	303 - 353	1 - 3,88	Analytique : pesée
Malinin et Saveleva, 1972 <sup>(a)</sup>	298 - 358	4,795	Analytique : pesée
Malinin et Kurovskaya, 1975 <sup>(a)</sup>	298 - 358	4,795	Analytique : pesée
Shagiakhmetov et Tarzimanov, 1982 <sup>(a)</sup>	323 - 423	10 - 20	Analytique : échantillonnage et analyse de la phase liquide
Zawisza et Malesinska, 1981 <sup>(a)</sup>	323 - 473	0,237 - 5,3	Synthétique : bilan matière
Drummond, 1981 <sup>(c)</sup>	303 - 564	3,8 - 16,9	Synthétique : bilan matière
Cramer, 1982	306 - 486	0,8 - 5,8	Analytique : volumétrie
Gillepsie et Wilson, 1982 <sup>(b)</sup>	288 - 366	0,7 - 20,27	Analytique : volumétrie
Briones et al. 1987 <sup>(b)</sup>	323	6,82 - 17,68	***
D'Souza et al. 1988 <sup>(b)</sup>	323 - 348	10,13 - 15,2	***
Müller et al. 1988 <sup>(a)</sup>	373 - 473	0,325 - 8,11	Synthétique : bilan matière
Nighswander et al. 1989	352 - 471	2,04 - 10,2	Analytique : volumétrie
Sako et al. 1991	348	10,34 - 15,31	Analytique : chromatographie gaz
King et al. 1992 <sup>(b)</sup>	288 - 398	6,08 - 20,27	Analytique : pesée
Dohrn et al. 1993 <sup>(b)</sup>	323	10,1 - 20,1	***

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Méthode
Rumpf et al. 1994	323	1,059 – 5,798	Synthétique : point de bulle
Bamberger et al. 2000	323 - 353	4,05 - 14,11	Analytique : volumétrie
Kiepe et al. 2002	313 - 393	0,01 - 9,257	Synthétique : bilan matière
Bando et al. 2003	303 - 333	10 - 20	Analytique : volumétrie
Chapoy et al. 2004	283 - 351	0,287 - 5,216	Synthétique : point de bulle
Valtz et al. 2004	273 - 318	0,5 - 8	Analytique : chromatographie gaz
Bermejo et al. 2005	296 - 369	1,55 - 8,34	Synthétique : point de bulle
Koschel et al. 2006	323 - 373	2,06 - 20,2	Mesure de l'enthalpie de mélange CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Han et al. 2009	313 - 343	4,33 - 18,34	Synthétique : point de bulle
Siqueira et al. 2010	313 - 343	0,5 - 5	Synthétique: bilan matière
Ferrentino et al. 2010	308 - 323	7,58 - 13,1	Analytique : volumétrie
Liu et al. 2011	308 - 328	2,08 - 15,99	Analytique : volumétrie
Yan et al. 2011	323 - 413	5 - 40	Analytique : volumétrie
Savary et al. 2012	393	11,3 - 33,7	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Lucile et al. 2012	298 - 393	0,54 - 5,14	Analytique : chromatographie ionique
Langlais, 2013	298-423	1 - 20	Analytique : chromatographie ionique
Hou et al. 2013a	298 - 448	1 - 18	Analytique : chromatographie gaz
Tong et al. 2013	374	7,21- 27,26	Synthétique : point de bulle
Guo et al. 2014	273 - 573	10 - 120	Analytique : spectrométrie Raman
Bastami et al. 2014	328 – 375	6,89 – 20,68	Analytique : volumétrie
Carvalho et al. 2015	283 - 363	0,3 - 12,08	Synthétique : point de bulle

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Méthode
Mohammadian et al. 2015	333 - 373	0,1 - 21,3	Analytique : piégeage dans la soude et titration pH
Zhao et al. 2015a	323 - 423	10 - 15	Analytique : volumétrie
Caumon et al. 2016	338 - 373	0,3 - 20	Analytique : spectroscopie Raman

\*\*\* : la méthode de caractérisation n'est pas spécifiée - (a) : données du NIST- (b) : données de l'article de Spycher et al. 2003 - (c) : données de la thèse de Portier, 2005.

Selon le tableau la plupart des études réalisées sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se basent sur une méthode analytique (30 études), la volumétrie est la technique d'analyse la plus utilisée (13 fois). La détermination de la solubilité par pesée a fait l'objet de cinq études, et la titration par un acide suite au piégeage du CO<sub>2</sub> dans la soude en excès a été utilisée dans trois études. La méthode synthétique a été impliquée dans 12 études.

Les figures 2, 3 and 4 présentent des comparaisons entre les données expérimentales disponibles dans la littérature aux trois températures de notre étude (323 K, 373 K et 423 K).

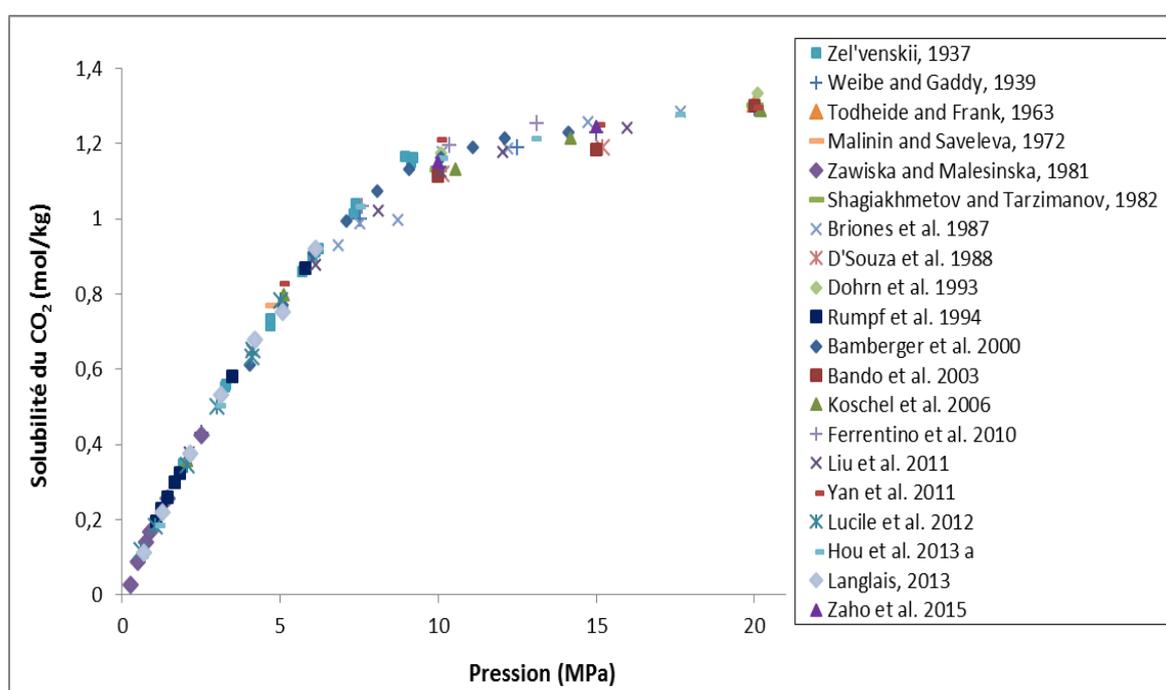


Figure 2. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 323 K.

La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à 323 K a été très bien étudiée, la figure 2 présente une comparaison de 105 données expérimentales issues de vingt références. Ces données ont été obtenues grâce à différentes méthodes et approches expérimentales. L'isotherme tracée montre une parfaite cohérence entre les données de la littérature sur tout l'intervalle de pression étudié excepté les mesures réalisées à 10 et 15 MPa.

A 10 MPa, onze mesures de solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau sont disponibles dans la littérature, un écart d'environ 9 % existe entre la valeur la plus élevée (Yan et al. 2011) et la valeur la plus faible (Bando et al. 2003). A 15 MPa, six mesures ont été réalisées, un écart d'environ 6 % existe entre la valeur la plus élevée (Briones et al. 1987) et la valeur la plus faible (Bando et al. 2003).

A 20 MPa, six données de solubilité sont disponibles, les différentes mesures convergent vers une même valeur.

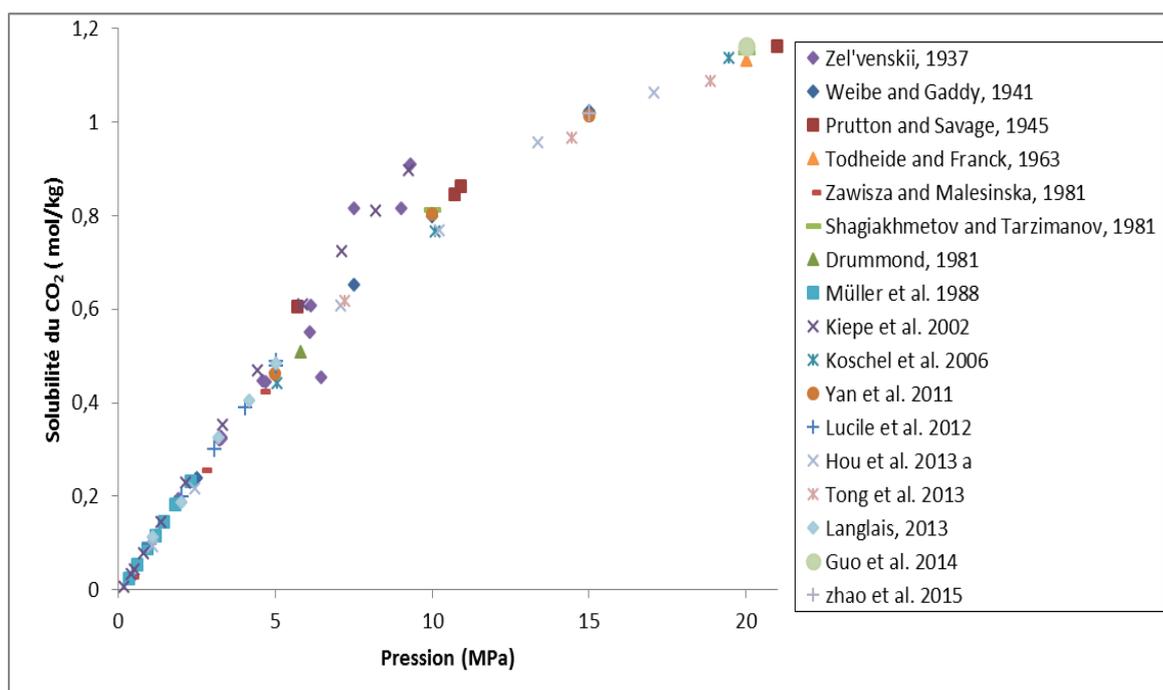
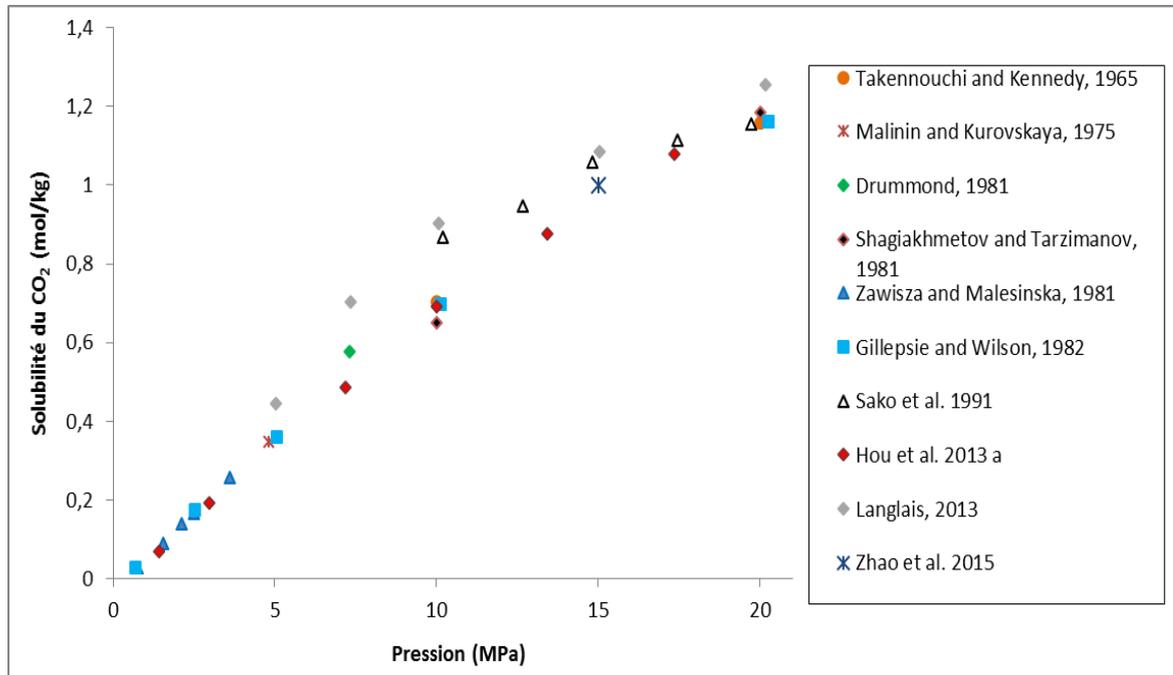


Figure 3. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 373 K.

La figure 3 compare 79 mesures expérimentales de solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau à 373 K, ces données proviennent de dix-sept études disponibles dans la littérature. L'isotherme montre une bonne adéquation entre les données de littérature à basse pression (jusqu'à 5 MPa) et dans l'intervalle de pression compris entre 10 et 20 MPa. Cependant des différences entre les mesures de solubilité apparaissent clairement entre 5

et 10 MPa. En effet, les données de Zel'venskii, 1937, de Prutton et Savage, 1945 et de Kiepe et al. 2002 sont plus élevées que celles des autres auteurs et ne suivent pas la tendance générale des mesures issues de la littérature (l'écart est supérieur à 12%).



**Figure 4. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 423 K.**

La figure 4 représente l'isotherme de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau tracée à partir des données disponibles dans la littérature à 423 K. Ce système a fait l'objet de dix études, seulement 35 mesures sont disponibles dans les conditions de température et pression étudiées. Les données de solubilités sont cohérentes à basse pression (jusqu'à 5 MPa) et à 20 MPa. Toutefois, dans l'intervalle de pression compris entre 5 et 20 MPa, un écart entre les mesures est observé, les données de Sako et al. 1991 et de Langlais, 2013 sont particulièrement plus élevées que celles des autres auteurs.

### ***1.2.2 Données de solubilité pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl***

Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl a été nettement moins étudié que le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Cependant, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de sodium à hautes température et pression est relativement bien connue sur un large domaine de température, pression et salinité.

Les premières mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de sodium à hautes température et pression ont été effectuées par Ellis and Golding, 1963, cette étude a été réalisée dans l'intervalle de pression [2.5 - 21.3] MPa, à des températures comprises entre 445 et 607 K et à des molalités comprises entre 0 et 2.82 mol/kg.

Les données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl disponibles dans la littérature dans les conditions de température, pression et salinité proches de celles de notre étude sont référencées dans le tableau 2. Un total de 19 études réalisées sur ce système dans les conditions qui nous intéressent a été identifié. L'augmentation de l'intérêt pour ce système au cours des dernières années est évident (9 études depuis l'année 2011).

**Tableau 2. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de sodium à hautes pression et température.**

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Molalité NaCl (mol.kg <sup>-1</sup> )	Méthode
Takenouchi et Kennedy, 1965	423 - 723	10 - 138	1,1 - 4,3	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Malinin et Saveleva, 1972 <sup>(a)</sup>	298 - 348	4,795	0,4 - 4,9	Analytique : pesée
Malinin et Kurovskaya, 1975 <sup>(a)</sup>	298 - 423	4,795	1 - 6,8	Analytique : pesée
Drummond, 1981 <sup>(c)</sup>	292 - 673	3,5 - 39	1 - 6,5	Synthétique : bilan matière
Cramer, 1982	296 - 511	0,8 - 6	0,5 - 2	Analytique : volumétrie
Nighswander et al. 1989	353 - 473	2 - 10	0,17	Analytique : volumétrie
Rumpf et al. 1994	313 - 433	0,5 - 9,5	4 - 6	Synthétique : point de bulle
Kiepe et al. 2002	313 - 353	0,1 - 10	0,5 - 4,3	Synthétique : bilan matière
Bando et al. 2003	303 - 333	10 - 20	0,15 - 0,55	Analytique : volumétrie
Koschel et al. 2006	323 - 373	5 - 20	1 - 3	Mesure de l'enthalpie de mélange CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Liu et al. 2011	318	2,1 - 15,83	1,93 - 1,98	Analytique : volumétrie
Yan et al. 2011	323 - 413	5 - 40	1 - 5	Analytique : volumétrie

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Molalité NaCl (mol.kg <sup>-1</sup> )	Méthode
Savary et al. 2012	393	12,5 - 34,1	2	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Langlais, 2013	298 - 423	2,5 - 20	1	Analytique : chromatographie ionique
Hou et al. 2013b	323 - 423	0,28 - 18,08	2,5 - 4	Analytique : chromatographie gaz
Carvalho et al. 2015	293 - 353	1,02 - 12,25	0,25 - 2	Synthétique : point de bulle
Mohammadian et al. 2015	333 - 373	0,1 - 21,3	0,017 - 0,256	Analytique : piégeage dans la soude et titration pH
Zhao et al. 2015a	323 - 423	15	1 - 6	Analytique : volumétrie
Guo et al. 2016	273 - 473	10 - 40	1 - 5	Analytique : spectroscopie Raman

(a) : données du NIST- (c) : données de la thèse de Portier, 2005.

Les études de solubilité répertoriées dans le tableau ont été réalisées grâce à différentes méthodes. La méthode synthétique a été appliquée quatre fois. L'analyse volumétrique est la méthode analytique la plus utilisée (sept études), tandis que la détermination de solubilité après le piégeage d'un échantillon dans la soude suivi d'une titration a fait l'objet de trois publications.

Parmi les études énumérées, seulement quatre se sont intéressées à la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de sodium à des molalités supérieures à 5 mol/kg ; Malinin et Kurovskaya, 1975 ont étudié la solubilité dans des solutions de NaCl à des molalités allant jusqu'à 6.8 mol/kg mais se sont limités à une seule pression (4.79 MPa). Zhao et al. 2015a ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> à des salinités comprises entre 1 et 6 mol/kg mais leurs expériences ont été réalisées à une seule pression (15 MPa). Les mesures de solubilité de Rumpf et al. 1994 ont été réalisées dans des solutions fortement salées (entre 4 et 6 mol/kg) et à des pressions relativement faibles (jusqu'à 9.5 MPa). Drummond, 1981 a fourni des données de solubilité dans un large domaine de température, pression et salinité. Cependant, ces mesures ne sont pas aussi précises que celles réalisées

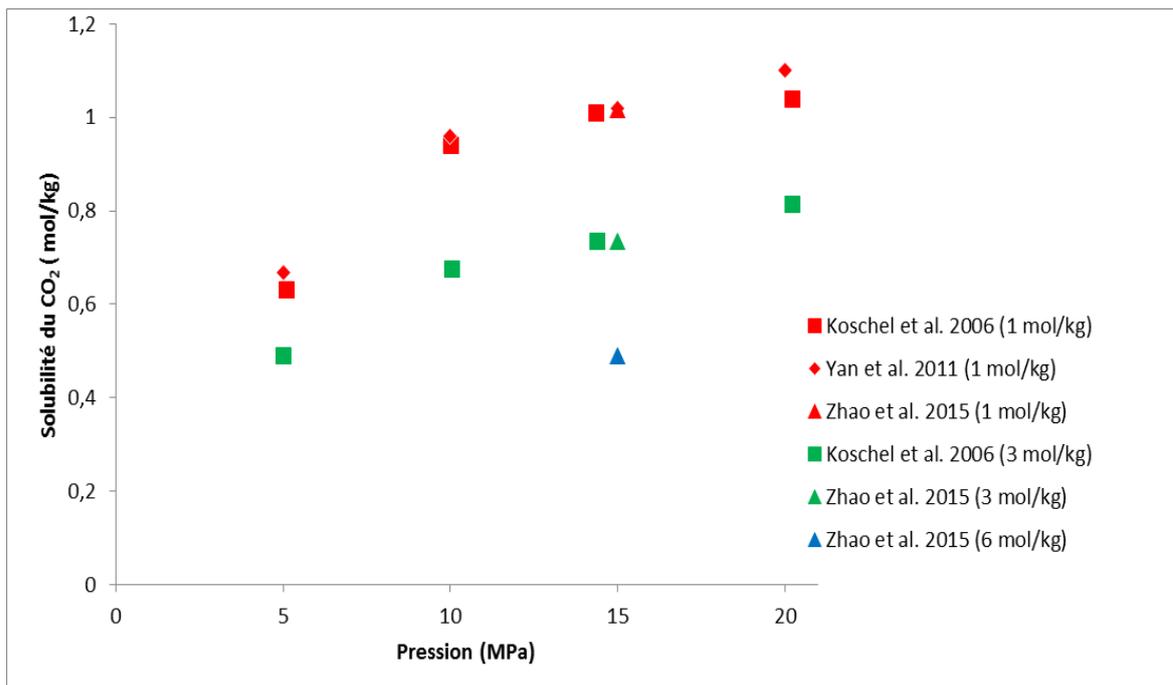
dans l'eau par le même auteur (Mao et al. 2013), elles présentent une forte erreur systématique et sont caractérisées par une dispersion élevée (Akinfiév et Diamond, 2010).

Les données publiées par Cramer, 1982, se limitent à une pression maximale de 6 MPa et à une molalité maximale de 2 mol/kg. Elles ne sont pas cohérentes avec les autres données de la littérature (Mao et al. 2013) L'auteur de cette étude reconnaît la mauvaise reproductibilité de ses données (Akinfiév et Diamond, 2010).

Des études récentes de Yan et al. 2011, de Hou et al. 2013b et Guo et al. 2016 fournissent des données de solubilité obtenues dans des larges domaines de température et pression, toutefois les salinités étudiées ne dépassent pas 5 mol/kg.

Nous avons référencé 39 données expérimentales de solubilité pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) dans l'intervalle de pression entre 5 et 20 MPa à des températures de 323, 373 et 423 K. Ces données proviennent de sept différentes études. La majorité des données sélectionnées a été réalisée dans le cadre d'études récentes (Koschel et al. 2006; Yan et al. 2011; Zhao et al. 2015a; Guo et al. 2016), ce qui confirme l'augmentation de l'intérêt pour ces mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les conditions précitées au cours des dernières années. Nous organisons ces données sous forme d'isothermes.

Les figures 5, 6 et 7 présentent une comparaison des données de la littérature dans les conditions de pression, température et salinité de notre étude. Chaque couleur représente une salinité; les couleurs rouge, verte et bleu représentent respectivement les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de sodium à une molalité de 1, 3 et 6 mol/kg. Les données d'une même étude sont représentées par un même symbole.



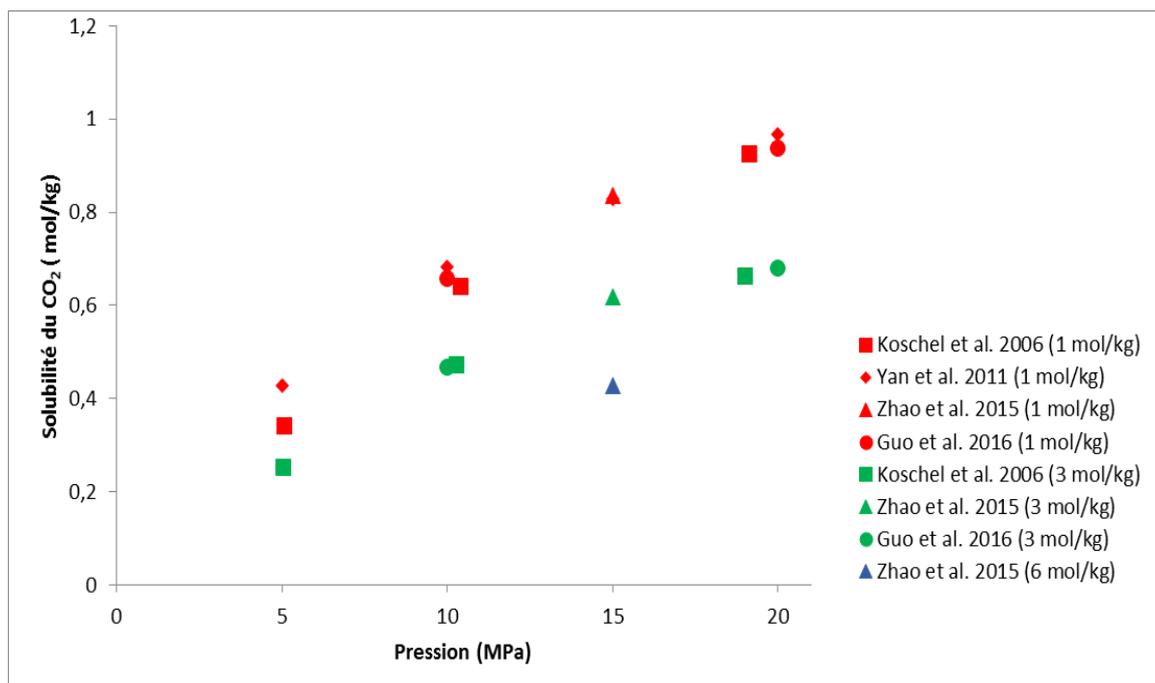
**Figure 5. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 323 K.**

La figure 5 fournit une comparaison des données de CO<sub>2</sub> dans des solutions de NaCl à 323 K provenant de trois études différentes.

Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol/kg (couleur rouge) a été bien étudié, neuf données relatives à ce système sont disponibles dans la littérature. Les données sont particulièrement cohérentes entre elles à 10 et 15 MPa. A 5 et 20 MPa un écart d'environ 5.5 % est observé entre les données reportées par Koschel et al. 2006 et celles de Yan et al. 2011.

Pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg (couleur verte), les données sont moins nombreuses, seulement cinq mesures ont été trouvées. Une seule comparaison peut être faite entre les données de Koschel et al. 2006 et celle de Zhao et al. 2015a même si les mesures ont été réalisées respectivement à 14.41 et 15 MPa. Les données sont cohérentes.

La seule mesure expérimentale de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 6 mol/kg a été publiée par Zhao et al. 2015a, elle est représentée en bleu. Dans ces conditions, nous pouvons clairement remarquer un manque de données de solubilité.



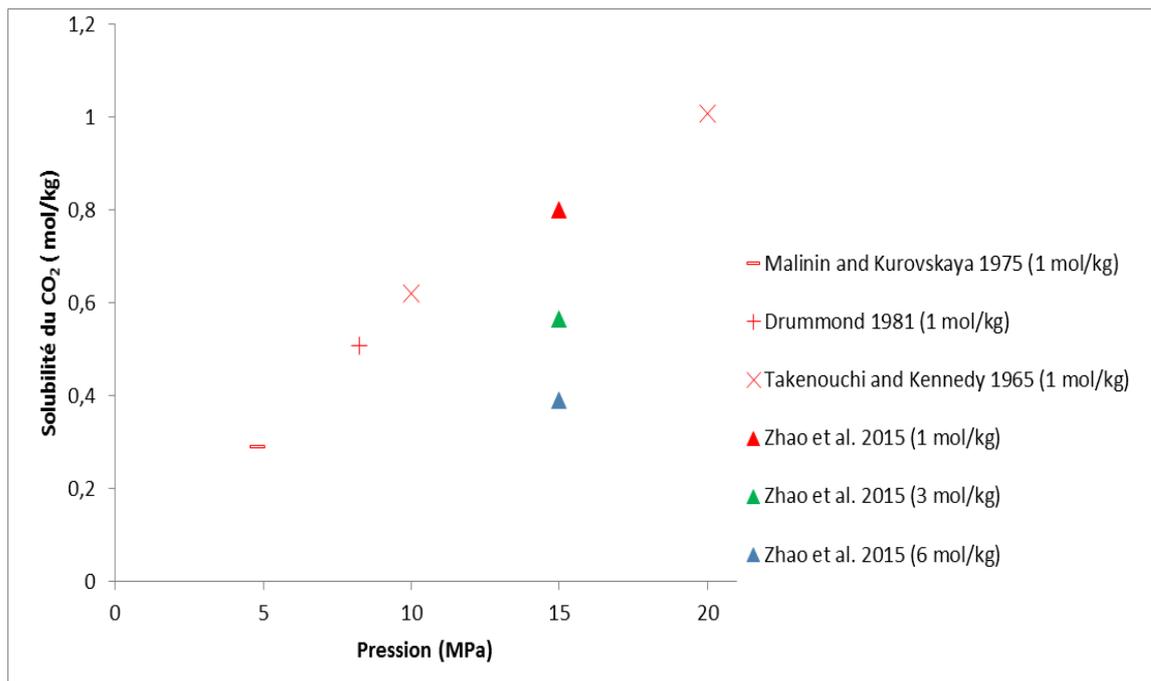
**Figure 6. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 373 K.**

Les données de solubilité relatives au système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 373 K aux trois teneurs en NaCl que nous allons étudier sont tracées sur la figure 6. Dix-sept données issues de quatre études sont disponibles dans la littérature.

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de NaCl à 1 mol/kg a fait l'objet de quatre études, dix données ont été comparées (données représentées en rouge). Les données de la littérature sont cohérentes entre elles à 10 et 20 MPa, toutefois les mesures réalisées par Koschel et al. 2006 et Yan et al. 2011 à 5 MPa présentent un écart d'environ 22.6%.

L'isotherme formée à partir des données de la littérature du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg (isotherme verte) ne présente que six données. Les mesures réalisées par Koschel et al. 2006 à 10.29 et 19.02 MPa sont en adéquation avec les données obtenues par Guo et al. 2016 à 10 et 20 MPa.

Les données qui concernent le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 6 mol/kg dans l'intervalle de pression de notre étude à 373 K sont très rares. Une seule mesure a été réalisée par Zhao et al. 2015a à 15 MPa.



**Figure 7. Comparaison des données expérimentales de la littérature de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de NaCl (1, 3 et 6 mol/kg) à 423 K.**

La figure 7 montre l'évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de sodium à 1, 3 et 6 mol/kg entre 5 et 20 MPa à 423K. Très peu de données sont disponibles dans la littérature (sept données).

A basse salinité (1 mol/kg), l'isotherme est formée par cinq points de solubilité obtenus à partir de quatre études. Aucune mesure n'a été faite par plusieurs auteurs dans les mêmes conditions. Les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 et 6 mol/kg ont été étudiés une seule fois. Une seule mesure a été réalisée par Zhao et al., 2015a à 15 MPa pour chaque salinité.

L'analyse des données expérimentales de solubilité dans les solutions de chlorure de sodium disponibles dans la littérature dans les conditions de température, pression et salinité de notre étude nous a montré que :

- La solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de NaCl à 1 mol/kg est relativement bien connue, même si des écarts peuvent exister entre les différentes données de la littérature. Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg est aussi relativement bien défini à 323 et 373 K.
- Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg a été peu étudié à 423 K et le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 6 mol/kg n'a jamais fait l'objet d'une étude complète sur un large intervalle de pression à 323, 373 et 423 K. Les données pour ces systèmes sont presque inexistantes.

- La présence du sel dans la phase liquide réduit considérablement la solubilité du dioxyde de carbone. La diminution de la solubilité est d'autant plus importante que la molalité en sel est élevée. Nous reviendrons avec plus de détails sur l'effet du sel sur la solubilité dans le paragraphe I.3.3.

### ***1.2.3 Données de solubilité pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>***

Contrairement aux systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl, la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses de chlorure de calcium à hautes température et pression a été nettement moins étudiée. Les données expérimentales sont particulièrement rares. Le tableau 3 répertorie les études réalisées sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> dans des conditions de hautes température et pression. Seulement sept études ont été trouvées dans la littérature.

**Tableau 3. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de chlorure de calcium à hautes pression et température.**

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Molalité CaCl <sub>2</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	Méthode
Prutton et Savage, 1945	348 - 393	10 - 70	1 - 3,9	Analytique : volumétrie
Malinin et Saveleva, 1972 <sup>(a)</sup>	298 - 348	4,795	0,2 - 4,4	Analytique : pesée
Malinin et Kurovskaya, 1975 <sup>(a)</sup>	298 - 423	4,795	0,9 - 8,8	Analytique : pesée
Liu et al. 2011	318	2,09 - 15,86	1	Analytique : volumétrie
Tong et al. 2013	308 - 424	1,53 - 37,99	1 - 5	Synthétique : point de bulle
Bastami et al. 2014	328 - 375	6,89 - 20,68	1,9 - 4,8	Analytique : volumétrie
Zhao et al. 2015b	323 - 423	15	0,33 - 2	Analytique : volumétrie

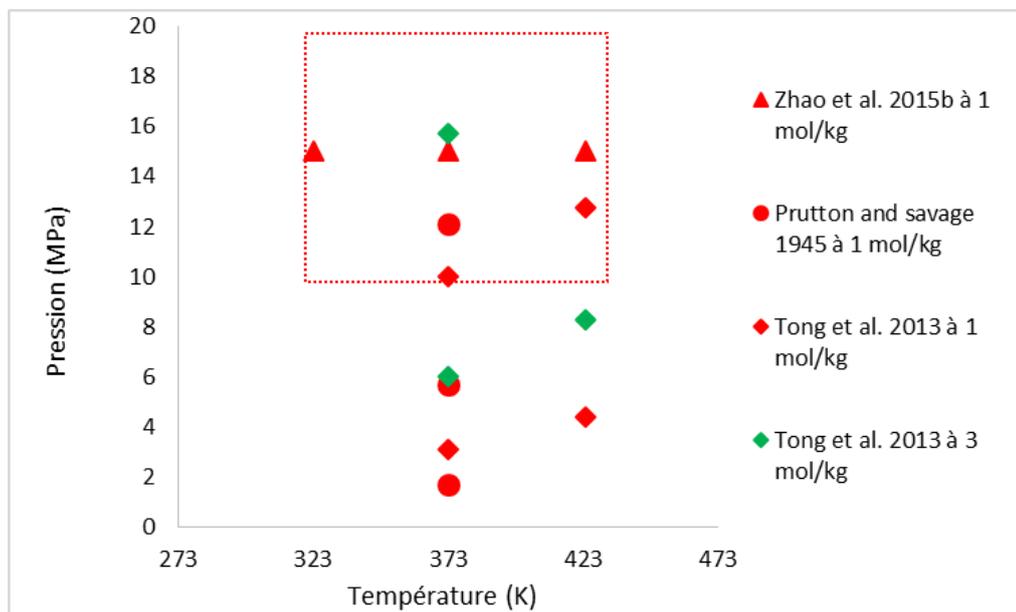
<sup>(a)</sup> : données du NIST

Parmi les études reportées sur le tableau 3, quatre ont été publiées pendant les six dernières années ce qui reflète l'intérêt grandissant porté aux mesures relatives à ce système. Les méthodes de détermination de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de calcium se sont limitées à trois (volumétrie, pesée et point de bulle).

Malinin et Saveleva, 1972 et Malinin et Kurovskaya, 1975 se sont intéressés à l'étude de la solubilité du CO<sub>2</sub> sur un large intervalle de température et de salinité mais leurs mesures ont été réalisées à une seule pression (4,795 MPa). Liu et al. 2011 ont fourni des données de solubilité sur un large intervalle de pression, mais leurs mesures ont été limitées à une seule température (318 K) et à une seule salinité (1 mol/kg). Zhao et al. 2015b ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> à trois températures mais à une seule pression (15 MPa).

Seuls Prutton et Savage, 1945, Tong et al. 2013 et Bastami et al. 2014 fournissent des données de solubilité sur des larges intervalles de pression, température et salinité.

La figure 8 représente la répartition des données disponibles dans la littérature dans les conditions de notre étude en fonction de la pression et de la température. Treize points de solubilité issus de trois études différentes ont été identifiés. Les données d'un même auteur sont représentées par le même symbole. La même couleur désigne une même teneur en sel de la phase aqueuse.



**Figure 8. Répartition des données de solubilité de la littérature en fonction de la pression et de la température dans les conditions de notre étude (T=323, 373 et 423 K - mCaCl<sub>2</sub>=1 et 3 mol/kg- P < 20 MPa).**

Les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de CaCl<sub>2</sub> à 1 mol/kg sont représentées en rouge, les données représentées en vert sont relatives à des solutions d'une molalité de 3 mol/kg. Aucune mesure dans des solutions à 6 mol/kg n'a été trouvée dans les conditions de température et pression qui nous intéressent.

Le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à 1 mol/kg à 373 K est le seul qui est relativement bien défini (6 points de solubilité sont disponibles dans la littérature).

La figure 8 montre particulièrement l'absence des données à 323 K (une seule donnée à 15MPa et à 1 mol/kg). Uniquement sept mesures ont été réalisées à des pressions supérieures à 10 MPa, dont une seule à une molalité de 3 mol/kg. Aucune mesure n'a été réalisée à 20 MPa dans les conditions de température et de salinité de notre étude.

#### ***1.2.4 Données de solubilité pour le système $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -mélange de sels***

Le nombre d'études expérimentales de la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses contenant des mélanges de sel (saumures synthétiques et naturelles), dans les conditions de température et pression du stockage géologique du  $\text{CO}_2$  est en pleine expansion. Durant les dernières années, de nombreuses publications se sont focalisées sur la détermination de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des solutions complexes à des conditions de hautes pression et température. Le tableau 4 recense les études réalisées en présence d'une phase aqueuse contenant au moins deux sels.

Dans les dix études trouvées, la méthode la plus utilisée pour l'étude de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses de mélange de sels est la volumétrie (7 fois), le piégeage dans la soude suivi d'une titration a été utilisé deux fois, La méthode synthétique basée sur la détection du point de bulle a été utilisée une seule fois.

**Tableau 4. Données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions de mélanges de sels à hautes pression et température.**

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Sels // Molalité (mol/kg)	Méthode
Li et al. 2004	332	1,76 – 20,87	Formation de Weyburn * (Ca <sup>2+</sup> - Na <sup>+</sup> -Mg <sup>2+</sup> - K <sup>+</sup> - Cl-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) // (0,049-1,267-0,023-0,012-1,485-0,04)	Analytique : volumétrie
Portier et Rochelle, 2005	291 - 353	8 - 12	Formation d'Utsira * (NaCl-MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -NaHCO <sub>3</sub> ) // (0,442-0,026-0,011-0,006)	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Dilmore et al. 2008	295 - 348	10-45	Formation Oriskany * (Ca <sup>2+</sup> -K <sup>+</sup> -Mg <sup>2+</sup> -Na <sup>+</sup> -Cl) // (0,63-0,05-0,06-2,12-3,47)	Analytique : titration coulométrique
Liu et al. 2011	308- 328	2,09 - 16,02	(NaCl-KCl) // (0,95-0,746) (NaCl-CaCl <sub>2</sub> ) // (0,95-0,5) (KCl-CaCl <sub>2</sub> ) // (0,746-0,5) (NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> ) // (0,3-0,235-0,158), (0,634-0,497-0,0334) et (0,952-0,745-0,501)	Analytique : volumétrie
El-Maghraby et al. 2012	306 - 343	0,34 - 9	(NaCl-KCl) // (0,856 - 0,134)	Analytique : volumétrie
Tong et al. 2013	309 - 424	1,07 – 17,16	(NaCl-KCl) // (0,910 - 0,143)	Synthétique : point de bulle
Wang et al. 2014	318 - 348	8 - 11	(K <sup>+</sup> -Na <sup>+</sup> -Ca <sup>2+</sup> -Mg <sup>2+</sup> -Cl-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) Formation Heshanggou ** (1,2-192,7-109,5-3,8-388,7-15,5-3) Formation Shiqianfeng ** (0,7-241,3-218,9-12,1-707,7-1,72-0,9) Formation Liujiagou ** (2-303,4-285,7-22,2-960-8,3-0,3) Formation Yanchang ** (0,6-246,9-14,5-3,3-261,9-6,4-2,6)	Analytique : piégeage dans la soude et titration
Tang et al. 2015	308 - 408	8 - 40	(MgCl <sub>2</sub> -CaCl <sub>2</sub> -NaHCO <sub>3</sub> ) // (0,104-0,0899-0,0595) et (0,2079-0,1790-0,119)	Analytique : volumétrie
Zhao et al. 2015c	323 - 423	15	(NaCl-CaCl <sub>2</sub> ) // (1,060-0,217) et (2,985-0,666)	Analytique : volumétrie
Jacob et Saylor, 2016	297	0,52 – 14,12	(NaCl-KCl-CaCl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> ) * // (1,001-0,1014-0,1001-0,1) et (1,396-0,0473-0,3398-0,0613)	Analytique : titration coulométrique

\* : valeurs exprimées en mol/l - \*\* : valeurs exprimées en mmol/l

## **I.3 Effet de la pression, de la température et de la salinité sur la solubilité**

### ***I.3.1 Effet de la pression***

L'augmentation de la pression entraîne généralement une augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses de sel. Cet effet n'est pas proportionnel à l'augmentation de la valeur de la pression et dépend beaucoup de la température et de l'intervalle de pression étudié.

L'isotherme relative aux données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 323 K est présentée sur la figure 9 en losanges noirs. Elle montre un changement de pente marqué de la courbe d'évolution de solubilité à partir de 10 MPa. L'élévation de la pression augmente d'une manière significative la quantité du dioxyde de carbone dissous dans la phase aqueuse dans l'intervalle entre 0,1 et 10 MPa. Cet impact de la pression s'estompe entre 10 et 20 MPa. La solubilité augmente de 0,476 mol/kg entre 4,11 et 10,1 MPa alors qu'elle n'augmente seulement que de 0.116 mol/kg pour une même élévation de pression entre 10,1 et 15,99 MPa (données Liu et al. 2011). Ce phénomène est beaucoup moins visible à haute température. En effet, pour les solubilités du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 373 K représentées sur la figure 9 en cercles rouges et à 423 K représentées sur la figures 9 en étoiles vertes, l'influence de la pression reste significative sur tout l'intervalle de la pression.

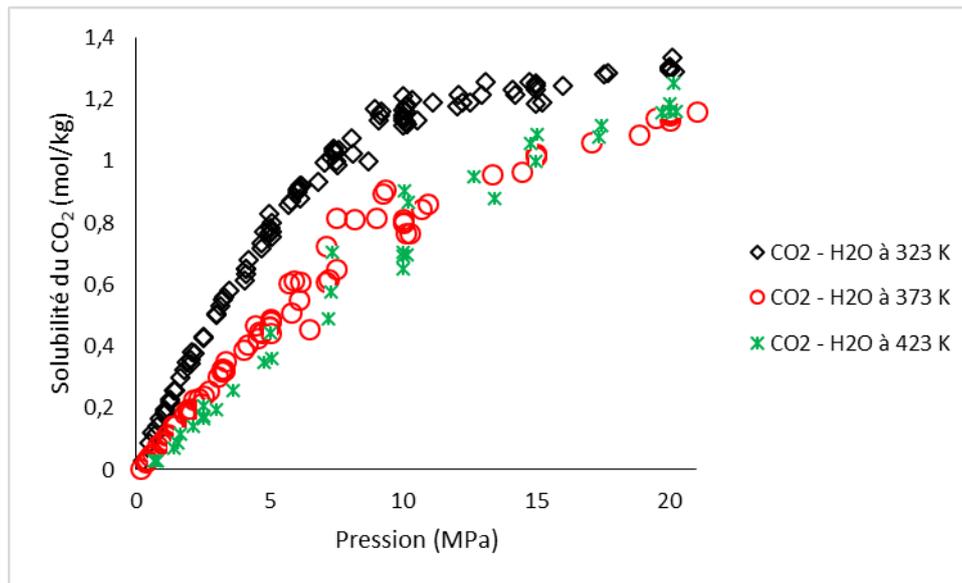


Figure 9. Données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 323, 373 et 423 K.

Dans certains cas, l'augmentation de la pression peut entraîner une diminution de la solubilité. Les solubilités du CO<sub>2</sub> mesurées par Yan et al. 2011 dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (5 mol/kg) à 373 K diminuent légèrement dans l'intervalle de pression 30-40 MPa. Les mesures de solubilité de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 2 mol/kg et à 393 K réalisées par Savary et al. 2012 montrent une diminution significative de la solubilité du CO<sub>2</sub> (0,27 mol/kg) entre 30,5 et 34,1 MPa.

### 1.3.2 Effet de la température

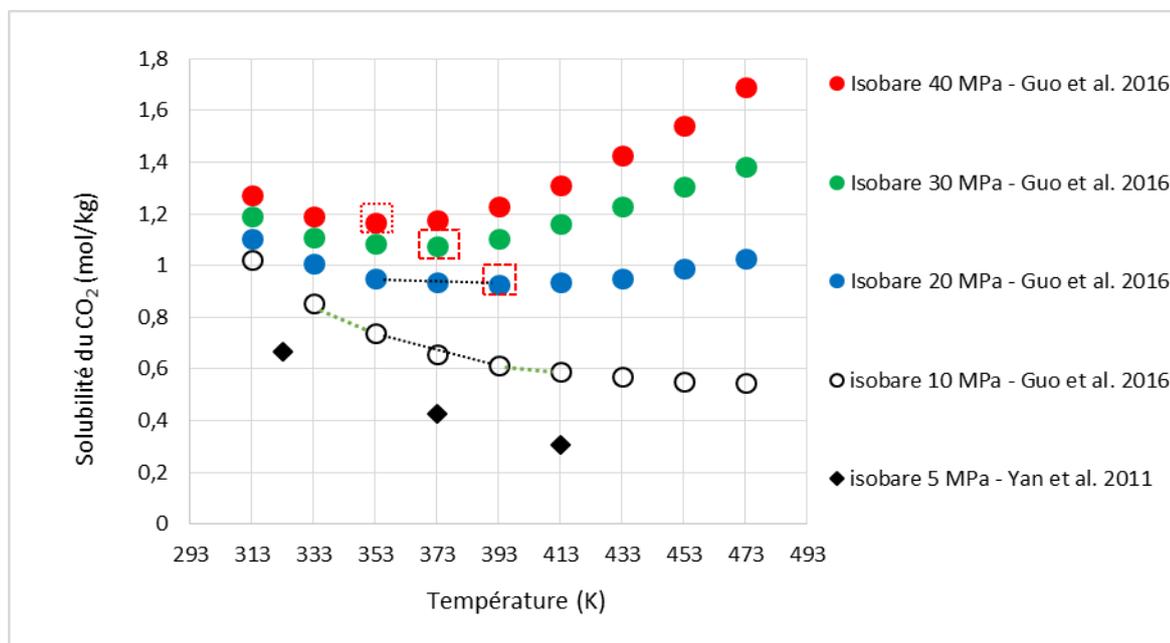
L'augmentation de la température conduit généralement à une réduction de la quantité du CO<sub>2</sub> dissous dans la phase aqueuse dans les conditions de notre étude.

La dépendance de la solubilité à la température varie en fonction des intervalles de température et de pression étudiés.

Nous avons tracé sur la figure 10, l'évolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de NaCl à 1 mol/kg à des pressions de 10, 20, 30 et 40 MPa (données de Guo et al. 2016) et à une pression de 5 MPa (données Yan et al. 2011).

La solubilité du CO<sub>2</sub> diminue avec l'augmentation de la température. Elle passe par un minimum (repéré sur la figure 10 par un encadré rouge en pointillé) puis augmente avec l'augmentation de la température. L'inversion de l'impact de la température sur la

solubilité dépend de la pression. Ce changement est détecté à 353 K pour une pression de 40 MPa, à 373 K pour une pression de 30 MPa et à 393 K pour une pression de 20 MPa.



**Figure 10. Evolution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 1 mol/kg en fonction de la température à différentes pressions.**

Dans les conditions de notre étude ( $P < 20$  MPa et  $T < 423$  K), l'influence de la température sur la solubilité diminue avec l'augmentation de la pression; la même variation de température entre 353 et 393 K entraîne des diminutions de 0,127 mol/kg à 10 MPa et de 0,022 mol/kg à 20 MPa (lignes noires en pointillés).

L'influence de la température varie sur l'intervalle étudié; une augmentation de la température de 20 °C n'a pas la même influence si elle a lieu entre 333 et 353 K ou entre 393 et 413 K. à 10 MPa la solubilité diminue de 0.114 entre 333 et 353 K et de 0.021 mol/kg entre 393 et 413 K (lignes vertes en pointillés).

### 1.3.3 Effet de sel : "salting out effect"

L'effet de sel communément appelé "salting out effect" est défini comme la diminution de la solubilité du gaz dans un solvant qui contient un ou plusieurs sel par rapport à sa solubilité dans le solvant pur (Kim et al. 2016).

Dans notre cas le gaz est le CO<sub>2</sub> et le solvant est l'eau. Deux critères ont été proposés pour quantifier l'effet de sel :

- La constante de Setschenow (Akinfiyev et Diamond, 2010; Kim et al. 2016; Mohammadian et al. 2015) dont l'expression est la suivante :

$$K_S = \frac{\log(S_0 - S)}{m_{sel}} \quad (\text{Équation 1})$$

- Le second critère repose sur le calcul du pourcentage de diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution d'eau salée par rapport à la solubilité dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et pression (Koschel et al. 2006; Mohammadian et al. 2015) selon la relation :

$$S.O_{\%} = \frac{100 * (S_0 - S)}{S_0} \quad (\text{Équation 2})$$

Avec  $S_0$  et  $S$  sont respectivement les solubilités du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure, et dans l'eau en présence de sel dans les mêmes conditions de température et pression et  $m_{sel}$  est la molalité en sel.

Ce phénomène est interprété par Liu et al. 2011 et Jacob et Saylor, 2016 par une diminution de la disponibilité des molécules d'eau pour dissoudre le gaz en présence de sel. L'effet de sel dépend de différents paramètres : les caractéristiques de sel comme la charge et la taille des ions, la molalité en sel et les caractéristiques du solvant comme la constante diélectrique (Carvalho et al. 2015; Liu et al. 2011). La dépendance de l'effet de sel avec la température et la pression est plus controversée dans la littérature.

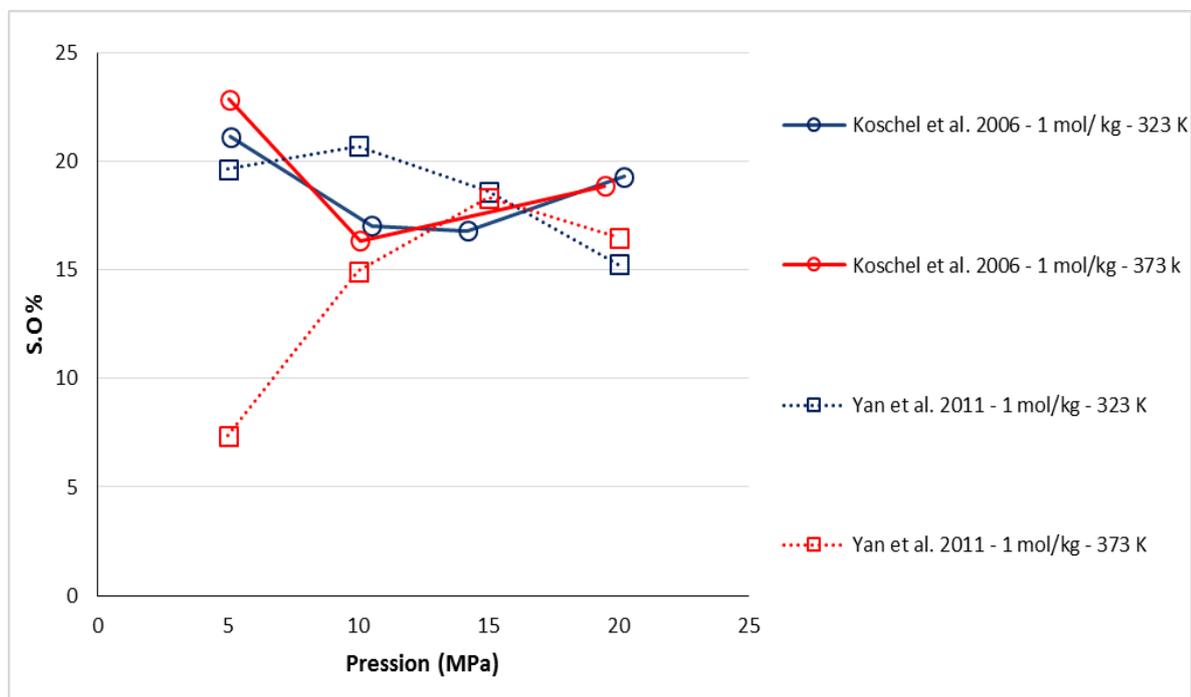
### *1.3.3.a Effet de la pression et de la température sur le "salting out effect"*

Selon Guo et al. 2016 et Koschel et al. 2006, la pression n'a pas d'influence significative sur le "salting out effect" alors que Mohammadian et al. 2015 rapportent que ce dernier diminue avec l'augmentation de la pression.

Selon Carvalho et al. 2015 et Liu et al. 2011 le "salting out effect" dépend de la température. Cette constatation a été confirmée par Guo et al. 2016 qui estiment que le "salting out effect" augmente avec la diminution de la température quand celle-ci est inférieure à 353 K alors qu'il augmente avec l'augmentation de la température au-delà de 373 K. Mohammadian et al. 2015 estiment que l'augmentation de la température entraîne l'augmentation du "salting out effect" dans l'intervalle de température 333 - 373 K.

Sur la figure 11, nous avons tracé l'évolution du "salting out effect" en fonction de la pression, à des températures de 323 et 373 K et à une molalité en NaCl de 1 mol/kg à partir des mesures de solubilité de Yan et al. 2011 et de Koschel et al. 2006. Les valeurs sont

calculées à partir de l'équation 2. La même couleur désigne la même température (couleur rouge pour une température de 373 K et couleur bleu pour une température de 323 K).



**Figure 11. Evolution du salting out effect en fonction de la pression à température 323 et 373K et à une molalité en NaCl (1 mol/kg).**

La figure 11 met en évidence le désaccord des deux auteurs sur l'influence de la pression et de la température sur le "salting out effect".

➤ Effet de la température :

Les "salting out effect" calculés à partir des mesures de Koschel et al. 2006 à une même pression sont très proches. L'écart maximal est observé à une pression de 5 MPa (le salting out effect varie de 1.7% entre 323 K et 373 K). Dans les mêmes conditions de pression et de température la variation du "salting out effect" calculée à partir des données de Yan et al. 2011 est de 12.2%.

➤ Effet de la pression :

La variation maximale du "salting out effect" à une température constante entre deux pressions données est observée à 373 K entre 5 et 10 MPa pour Koschel et al. 2006 (variation de 6.5%). Pour Yan et al. 2011 l'écart absolu maximal du "salting out effect" est observé à une température de 373 K entre 5 et 15 MPa (écart de 10.95%).

Les incertitudes sur les mesures de solubilités de Yan et al. 2011 et de Koschel et al. 2006 sont respectivement 2% et 7%.

Les données de Koschel et al. 2006 montrent que les effets de la pression et la température sur le “salting out effect” ne sont pas significatifs alors que les données de Yan et al. 2011 montrent une variation significative du salting out effect en fonction de la température et la pression.

Dans le tableau 5, nous résumons les observations des auteurs par rapport à l’effet de la température et de la pression sur le “salting out effect”, le terme (non) signifie l’absence de l’influence de la température ou la pression sur le “salting out effect” alors que le terme (oui) signifie la dépendance du “salting out effect” à la température ou la pression.

**Tableau 5. Absence ou présence de l’effet de la température et la pression sur le “salting out effect” selon les différents auteurs.**

Auteurs	Température (K)	Pression (MPa)	Molalité sel (mol.kg <sup>-1</sup> )	Effet de la température	Effet de la pression
Koschel et al. 2006	323 - 373	5 - 20	1 - 3	non	non
Liu et al. 2011	318	2,1 - 15,83	1,9	oui	Non spécifié
Mohammadian et al. 2015	333-373	0,1-21,3	0,017-0,256	oui	oui
Carvalho et al. 2015	293 - 353	1,02 - 12,25	0,25 - 2	oui	Non spécifié
Guo et al. 2016	273 - 473	10 - 40	1 - 5	oui	non

### *1.3.3.b Effet de la molalité en sel, de la charge et de la taille des ions sur le “salting out effect”*

Dans la bibliographie, l’augmentation de l’effet de sel avec la molalité en sel dans la solution fait l’unanimité. La réduction de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution salée par rapport à l’eau dépend des ions en solution.

Jacob et Saylor, 2016 rapportent que la présence du chlorure sodium (NaCl) ou du chlorure de potassium (KCl) dans l’eau à un effet similaire sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. Kiepe et al. 2002 trouvent que le “salting out effect” observé en présence du KCl est moins important que celui observé en présence de NaCl. Cette observation est confirmée par les travaux de Liu et al. 2011 et Hou et al. 2013b, qui expliquent la différence

entre le “salting out effect” provoqué par les deux sels par la différence de taille entre les ions  $K^+$  et  $Na^+$ . En effet, l’ion potassium possède le rayon atomique le plus élevé, donc son enveloppe d’hydratation contient moins de molécules d’eau, ce qui laisse un nombre plus important de molécules d’eau libres disponibles pour la dissolution du  $CO_2$ . Tong et al. 2013 comparent le “salting out effect” provoqué par la présence  $MgCl_2$  et de  $CaCl_2$ , leurs résultats montrent que les deux sels ont presque le même effet.

Le tableau 6 résume les observations des différents auteurs par rapport à l’effet de la taille du sel sur le salting out.

**Tableau 6. Absence ou présence de l’effet de la taille de l’ion sur le salting out.**

Auteurs	Sels comparés	Effet de la Taille
Kiepe et al. 2002	KCl/NaCl	oui
Liu et al. 2011	KCl/NaCl	oui
Hou et al. 2013b	KCl/NaCl	oui
Tong et al. 2013	$MgCl_2$ / $CaCl_2$	non
Jacob et Saylor, 2016	KCl/NaCl	non

Liu et al. 2011 classent les sels par ordre croissant de “salting out effect” comme suit:  $KCl < CaCl_2 < NaCl$ . Leurs résultats montrent que “le salting out effect” provoqué par le  $CaCl_2$  est légèrement inférieur à celui observé en présence de  $NaCl$ . Les deux ions  $Ca^{2+}$  et  $Na^+$  ont la même taille et la charge de l’ion calcium est deux fois plus importante. Les auteurs sont les seuls à affirmer que le poids moléculaire de l’ion influence le “salting out effect”. Ils expliquent que le poids moléculaire du  $CaCl_2$  est presque deux fois plus important ce qui défavorise le “salting out effect”. La compensation entre les deux facteurs (charge et poids moléculaire) fait que les deux sels ont un effet comparable.

Ce classement a été remis en question par d’autres auteurs. En effet, Tong et al. 2013 ont montré que le “salting out effect” provoqué par le chlorure de calcium ou le chlorure de magnésium à 1 mol/ kg est beaucoup plus important que celui provoqué par la présence simultanée de  $NaCl$  et  $KCl$  dans une solution à des molalités respectives de 0,91 et 0,143 mol/kg.

Jacob et Saylor, 2016 confirment que le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium entraînent un "salting out effect" plus important que celui dû au chlorure de sodium ou au chlorure de potassium.

Tong et al. 2013 et Jacob et Saylor, 2016 arrivent donc à la même conclusion : la charge portée par l'ion a plus d'influence sur le "salting out effect" que la taille de l'ion.

Le tableau 7 récapitule les classements des sels établis par les auteurs suivant le "salting out effect".

**Tableau 7. Classement des sels selon leurs "salting out effect" selon les différents auteurs.**

Auteurs	Sels comparés	Classement
Liu et al. 2011	KCl/NaCl/CaCl <sub>2</sub>	KCl < CaCl <sub>2</sub> < NaCl
Tong et al. 2013	KCl+NaCl/CaCl <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>	KCl + NaCl < CaCl <sub>2</sub> =MgCl <sub>2</sub>
Jacob et Saylor, 2016	KCl/NaCl/MgCl <sub>2</sub>	KCl=NaCl < MgCl <sub>2</sub>

## I.4 Conclusion générale sur l'étude bibliographique

L'étude bibliographique a permis d'analyser les différentes techniques expérimentales de détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions salées, ainsi que les données disponibles dans la littérature pour les systèmes qui seront étudiés. La dépendance de la solubilité à la température, à la pression et à la composition de la solution a été étudiée également. Les critères de quantification de l'effet de sel proposés dans la littérature sont présentés, et les paramètres qui peuvent influencer l'effet de sel (température, pression, molalité, charge et taille de l'ion) sont étudiés.

Il existe deux principales approches pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau et les solutions salées :

Les méthodes analytiques : elles ne nécessitent pas la maîtrise des quantités de CO<sub>2</sub> et de la phase aqueuse injectés. Ce type méthode est basé sur l'analyse d'un échantillon saturée de la phase aqueuse. L'analyse peut prendre plusieurs formes :

- Analyse directe d'un échantillon à l'extérieur de la cellule sans aucun traitement intermédiaire (analyse en ligne : chromatographie ionique, chromatographie gaz)
- Analyse d'un échantillon suite à un traitement intermédiaire (piégeage et titration, dégazage et volumétrie, absorption et pesé)
- Analyse directe d'un échantillon à l'intérieur de la cellule (analyse in situ : Spectroscopie Raman)

Le prélèvement d'un échantillon de la phase aqueuse entraîne une chute de pression dans la cellule et peut donc perturber l'équilibre thermodynamique et affecter la qualité de l'échantillonnage. Des dispositions peuvent être prises pour limiter cet effet comme le prélèvement d'un échantillon de petit volume par rapport au volume de l'autoclave, l'utilisation d'une cellule à volume variable et la compensation de la perte de pression par l'ajout d'une quantité de gaz.

Les méthodes synthétiques : Elles nécessitent la maîtrise très précise des quantités de CO<sub>2</sub> et de la phase aqueuse. Deux catégories existent :

- Les méthodes synthétiques avec changement de phase sont basées sur la détection de point de bulle d'un mélange de composition connue. Le mélange est pressurisé

ou détendu dans une cellule d'équilibre jusqu'à respectivement l'apparition d'une seule phase homogène ou de la première bulle de gaz.

- Les méthodes synthétiques sans changement de phase sont basées sur l'estimation de solubilité à partir des paramètres expérimentaux comme les mesures de la température, de la pression, de la masse volumique, et une connaissance précise du système (volume de l'autoclave) pour pouvoir résoudre les bilans matières.

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure est bien connue. Un grand nombre de données existe. Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sera donc utilisé pour la validation du pilote expérimental et du protocole opératoire. La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium à 1 mol/kg est connue à 323, 373 et 423 K. Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg a été étudié uniquement à 323 et 373 K. Les données expérimentales de solubilité de CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de sodium à 6 mol/kg manquent. Très peu de données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de calcium à 1, 3 et 6 mol/kg sont disponibles dans les conditions de notre étude ( $323 < T < 423$  K,  $5 < P < 20$  MPa).

Généralement, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions salées augmente en fonction de la pression, et diminue avec l'augmentation de la température mais dans des cas particulier évoqués dans ce chapitre, l'effet de la pression et de la température sur la solubilité s'inverse.

La présence d'un sel dissous a un effet sur la solubilité et l'augmentation de la quantité de sel dans la solution diminue la solubilité du CO<sub>2</sub>.

L'effet de sel sur la solubilité ("salting out effect") peut être quantifié suivant deux voies :

- La constante de Setschenow
- La diminution relative de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution d'eau salée par rapport à la solubilité dans l'eau pure.

L'influence de la température, de la pression et de la nature du sel sur l'effet de sel ne fait pas l'unanimité dans la littérature.



## Chapitre II

### Matériels et méthodes

#### II.1 Matériels

##### *II.1.1 Produits utilisés*

Les produits utilisés au cours de ce travail, leurs puretés et leurs fournisseurs sont regroupés dans le tableau 8

**Tableau 8 : puretés et fournisseurs des produits utilisés**

Produit	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Eau ultra pure	H <sub>2</sub> O	Appareil easypure RoDi de Thermofischer	18.2 MΩ·cm
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	Air liquide	99,7 %
Azote	N <sub>2</sub>	Air liquide	99,99 %
Chlorure de sodium	NaCl	ACROS Organics	99,5 %
Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub>	ACROS Organics	96 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	VWR	99 %
Acide chlorhydrique	HCl	VWR	99,8 %
Carbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ACROS Organics	99,95 %
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	ACROS Organics	99,5 %

### ***II.1.2 Dispositif expérimental***

Dans le cadre de la thèse de Langlais, 2013, une installation dédiée à l'étude des systèmes gaz-liquide-solide sous pression a été développée. Ce pilote a servi de base à cette étude. Il est constitué principalement d'un autoclave thermostaté avec en amont, des éléments dédiés au chargement en gaz, et en aval différentes voies d'échantillonnage. Des modifications techniques ont été réalisées pour :

- Minimiser les volumes morts autour de l'autoclave (simplification des circuits)
- Lutter contre la corrosion (l'ensemble des tuyauteries, raccords, vannes, capteur, corps de la pompe sont en hastelloy C276, les disques de rupture sont en nickel).

Ces modifications devaient permettre la mise en place, d'une méthode synthétique pour l'obtention des points de solubilité par bilan matière. Cette voie de caractérisation des équilibres liquide-gaz devait être utilisée en complément d'une méthode analytique (méthode principale).

#### *II.1.2.a Description du pilote*

Le pilote est constitué essentiellement d'une cellule d'équilibre en Hastelloy C276 d'environ 1000 cm<sup>3</sup> pouvant fonctionner à des températures allant de 293 K à 423 K et à des pressions pouvant atteindre 20 MPa (la température maximale admissible est de 473 K et la pression maximale admissible est de 25 MPa). La fermeture du réacteur au niveau du couvercle se fait par une bride et six goujons. L'étanchéité est obtenue grâce à un joint PTFE.

Le chauffage de la cellule est assuré grâce à une double enveloppe et la température est rigoureusement contrôlée et régulée par un bain thermostaté (LAUDA RP 845 C). Trois sondes Pt 100, classe A placées à différents niveaux dans la cellule permettent de mesurer la température interne et de caractériser d'éventuels gradients de température.

Un gradient de température de 5 °C ou plus, selon la température de l'expérience peut exister entre la partie supérieure de la cellule (phase gaz) et la phase liquide si le couvercle n'est pas chauffé. Pour pallier ce problème, des résistances chauffantes ont été placées sur le couvercle pour assurer une température homogène en tous points de la cellule (l'écart de température est inférieur à 0.5 °C). Une quatrième mesure de température est prévue sur le couvercle de la cellule.

Le chargement de la cellule en CO<sub>2</sub> se fait par une pompe volumétrique (TOP Industrie PMHP 200-200) thermostatée d'environ 186 ml de cylindrée. La pompe permet d'injecter le dioxyde de carbone sous pression (jusqu'à 20 MPa) et offre la possibilité d'une compensation automatique de la pression dans la cellule en particulier après le prélèvement d'un échantillon.

La cylindrée de la pompe est entourée d'une double enveloppe alimentée par un bain thermostaté. La tête de la pompe n'est pas calorifugée mais exposée à l'air ambiant.

Le piston de la pompe initialement en acier inoxydable a été remplacé par un nouveau piston en hastelloy C276.

L'emplacement physique de la pompe a été modifié : elle est maintenant proche de l'autoclave pour simplifier le circuit d'injection du CO<sub>2</sub>, la longueur du tube qui connecte la pompe avec l'autoclave a été réduite.

Deux disques de rupture (pression d'éclatement de 25 MPa) sont installés directement sur la pompe et l'autoclave.

L'agitation du contenu de l'autoclave est assurée par un agitateur à entraînement magnétique. Une turbine de Rushton pour la phase liquide et une hélice à quatre pales inclinées pour la phase gaz sont montées sur l'arbre de l'agitateur. La vitesse d'agitation est réglable jusqu'à 1500 tours par minute. Pour les expériences à des températures supérieures à 323 K, l'agitateur est refroidi grâce à un bain thermostaté.

Le prélèvement d'un échantillon liquide est possible à deux endroits :

- Au niveau de la vanne V3 placée sur un tube plongeant dans l'autoclave installé au niveau du couvercle
- Au niveau de la vanne V4 installée en bas de l'autoclave

La figure 12 est un schéma de principe du pilote.

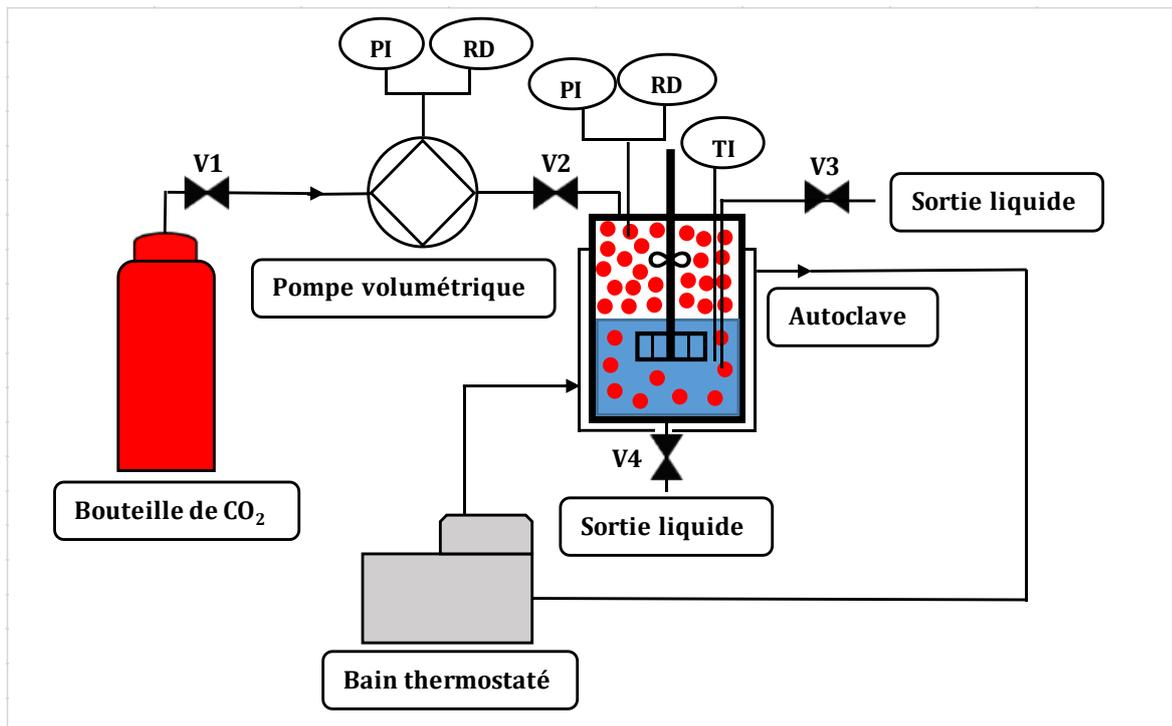


Figure 12. Schéma de principe du pilote expérimental : DR : disque de rupture; PI : capteur de pression; TI : sondes de température.

### II.1.2.b Capteurs de pression et de température

#### ➤ Capteurs de pression

Deux capteurs de pression Keller Pa-33X sont installés directement sur la pompe et l'autoclave. Ces deux capteurs peuvent fonctionner dans l'intervalle de pression [0 – 30 MPa], la précision est de 0,15 % de la pleine échelle soit 0,045 MPa.

#### ➤ Capteurs de température

Les capteurs de température sont des sonde Pt100, classe A, ils permettent une mesure de température avec une précision de 0,1 K.

Nous n'avons pas de mesure de température dans le corps de la pompe. Elle est donc déduite de la température de la consigne du bain thermostaté qui alimente la double enveloppe de la pompe.

### II.1.2.c Volume de l'autoclave

Le volume total de l'autoclave est la somme de son volume intrinsèque et des volumes morts (circuit d'échantillonnage, vannes, disque de rupture et capteur de pression). Il n'est pas connu avec précision.

Une première opération d'empotage de l'autoclave avec de l'eau pure à température ambiante nous a permis de déterminer un volume minimal de 988 cm<sup>3</sup>, ce volume ne tient pas compte de la totalité des volumes morts.

Le volume total de l'autoclave est déterminé à partir d'une série d'expériences basées sur l'injection d'une quantité d'azote connue avec précision dans l'autoclave à une température de 295 K. Le volume est calculé par la suite à partir de la température, la pression dans l'autoclave, de la connaissance du nombre de moles d'azote injecté et du facteur de compressibilité de l'azote dans les conditions de température et de pression dans l'autoclave. Le volume total de l'autoclave calculé à partir de ces expériences est égal à 1010.6 ml. L'estimation du volume de l'autoclave est basée sur l'équation d'état :

$$V = \frac{ZnRT}{P}$$

Le facteur de compressibilité Z est obtenu à partir du modèle de Lee-Kesler-Plöcker (Lee et Kesler, 1975; Plöcker et al. 1978). Le nombre de mole d'azote est déduit des conditions d'injection dans la pompe (température et pression) et du volume injecté.

L'autoclave est dans un premier temps mis sous vide (pression résiduelle de 0,01 MPa) puis ces expériences sont menées à différentes pressions. Le tableau 9 présente les résultats des expériences qui visent à déterminer le volume exact de l'autoclave.

**Tableau 9. Résultats des expériences de détermination du volume total de l'autoclave.**

Pression dans la pompe (MPa)	Volume d'azote injecté (cm <sup>3</sup> )	Masse volumique de l'azote (g/cm <sup>3</sup> )	Pression dans l'autoclave (MPa)	Facteur de compressibilité	Volume calculé de l'autoclave (cm <sup>3</sup> )
6,712	133,5405	0,0769	0,9	0,9979	1009,47
7,022	110,6311	0,0804	1,67	0,9965	1008,70
6,935	109,2147	0,0794	2,41	0,9955	1012,41
6,822	108,9148	0,0782	3,15	0,9948	1009,66
7,115	123,3362	0,0815	4,01	0,9943	1011,20
7,060	143,8505	0,0809	5,01	0,9943	1011,71
6,979	144,7549	0,0799	6,01	0,9948	1011,75
<b>Volume moyen : 1010,6 cm<sup>3</sup></b>					

En tenant compte d'une erreur de plus ou moins 0,045 MPa sur la valeur de la pression dans l'autoclave (précision du capteur de pression), les calculs nous amènent à des valeurs de l'ordre de 1002,2 cm<sup>3</sup> pour une pression de P plus 0,045 MPa et à des valeurs de l'ordre de 1021,7 cm<sup>3</sup> pour une pression de P moins 0,045 MPa. Le volume du réacteur est donc 1010,6 cm<sup>3</sup> ±1,1 %.

### **II.1.3 Densimètre**

#### *II.1.3.a Densimètre sous pression*

Un densimètre haute pression (Anton Paar DMA-HPM) est utilisé pour mesurer la masse volumique des échantillons saturés sous pression. Le densimètre peut fonctionner à des températures entre 268 K et 473 K et jusqu'à une pression de 140 MPa.

Le principe de mesure de l'appareil est de relier la période d'oscillation harmonique d'un tube en U en hastelloy de 2 cm<sup>3</sup> de volume à la densité du fluide. L'étalonnage du densimètre s'effectue avec deux produits de densité différente (l'azote et l'eau pure), la réponse est linéaire et l'étalonnage est valable jusqu'à 3 g/cm<sup>3</sup>. Un étalonnage est réalisé pour chaque couple de température et pression pour déterminer les constantes A et B.

La période d'oscillation affichée par le densimètre est reliée à la masse volumique par la relation suivante :

$$\rho = A * Periode^2 - B$$

L'incertitude annoncée par le constructeur à haute pression est comprise entre  $10^{-3} \text{g/cm}^3$  et  $10^{-4} \text{g/cm}^3$ .

#### *II.1.3.b Densimètre à pression atmosphérique*

Les densités des solutions à pression atmosphérique sont mesurées par un densimètre METTLER TOLEDO DM 40. Le densimètre peut fonctionner à des températures comprises entre 273 K et 364 K. L'étalonnage de l'appareil se fait avec l'eau. L'incertitude annoncée par le constructeur est de  $10^{-4} \text{g/cm}^3$ .

#### **II.1.4 Balance de précision**

Une balance (Sartorius CPA 225D) est utilisée pour peser les différents produits et échantillons. La balance a une portée de 220 g avec une précision de 0,01 mg pour les masses inférieures à 100 g et 0,1mg pour les masses inférieures à 220 g.

#### **II.1.5 Titrateur**

##### *II.1.5.a Titrateur à une seule électrode*

Un titrateur automatique (TitroLine alpha plus TA20 - SCHOTT Instruments) muni d'une électrode de pH (pH-elektrode BlueLine 18 pH - SI Analytics a xylem brand) est utilisé pour effectuer les dosages pH-métriques. Le titrateur permet la programmation d'une méthode et le dosage se fait automatiquement. La méthode programmée est basée sur :

- Nombre de points d'équivalence : détection de trois points d'équivalence
- Titration dynamique : les pas de dosage sont différents. Le volume de l'acide ajouté s'adapte à la pente de la courbe du pH.
- Critère de fin de dosage : la titration s'arrête à pH=2,5.

Les volumes d'équivalence sont détectés avec une précision de  $10^{-3} \text{cm}^3$ .

### *II.1.5.b Titrateur à deux électrodes*

Un titrateur automatique (TitroLine® 7800 - SI Analytics a xylem brand) muni d'une électrode de conductivité (LF 413T IDS - SI Analytics) et d'une électrode de pH (A 162 2M DIN ID - SI Analytics) est utilisé pour effectuer les dosages conductimétriques. Le titrateur permet l'enregistrement simultané du pH et de la conductivité à chaque pas de dosage. La méthode est programmée de la façon suivante :

- Nombre de points d'équivalence : détection de deux points d'équivalence.
- Titration linéaire : le volume des ajouts de la solution titrante est constant tout au long du dosage (0,05 cm<sup>3</sup>).
- Critère de fin de dosage : la titration s'arrête à pH=2,5.

## **II.2 Méthodes**

### *II.2.1 Protocole opératoire*

La cellule, la pompe et les lignes sont initialement purgées jusqu'à 0,01 MPa avec une pompe à vide.

La phase liquide est ensuite injectée par aspiration et la température de l'expérience est fixée. La quantité de liquide injectée peut être déterminée par pesée (L'eau utilisée pour préparer les solutions salées est une eau ultra-pure 18  $\Omega$ M).

La vanne V1 est initialement ouverte et la vanne V2 est fermée. La bouteille de CO<sub>2</sub> est reliée à la pompe volumétrique. Une fois la température de la consigne de l'autoclave atteinte, la vanne V1 est fermée et la consigne de pression au niveau de la pompe est fixée, le piston de la pompe avance jusqu'à la pression désirée. La vanne V2 est alors ouverte et le CO<sub>2</sub> est injecté automatiquement par la pompe vers l'autoclave jusqu'à atteindre la pression de l'expérience. Le piston de la pompe s'arrête et la vanne V2 est refermée.

L'agitation est activée à une vitesse de 800 tr/min. La pression dans l'autoclave diminue très rapidement à cause de la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. La vanne V2 est ouverte de nouveau pour compenser la chute de la pression puis refermée. Le volume du CO<sub>2</sub> injecté peut être déterminé grâce au déplacement du piston de la pompe avant et après l'injection (données récupérées à partir du logiciel de commande de la pompe).

La pression de l'autoclave se stabilise au bout de quelques minutes mais l'agitation est maintenue pendant deux heures pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre thermodynamique (figure 13).

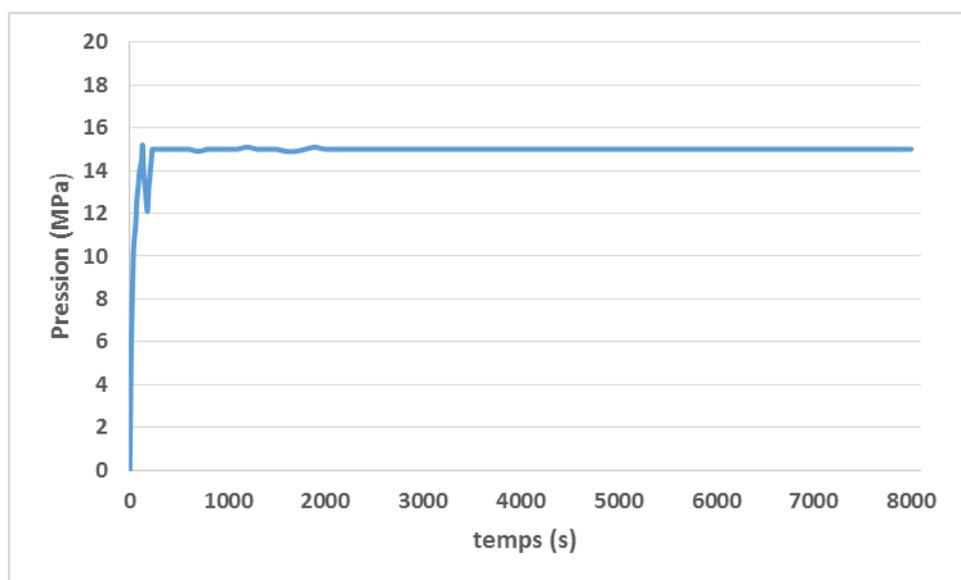


Figure 13. Evolution de la pression dans l'autoclave durant le processus de mise en équilibre.

## ***II.2.2 Moyens analytiques expérimentés pour la détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et les solutions salées.***

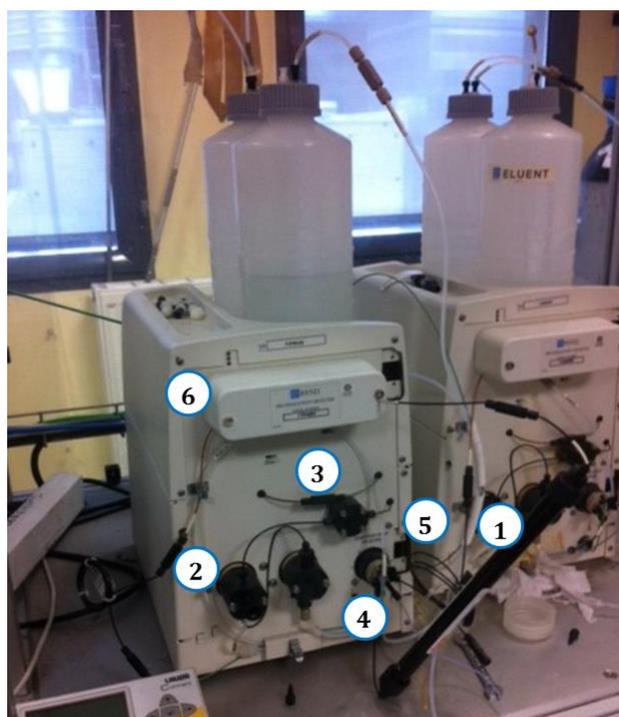
### *II.2.2.a Chromatographie ionique*

Les analyses de la phase aqueuse ont été au départ effectuées par une chromatographie ionique avec un mode d'injection en ligne. Cette technique a été utilisée par Langlais, 2013 et Lucile, 2012. L'appareil utilisé est une chromatographie ICS-900 de Dionex (Figure 14). La colonne est de type ICS-AS1 et la séparation est basée sur le principe de l'exclusion ionique. Les conditions d'analyse sont précisées dans le tableau 10.

**Tableau 10. Conditions d'analyse par chromatographie ionique.**

Eluant	Eau ultra pure 18 ΩM
Débit de l'éluant	0,8 cm <sup>3</sup> /min
Volume de la boucle d'échantillonnage	0,4 μl
Détecteur	Conductimètre

L'autoclave a été relié à la boucle d'injection de la chromatographie ionique par un tube en PEEK (diamètre intérieur : 0,025 cm) de 0,5 m de longueur. L'ouverture de la vanne V4 permet le transfert direct d'un échantillon liquide de l'autoclave à la chromatographie. Une spirale en PEEK est installée à la sortie de la boucle d'injection (circuit de purge) pour créer une chute lente et progressive de la pression tout au long de la spirale. L'objectif est de maintenir une pression de l'échantillon au niveau de la boucle d'injection égale à celle de la cellule avant son basculement vers la colonne d'analyse.



**Figure 14. Appareil de chromatographie ionique ICS-900 : 1 : colonne de séparation; 2 : tête de pompe; 3 : capteur de pression; 4 : boucle d'injection six voies; 5 : spirale de perte de charge; 6 : détecteur.**

(i) Etude des paramètres influençant la mesure par chromatographie ionique

La qualité de la mesure de la solubilité par chromatographie ionique peut être influencée par plusieurs paramètres : la forme de l'espèce à analyser ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ), la pression de l'échantillon dans la boucle d'injection, l'efficacité de la colonne de séparation, et la vitesse d'agitation. Une étude critique est réalisée sur l'influence de ces paramètres.

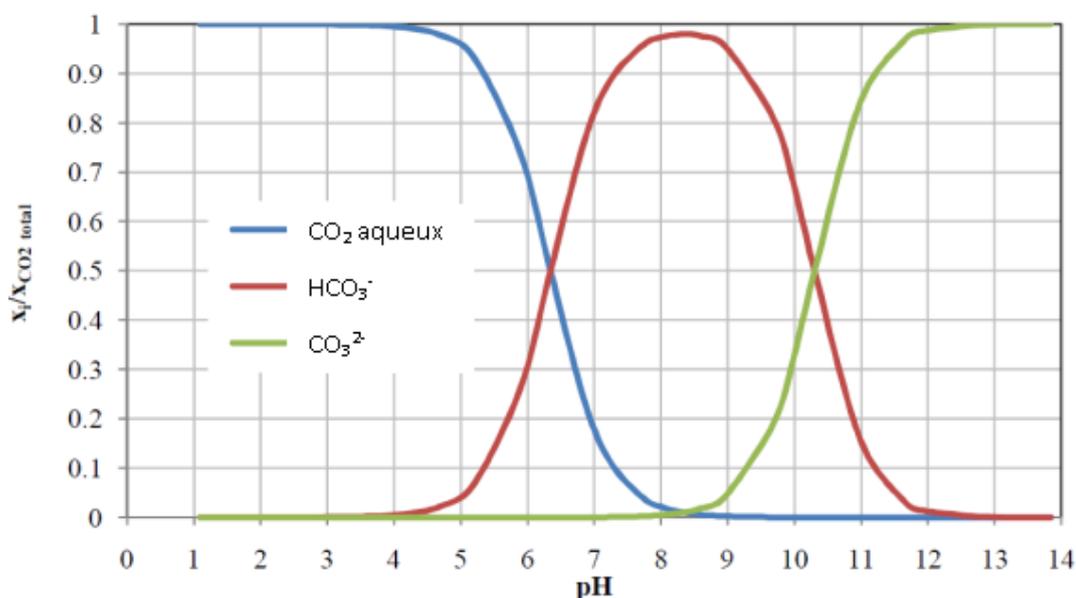
➤ **Influence de la forme analysée ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )**

En solution aqueuse, le  $\text{CO}_2$  peut être sous trois formes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ). L'espèce majoritairement présente dépend du pH. La solubilité du  $\text{CO}_2$  est définie comme la quantité totale d'espèces carbonatées dans la solution (Portier, 2005).

Les solutions standards utilisées pour l'étalonnage de la chromatographie sont préparées à partir du carbonate de sodium, l'espèce majoritairement présente est donc le  $\text{CO}_3^{2-}$ .

La dissolution du  $\text{CO}_2$  dans de l'eau et dans des solutions de chlorure de sodium diminue considérablement le pH. Des mesures expérimentales de pH dans de l'eau et des solutions de NaCl en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  gaz ont été réalisées par Truche et al. 2016 à des températures comprises entre 473 et 553 K et à des pressions allant de 1,7 à 14,8 MPa. Les pH mesurés sont compris entre 3,66 et 4,54. Dans les échantillons à analyser, le  $\text{CO}_2$  se trouve donc sous la forme  $\text{CO}_2$  dissous.

La figure 15 présente la répartition des différentes formes de  $\text{CO}_2$  en fonction du pH.



**Figure 15. Diagramme de prédominance : répartition de différentes espèces carbonatées en fonction du pH de la solution. (Lucile, 2012).**

Des expériences ont été réalisées pour vérifier que la chromatographie ionique permet d'obtenir des résultats d'analyses fiables, quelle que soit la forme du  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon injecté. Ces expériences sont basées sur la comparaison des résultats

d'analyses de solutions contenant les différentes espèces carbonatées à la même concentration. Les détails de ces expériences sont présentés dans l'annexe 1.

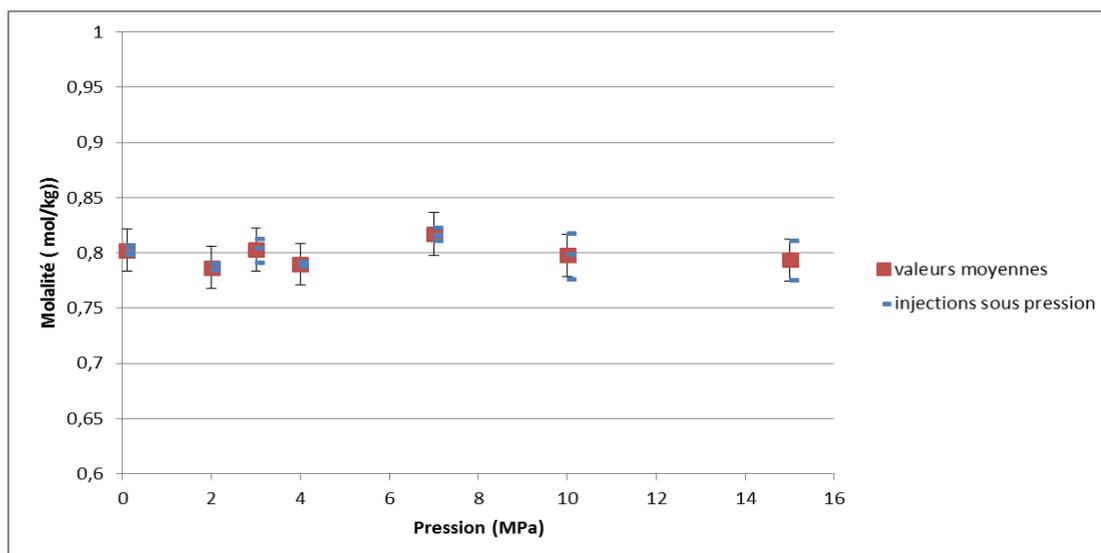
Les pics obtenus suite aux analyses de ces solutions sont caractérisés par des temps de rétention et des aires identiques, même lorsque deux espèces carbonatées sont présentes simultanément dans l'échantillon ou la solution. La forme analysée n'a pas donc d'influence sur les résultats obtenus par chromatographie ionique. Nous analysons donc bien le CO<sub>2</sub> total (sous toutes ses formes) dissous dans la solution aqueuse (Lucile et al. 2012).

#### ➤ **Pression de l'échantillon dans la boucle d'injection**

La pression en tête de la colonne est en général d'environ 7 MPa. La pression dans la boucle d'injection est égale à la pression dans l'autoclave et peut être supérieure à la pression mesurée en tête de colonne dans certaines expériences (expériences à 10 ; 15 et 20 MPa). L'influence de la pression d'injection a été étudiée pour vérifier si la différence de pression entre la cellule et la tête de la colonne peut influencer la mesure par chromatographie ionique.

Une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à 0,8 mol/kg a été préparée et introduite dans l'autoclave. L'azote (N<sub>2</sub>) a été utilisé pour augmenter la pression interne à l'autoclave, et des injections ont été faites à 25°C et à différentes pressions. Pour une même pression, la solution a été injectée trois fois.

Les résultats des analyses sont présentés sur la figure 16.



**Figure 16. Résultats des injections d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0,8 mol/kg à différentes pressions.**

Nos mesures sont accompagnées par des barres d'erreur de 2,1 % (le calcul d'incertitude des mesures par Chromatographie ionique est présenté en détail dans l'annexe 2). La valeur minimale obtenue est de 0,776 mol/kg (à 10 MPa) et la valeur maximale obtenue est de 0,823 mol/kg (à 7 MPa). L'écart type relatif calculé à partir de toutes nos mesures est de 1,75 %.

La différence de pression entre l'autoclave et la tête de colonne n'a pas d'effet sur les résultats des analyses obtenus par chromatographie ionique.

#### ➤ **Efficacité de la colonne de séparation : nombre de plateaux théoriques**

Le nombre de plateaux théoriques caractérise l'efficacité de la colonne de séparation. Il dépend du débit et de l'état de la colonne. Une diminution progressive du nombre de plateaux théoriques a été observée en fonction de la durée d'utilisation de la colonne.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons réalisé deux expériences de mesure de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et pression (323 K, 10 MPa) en utilisant deux colonnes :

- Colonne 1 : une colonne utilisée pendant six mois : son nombre de plateaux théoriques est 5500.
- Colonne 2 : une colonne neuve : son nombre de plateaux théoriques est 9500

La solubilité mesurée en utilisant la colonne 1 est égale à 1,33 mol/kg, alors que la solubilité mesurée dans les mêmes conditions avec la colonne 2 est égale à 1,27 mol/kg. L'écart relatif est donc de 4,6 %. Les résultats des analyses réalisées par chromatographie ionique sont donc légèrement affectés par l'état de la colonne.

Le vieillissement de la colonne affecte la finesse des pics suite à l'apparition d'une trainée sur les pics des carbonates. Cette trainée entraîne des difficultés d'intégration des pics, ce qui conduit à des imprécisions sur les résultats des analyses.

### ➤ Vitesse d'agitation

L'entraînement de bulles de CO<sub>2</sub> avec le liquide pendant la phase de prélèvement de l'échantillon est possible quand la vitesse d'agitation est élevée. Cela peut affecter la qualité de l'échantillonnage et fausser les résultats des analyses.

L'influence de la vitesse d'agitation au moment de l'échantillonnage a été étudiée : des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure à 3 MPa et 298 K sont réalisées avec des vitesses d'agitation de 800 tr/min et de 100 tr/min.

La figure 17 représente la superposition de plusieurs pics obtenus suite à des injections répétées dans les mêmes conditions de température et pression mais avec des vitesses d'agitation différentes.

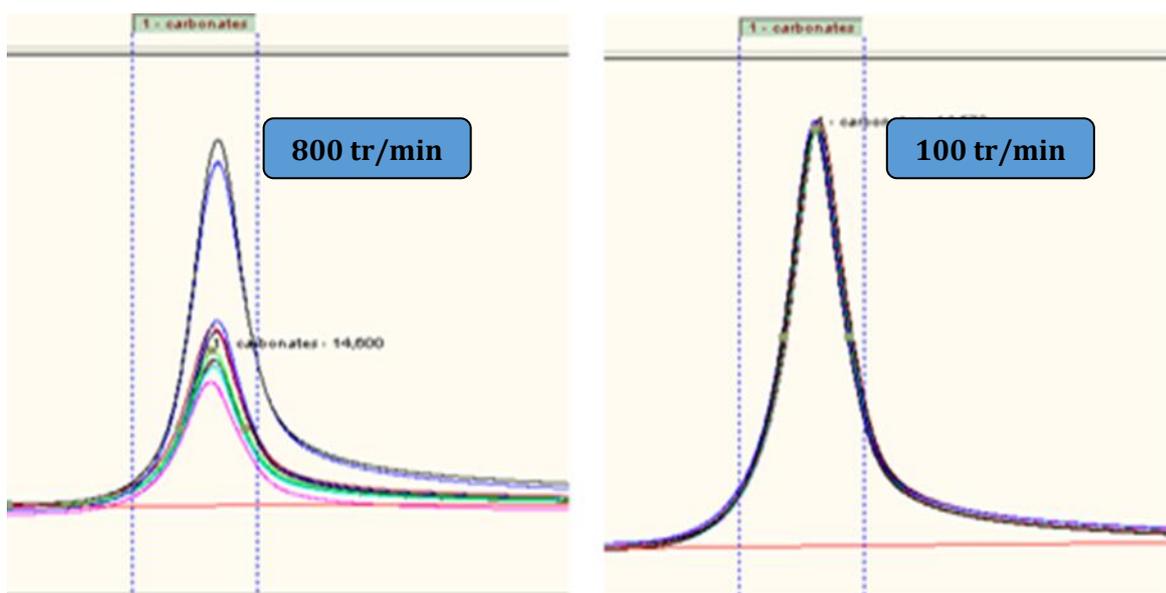


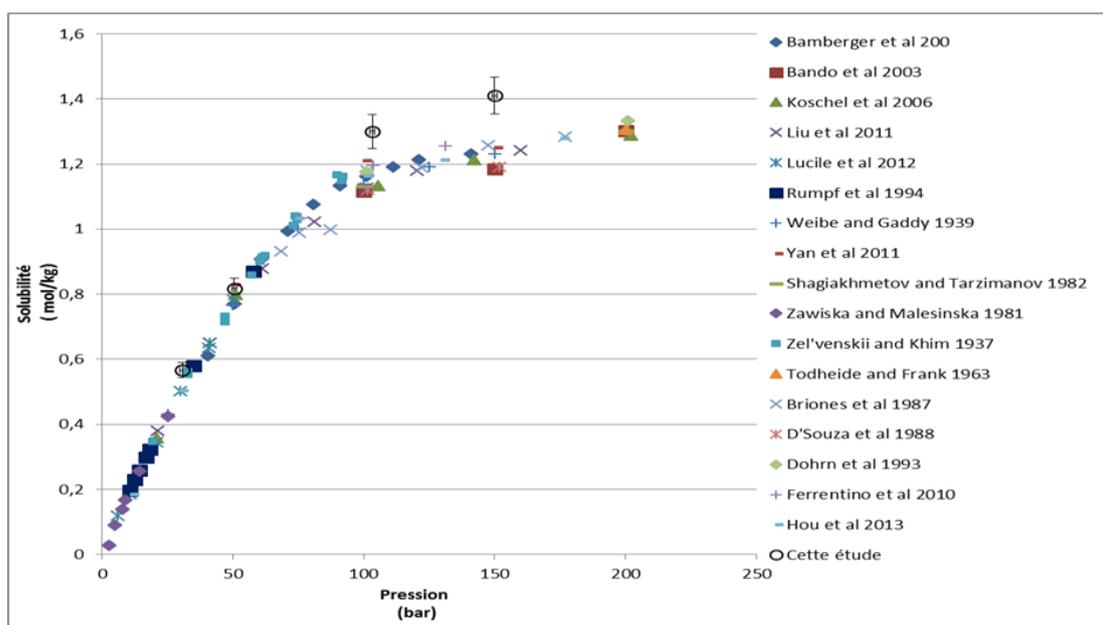
Figure 17. Pics de carbonates obtenus à forte et à faible vitesses d'agitation.

Une forte vitesse d'agitation pendant l'échantillonnage dégrade la répétabilité des analyses. Ces expériences nous ont permis d'affiner notre protocole opératoire, en effet l'agitation sera arrêtée trois minutes avant l'échantillonnage.

### (ii) Mesure de la solubilité par chromatographie ionique

Le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à 323 K a été étudié par de nombreux auteurs. Pour valider l'analyse par chromatographie ionique, la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure a été mesurée à 323 K. quatre expériences ont été réalisées à 3; 5; 10 et 15 MPa.

Les résultats obtenus sont comparés aux données de la littérature et présentés sous forme d'isotherme sur la figure 18.



**Figure 18.** Comparaison des résultats expérimentaux obtenus par chromatographie ionique en ligne avec les données de la littérature à 323 K.

L'isotherme montre une bonne adéquation entre nos résultats et les données de la littérature à basse pression ( $P \leq 5$  MPa). Cependant à haute pression (à partir de 10 MPa), nos résultats sont supérieurs aux données de la littérature avec un écart répétable et reproductible de 8 à 18 % suivant les auteurs.

### (iii) Conclusion sur la mesure par chromatographe ionique

Les différents paramètres susceptibles d'influencer la mesure de solubilité par chromatographie ionique en ligne ont été étudiés expérimentalement. Nous avons montré que quelle que soit la forme du CO<sub>2</sub> présente dans un échantillon, la réponse de la chromatographie ionique (temps de rétention et aire du pic) reste la même à concentration constante (en CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

La pression de l'échantillon n'a aucune influence sur les résultats des analyses. L'agitation doit être arrêtée pendant l'échantillonnage pour une bonne répétabilité.

L'étude de l'impact de l'état de colonne a montré que le nombre de plateaux théorique affecte légèrement les mesures.

Les résultats des analyses sont cohérents avec les données de la littérature à des pressions inférieures à 5 MPa. Les mesures de solubilités réalisées à des hautes pressions (à partir de 10 MPa) sont supérieures aux données de la littérature. La chromatographie ionique ne nous a donc pas permis d'avoir des mesures de solubilité fiables dans les conditions de pression de notre étude.

#### *II.2.2.b Bilan matière*

Une méthode synthétique a été mise en place pour l'obtention des points de solubilité. Cette méthode repose sur la détermination de la solubilité à partir de la résolution des équations des bilans matières qui décrivent la répartition du soluté (CO<sub>2</sub>) et du solvant (eau) entre la phase liquide et la phase gaz. Elle nécessite la connaissance précise des quantités de CO<sub>2</sub> et d'eau injectées dans l'autoclave.

#### (i) Principe

Le chargement de l'autoclave en eau se fait par aspiration sous vide, la masse totale de l'eau injectée est déterminée par pesée.

Le CO<sub>2</sub> est ensuite injecté. Le chargement est géré automatiquement de façon à ce que la pression dans la pompe soit la même à l'instant t<sub>0</sub> (début de chargement) et t<sub>f</sub> (fin de chargement). Le volume du CO<sub>2</sub> introduit est accessible à l'aide de logiciel de commande de la pompe. La masse du dioxyde de carbone est déterminée grâce au volume injecté et à la masse volumique du CO<sub>2</sub> (données du NIST) dans les conditions de température et pression dans la pompe.

$$m_{\text{CO}_2}^T = V_{(P,T)}^{\text{injecté}} * \rho_{\text{CO}_2}^{(P,T)}$$

Avec :

$m_{\text{CO}_2}^T$  : la masse totale du CO<sub>2</sub> (g).

$V_{(P,T)}^{\text{injecté}}$  : le volume du CO<sub>2</sub> injecté (cm<sup>3</sup>).

$\rho_{\text{CO}_2}^{(P,T)}$  : la masse volumique du CO<sub>2</sub> à la pression et la température de la pompe (g/cm<sup>3</sup>).

Une partie du dioxyde de carbone se dissout dans l'eau et une partie de la phase liquide se vaporise. La masse et le volume de la phase aqueuse sont alors modifiés. Le CO<sub>2</sub> qui n'est pas dissous et l'eau vapeur constituent la phase gaz à l'équilibre et détermine la pression à l'intérieur de l'autoclave.

#### (ii) Présentation du modèle, paramètres expérimentaux et inconnues

Le modèle mis en place pour l'estimation de solubilité par la méthode synthétique est basé sur la minimisation d'une fonction objective qui traduit la différence entre :

- Le volume de la phase vapeur calculé à partir du volume total de l'autoclave et du volume de la phase liquide à la température et la pression de l'expérience
- Le volume de la phase vapeur calculé partir du nombre de mole de CO<sub>2</sub>, du nombre de mole d'eau dans la phase vapeur et du volume molaire de la phase vapeur dans les conditions de température, pression et composition (Y) de l'expérience.

$$V_{(T,P)}^v - (n_{\text{CO}_2}^v + n_{\text{H}_2\text{O}}^v) * v_{\text{mol}(T,P,Y)}^{\text{vap}} = 0$$

Avec :

$v_{\text{mol}(T,P,Y)}^{\text{vap}}$  : le volume molaire de la phase vapeur à la température et pression de l'autoclave (cm<sup>3</sup>/mol). Ce paramètre doit être obligatoirement calculé à partir d'un modèle thermodynamique. Le modèle thermodynamique utilisé est celui de Lee Kesler Plocker LKP.

$n_{\text{H}_2\text{O}}^v$  : le nombre de mole de l'eau dans la phase vapeur (mol).

$n_{\text{CO}_2}^v$  : le nombre de mole du CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur (mol).

$V_{(T,P)}^v$  : le volume de la phase vapeur à la température et pression de l'autoclave (cm<sup>3</sup>).

Ces paramètres sont déterminés à partir des équations bilan présentées ci-dessous :

- **masse de l'eau dans la phase vapeur**

La phase vapeur est constituée majoritairement de CO<sub>2</sub>, mais contient une quantité d'eau qui varie en fonction de la température et la pression de l'expérience. La masse de l'eau dans la phase vapeur est déterminée à partir du rapport entre les fractions molaires du CO<sub>2</sub> et de l'eau dans la phase gaz. On a alors :

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2}} * m_{\text{CO}_2}^{\text{v}} * \frac{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{MM}_{\text{CO}_2}}$$

Avec :

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}$  : la masse de l'eau dans la phase vapeur (g).

$m_{\text{CO}_2}^{\text{v}}$  : la masse du CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur (g).

$y_{\text{CO}_2}$  : la fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur. La fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans la phase gaz est obtenue grâce aux travaux de Hou et al. 2013a (données expérimentales obtenues par chromatographie en phase gaz)

$y_{\text{H}_2\text{O}}$  : la fraction molaire de l'eau dans la phase vapeur. La fraction molaire de l'eau dans la phase gaz est déduite de la fraction molaire du CO<sub>2</sub> dans la même phase

$\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}$  : la masse molaire de l'eau (g/mol).

$\text{MM}_{\text{CO}_2}$  : la masse molaire du CO<sub>2</sub> (g/mol).

- **masse de CO<sub>2</sub> dans la phase vapeur**

La masse du dioxyde de carbone dans la phase gaz est obtenue à partir du bilan partiel sur le CO<sub>2</sub>. C'est la différence entre la masse totale du CO<sub>2</sub> injecté et la masse du CO<sub>2</sub> dissous dans la phase aqueuse.

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{v}} = m_{\text{CO}_2}^{\text{T}} - m_{\text{CO}_2}^{\text{aq}}$$

Avec :

$m_{\text{CO}_2}^{\text{aq}}$  : la masse du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse (g).

- **masse de l'eau dans la phase liquide**

La masse de l'eau dans la phase aqueuse est déterminée à partir du bilan partiel sur l'eau. C'est la différence entre la masse totale de l'eau et la masse de l'eau dans la phase gaz.

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aq}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{T}} - m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{v}}$$

Avec :

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aq}}$  : la masse de l'eau dans la phase aqueuse (g).

$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{T}}$  : la masse totale de l'eau injectée (g).

- **Volume de la phase liquide à la température et la pression de l'expérience**

Le volume de la phase liquide est la masse de la phase aqueuse divisée par sa masse volumique dans les conditions P et T de l'expérience.

$$V_{(T,P)}^{\text{L}} = \frac{m_{\text{CO}_2}^{\text{aq}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aq}}}{\rho_{(T,P)}^{\text{aq}}}$$

Avec :

$V_{(T,P)}^{\text{L}}$  : le volume de la phase liquide à la température et la pression de l'autoclave ( $\text{cm}^3$ ).

$\rho_{(T,P)}^{\text{aq}}$  : la masse volumique de la phase liquide à la température et la pression de l'autoclave ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Pour l'expérience réalisée à 6,05 MPa, la masse volumique de la phase aqueuse à la température et la pression de l'autoclave est celle obtenue par interpolation linéaire des données de Yan et al. 2011 (données expérimentales obtenues par un densimètre haute pression Anton Paar DMA-512 avec une incertitude de  $10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ )

Pour les expériences réalisées à 10 et 15 MPa, les masses volumiques de la solution saturée sont déterminées expérimentalement par un densimètre haute pression (Anton Paar DMA-HPM) avec une incertitude maximale de  $10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^3$ . (II.1.3.a).

Les données relatives à l'étalonnage et aux mesures de masse volumique sont présentées dans l'annexe 3.

- **volume de la phase vapeur à la température et la pression de l'expérience**

Le volume de la phase vapeur est la différence entre le volume total de l'autoclave et le volume de la phase liquide.

$$V_{(T,P)}^{\text{V}} = V^{\text{R}} - V_{(T,P)}^{\text{L}}$$

Avec :

$V^{\text{R}}$  : volume total de l'autoclave ( $\text{cm}^3$ ). Il est déterminé expérimentalement, les détails sont présentés dans la partie II.1.2.c.

Les paramètres expérimentaux et les inconnues sont résumés dans le tableau 11.

**Tableau 11. Paramètres expérimentaux et inconnues du modèle.**

Paramètres expérimentaux	Inconnues
<b>P</b> : Pression de l'autoclave (MPa)	<b>m<sub>CO2</sub><sup>v</sup></b> : La masse du CO <sub>2</sub> dans la phase gaz (g)
<b>T</b> : Température de l'autoclave (K)	<b>m<sub>H2O</sub><sup>v</sup></b> : La masse de l'eau dans la phase gaz (g)
<b>V<sup>R</sup></b> : Volume total de l'autoclave (cm <sup>3</sup> )	<b>m<sub>CO2</sub><sup>aq</sup></b> : la masse du CO <sub>2</sub> dans la phase liquide (g)
<b>ρ<sub>(T,P)</sub><sup>aq</sup></b> : la masse volumique de la phase aqueuse à la température et la pression de l'autoclave (g/cm <sup>3</sup> )	<b>m<sub>H2O</sub><sup>aq</sup></b> : la masse de l'eau dans la phase liquide (g)
<b>m<sup>T</sup><sub>CO2</sub></b> : la masse totale du dioxyde de carbone injecté (g)	<b>V<sub>(T,P)</sub><sup>L</sup></b> : le volume de la phase liquide (cm <sup>3</sup> )
<b>m<sup>T</sup><sub>H2O</sub></b> : la masse totale de l'eau injectée (g)	<b>V<sub>(T,P)</sub><sup>v</sup></b> : le volume de la phase gaz (cm <sup>3</sup> )
<b>y<sub>H2O</sub>, y<sub>CO2</sub></b> : les fractions molaires du CO <sub>2</sub> et d'eau dans la phase gaz	
<b>v<sub>mol</sub><sup>vap</sup><sub>(T,P,X)</sub></b> : le volume molaire de la phase gaz (cm <sup>3</sup> /mol)	

### (iii) Mesure de la solubilité par bilan

Une première campagne d'expériences de mesure de solubilité a été réalisée sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 323 K avec un chargement de l'autoclave en CO<sub>2</sub> liquide à 273 K ; une expérience a été réalisée à 6,05 MPa, deux expériences ont été réalisées à des pressions proches de 10 MPa et deux expériences ont été réalisées à des pressions proches de 15 MPa.

Dans un deuxième temps, une expérience de mesure de solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau à 323 K et à une pression de 15,14 MPa a été réalisée avec un chargement de l'autoclave en CO<sub>2</sub> à la température ambiante pour limiter l'influence des effets thermiques dans la pompe.

Le tableau 12 présente les résultats obtenus et les conditions opératoires des expériences.

Tableau 12. Résultats et conditions des expériences basées sur les bilans matières.

Expérience	Température (cellule)/ K	Pression (cellule)/MPa	Température (pompe)	Molalité (Bilan)	Molalité (littérature)
1	323	6,05	273	0,927	[0,88 - 0,92]
2	323	10,55	273	1,352	[1,10 - 1,21]
3	323	10,19	273	1,353	[1,10 - 1,21]
4	323	15,27	273	2,058	[1,20 - 1,26]
5	323	14,76	273	2,108	[1,20 - 1,26]
6	323	15,14	293	1,926	[1,20 - 1,26]

Les résultats de ces expériences sont présentés sous forme d'isotherme sur la figure 19 et sont accompagnés par les données disponibles dans la littérature.

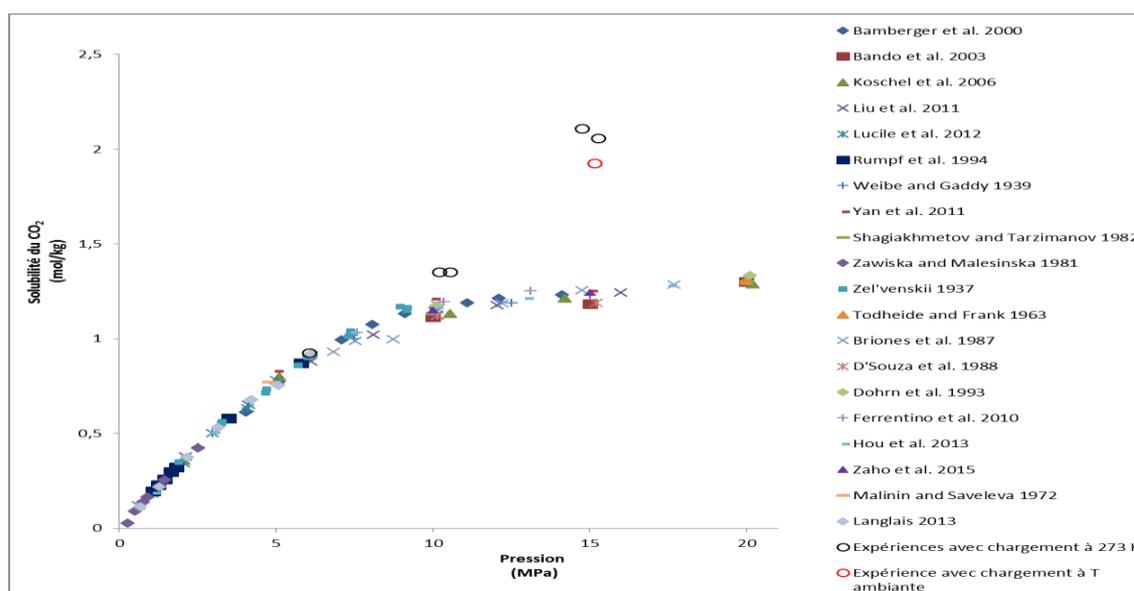


Figure 19. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus par bilans matières avec les données de la littérature à 323 K.

Pour les expériences réalisées avec une température de chargement de 273 K, le résultat obtenu à 6,05 MPa a été cohérent avec les données de la littérature, cependant les estimations de la solubilité par bilan à 10 MPa et à 15 MPa ont été largement supérieures aux données de la littérature.

Le résultat de l'expérience réalisée avec un chargement de l'autoclave en CO<sub>2</sub> à la température ambiante a été légèrement inférieur aux résultats obtenus avec un

chargement à 273 K mais reste tout de même largement supérieur aux données de la littérature et même aux données obtenues par chromatographie ionique.

La méthode d'estimation de solubilité par bilan ne nous a pas permis d'obtenir des résultats fiables et cohérents avec la littérature.

Nous avons décidé de réaliser une étude de sensibilité pour identifier les paramètres d'influence sur l'estimation de la solubilité par bilan.

#### (iv) Étude de sensibilité

Une étude de sensibilité a été réalisée sur les expériences 1, 3 et 6 pour étudier l'influence d'une variation de chaque paramètre expérimental sur les résultats. L'influence de sept paramètres a été analysée afin de tenter de comprendre l'écart entre nos estimations de solubilité par bilan et les données de la littérature. Les variations choisies pour étudier l'effet de chaque paramètre dépassent la précision des instruments de mesure. Les résultats de cette étude de sensibilité sont présentés sous forme de tableaux (Tableau 13 et 14).

#### ➤ **Etude de l'influence de la pression et de la température**

Les paramètres étudiés dans cette partie sont :

- La température dans la pompe : la mesure de la température dans la pompe n'est pas accessible, elle est donc déduite de la consigne de température du bain thermostaté qui refroidit les parois latérales de la pompe, la face supérieure de la tête de la pompe est en contact avec l'air ambiant. Les variations appliquées sur ce paramètre sont de  $\pm 2$  K et  $\pm 5$  K.
- La température dans l'autoclave : la température dans l'autoclave est mesurée par trois thermocouples avec une précision de 0,1 K. Les variations appliquées sur ce paramètre sont de  $\pm 2$  K.
- La pression dans la pompe : la pression dans la pompe est mesurée par un capteur de pression avec une précision de 0,045 MPa. Les variations appliquées sur ce paramètre sont de  $\pm 0,2$  MPa.
- La pression dans l'autoclave : la pression dans l'autoclave est mesurée par un capteur de pression installé sur le couvercle de la pompe avec une précision de 0,045 MPa. Les variations appliquées sur ce paramètre sont de  $\pm 0,2$  MPa.

**Tableau 13. Influence de la température et de la pression dans la pompe et l'autoclave sur les estimations de solubilité par bilan.**

Paramètres	Variation	Expérience 1 0,927 mol/kg		Expérience 3 1,353 mol/kg		Expérience 6 1,926 mol/kg	
		Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)	Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)	Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)
Température (pompe)	+ 5 K	0,882	- 4,8	1,267	- 6,3	<b>1,586</b>	<b>- 17,6</b>
	+ 2 K	0,910	- 1,8	1,319	- 2,5	1,793	- 6,9
	- 2 K	0,944	+ 1,8	1,386	+ 2,4	2,056	+ 6,7
	- 5 K	0,969	+ 4,5	1,434	+ 6	<b>2,245</b>	<b>+ 16,5</b>
Pression (pompe)	+0.2 MPa	0,930	+ 0,32	1,357	+ 0,29	1,945	+ 0,98
	-0.2 MPa	0,925	- 0,21	1,350	- 0,22	1,907	- 0,98
Température (autoclave)	+ 2 K	0,933	+ 0,64	1,419	+4,8	2,040	+ 5,9
	- 2 K	0,921	- 0,64	1,264	- 6,5	1,803	- 6,4
Pression (autoclave)	+0.2 MPa	0,911	- 1,7	1,303	- 3,7	1,895	- 1,6
	-0.2 MPa	0,943	+ 1,7	1,400	+ 3,5	1,957	+ 1,6

La température et la pression dans la pompe influencent la masse volumique et par conséquent la quantité de CO<sub>2</sub> injecté dans l'autoclave. La température et la pression dans l'autoclave influencent le volume molaire de la phase gaz.

Les variations de la pression dans la pompe et de la pression dans l'autoclave n'ont pas d'influence significative sur les résultats des solubilités calculées par bilan.

Les variations de la température dans la pompe et dans l'autoclave n'entraînent pas des variations significatives des solubilités estimées par bilan. Les résultats qui apparaissent en caractère gras dans le tableau correspondent à un cas irréaliste puisque au cours de l'expérience 6 le chargement de la cellule en CO<sub>2</sub> a été réalisé à la température ambiante.

L'influence de ces quatre paramètres augmente avec l'augmentation de la pression de l'expérience.

L'étude de sensibilité du modèle aux températures et pressions dans la pompe et dans l'autoclave a montré que ces paramètres ne peuvent pas expliquer l'ampleur des écarts entre nos estimations de solubilité et les données de la littérature.

➤ **Etude de l'influence du volume du CO<sub>2</sub> injecté, du volume de l'autoclave et de la masse volumique de la solution saturée**

Les paramètres étudiés dans cette partie sont :

- Le volume du CO<sub>2</sub> injecté : Le volume du CO<sub>2</sub> introduit dans l'autoclave est obtenu à partir du logiciel de commande de la pompe avec une précision de  $10^{-4}$  cm<sup>3</sup>.
- Le volume de l'autoclave : le volume total de l'autoclave est déterminé à partir des expériences d'emportage de l'autoclave avec l'azote. Le volume du réacteur est de 1010,6 cm<sup>3</sup> ±1,1% (partie A.I.3).
- La masse volumique de la solution saturée : La masse volumique de la solution saturée à la température et la pression de l'autoclave est obtenue à partir des données publiées par Yan et al. 2011, ces données sont obtenues expérimentalement par un densimètre haute pression (Anton Paar -DMA 512) avec une incertitude de 0,1% (expérience 1) et à partir des mesures expérimentales réalisées par un densimètre haute pression (Anton Paar DMA-HPM) avec une incertitude maximale de 0,1% (expériences 3 et 6).

**Tableau 14. Influence du volume du CO<sub>2</sub> injecté, du volume de l'autoclave et de la masse volumique de la solution saturée sur les estimations de solubilité par bilan.**

Paramètres	Variation (%)	Expérience 1 0,927 mol/kg		Expérience 3 1,353 mol/kg		Expérience 6 1,926 mol/kg	
		Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)	Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)	Solubilité (mol/kg)	Ecart relatif (%)
Volume du CO <sub>2</sub> injecté	+ 1	0,941	+ 1,5	1,386	+ 2,4	2,037	+ 5,7
	+ 0,5	0,934	+ 0,75	1,369	+ 1,2	1,982	+ 2,9
	- 0,5	0,920	- 0,75	1,337	- 1,2	1,870	- 2,9
	- 1	0,913	- 1,5	1,320	- 2,4	1,814	- 5,8
Volume de l'autoclave	+ 2	0,845	- 8,8	0,985	- 27,2	0,624	- 67,6
	+ 0,5	0,907	- 2,1	1,261	- 6,8	1,600	- 16,9
	+ 0,1	0,923	- 0,43	1,335	- 1,3	1,861	- 3,4
	- 0,1	0,931	+ 0,43	1,372	+ 1,4	1,991	+ 3,4
	- 0,5	0,948	+ 2,2	1,445	+ 6,8	2,251	+ 16,9
	- 2	1,010	+ 8,9	1,721	+ 27,2	3,227	+ 67,5
Masse volumique de la solution saturée	+ 1	0,890	- 4	1,181	- 12,7	1,340	- 30,4
	+ 0,5	0,909	- 1,9	1,267	- 6,3	1,628	- 15,4
	+ 0,1	0,924	- 0,32	1,336	- 1,2	1,865	- 3,1
	- 0,1	0,931	+ 0,43	1,371	+ 1,3	1,986	+ 3,1
	- 0,5	0,946	+ 2	1,441	+ 6,5	2,234	+ 16
	- 1	0,966	+ 4,2	1,531	+ 13,1	2,553	+ 32,5

Les mesures de masse volumique effectuées par le densimètre haute pression (Anton Paar DMA-HPM) sont en très bonne adéquation avec les données de Yan et al. 2011. L'écart observé ne dépasse pas 0,1 % ce qui correspond à l'incertitude maximale annoncée sur nos mesures et sur les mesures de (Yan et al. 2011). Une erreur de 0,1 % sur la masse volumique entraîne un écart maximal de 3,1 % sur les solubilités obtenues par bilan (expérience 6). L'erreur sur la mesure de la masse volumique est donc faible et l'effet de ce paramètre est donc négligeable.

Une variation de -1 % sur le volume injecté entraîne une diminution maximale de la solubilité de 5,8 % (expérience 6). L'influence de ce paramètre sur les résultats de solubilité n'est donc pas significative.

Le volume total de l'autoclave a été déterminé expérimentalement avec une erreur de  $\pm 1,1$  %. Une variation de seulement + 0,5 % entraîne une diminution de la solubilité de 2,1 % à 6,05 MPa, de 6,8 % à 10,19 MPa et de 16,9 % à 15,14 MPa. Le paramètre qui

influence le plus les résultats obtenus par bilan semble donc être la valeur du volume de l'autoclave.

Pour que nos résultats soient cohérents avec les données de la littérature un volume de l'autoclave de **1021,3 cm<sup>3</sup>** doit être utilisé pour la résolution des bilans.

Cette valeur de volume correspond à une estimation obtenue en tenant compte d'une erreur de -0,045 MPa sur la pression lue.

Une étude de sensibilité a été réalisée sur la valeur de ce volume pour déterminer le niveau de précision nécessaire pour la détermination de solubilité par bilan matière. Les résultats sont présentés dans le tableau 15.

**Tableau 15. Effet de la dispersion du volume de l'autoclave sur les estimations de solubilité par bilan à 6,05 ; 10,19 et 15,14 MPa.**

Volume	Solubilité	Solubilité	Solubilité
	Expérience 1 (6,05 MPa) [0,88-0,92]	Expérience 3 (10,19 MPa) [1,10-1,21]	Expérience 6 (15,14 MPa) [1,20-1,26]
+10 cm <sup>3</sup>	0,843	0,976	0,592
+ 5 cm <sup>3</sup>	0,863	1,067	0,914
+ 3 cm <sup>3</sup>	0,872	1,103	1,043
+ 2 cm <sup>3</sup>	0,876	1,122	1,108
+1 cm <sup>3</sup>	0,880	1,140	1,172
+ 0,5 cm <sup>3</sup>	0,882	1,149	1,204
V=1021,3	0,884	1,158	1,236
- 0,5 cm <sup>3</sup>	0,886	1,167	1,269
-1 cm <sup>3</sup>	0,888	1,176	1,301
- 2 cm <sup>3</sup>	0,892	1,195	1,365
- 3 cm <sup>3</sup>	0,896	1,213	1,430
- 5 cm <sup>3</sup>	0,904	1,249	1,559
- 10 cm <sup>3</sup>	0,924	1,340	1,881

Les valeurs présentées dans le tableau 14 avec un fond gris correspondent à des valeurs cohérentes avec les données de la littérature.

Pour l'expérience 1 réalisée à 6,05 MPa, une dispersion du volume de l'autoclave de 11 cm<sup>3</sup> nous permet d'obtenir des résultats cohérents avec les données de la littérature.

Pour l'expérience 3 réalisée à 10,19 MPa, la sensibilité du modèle à la dispersion du volume de l'autoclave augmente, dans ce cas le volume de l'autoclave doit être maîtrisé avec une précision maximale de 6 cm<sup>3</sup>.

La détermination de solubilité par bilan à 15,14 MPa n'est possible que quand le volume total de l'autoclave est maîtrisé avec une erreur maximale de 1 cm<sup>3</sup>.

(v) Conclusion sur la faisabilité de la mesure de solubilité par bilan

Le modèle mis en place pour calculer la solubilité par bilans matières nous a conduits à des résultats cohérents avec les données de la littérature à basse pression (6,05 MPa). Les résultats des expériences réalisées à des pressions proches de 10 et 15 MPa ont été supérieurs aux données de la littérature. L'écart entre nos résultats et les données de la littérature augmente avec l'augmentation de la pression.

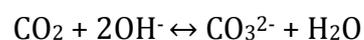
L'étude de sensibilité effectuée sur ce modèle nous a permis, de mettre en évidence l'importance d'une mesure fiable et précise du volume de l'autoclave. Le volume total de l'autoclave a été déterminé expérimentalement avec une erreur globale de 19,5 cm<sup>3</sup>. Cette erreur provient de l'incertitude du capteur de pression.

Notre dispositif expérimental permet donc de mesurer la solubilité par bilan matière à basse pression (jusqu'à 6 MPa). La détermination des points de solubilité à haute pression nécessite une maîtrise parfaite du volume de l'autoclave, l'erreur globale commise sur le volume ne doit pas dépasser 1 cm<sup>3</sup> pour avoir des mesures fiable à 15 MPa. Notre méthode d'estimation du volume de l'autoclave (partie II.1.2.c) ne nous permet pas d'avoir ce niveau de précision.

Le volume exact de l'autoclave peut être calculé à partir d'une série d'expériences dans l'intervalle de pression [10 - 20 MPa] en fixant la solubilité (grâce à la littérature ou par l'exploitation d'une voie analytique) pour chaque expérience. Le chargement de l'autoclave doit être réalisé à la température ambiante et l'erreur sur la mesure de la masse volumique doit être inférieure à 10<sup>-4</sup> g/cm<sup>3</sup>.

*II.2.2.c Piégeage dans la soude*

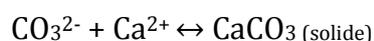
La troisième méthode expérimentée pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau et des solutions salées est le piégeage d'un échantillon saturé dans une solution de soude afin de transformer tout le CO<sub>2</sub> en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (forme stable à la pression atmosphérique) selon la réaction :



La composition de l'échantillon piégé est ensuite déterminée par titration. Cette méthode est classique. Elle a été largement utilisée dans la littérature. Portier et Rochelle, 2005, Savary et al. 2012 et Mohammadian et al. 2015 ont utilisé cette technique pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans des solutions de chlorure de sodium.

Wang et al. 2014 ont utilisé cette technique pour étudier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de mélange de sels contenant du calcium et du magnésium.

Dans le cas où la solution aqueuse contient des ions calcium Ca<sup>2+</sup>, la réaction avec les ions carbonates conduit à un précipité selon les équations.



### (i) Echantillonnage

Une seringue d'échantillonnage contenant au préalable une quantité de soude connue avec précision est connectée de manière parfaitement étanche à l'autoclave. La masse de la solution de soude est déterminée par la pesée de la seringue avant et après son chargement avec la soude. La soude doit être en excès pour assurer la conversion de tout le CO<sub>2</sub> en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

La présence des carbonates ou la contamination de la solution de soude par le CO<sub>2</sub> de l'air peuvent fausser les analyses. La pureté de la solution de soude est donc vérifiée avant chaque expérience par dosage de la solution de soude et par injection de la soude dans la chromatographie ionique.

Les échantillons saturés sont récupérés (ouverture de la vanne V4 de fond de l'autoclave). La masse de l'échantillon récupéré est obtenue par la pesée de la seringue à la fin de l'échantillonnage.

Pendant l'échantillonnage la vanne V2 est ouverte pour permettre la compensation de la baisse de pression de la cellule par injection de CO<sub>2</sub>.

### (ii) Analyse pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl : dosage pH

A la fin de l'échantillonnage, les formes basiques présentes dans la seringue sont les ions OH<sup>-</sup> en excès, et les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Un volume de 5 cm<sup>3</sup> du contenu de la seringue est dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M.

Le titreur automatique (TitroLine alpha plus TA20-SCHOTT Instruments) a été utilisé pour effectuer les dosages.

La masse volumique du mélange est aussi déterminée à l'aide du densimètre DM 40 METTLER TOLEDO.

La courbe du pH en fonction du volume d'acide ajouté obtenue à la fin du dosage est présentée sur la figure 20.

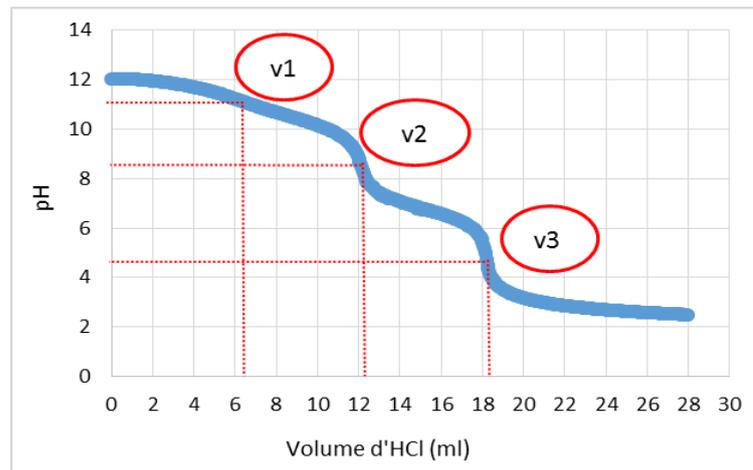


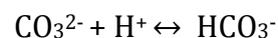
Figure 20. Courbe du pH en fonction du volume d'acide ajouté.

La courbe comporte trois points d'équivalence :

- Le premier point d'équivalence est détecté à un pH de 11,2. Il correspond à la neutralisation des ions  $\text{OH}^-$  en excès selon l'équation :



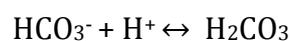
- Le deuxième point d'équivalence est atteint à un pH de 8,4 et correspond à la neutralisation des ions bicarbonate en ions carbonate selon l'équation :



La concentration de l'échantillon en  $\text{CO}_2$  peut être calculée à partir de la différence entre les deux premiers volumes d'équivalence.

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (v_2 - v_1)}{v}$$

- Le troisième point d'équivalence est atteint à un pH de 4,4 et correspond à la transformation des ions  $\text{HCO}_3^-$  en acide carbonique selon l'équation :



La concentration de l'échantillon en CO<sub>2</sub> peut être calculée à partir de la différence entre les deux volumes d'équivalence v<sub>2</sub> et v<sub>3</sub>.

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (v_3 - v_2)}{v}$$

Un critère nous permet de vérifier la cohérence du dosage et de valider le protocole d'échantillonnage. L'écart entre les deux premiers volumes d'équivalence et les deux derniers volumes d'équivalence ne doit pas dépasser 0,1 cm<sup>3</sup>.

$$|(v_2 - v_1) - (v_3 - v_2)| < 0,1 \text{ cm}^3$$

Les résultats expérimentaux qui seront présentés dans le chapitre trois pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl sont des moyennes de trois analyses.

(iii) Analyse pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> : dosage conductimétrique

La molalité minimale des solutions de chlorure de calcium étudiées est de 1 mol/kg. La solubilité maximale du CO<sub>2</sub> dans les conditions étudiées est de 0,92 mol/kg (solubilité à 323 K et 20 MPa). Les ions calcium sont donc toujours en excès par rapport aux ions carbonates. Les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> formé après la réaction du CO<sub>2</sub> avec la soude réagissent totalement avec le calcium pour donner le carbonate de calcium, précipité très peu soluble à un pH basique.

A la fin de l'échantillonnage, la seringue contient donc les ions OH<sup>-</sup> en excès, et le carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> (solide).

La totalité du contenu de la seringue est dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M. Le titreur automatique (TitroLine® 7800 - SI Analytics) a été utilisé pour effectuer les dosages. Deux paramètres sont enregistrés à chaque pas de dosage : la conductivité qui est la mesure principale et le pH qui est enregistré en tant qu'information complémentaire.

La courbe du pH et de la conductivité en fonction du volume d'acide ajouté obtenue à la fin du dosage est présentée sur la figure 21.

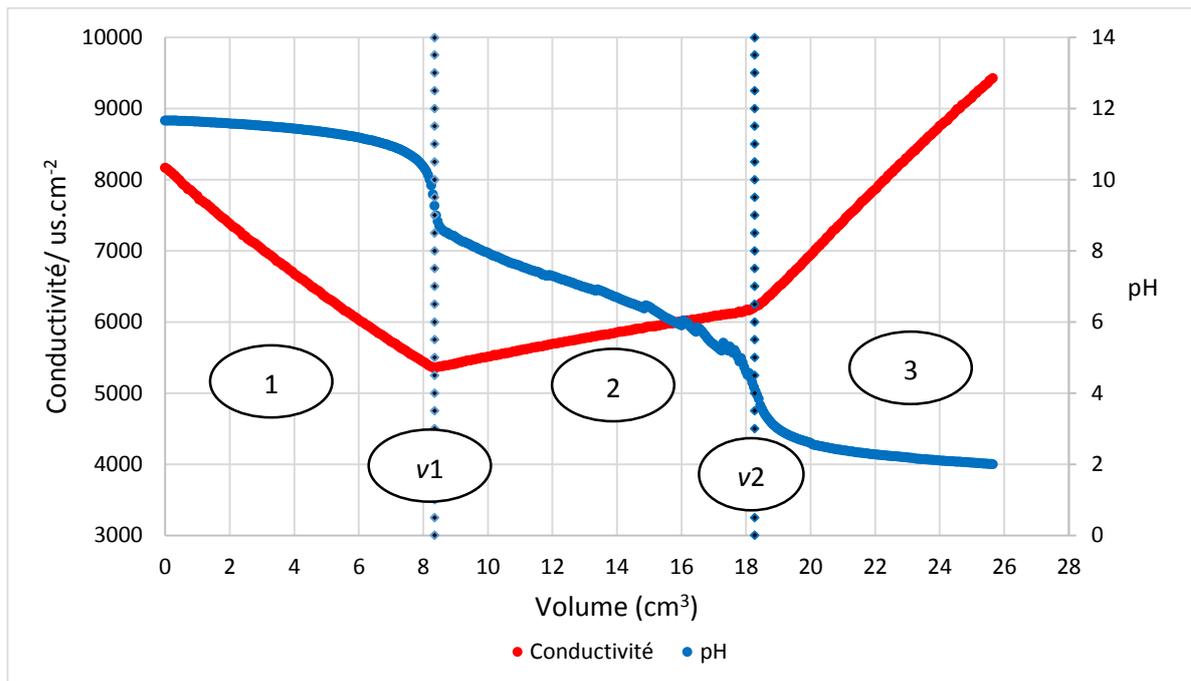
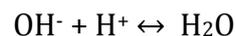


Figure 21. Courbes du pH et de conductivité en fonction du volume d'acide ajouté.

La courbe de la conductivité est composée de trois parties mentionnées sur le graphe par les numéros 1, 2 et 3.

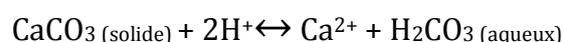
- La partie n°1 : une droite décroissante avec une pente constante et raide, cette partie correspond à la neutralisation des ions  $\text{OH}^-$  en excès selon l'équation :



A ce stade, le nombre de mole du  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon peut être calculé à partir du nombre de mole des ions hydroxydes initialement introduits dans la seringue d'échantillonnage et le nombre de mole ions hydroxydes en excès.

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{(\text{OH}^-)}^0 - n_{\text{OH}^-}}{2} = \frac{n_{(\text{OH}^-)}^0 - (\text{C}_{\text{HCl}} \times v1)}{2}$$

- La partie n°2 : une droite croissante avec une pente constante et douce, cette partie correspond à la dissolution du carbonate de calcium formé pendant l'échantillonnage selon l'équation :



Le nombre de mole de carbonate de calcium et donc de  $\text{CO}_2$  est calculé à partir de la différence entre les deux volumes d'équivalence  $v1$  et  $v2$ .

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{n_{\text{H}^+}}{2} = \frac{C_{\text{HCl}} \times (v_2 - v_1)}{2}$$

- La partie n°3 : une droite croissante avec une pente constante et raide, cette partie correspond aux ions H<sup>+</sup> ajouté après le deuxième point d'équivalence.

Les deux points d'équivalence sont confirmés par la courbe de l'évolution du pH en fonction du volume d'acide ajouté.

La fiabilité du dosage est vérifiée si l'écart entre le deuxième volume d'équivalence et le nombre de mole de soude introduite initialement dans la seringue d'échantillonnage divisé par la concentration de l'acide ne dépasse pas 0,2 cm<sup>3</sup>.

$$\left| v_2 - \left( \frac{n_{\text{OH}^-}^0}{[\text{HCl}]} \right) \right| < 0,2 \text{ cm}^3$$

Les résultats expérimentaux qui seront présentés dans le chapitre cinq pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> sont des moyennes de cinq analyses.

### ***II.2.2 Caractérisation des incertitudes***

Considérons le cas d'une expérience reproduite n fois (expériences de reproductibilité réalisées dans les mêmes conditions de pression, température et salinité). A chaque répétition p échantillons sont analysés (expériences de répétabilité). Les résultats des analyses peuvent être présentés sous forme de tableau (tableau 16).

La répétabilité et la reproductibilité sont définies comme suit : (Guide EURACHEM/CITAC) :

- **Répétabilité** : "l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure". Les conditions de répétabilité stipulent que les mesurages successifs doivent avoir lieu durant une courte période de temps.
- **Reproductibilité** : "l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure". Les conditions qui peuvent varier d'un mesurage à un autre comprennent le temps.

Tableau 16. Tableau des résultats de p analyses répétées pour n expériences.

		Expériences (i=1...n)				
		1	2	3	...	n
Echantillons analysés (j=1...p)	1	$x_{1.1}$	$x_{2.1}$	$x_{3.1}$	...	$x_{n.1}$
	2	$x_{1.2}$	$x_{2.2}$	$x_{3.2}$	...	$x_{n.2}$
	3	$x_{1.3}$	$x_{2.3}$	$x_{3.3}$	...	$x_{n.3}$
	4	$x_{1.4}$	$x_{2.4}$	$x_{3.4}$	...	$x_{n.4}$
	5	$x_{1.5}$	$x_{2.5}$	$x_{3.5}$	...	$x_{n.5}$
	6	$x_{1.6}$	$x_{2.6}$	$x_{3.6}$	...	$x_{n.6}$
	...	...	...	...	...	...
p	$x_{1.p}$	$x_{2.p}$	$x_{3.p}$	...	$x_{n.p}$	
Moyenne		$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	...	$\bar{x}_n$

Avec :

- n : le nombre des expériences
- p : le nombre des analyses pour chaque expérience
- N : le nombre total des analyses n\*p
- $\bar{x}_i = \frac{\sum_{j=1}^p x_{ij}}{p}$  : la moyenne des analyses réalisées pour chaque expérience
- $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p x_{ij}}{N}$  : la moyenne de toutes les analyses

La somme des carrés des écarts totale nécessaire pour le calcul de l'écart type se décompose selon la norme ISO 5725 en deux sommes de carrés : la somme des carrés intra-expériences et la somme des carrés inter-expériences :

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + p \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

On peut les définir comme suit :

- $S_T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x})^2$  : la somme totale des carrés des écarts
- $S_R = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$  : la somme des carrés des écarts intra-expériences
- $S_A = p \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2$  : la somme des carrés des écarts inter-expériences

Le degré de liberté ( $\nu$ ) est généralement défini comme "le nombre de termes de la somme moins le nombre de contraintes sur les termes de la somme" (norme ISO 3534-1 :1993). Ainsi on peut définir trois types de degré de liberté :

- $\nu_T = N-1$  : le degré de liberté de toutes les analyses (contrainte:  $\bar{x}$ )
- $\nu_R = n*(p-1)$  : le degré de liberté intra-expériences (contraintes:  $\bar{x}_i$ )
- $\nu_A = n-1$  : le degré de liberté inter-expériences (contrainte:  $\bar{x}$ )

On définit également les carrés moyens comme suit :

- $Q_T = \frac{S_T}{\nu_T}$  : le carré moyen global, il correspond à une estimation de la variance de la totalité des résultats des analyses que l'on peut noter  $\sigma_T^2$ .
- $Q_R = \frac{S_R}{\nu_R}$  : le carré moyen intra-expériences, il correspond à une estimation de la variance intra-expériences que l'on peut noter  $\sigma_R^2$ .
- $Q_A = \frac{S_A}{\nu_A}$  : le carré moyen inter-expériences.

- **Méthode classique**

L'incertitude sur la moyenne de N mesures expérimentales (nombre total des mesures  $n*p$ ) est appelée écart type expérimental de la moyenne. Elle est exprimée par la formule suivante :

$$u_T(x) = \sqrt{\frac{\sigma_T^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x})^2}{N * n * (p - 1)}}$$

- **Méthode ANOVA**

Le calcul d'incertitude par la méthode ANOVA permet une meilleure compréhension des sources d'erreur. Cette méthode se base sur des expériences de répétabilité et des expériences de reproductibilité. L'incertitude globale se décompose ainsi en une somme de deux incertitudes :

- Une incertitude intra-expériences : elle représente l'incertitude due à la répétabilité : elle est calculée à partir de la variance intra-expériences ( $\sigma_R^2$ ) et du nombre total des points (N).

$$u_R = \sqrt{\frac{\sigma_R^2}{N}} = \sqrt{\frac{Q_R}{N}} = \sqrt{\frac{S_R}{N * v_R}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{N * n * (p - 1)}}$$

- Une incertitude inter-expériences : son calcul nécessite tout d'abord le calcul de la variance inter-expériences par la formule suivante :

$$\sigma_A^2 = \frac{(Q_A - Q_R)}{p} = \frac{1}{p} * \left( \frac{S_A}{v_A} - \frac{S_R}{v_R} \right) = \frac{1}{p} * \left( \sqrt{\frac{p * \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} - \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n * (p-1)}} \right)$$

Le calcul de la variance inter-expérience peut conduire à une valeur négative lorsque le carré moyen intragroupe est supérieur au carré moyen intergroupe. Dans ce cas la variance intergroupe est considérée comme nulle.

Cette composante de l'incertitude est donc calculée à partir de la variance inter-expériences et du nombre d'analyses réalisées pour chaque expérience.

$$u_A = \sqrt{\frac{\sigma_A^2}{n}}$$

L'incertitude globale est calculée par la suite en tenant compte d'un facteur d'élargissement pour avoir un niveau de confiance de 95 %. Ce facteur est déterminé par le test de Student en fonction du degré de liberté (annexe 4).

$$u_T(x) = t_{(0.95, n-1)} * \sqrt{(u_R^2 + u_A^2)}$$

La méthode ANOVA sera donc utilisée pour l'estimation des incertitudes sur les résultats que nous présenterons dans le troisième chapitre.

## II.3 Conclusions

Des mesures de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau par chromatographie ionique en ligne, ont été effectuées à 323 K. les résultats obtenus à basses pressions (3 et 5 MPa) sont cohérents avec les données de la littérature. Les résultats obtenus à hautes pressions (10 et 15 MPa) sont répétables et reproductibles, mais ils sont supérieurs aux données de la littérature de 8 % à 18 % suivant les auteurs. L'analyse par chromatographie ionique nous a donc permis d'obtenir des mesures fiables de solubilité de CO<sub>2</sub> à basse pression mais ne nous a pas permis d'obtenir des mesures de solubilité cohérentes avec la données issues de la littérature à hautes pressions (à partir de 10 MPa).

La méthode synthétique développée est basée sur la détermination de solubilité par résolution des bilans matières. Cette méthode nous a conduits à des résultats cohérents avec les données de la littérature à 6,05 MPa et à des résultats supérieurs aux données de la littérature à des pressions proches à 10 et 15 MPa.

L'étude de sensibilité a montré que :

- La précision des solubilités estimées par bilan matières diminue avec l'augmentation de la pression.
- La connaissance du volume de l'autoclave doit être extrêmement précise : pour avoir des estimations de solubilité précises par bilan matière, la précision du volume de l'autoclave doit être inférieure à 0.5 ml (0.05%).

La troisième méthode expérimentale développée au cours de ces travaux est basée sur le piégeage de l'échantillon issu de l'autoclave dans une solution de soude concentrée. L'analyse est effectuée par dosage pH-métrique pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl et par dosage conductimétrique accompagné de mesures de pH pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>. Le dosage conductimétrique est une technique analytique originale, elle n'a jamais été utilisée dans la littérature pour déterminer la solubilité. Les résultats qui seront présentés dans le chapitre 3 sont tous obtenus par cette troisième méthode.

A la fin de ce chapitre nous avons présenté la méthodologie utilisée pour évaluer l'incertitude (méthode ANOVA), cette méthode nous permettra non seulement d'évaluer les incertitudes mais aussi de quantifier l'impact de la répétabilité et de reproductibilité sur l'estimation de nos incertitudes.

# Chapitre III

## Résultats et discussions

### III.1 Validation du dispositif expérimental et des analyses

La validation permet de mettre en évidence la fiabilité du dispositif expérimental, du protocole opératoire et des analyses (dosage pH-métrique et dosage conductimétrique). Elle comprend donc trois étapes :

- Une première étape de validation du pilote expérimental (cellule d'équilibre haute pression) et du protocole opératoire à partir de l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O aux trois températures de notre étude (323 K, 373 K et 423 K). Les résultats obtenus sont comparés avec les nombreuses données de la littérature.
- Une deuxième étape de validation du dosage pH-métrique à partir de l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à basse salinité (1mol/kg). Les résultats obtenus sont comparés avec les données de la littérature, et l'incertitude sur les résultats expérimentaux est estimée.
- Une troisième étape de validation du dosage conductimétrique à partir de l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à basse salinité (1mol/kg), ce système est étudié à une pression de 15 MPa et à trois températures (323 K, 373 K et 423 K) et les résultats sont comparés avec les données de la littérature (données de (Zhao et al., 2015b) L'incertitude est estimée.

Les mesures réalisées pour la validation et les résultats présentés dans ce chapitre sont des moyennes de trois dosages pH-métriques pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl et des moyennes de cinq dosages conductimétriques pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>.

### ***III.1.1 Validation du pilote expérimental et du protocole opératoire à partir de l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O***

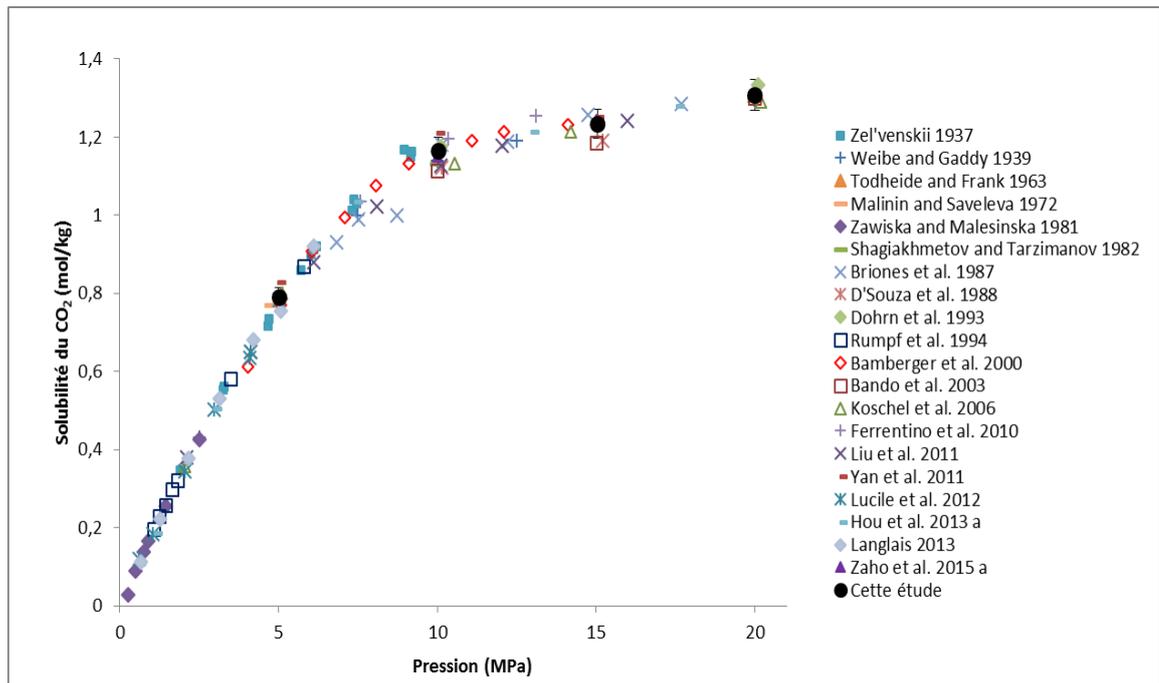
Le tableau 17 regroupe les résultats des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau pure à 323 K, 373 K et 423 K. les mesures ont été réalisées dans l'intervalle de pression [5 - 20 MPa].

**Tableau 17. Résultats de solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau pure à 323 K, 373 K et 423 K.**

Température (K)	Pression (MPa)	m <sub>CO2</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )
323	5,01	0,791
323	10,03	1,164
323	15,04	1,234
323	20,00	1,308
373	5,05	0,475
373	10,07	0,804
373	14,96	1,019
373	19,90	1,153
423	5,05	0,386
423	10,12	0,729
423	15,10	1,003
423	19,95	1,174

Les figures 22, 23 et 24 présentent une comparaison entre nos résultats expérimentaux et les données issues de la littérature.

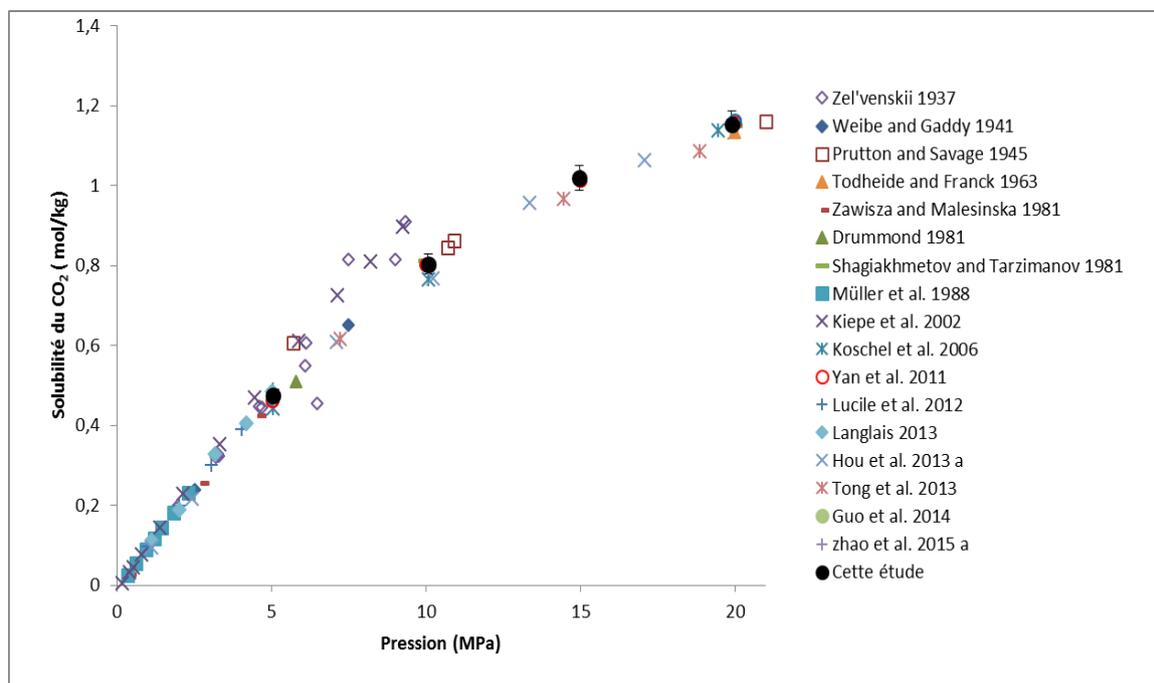
➤ Isotherme à 323 K



**Figure 22. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 323 K.**

La figure 22 montre une bonne adéquation entre nos résultats et les données de la littérature. Nos mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau pure sont donc validées à 323 K dans l'intervalle de pression [5 – 20 MPa].

➤ Isotherme à 373 K

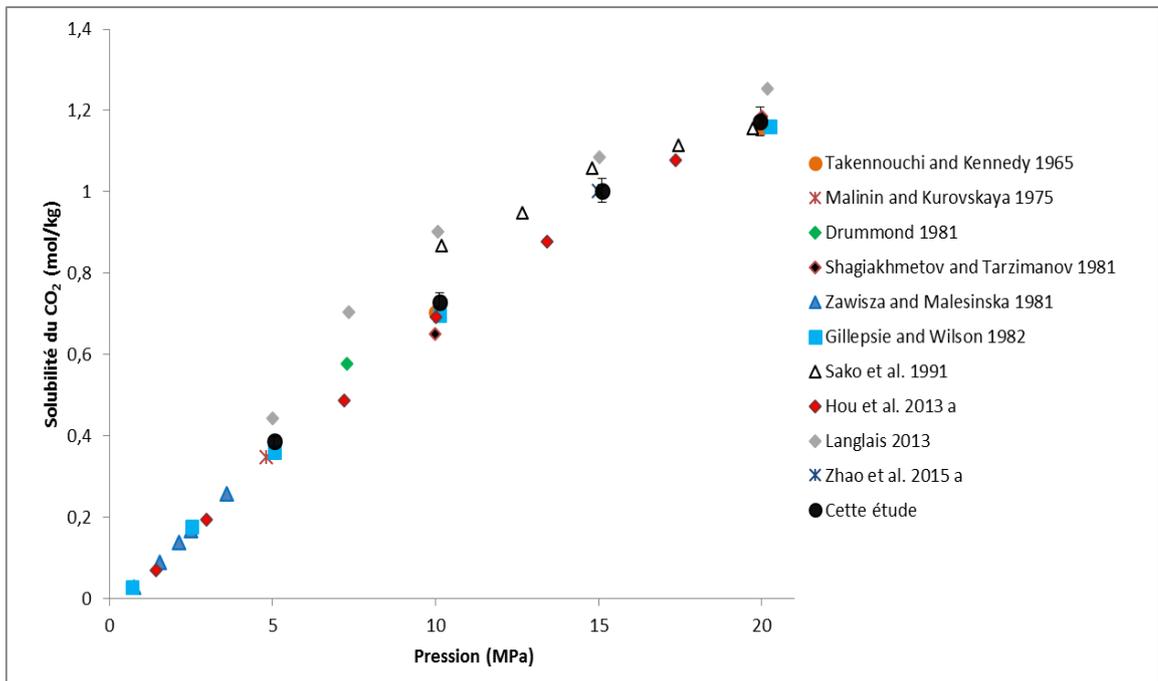


**Figure 23. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 373 K.**

Les résultats de solubilités obtenus sont en bon accord avec la majorité des données issues de la littérature. Nos mesures sont donc fiables à 373 K.

Les données de Zel'venskii, 1937, et de Kiepe et al. 2002 sont supérieures à nos résultats et aux autres données de la littérature.

## ➤ Isotherme à 423 K



**Figure 24. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 423 K.**

Les résultats de solubilité obtenus à 423 K sont cohérents avec la majorité des données de la littérature. Nos mesures de solubilité sont donc validées à 423 K.

Notre dispositif expérimental et notre protocole opératoire permettent donc d'étudier la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses à haute pression.

On peut remarquer que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans de l'eau pure à 20 MPa a augmenté de 0,021 mol/kg avec l'augmentation de la température de 373 à 423 K.

Les données de Sako et al. 1991, sont supérieures à nos résultats et aux autres données de la littérature dans l'intervalle de pression [10 - 15 MPa]. Les données de Langlais, 2013 sont supérieures à nos résultats et aux autres données de la littérature dans l'intervalle de pression [5-20 MPa].

### **III.1.2 Validation de la titration pH-métrique à partir de l'étude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol/kg**

#### *III.1.2.a Isothermes étudiées : comparaison avec les données de la littérature*

Les résultats de mesure de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de chlorure de sodium de molalité égale à 1 mol/kg obtenus à trois températures (323, 373 et 423 K) sont présentés dans le tableau 18. La solubilité a été étudiée dans l'intervalle de pression [5 - 20 MPa].

**Tableau 18. Résultats de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 1 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.**

Température (K)	Pression (MPa)	m <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )
323	5,03	0,650
323	10,02	0,965
323	15,06	1,042
323	20,01	1,081
373	5,01	0,376
373	10,08	0,685
373	15,02	0,850
373	19,96	0,942
423	5,03	0,305
423	10,04	0,577
423	15,05	0,804
423	20,01	0,960

Nos mesures expérimentales et les données issues de la littérature sont présentées sur les figures 25, 26 et 27.

➤ Isotherme à 323 K

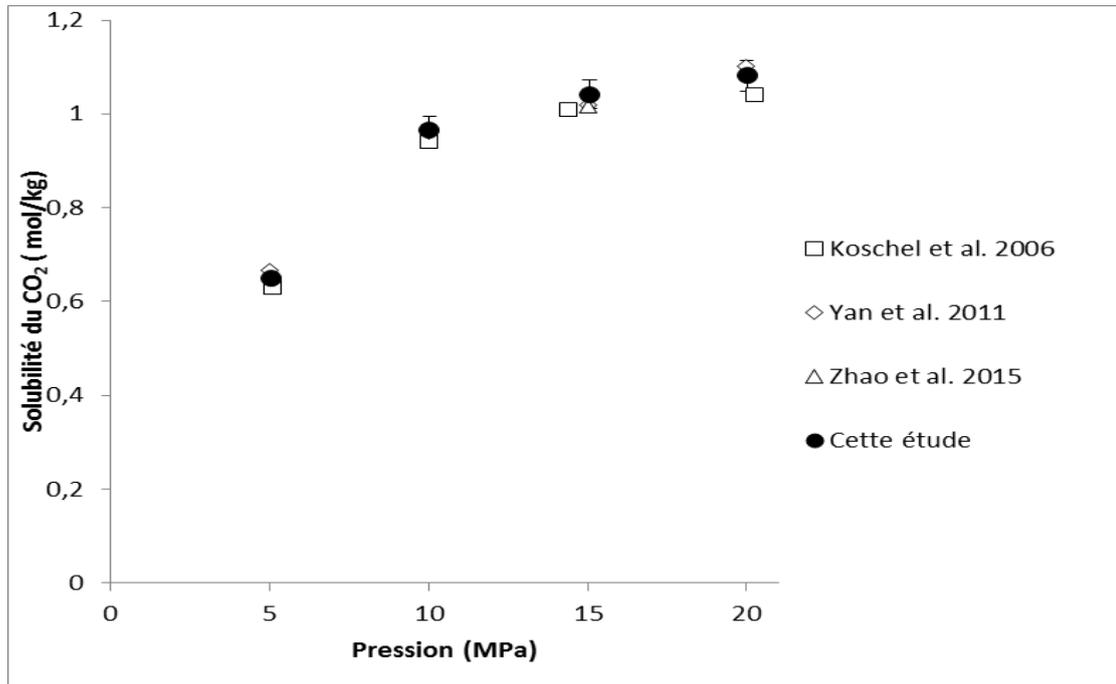


Figure 25. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) à 323 K.

➤ Isotherme à 373 K

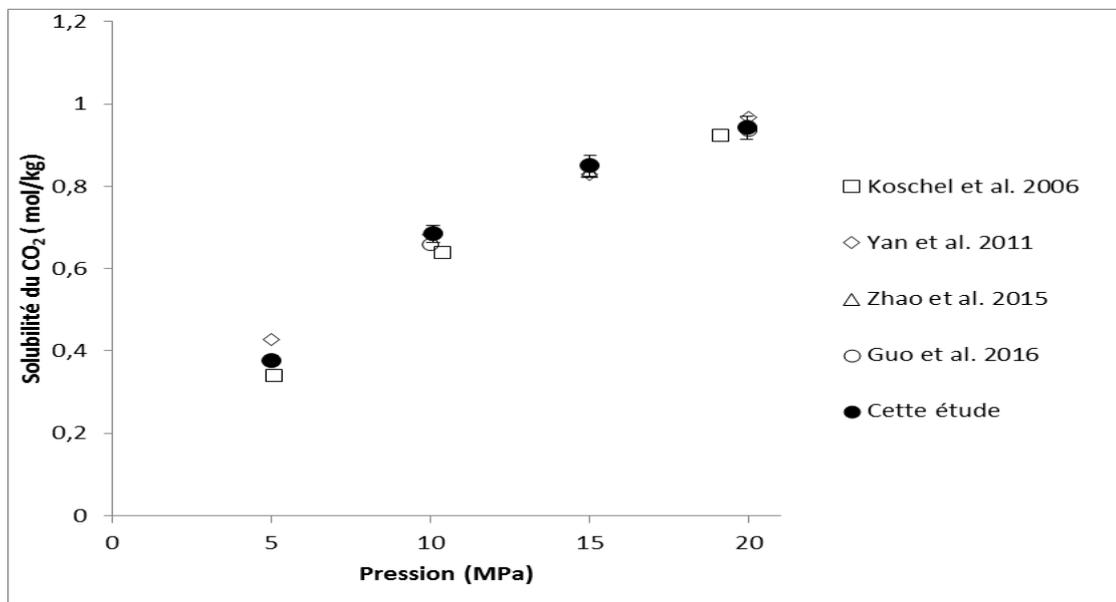


Figure 26. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) à 373 K.

➤ Isotherme à 423 K

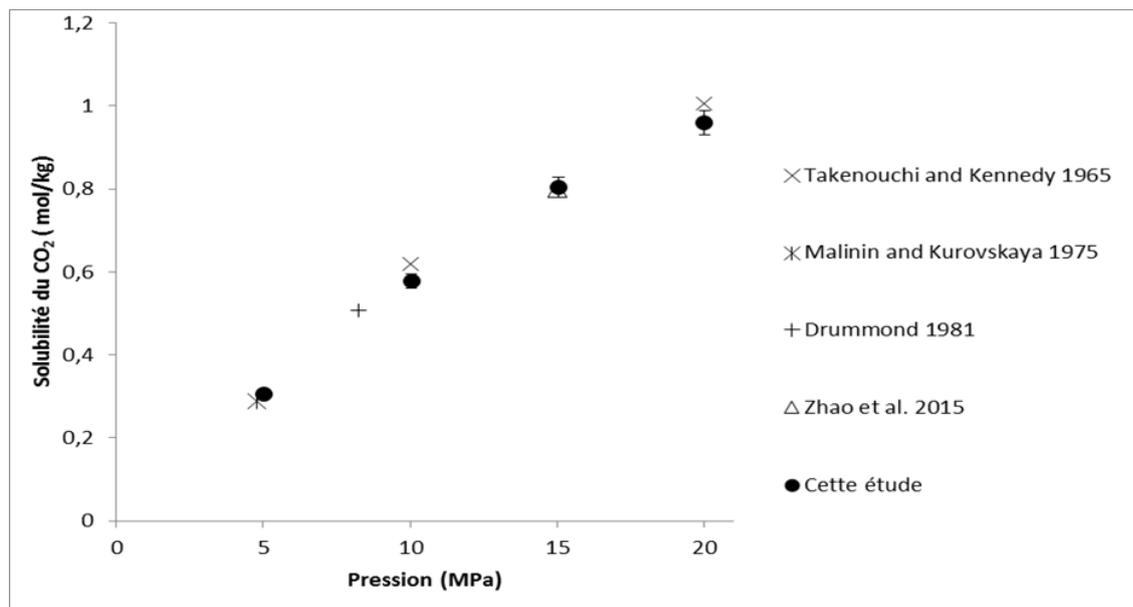


Figure 27. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) à 423 K.

Les figures 25, 26 et 27 montrent que nos résultats expérimentaux obtenus à 323 K et 373 K et 423 K pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) sont en accord avec les données de la littérature. L'analyse par dosage pH-métrique est donc validée pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans nos échantillons pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl.

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution de NaCl à 20 MPa a augmenté de 0,018 mol/kg avec l'augmentation de la température de 373 à 423 K.

*III.1.2.b Calcul d'incertitude : expériences de répétabilité et de reproductibilité*

Pour estimer l'incertitude sur nos mesures, nous avons choisi de réaliser des expériences de répétabilité et de reproductibilité dans les conditions suivantes :

- Température = 373 K
- Pression = 10 MPa
- Salinité = 1 mol/kg

Le choix de réaliser les expériences à 10 MPa est justifié par les écarts entre les données de la littérature observés généralement à cette pression.

Le nombre des expériences réalisées est n=4 (reproductibilité), cette étude de reproductibilité nécessite le nettoyage de l'autoclave, la préparation et le chargement

d'une solution d'eau salée, le chargement du gaz et les analyses des échantillons. Le nombre des analyses effectuées à chaque expérience est  $p=13$  (répétabilité). Le tableau 19 présente les détails de calcul des variances.

**Tableau 19. Tableau de calcul des variances inter-expériences et intra-expérience pour le dosage pH-métrique.**

Source des variations	Somme des carrés ( $S_A, S_R, S_T$ )	Degrés de liberté ( $\nu_A, \nu_R, \nu_T$ )	Moyenne des carrés ( $Q_A, Q_R, Q_T$ )	Variance ( $\sigma_A^2, \sigma_R^2, \sigma_T^2$ )
Inter-expériences	0,004264888	3	0,001421629	0,000101459
Intra-expériences	0,004927731	48	0,000102661	0,000102661
Total	0,009192619	51	0,000180247	0,000180247

La moyenne générale des résultats de toutes les analyses ( $N=52$ ) est 0,668 mol/kg. Le facteur d'élargissement est égal à 3,18. Il est calculé à partir de la loi de Student pour un intervalle de confiance de 95 % et un degré de liberté de 3 ( $n-1$ ). L'incertitude élargie calculée à partir des variances inter-expériences et intra-expériences est de **2,49 %**.

L'incertitude liée à la reproductibilité de l'expérience est supérieure à l'incertitude de répétabilité.

L'incertitude calculée pour les expériences réalisées à 10 MPa, 373 K à une molalité en sel de 1 mol/kg est étendue sur toutes nos mesures de solubilité dans l'eau et les solutions de chlorure de sodium. Nos mesures pour ces deux systèmes sont donc accompagnées par des barres d'erreur de 2,5 %.

### **III.1.3 Validation de la titration conductimétrique pour le système $CO_2$ - $H_2O$ - $CaCl_2$**

#### *III.1.3.a Points de solubilité étudiés : comparaison avec les données de la littérature*

La solubilité du  $CO_2$  dans une solution de chlorure de calcium (1 mol/kg) a été mesurée à 15 MPa et à trois températures (323 K, 373 K et 423 K). Les résultats obtenus sont comparées avec les données de (Zhao et al., 2015b) dans le tableau 20.

**Tableau 20. Comparaison des solubilités de CO<sub>2</sub> dans une solution de CaCl<sub>2</sub> (1mol/kg) à 15MPa et à 323 K, 373 K et 423 K avec les données de Zhao et al. 2015b.**

Température (K)	m <sub>CO2</sub> (mol/kg)	m <sub>CO2</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> ) Zhao et al. 2015b	Ecart relatif (%)
323	0,885	0,853	3,61 %
373	0,715	0,683	4,47 %
423	0,658	0,632	3,95 %

Les résultats obtenus sont très proches des données publiées par Zhao et al. 2015. L'écart maximal est de 4.47%, il est observé à 373 K. Notre méthode d'analyse (dosage conductimétrique) est donc validée.

### III.1.3.b Calcul d'incertitude : expérience de répétabilité et de reproductibilité

Les expériences de reproductibilité (n=3) et de répétabilité (p=10) ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Température = 323 K
- Pression = 10 MPa
- Salinité = 1 mol/kg

Le tableau 21 présente les détails de calcul des variances.

**Tableau 21. Tableau de calcul des variances inter-expériences et intra-expérience pour le dosage conductimétrique.**

Source des variations	Somme des carrés (S <sub>A</sub> , S <sub>R</sub> , S <sub>T</sub> )	Degré de liberté (v <sub>A</sub> , v <sub>R</sub> , v <sub>T</sub> )	Moyenne des carrés (Q <sub>A</sub> , Q <sub>R</sub> , Q <sub>T</sub> )	Variance (σ <sub>A</sub> <sup>2</sup> , σ <sub>R</sub> <sup>2</sup> , σ <sub>T</sub> <sup>2</sup> )
Inter-expériences	7,46386E-05	2	3,73193E-05	0 car (Q <sub>A</sub> <Q <sub>R</sub> )
Intra-expériences	0,013036865	27	0,000482847	0,000482847
Total	0,013111504	29	0,000452121	0,000452121

La moyenne générale des résultats de toutes les analyses (N=30) est 0,829 mol/kg. Le facteur d'élargissement pour avoir un intervalle de confiance de 95 % est égal à 4,3. L'incertitude élargie est de **2,08 %**.

L'incertitude estimée est liée uniquement à la répétabilité du dosage. La reproductibilité de l'expérience n'a pas d'effet sur l'incertitude.

Toutes nos mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de calcium sont donc accompagnées de barres d'erreur de 2,1 %.

## III.2 Résultats originaux pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de nos mesures de solubilité dans les conditions de température, pression et salinité peu ou pas étudiées dans la littérature. Nos mesures seront comparées aux résultats des simulations obtenues par le logiciel PHREEQC, version 3. La base de données utilisée est Pitzer.dat car elle prend en compte la non idéalité de la phase gaz par le calcul du coefficient de fugacité par l'équation d'état de Peng Robinson et car le modèle de Pitzer est fiable pour les solutions fortement salées (forces ionique proches de la saturation).

Les isothermes étudiées pour la validation des systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) ont été comparées aux résultats de simulation (Annexe 5).

Les résultats de simulation sont cohérents avec les mesures expérimentales à 323 K et 373 K.

A 423 K les résultats de simulation sont légèrement inférieurs aux mesures expérimentales : les écarts sont compris entre 6 % à 10 % selon la pression pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et compris entre 4.8 % à 6.9% selon la pression pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg).

### **III.2.1 Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl**

#### *III.2.1.a Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg*

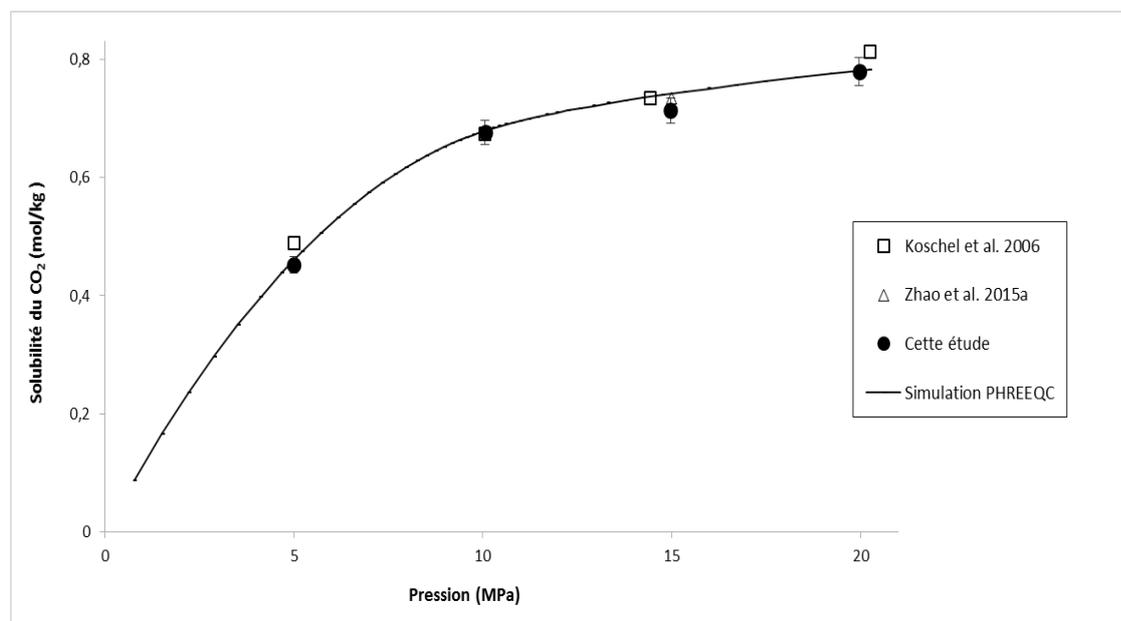
Les résultats obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 3 mol/kg sont présentés dans le tableau 22. Les expériences ont été réalisées à 323 K, 373 K et 423 K.

**Tableau 22. Résultats de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 3 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.**

Température (K)	Pression (MPa)	m <sub>CO2</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )
323	4,99	0,452
323	10,06	0,676
323	14,97	0,713
323	19,96	0,779
373	5,08	0,289
373	10,07	0,492
373	15,01	0,609
373	20,16	0,727
423	5,06	0,245
423	10,1	0,425
423	14,96	0,570
423	20,23	0,717

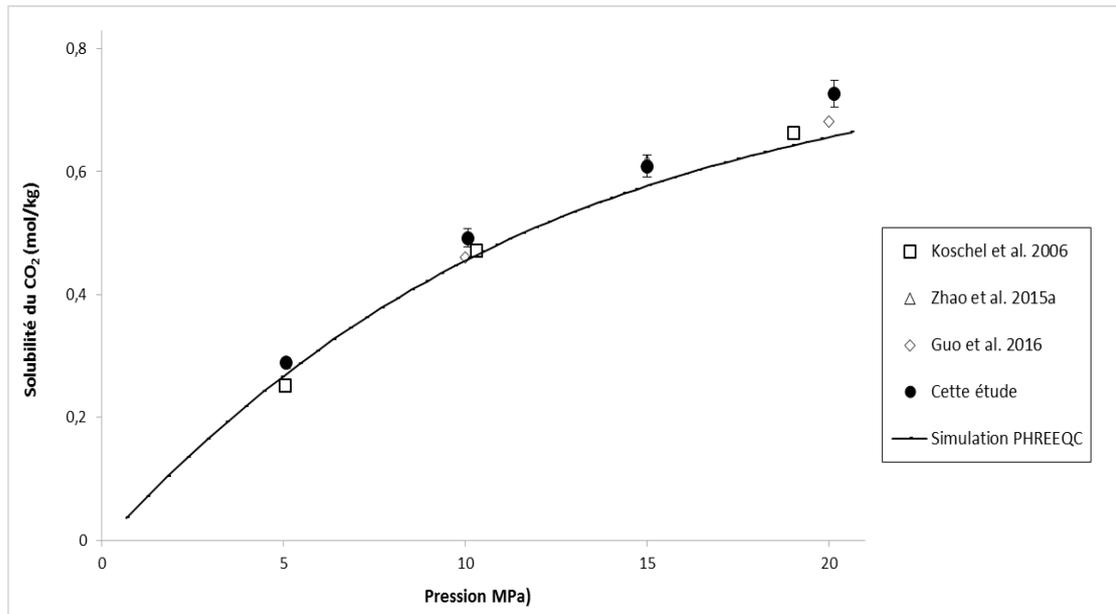
Nos résultats expérimentaux, les données disponibles de la littérature et les résultats de simulation (PHREEQC) sont présentés sur les figures 28, 29 et 30.

➤ Isotherme à 323 K



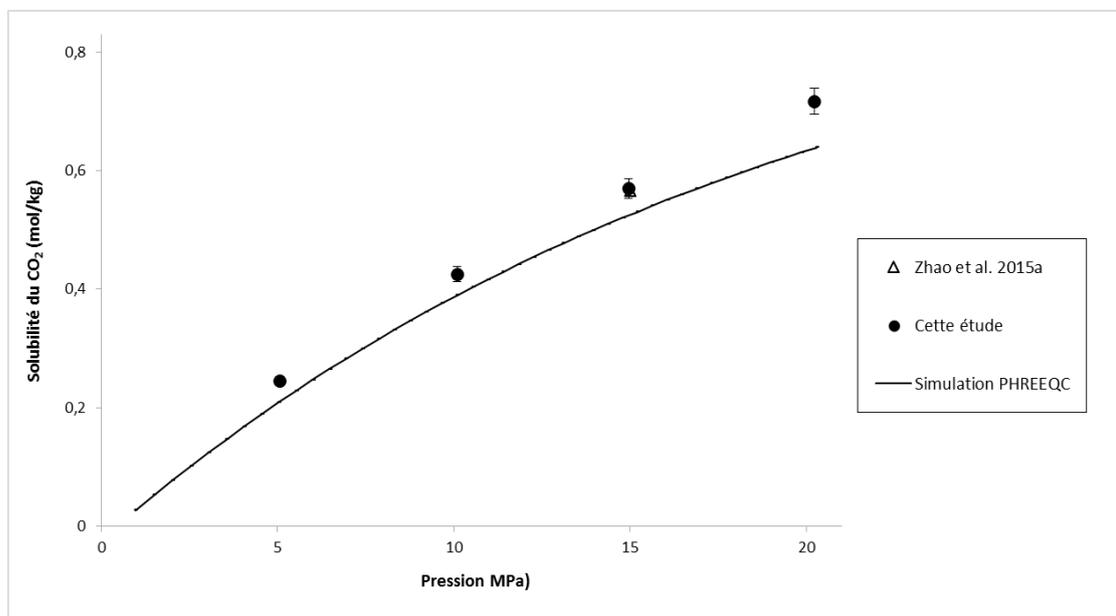
**Figure 28. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (3 mol/kg) à 323 K.**

➤ Isotherme à 373 K



**Figure 29.** Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (3 mol/kg) à 373 K.

➤ Isotherme à 423 K



**Figure 30.** Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (3 mol/kg) à 423 K.

Les résultats expérimentaux obtenus à 323 K et 373 K pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (3 mol/kg) sont cohérents avec les données de la littérature et les résultats de simulation (figures 28 et 29) à l'exception de la solubilité mesurée à 373 K et 20 MPa, dans ces conditions l'écart entre notre mesure et celle de Guo et al. 2016 est de 6,3 %.

À 423 K, l'isotherme présentée (figure 30) est originale, un seul point de solubilité existe dans la littérature. Les résultats de simulation sont inférieurs aux résultats expérimentaux de 7 % à 15 %.

### III.2.1.b Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 6 mol/kg

Les résultats obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 6 mol/kg sont présentés dans le tableau 23. Les expériences ont été réalisées à 323 K, 373 K et 423 K.

**Tableau 23. Résultats de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution de chlorure de sodium à 6 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.**

Temperature (K)	Pressure (MPa)	m <sub>CO2</sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )
323	5,05	0,291
323	10,09	0,438
323	14,99	0,484
323	20,04	0,509
373	5,08	0,196
373	10,07	0,331
373	15,01	0,408
373	20,16	0,471
423	5,04	0,162
423	10,1	0,285
423	14,96	0,379
423	20,21	0,463

Nos mesures expérimentales, les données disponibles dans la littérature et les résultats de simulation (PHREEQC) sont présentés sur les figures 31, 32 et 33.

➤ Isotherme à 323 K

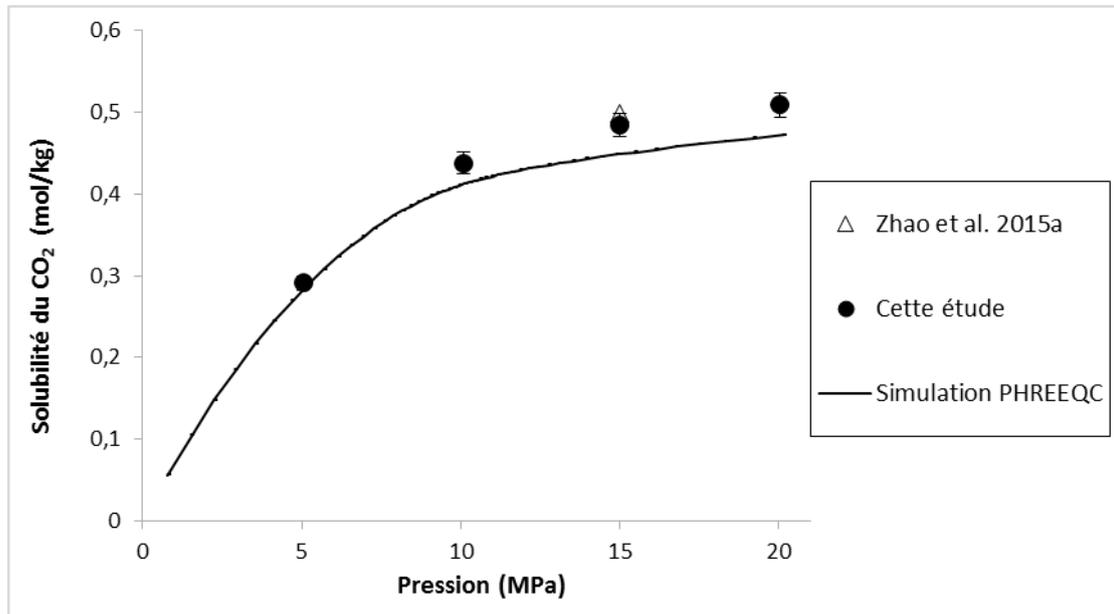


Figure 31. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (6 mol/kg) à 323 K.

➤ Isotherme à 373 K

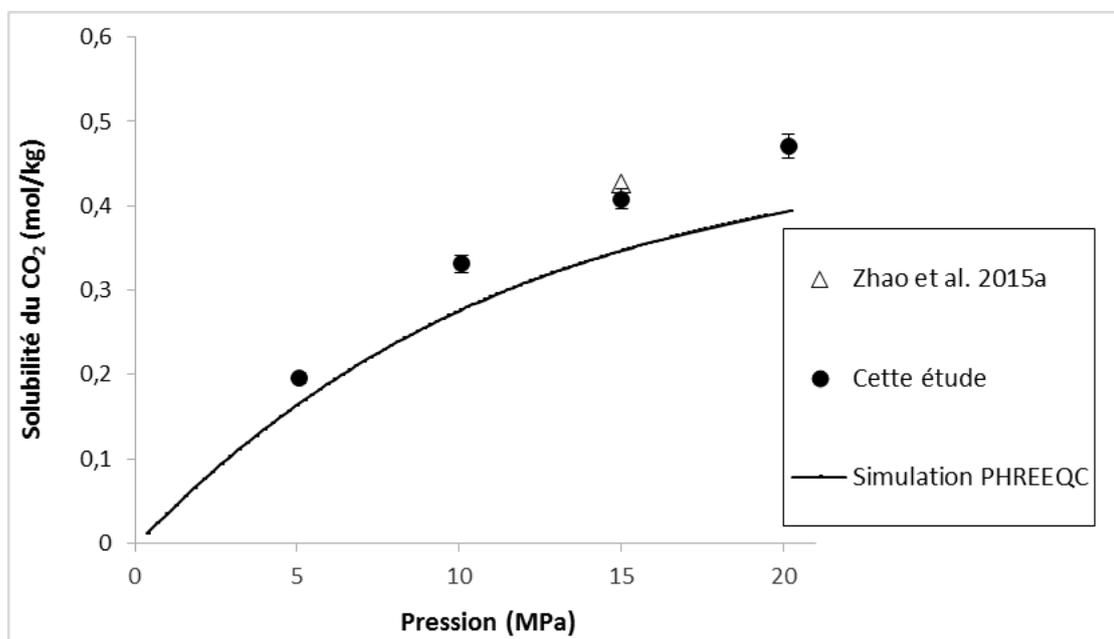
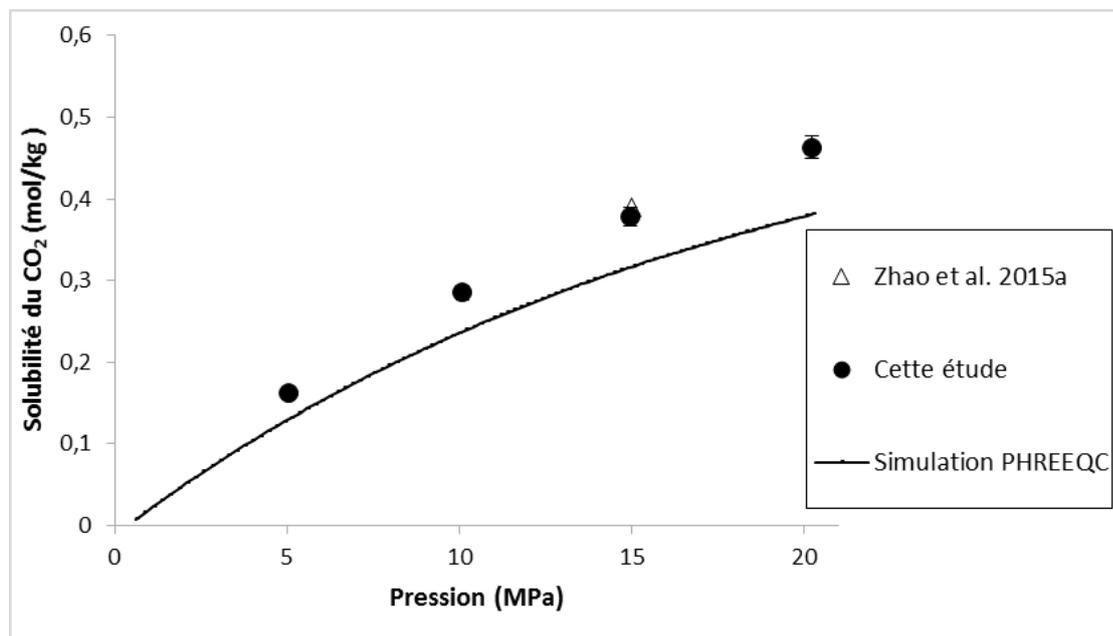


Figure 32. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (6 mol/kg) à 373 K.

➤ Isotherme à 423 K



**Figure 33. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (6 mol/kg) à 423 K.**

Les mesures de solubilité réalisées à 15 MPa aux trois températures (323 K, 373 K, et 423 K) sont en accord avec les données de (Zhao et al. 2015a).

Les résultats de simulation à 323 K sont légèrement inférieurs à nos mesures, l'écart maximal est de 7,4 %.

A 373 K et 423 K les écarts moyens observés entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales sont respectivement 15,3 % et 17 %.

Les résultats de solubilité obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (36 points de solubilité dont 15 qui sont originaux) ont été valorisés sous forme d'article scientifique publié dans le "Journal of Chemical & Engineering Data" (Messabeb et al. 2016).

Les paramètres du modèle de Pitzer disponible dans la base de données utilisée (Pitzer.dat) peuvent être optimisés pour avoir des meilleurs résultats de simulation à haute salinité et haute température.

### **III.2.2 Résultats originaux pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>**

Les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de chlorure de calcium à trois molalité différentes (1, 3 et 6 mol/kg) ont été réalisées à trois températures (323,

373 et 423 K). Ces systèmes ont été étudiés dans l'intervalle de pression [5 - 20 MPa] .Les résultats sont présentés dans le tableau 24.

**Tableau 24. Résultats de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions de chlorure de calcium à 1, 3 et 6 mol/kg à 323 K, 373 K et 423 K.**

M <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )	Température (K)	Pression (MPa)	m <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol.kg <sup>-1</sup> )
1	323	5,07	0,568
	323	10,00	0,829
	323	15,01	0,885
	323	19,98	0,914
3	323	5,09	0,290
	323	10,05	0,492
	323	15,02	0,469
	323	19,89	0,498
6	323	5,09	0,172
	323	10,08	0,227
	323	14,98	0,247
	323	19,95	0,252
1	373	5,16	0,337
	373	10,27	0,568
	373	15,17	0,715
	373	20,04	0,816
3	373	5,04	0,191
	373	10,04	0,320
	373	15,02	0,387
	373	20,01	0,437
6	373	5,24	0,108
	373	10,10	0,171
	373	15,00	0,211
	373	19,91	0,239
1	423	5,13	0,260
	423	10,18	0,495
	423	15,12	0,658
	423	19,96	0,772
3	423	5,13	0,140
	423	10,27	0,262
	423	15,12	0,348
	423	19,96	0,410
6	423	5,10	0,087
	423	10,48	0,139
	423	15,29	0,180
	423	19,86	0,207

Nos mesures expérimentales, les données disponibles dans la littérature et les résultats de simulation (PHREEQC) sont présentés sur les figures 34 à 42.

III.2.2.a Etude du système  $CO_2-H_2O-CaCl_2$  à 1 mol/kg

➤ Isotherme à 323 K

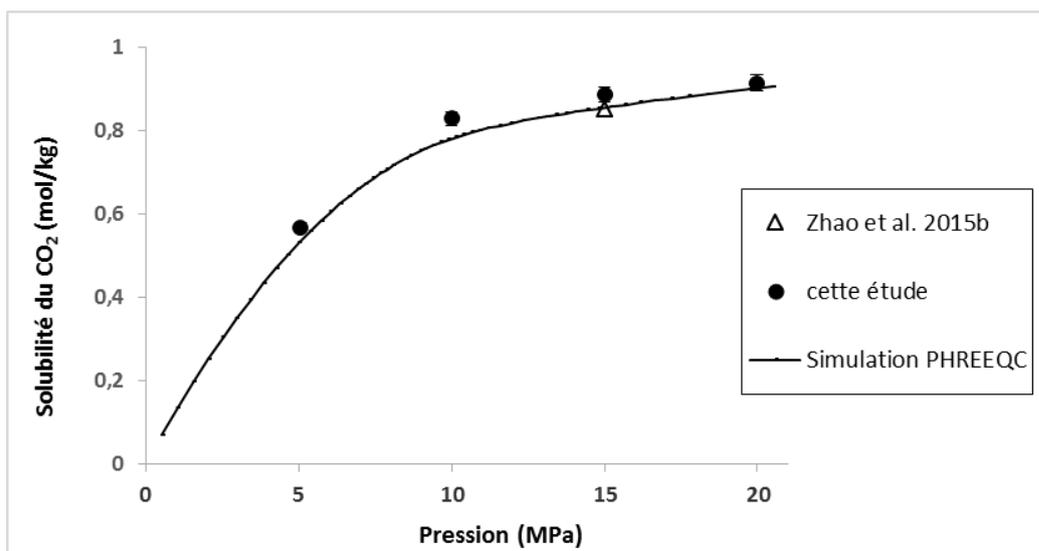


Figure 34. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $CO_2-H_2O-CaCl_2$  (1 mol/kg) à 323 K.

➤ Isotherme à 373 K

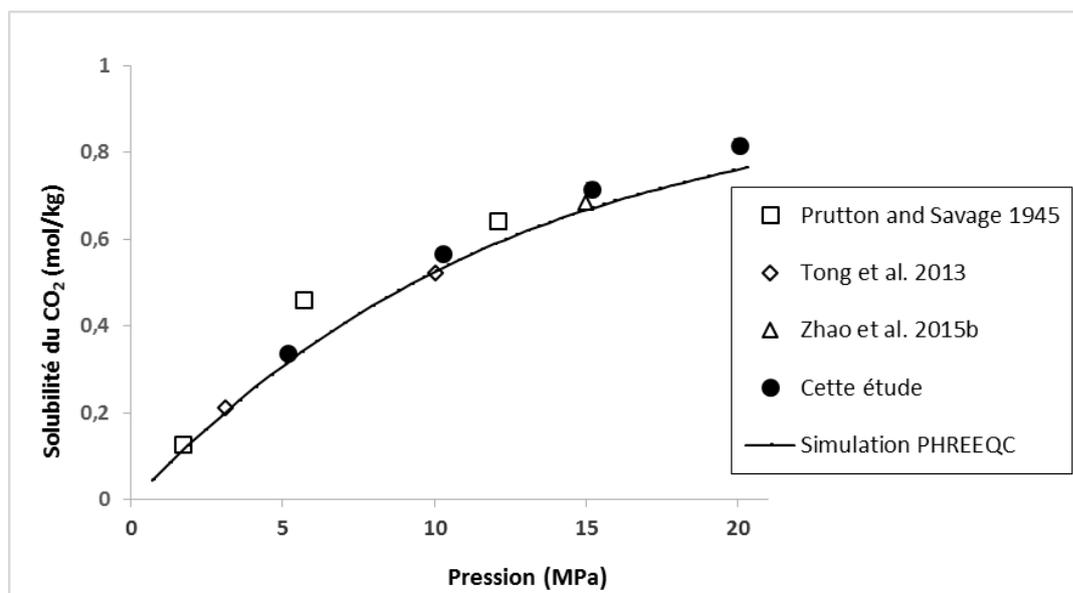
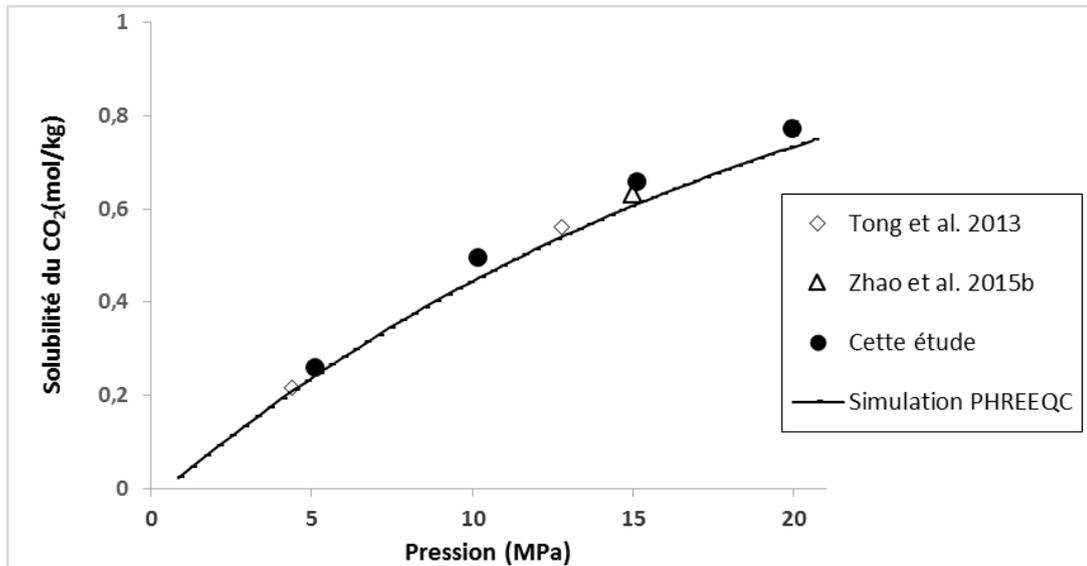


Figure 35. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $CO_2-H_2O-CaCl_2$  (1 mol/kg) à 373 K.

## ➤ Isotherme à 423 K



**Figure 36. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (1 mol/kg) à 423 K.**

Les résultats expérimentaux obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> sont proches des données disponibles dans la littérature.

Les résultats de simulation sont cohérents avec nos mesures expérimentales ; les écarts moyens entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales à 323 K, 373 K et 423 K sont respectivement 4,1 %, 6,1% et 6,6 %.

III.2.2.b Etude du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à 3 mol/kg

➤ Isotherme à 323 K

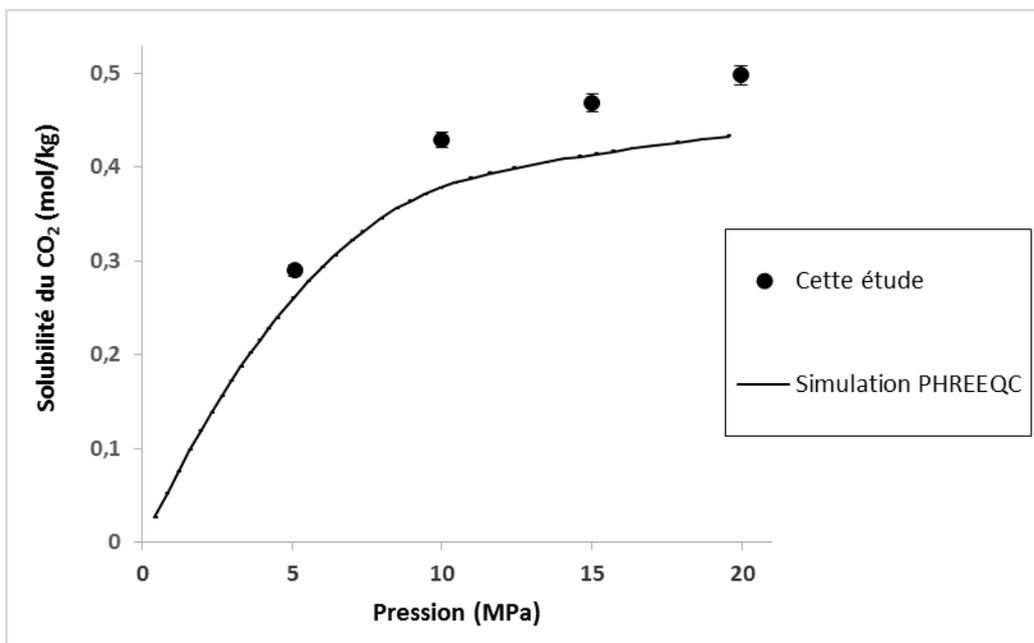


Figure 37. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (3 mol/kg) à 323 K.

➤ Isotherme à 373 K

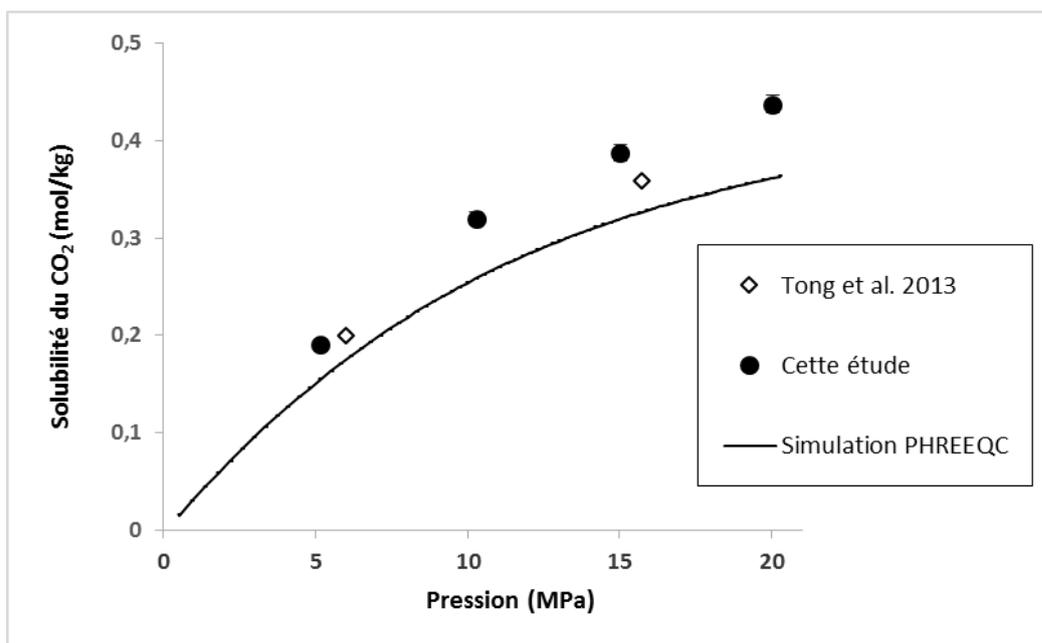
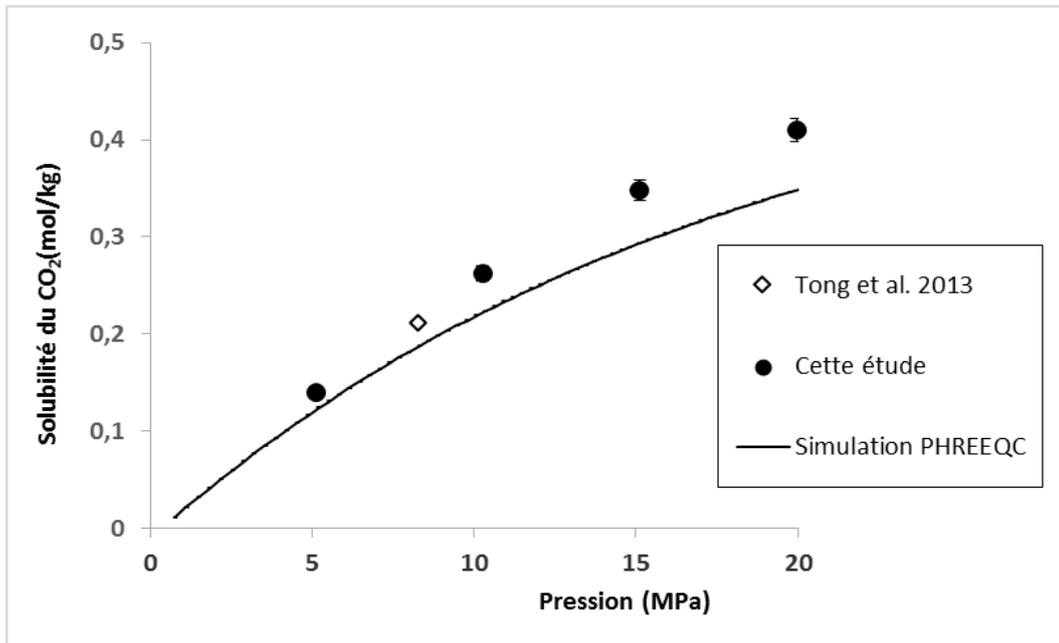


Figure 38. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (3 mol/kg) à 373 K.

## ➤ Isotherme à 423 K



**Figure 39. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les données de la littérature et les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (3 mol/kg) à 423 K.**

Les résultats de simulation sont inférieurs à nos mesures expérimentales ; les écarts moyens entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales à 323 K, 373 K et 423 K sont respectivement 11,6 %, 18,2 % et 14,6 %.

III.2.2.c Etude du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à 6 mol/kg

➤ Isotherme à 323 K

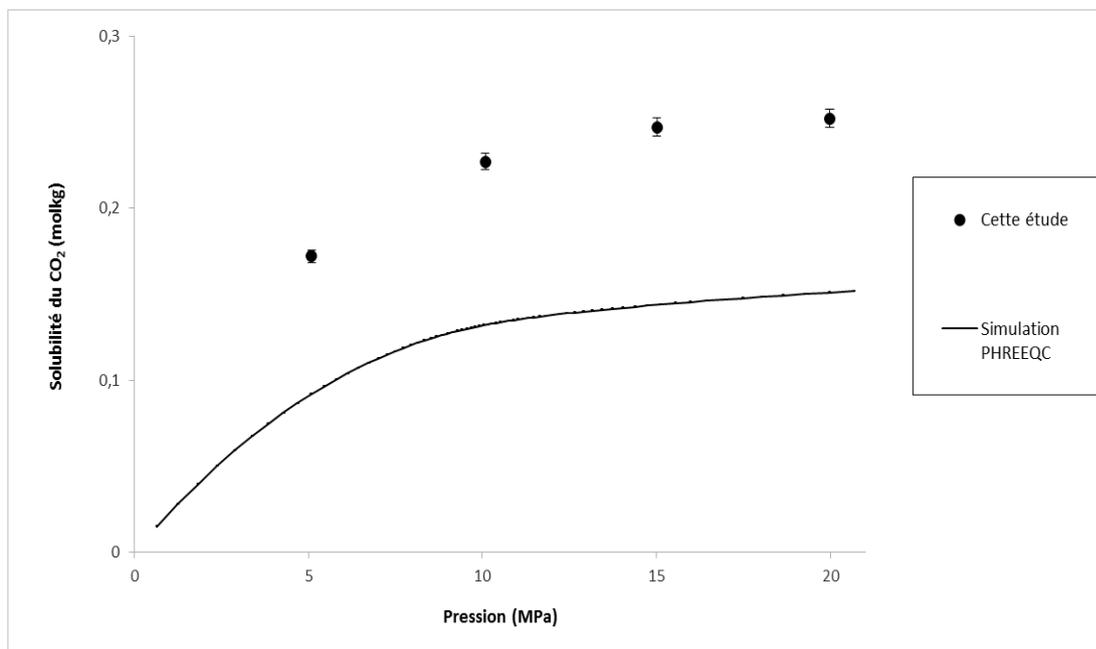


Figure 40. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (6 mol/kg) à 323 K.

➤ Isotherme à 373 K

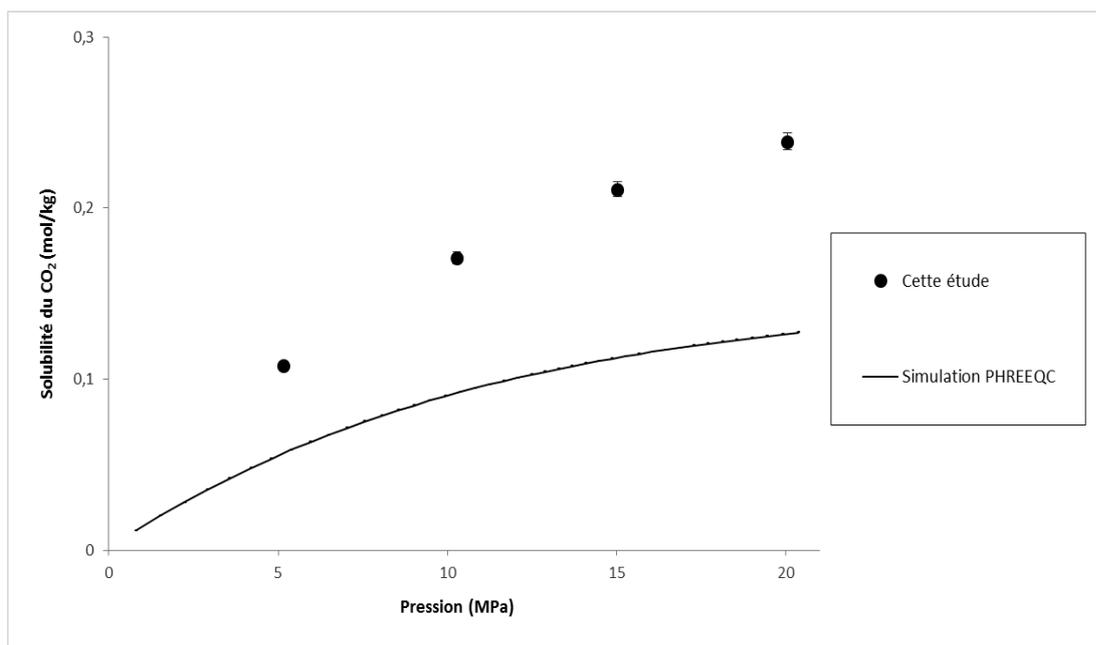
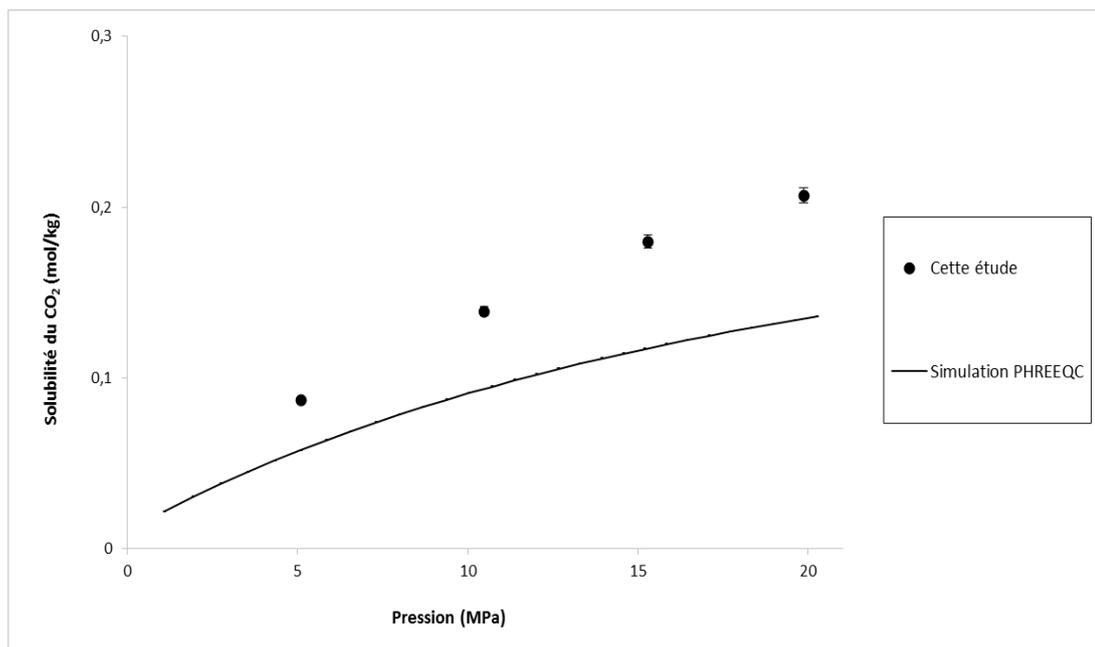


Figure 41. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (6 mol/kg) à 373 K.

## ➤ Isotherme à 423 K



**Figure 42. Comparaison des résultats de solubilité obtenus expérimentalement avec les résultats de la simulation (PHREEQC) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (6 mol/kg) à 423 K.**

Les résultats de simulation sont inférieurs à nos mesures expérimentales ; les écarts moyens entre les résultats de simulation et les mesures expérimentales à 323 K, 373 K et 423 K sont respectivement 42,5 %, 46,4 % et 33 %.

Nos mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de calcium (36 points de solubilité dont 30 qui sont originaux) ont été valorisées sous forme d'article scientifique soumis au " Journal of Chemical & Engineering Data".

Un travail d'optimisation des paramètres du modèle Pitzer issu de la base de données Pizert.dat pourra être effectué pour améliorer les résultats de simulation à des salinités de 3 et 6 mol/kg.

### III.3 Effet de sel : "Salting out effect"

Le "salting out effect" est défini comme la diminution de la solubilité du gaz dans les solutions salées par rapport à la solubilité dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et pression.

Ce paramètre peut être quantifié suivant deux manières évoquées dans le premier chapitre:

- La constante de Steschenow (I.3.3- équation1)
- Le pourcentage de diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution d'eau salée par rapport à sa solubilité dans l'eau pure (I.3.3-équation2).

Nous avons choisi de quantifier le "salting out effect" à l'aide de la deuxième méthode selon l'équation suivante :

$$S.O_{\%} = \frac{100 * (S_0 - S)}{S_0}$$

Avec S<sub>0</sub> est la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure et S est la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la solution salée.

Dans cette partie nous étudions la dépendance du "salting out effect" à la température, à la pression et à la nature de sel (NaCl, CaCl<sub>2</sub>).

### III.3.1 Effet du chlorure de sodium sur la solubilité du CO<sub>2</sub>

La figure 43 présente les "salting out effect" calculés pour les trois molalité étudiées (1, 3 et 6 mol/kg). Pour chaque molalité, le "salting out effect" a été calculé à chaque couple de température et pression.

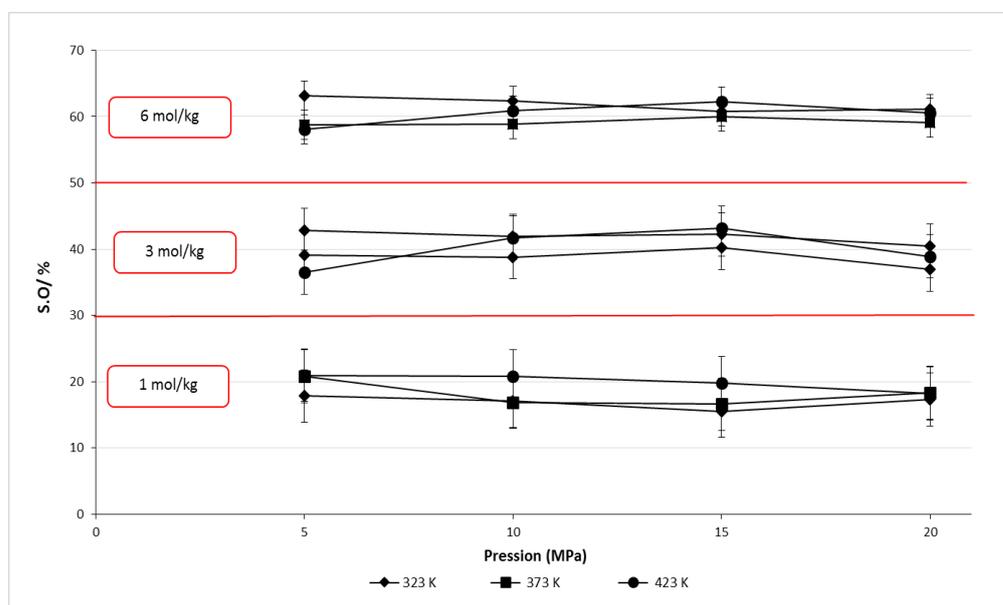


Figure 43. Evolution du "Salting out effect" dû à la présence du chlorure de sodium en fonction de la molalité, de la température et de la pression.

La figure 43 montre que le "salting out effect" varie très peu en fonction de la température et de la pression. Ces deux paramètres n'ont pas un effet significatif sur le "salting out effect" ce qui est cohérent avec les observations de Koschel et al. 2006.

Le "salting out effect" dépend beaucoup de la molalité du sel, en effet la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution de  $\text{NaCl}$  à 1 mol/kg diminue de 18,3 %. L'augmentation de molalité à 3 mol/kg conduit à une augmentation du "salting out effect" à 40,2 %. Pour une solution à une molalité de 6 mol/kg, le "salting out effect" atteint une valeur de 60,5 %.

### III.3.2 Effet du chlorure de Calcium sur la solubilité du $\text{CO}_2$

La figure 44 présente l'évolution du "salting out effect" dû à la présence du chlorure de calcium en fonction de la molalité, de la température et la pression.

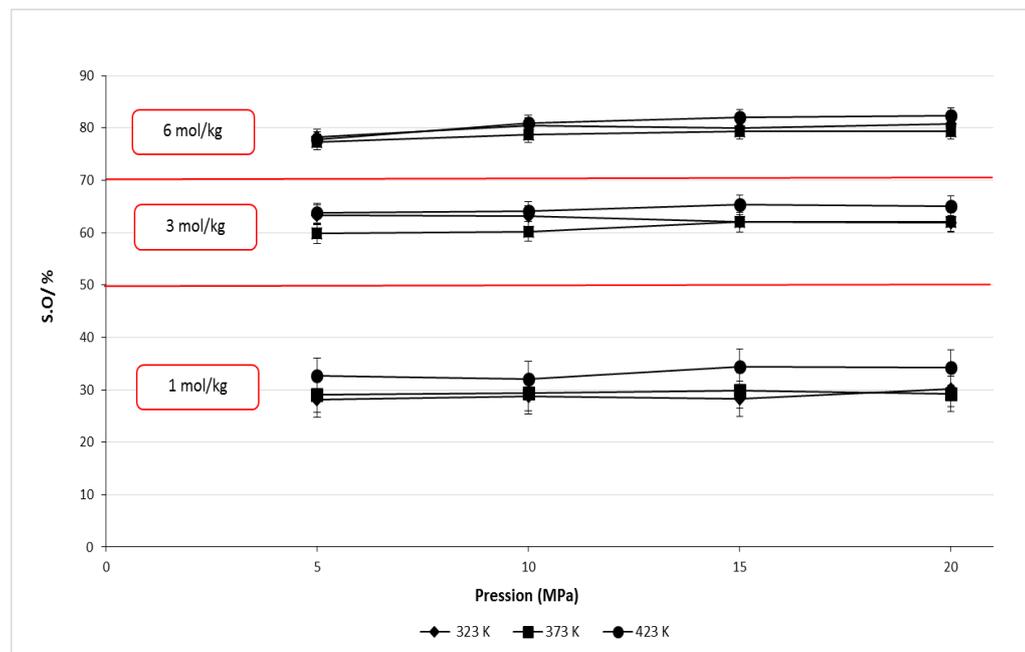


Figure 44. Evolution du "Salting out effect" dû à la présence du chlorure de calcium en fonction de la molalité, de la température et de la pression.

Comme nous l'avons observé dans le cas de chlorure de sodium, la température et la pression n'ont pas d'influence significative sur le "salting out effect".

La présence d'une mole de chlorure de calcium dans un kilogramme d'eau diminue la solubilité de 30,5 % par rapport à l'eau pure. L'augmentation de la molalité à 3 mol/kg entraîne une augmentation du "salting out effect" à 62,7%. La solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les

solutions aqueuses de chlorure de calcium à 6 mol/kg diminue de 79,8 % par rapport à la solubilité dans l'eau pure.

A molalité égale, le "salting out effect" dû à la présence de  $\text{CaCl}_2$  est supérieur à celui dû à la présence de  $\text{NaCl}$ , ce qui est cohérent avec les observations de Tong et al. 2013.

### III.4 Conclusions

Le pilote et le protocole opératoire ont été validés à travers l'étude de la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure, les titrations pH-métrique et conductimétrique ont été validées à travers l'étude des systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  (1 mol/kg) dans l'intervalle de pression compris entre 5 et 20 MPa et  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (1 mol) à 15 MPa. Nos résultats étaient en accord avec les données de la littérature. Le calcul d'incertitude par la méthode ANOVA nous a permis de quantifier l'incertitude sur nos résultats et d'identifier l'impact de la répétabilité et de la reproductibilité sur l'incertitude globale.

Nos expériences ont été réalisées à trois températures (323, 373 et 423 K) dans l'intervalle de pression compris entre 5 et 10 MPa. Le bilan des résultats expérimentaux obtenus au cours ces travaux de recherche est le suivant :

- Douze points de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau,
- Trente-six points de solubilité de  $\text{CO}_2$  dans les solutions de chlorure de sodium (1, 3 et 6 mol/kg) dont quinze qui sont originaux,
- Trente-six points de solubilité de  $\text{CO}_2$  dans les solutions de chlorure de calcium (1, 3 et 6 mol/kg) dont trente qui sont originaux.

La comparaison entre nos mesures de solubilité et les résultats de simulation a mis en évidence le besoin d'améliorer les paramètres du modèle de Pitzer issus de la base de données Pizert.dat.

Les calculs du "salting out effect" dans les conditions de notre étude ont montré que :

- L'effet de la température et de la pression sur le "salting out effect" n'est pas significatif.
- Le "salting out effect" dû à la présence du chlorure de calcium est supérieur à celui dû à la présence du chlorure de sodium dans la solution.

## Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de recherche ont été financés par la société Total et par l'agence nationale de la recherche ANR dans le cadre du projet SIGARRR : simulation de l'impact des gaz annexes (SO<sub>x</sub>, NyO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub> co-injectés avec le CO<sub>2</sub> durant son stockage géologique) sur la réactivité des roches réservoirs.

Au LaTEP, les travaux de caractérisation des équilibres thermodynamiques des systèmes CO<sub>2</sub>-milieux aqueux à haute pression ont commencé depuis 2006.

L'objectif de cette thèse était de développer une méthode expérimentale pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions salées très concentrées à haute température ( $323\text{ K} < T < 423\text{ K}$ ) et haute pression ( $5\text{ MPa} < P < 20\text{ MPa}$ ). Ces données présentent un grand intérêt dans les domaines suivant :

- Le stockage géologique de carbone,
- La récupération assistée du gaz et du pétrole,
- La géothermie.

Les données de solubilité sont particulièrement importantes pour l'estimation de la capacité de stockage souterrain du CO<sub>2</sub> et pour la caractérisation des interactions possibles entre la phase liquide et la roche de la formation géologique.

Ces données permettront aussi l'optimisation des modèles thermodynamiques existants pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl et le développement des nouveaux modèles pour décrire le comportement thermodynamique du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> dans les conditions de température et de pression précitées.

L'étude bibliographique a permis de recenser et d'analyser les différentes techniques de caractérisation et les méthodes d'analyses qui permettent l'obtention des points de solubilité dans les conditions de température et pression citées précédemment. Ces méthodes ont été classées en deux catégories :

- Les méthodes analytiques : elles sont basées sur l'analyse d'un échantillon saturé de la phase aqueuse. L'analyse peut s'effectuer à l'intérieur de la cellule d'équilibre (spectroscopie Raman) ou à l'extérieur de la cellule (chromatographie ionique, chromatographie en phase gaz, volumétrie, dosage). Le protocole d'analyse peut faire intervenir un modèle thermodynamique ou une équation d'état.

Le prélèvement d'un échantillon peut entraîner une chute de pression dans la cellule, et perturber donc l'équilibre. Des solutions ont été proposées dans la littérature pour limiter cet effet (prélèvement d'un faible volume d'échantillon par rapport au volume de la cellule, utilisation d'une cellule d'équilibre de volume variable, ajout d'une quantité de gaz au moment de l'échantillonnage).

- Les méthodes synthétiques : bilans matière, détection de point de bulle. Les quantités initiales de CO<sub>2</sub> et de phase aqueuse doivent être maîtrisées avec précision. Des équations d'état et des modèles thermodynamiques peuvent être nécessaires pour la détermination des quantités des corps purs injectées initialement.

Lorsque la solubilité est déduite d'un bilan matière, la pression, la température et la masse volumique doivent être mesurées avec précision, et la connaissance du volume de la cellule d'équilibre et des volumes morts exposés aux fluides doit être très précise.

La pression dans la cellule est gérée de façon à obtenir une seule phase homogène et la solubilité est déterminée à la pression et la température de la cellule au moment du changement de phase à partir des quantités du CO<sub>2</sub> et de la phase aqueuse initialement injectées dans la cellule. C'est la méthode de détection de point de bulle.

Dans le cadre de cette étude bibliographique, des bases de données des points de solubilité existants dans la littérature ont été renseignées pour chaque système :

- Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a été très bien étudié et les données de solubilité sont nombreuses dans la littérature (219 mesures référencées dans les conditions de notre étude)
- Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl a été bien étudié à basse salinité 1 mol/kg (24 mesures), mais le nombre de données disponibles pour des salinités de 3 et 6 mol/kg est très limité (respectivement 12 et 3 mesures).
- Les données de solubilité du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> dans les conditions de notre étude sont rares (13 mesures référencées).

La dépendance de la solubilité à la température et la pression a été étudiée. La solubilité diminue avec l'augmentation de la température et augmente en fonction de la pression mais dans certains cas ces deux paramètres peuvent avoir un effet inverse sur la solubilité.

L'augmentation de la teneur en sel diminue la solubilité. Deux critères de quantification de l'effet de sel ont été proposés :

- La constante de Setschenow
- Le pourcentage de diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution d'eau salée par rapport à la solubilité dans l'eau pure

L'étude de l'effet de sel a mis en évidence les différentes interprétations adoptées par les auteurs pour expliquer l'influence de la nature du sel (taille et charge l'ion) sur la solubilité.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, le dispositif expérimental et les différents appareils utilisés au cours de ce travail sont décrits. Trois méthodes de caractérisation ont été expérimentées.

La première méthode est une méthode analytique qui consiste à analyser en ligne un échantillon saturé par chromatographie ionique. L'influence de la forme du CO<sub>2</sub> présent dans l'échantillon, de l'état de la colonne de séparation, de la pression de l'échantillon dans la boucle d'injection et de la vitesse d'agitation au moment de l'échantillonnage sur la qualité de mesure ont été étudiées. Les résultats obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ont été cohérents avec les données de la littérature à basse pression (jusqu'à 5 MPa) et supérieurs de 8 % à 18 % par rapport aux données de la littérature dans le domaine des hautes pressions (à partir de 10 MPa). Il ressort de nos travaux que la chromatographie ionique est adaptée uniquement pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> à basse pression.

La deuxième méthode est une méthode synthétique basée sur l'estimation de la solubilité par la résolution des bilans matière qui décrivent la répartition du dioxyde de carbone et de l'eau entre les phases liquide et vapeur. Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a été étudié à 323 K. Les résultats obtenus à basse pression (6 MPa) ont été cohérents avec les données de la littérature. Les résultats des expériences réalisées à 10 MPa et 15 MPa ont été supérieurs aux données de la littérature et aux résultats obtenus par chromatographie ionique. Le modèle développé ne nous a donc pas permis d'obtenir des estimations de solubilité fiables à haute pression probablement à cause d'une connaissance pas assez

précise des paramètres expérimentaux . Ce modèle a été utilisé pour effectuer une étude de sensibilité.

L'étude de sensibilité effectuée pour étudier l'influence des paramètres (pressions, températures) et des données expérimentales (masse volumique, volume de l'autoclave...) sur qualité de l'estimation de solubilité par bilan matière nous a permis de montrer que :

- La précision de l'estimation de la solubilité par bilan matière diminue avec l'augmentation de la pression de l'expérience.
- La connaissance précise du volume de l'autoclave est primordiale pour avoir des estimations de solubilité fiables et précises à haute pression. Ce volume doit être maîtrisé à  $\pm 0.5 \text{ cm}^3$  (0.05%) pour avoir des mesures fiables à 15 MPa.

La troisième méthode développée repose sur la récupération d'un échantillon saturé issu de l'autoclave dans une seringue contenant initialement une solution de soude concentrée. Le  $\text{CO}_2$  dissous est alors piégé sous forme d'ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  pour les systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ , la composition est ensuite déterminée par titration pH-métrique. Pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$ , le  $\text{CO}_2$  est piégé sous la forme de précipité solide  $\text{CaCO}_3$ , sa quantité dans l'échantillon saturé est déterminée par dosage conductimétrique.

La validation du dispositif expérimental, du protocole opératoire a été effectuée grâce à l'étude du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . La validation de la titration pH-métrique a été effectuée lors de l'étude des systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  (1 mol/kg). Les mesures effectuées pour ces deux systèmes ont été cohérentes avec les données issues de la littérature ce qui nous a permis de valider notre méthode d'obtention de points de solubilité.

La validation du dosage conductimétrique a été entreprise par l'étude du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  (1 mol/kg) à 15 MPa. Les mesures réalisées ont été en bon accord avec les données disponibles dans la littérature dans les mêmes conditions de température, pression et salinité.

L'incertitude sur nos mesures a été estimée à partir des expériences de répétabilité et de reproductibilité en se basant sur la méthode d'analyse de variances ANOVA. Les incertitudes sur les mesures effectuées par titration pH-métrique et par dosage conductimétrique sont évaluées respectivement à 2.49 % et 2.08 %.

Les mesures expérimentales de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans de l'eau, dans des solutions de chlorure de sodium (1, 3 et 6 mol/kg) et dans des solutions de chlorure de calcium (1, 3 et

6 mol/kg) dans l'intervalle de pression [5 - 20 MPa] à des températures de 323 K, 373 K et 423 K ont été présentées sous formes d'isothermes et ont été comparées aux résultats des simulations réalisées sur le logiciel PHREEQC avec la base de données Pitzer.dat.

- Quinze nouveaux points de solubilité ont été obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl
- Trente nouveaux points de solubilité ont été obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>.

Les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium ont fait l'objet d'une publication scientifique dans le journal " Journal of Chemical & Engineering Data". Nos résultats obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> ont été également valorisés sous forme d'un article scientifique soumis au même journal.

Les résultats des simulations ont été proches des mesures expérimentales (écart inférieur à 10%) pour les systèmes et les conditions suivants :

- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 323 K, 373 K et 423 K.
- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg) à 323 K, 373 K et 423 K.
- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (3mol/kg) à 323 K et 373 K.
- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (6mol/kg) à 323 K.
- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> (1mol/kg) à 323 K, 373 K et 423 K.

Les résultats des simulations pour les autres systèmes et conditions étudiées sont inférieurs aux mesures expérimentales. L'écart maximal atteint 46.4% (cas du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> 6 mol/kg à 373 K). Les paramètres disponibles dans la base de données Pitzer.dat doivent donc être optimisés.

Les "salting out effect" calculés à partir de nos mesures semblent montrer que ce paramètre ne dépend pas de la température et de la pression. Le salting out effect dû au CaCl<sub>2</sub> est supérieur à celui dû au NaCl.

Ce travail de recherche ouvre plusieurs perspectives :

- Acquérir des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'autres sels (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub>...), ces données peuvent être utilisées pour l'étude des paramètres qui influencent le "salting out effect" :

La comparaison des solubilités de CO<sub>2</sub> dans les solutions de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium avec respectivement nos données de solubilités dans les solutions

de chlorure de sodium et le chlorure de calcium peut nous renseigner sur l'impact de la taille de l'ion ( $\text{N}^+/\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) sur le "salting out effect".

La comparaison des données de solubilité du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  avec les données de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les solutions de sulfate de calcium nous permettra d'étudier l'influence de l'anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur le "salting out effect"

- Acquérir des données de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des solutions complexes avec une composition plus proche des fluides réels rencontrés souvent dans les formations géologiques ( $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -mélange de sels), ces données permettront d'étudier la relation entre le "salting out effect" de solution simple (un sel dissous dans l'eau) et celui dans le cas de solutions plus complexes (eau-mélange de sels).

Ces études peuvent constituer une base de données intéressante pour décrire et modéliser le "salting out effect". Ce paramètre pourra intéresser les scientifiques qui travaillent sur la précipitation des sels dans les saumures naturelles et les lacs salés.

- Etudier la solubilité des mélanges de gaz dans les solutions salées. En effet, le  $\text{CO}_2$  destiné au stockage souterrain peut contenir des impuretés gazeuses ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_y\text{O}_x$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CH}_4$ ) qui peuvent avoir un impact sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  et donc sur la capacité de stockage.
- Etudier les systèmes  $\text{CO}_2$ -impuretés ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{N}_y\text{O}_x$ ,  $\text{O}_2$ )-solutions salées-roche qui est l'objectif de l'ANR SIGARRR. L'injection de  $\text{CO}_2$  et des impuretés modifie la réactivité du stockage (eau, roche) et peut conduire à des changements des propriétés notamment de perméabilité de la roche.

La stabilité des roches de réservoir et de couverture peut donc être étudiée grâce à la réalisation d'équilibres gaz-liquide-roche dans l'autoclave que nous avons utilisé au cours de ces travaux de recherches. Le LaTEP dispose déjà des moyens analytiques (ICP-AES, Chromatographie ionique) qui permettent la caractérisation chimique de la phase liquide.

- Optimiser les paramètres des modèles thermodynamiques (modèle de Pitzer...) ou le développement de nouveaux modèles pour décrire ces équilibres gaz-liquide à hautes températures et pressions avec des solutions aqueuses salées.
- Améliorer le protocole de mesure de masse volumique des solutions salées saturées en  $\text{CO}_2$  dans les conditions de température et de pression de notre étude pour obtenir une

meilleure précision de mesure. La précision actuelle est de 0,1%, mais elle pourrait selon le constructeur atteindre 0,01%.

Les pistes d'amélioration concernent :

- Le protocole d'étalonnage du densimètre sous pression : utilisation d'une pompe seringue pour modifier la pression du liquide étalon.
- Une meilleure maîtrise de l'aspect thermique : traçage des lignes, et chauffage du densimètre indépendant de celui de l'autoclave.



## Références bibliographiques

Akinfiyev, N.N., and Diamond, L.W. (2010). Thermodynamic model of aqueous CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl solutions from -22 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 295, 104–124.

Bamberger, A., Sieder, G., and Maurer, G. (2000). High-pressure (vapor+liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide+water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* 17, 97–110.

Bando, S., Takemura, F., Nishio, M., Hihara, E., and Akai, M. (2003). Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data* 48, 576–579.

Bastami, A., Mohammad, A., and Peyman, P. (2014). Experimental and modelling study of the solubility of CO<sub>2</sub> in various CaCl<sub>2</sub> solutions at different temperatures and pressures. *Pet. Sci.* 569–577.

Bender, E. (1970). Equations of state exactly representing the phase behavior of pure substances. (ASME, New York: C.F Bonila Coordinating editor), p.

van Bergen, F., Tambach, T., and Pagnier, H. (2011). The role of CO<sub>2</sub>-enhanced coalbed methane production in the global CCS strategy. *Energy Procedia* 4, 3112–3116.

Bermejo, M.D., Martín, A., Florusse, L.J., Peters, C.J., and Cocero, M.J. (2005). The influence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the CO<sub>2</sub> solubility in water at high pressure. *Fluid Phase Equilibria* 238, 220–228.

Briones, J.A., Mullins, J.C., Thies, M.C., and Kim, B.-U. (1987). Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 36, 235–246.

Carvalho, P.J., Pereira, L.M.C., Gonçalves, N.P.F., Queimada, A.J., and Coutinho, J.A.P. (2015). Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of NaCl: Measurements and modeling with electrolyte equations of state. *Fluid Phase Equilibria* 388, 100–106.

Caumon, M.-C., Sterpenich, J., Randi, A., and Pironon, J. (2016). Measuring mutual solubility in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system up to 200 bar and 100 °C by in situ Raman spectroscopy. *Int. J. Greenh. Gas Control* 47, 63–70.

Chapoy, A., Mohammadi, A.H., Chareton, A., Tohidi, B., and Richon, D. (2004). Measurement and modeling of gas solubility and literature review of the properties for the carbon dioxide-water system. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1794–1802.

Cramer, S., D. (1982). The solubility of methane, carbon dioxide, and oxygen in brines from 0°C to 300°C (Bureau of Mines).

De Silva, G.P.D., Ranjith, P.G., and Perera, M.S.A. (2015). Geochemical aspects of CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers: A review. *Fuel* 155, 128–143.

Diamond, L.W., and Akinfiev, N.N. (2003). Solubility of CO<sub>2</sub> in water from –1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modelling. *Fluid Phase Equilibria* 208, 265–290.

Dilmore, R.M., Allen, D.E., Jones, J.R.M., Hedges, S.W., and Soong, Y. (2008). Sequestration of dissolved CO<sub>2</sub> in the Oriskany Formation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2760–2766.

Dohrn, R., Bünz, A.P., Devlieghere, F., and Thelen, D. (1993). Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO<sub>2</sub> and ethanol with a novel apparatus. *Fluid Phase Equilibria* 83, 149–158.

Drummond, S., E. (1981). Boiling and mixing of Hydrothermal fluids : Chemical effects on mineral precipitation. Pennsylvania State University.

D'Souza, R., Patrick, J.R., and Teja, A.S. (1988). High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems. *Can. J. Chem. Eng.* 66, 319–323.

Duan, Z., and Sun, R. (2003). An improved model calculating CO<sub>2</sub> solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193, 257–271.

Duan, Z., Hu, J., Li, D., and Mao, S. (2008). Densities of the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl systems up to 647 K and 100 MPa. *Energy Fuels* 22, 1666–1674.

Ellis, A.J. (1959). The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. *Am. J. Sci.* 257, 217–234.

Ellis, A.J., and Golding, R.M. (1963). The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *Am. J. Sci.* 261, 47–60.

El-Maghraby, R.M., Pentland, C.H., Iglauer, S., and Blunt, M.J. (2012). A fast method to equilibrate carbon dioxide with brine at high pressure and elevated temperature including solubility measurements. *J. Supercrit. Fluids* 62, 55–59.

Ferrentino, G., Barletta, D., Balaban, M.O., Ferrari, G., and Poletto, M. (2010). Measurement and prediction of CO<sub>2</sub> solubility in sodium phosphate monobasic solutions for food treatment with high pressure carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 52, 142–150.

Fonseca, J.M.S., Dohrn, R., and Peper, S. (2011). High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilibria* 300, 1–69.

GIEC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Benson, S.; Cook, P.; Metz, B.; Davidson, O.; De Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. Cambridge UP, UK 2005, 5.

GIEC, 2015: Changements climatiques 2014 : Rapport de synthèse résumé à l'attention des décideurs. , A. GIEC, Genève, Suisse.

Gillepsie, P., C., and Wilson, G., M. (1982). Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-nPentane, Water-Methane-nPentane.

Guide EURACHEM/CITAC – Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, 2ème édition.

Guo, H., Chen, Y., Hu, Q., Lu, W., Ou, W., and Geng, L. (2014). Quantitative Raman spectroscopic investigation of geo-fluids high-pressure phase equilibria: Part I. Accurate calibration and determination of CO<sub>2</sub> solubility in water from 273.15 to 573.15 K and from 10 to 120 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 382, 70–79.

Guo, H., Huang, Y., Chen, Y., and Zhou, Q. (2016). Quantitative Raman Spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> 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* 61, 466–474.

Han, J.M., Shin, H.Y., Min, B.-M., Han, K.-H., and Cho, A. (2009). Measurement and correlation of high pressure phase behavior of carbon dioxide + water system. *J. Ind. Eng. Chem.* 15, 212–216.

Hou, S.-X., Maitland, G.C., and Trusler, J.P.M. (2013a). Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 K to 448.15 K. *J. Supercrit. Fluids* 73, 87–96.

Hou, S.-X., Maitland, G.C., and Trusler, J.P.M. (2013b). Phase equilibria of (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + NaCl) and (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + KCl): Measurements and modeling. *J. Supercrit. Fluids* 78, 78–88.

IAEGHG, 2013: interaction of CO<sub>2</sub> storage with subsurface resources- report 2013-08.

Jacob, R., and Saylor, B.Z. (2016). CO<sub>2</sub> solubility in multi-component brines containing NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* 424, 86–95.

Kamps, Á.P.-S., Meyer, E., Rumpf, B., and Maurer, G. (2007). Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of KCl and in aqueous solutions of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *J. Chem. Eng. Data* 52, 817–832.

Kiepe, J., Horstmann, S., Fischer, K., and Gmehling, J. (2002). Experimental determination and prediction of gas solubility data for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O mixtures containing NaCl or KCl at temperatures between 313 and 393 K and pressures up to 10 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4393–4398.

Kim, K., Seo, K., Lee, J., Kim, M.-G., Ha, K.-S., and Kim, C. (2016). Investigation and prediction of the salting-out effect of methane in various aqueous electrolyte solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* 34, 117–121.

Kim, Y., Jang, H., Kim, J., and Lee, J. (2017). Prediction of storage efficiency on CO<sub>2</sub> sequestration in deep saline aquifers using artificial neural network. *Appl. Energy* 185, Part 1, 916–928.

King, M.B., Mubarak, A., Kim, J.D., and Bott, T.R. (1992). The mutual solubilities of water with supercritical and liquid carbon dioxides. *J. Supercrit. Fluids* 5, 296–302.

Koschel, D., Coxam, J.-Y., Rodier, L., and Majer, V. (2006). Enthalpy and solubility data of CO<sub>2</sub> in water and NaCl(aq) at conditions of interest for geological sequestration. *Fluid Phase Equilibria* 247, 107–120.

Langlais, C. (2013). Impacts géochimiques de la présence d'oxygène sur les saumures en conditions de stockage géologique de CO<sub>2</sub> : caractérisation de solubilités. Pau.

Lee, B.I., and Kesler, M.G. (1975). A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE J.* 21, 510–527.

Li, Z., Dong, M., Li, S., and Dai, L. (2004). Densities and solubilities for binary systems of carbon dioxide + water and carbon dioxide + brine at 59 °C and pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 49, 1026–1031.

Liu, Y., Hou, M., Yang, G., and Han, B. (2011). Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and their mixed salts at different temperatures and pressures. *J. Supercrit. Fluids* 56, 125–129.

Lucile, F. (2012). Etude thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes complexes CO<sub>2</sub>-eau-impuretés à haute pression. *Expérimentation et modélisation*. Pau.

Lucile, F., Cézac, P., Contamine, F., Serin, J.-P., Houssin, D., and Arpentinier, P. (2012). Solubility of carbon dioxide in water and aqueous solution containing sodium hydroxide at temperatures from (293.15 to 393.15) K and pressure up to 5 MPa: Experimental measurements. *J. Chem. Eng. Data* 57, 784–789.

Malinin, S., D., and Kurovskaya, N., A. (1975). Investigation of CO<sub>2</sub> solubility in solution of chlorides at elevated temperature and pressures of CO<sub>2</sub>. *Geokhimiya* 4, 547–550.

Malinin, S., D., and Saveleva, N., I. (1972). Experimental investigations of CO<sub>2</sub> solubility in NaCl and CaCl<sub>2</sub> solutions at temperatures of 25, 50 and 75 degrees and elevated CO<sub>2</sub> pressure. *Geokhimiya* 6, 643–653.

Mao, S., Zhang, D., Li, Y., and Liu, N. (2013). An improved model for calculating CO<sub>2</sub> solubility in aqueous NaCl solutions and the application to CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions. *Chem. Geol.* 347, 43–58.

Matous, J., Sobr, J., Novak, J., and Pick, J. (1969). Solubility of carbon dioxide in water at pressures up to 40 atm. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 34, 3982–3985.

Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J.P., and Gaucher, E.C. (2016). Experimental measurement of CO<sub>2</sub> 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* 61, 3573–3584.

- Mohammadian, E., Hamidi, H., Asadullah, M., Azdarpour, A., Motamedi, S., and Junin, R. (2015). Measurement of CO<sub>2</sub> solubility in NaCl brine solutions at different temperatures and pressures using the potentiometric titration method. *J. Chem. Eng. Data* *60*, 2042–2049.
- Müller, G., Bender, E., and Maurer, G. (1988). Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin. 148–160.
- Nighswander, J.A., Kalogerakis, N., and Mehrotra, A.K. (1989). Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt% NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200°C. *J. Chem. Eng. Data* *34*, 355–360.
- Peper, S., and Dohrn, R. (2012). Sampling from fluid mixtures under high pressure: Review, case study and evaluation. *J. Supercrit. Fluids* *66*, 2–15.
- Plöcker, U., Knapp, H., and Prausnitz, J. (1978). Calculation of high-pressure vapor-liquid equilibria from a corresponding-states correlation with emphasis on asymmetric mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* *17*, 324–332.
- Portier, S. (2005). Solubilité de CO<sub>2</sub> dans les saumures des bassins sédimentaires : Application au stockage de CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre). Strasbourg.
- Portier, S., and Rochelle, C. (2005). Modelling CO<sub>2</sub> solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar: Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chem. Geol.* *217*, 187–199.
- Prutton, and Savage (1945). The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solutions at 75, 100, 120° and high pressures. *J. Am. Chem. Soc.* *67*, 1550–1554.
- Rahman, F.A., Aziz, M.M.A., Saidur, R., Bakar, W.A.W.A., Hainin, M.R., Putrajaya, R., and Hassan, N.A. (2017). Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* *71*, 112–126.
- Rumpf, B., Nicolaisen, H., Öcal, C., and Maurer, G. (1994). Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J. Solut. Chem.* *23*, 431–448.
- Sako, T., Sugeta, T., Nakazawa, N., Okubo, T., Sato, M., Taguchi, T., and Hiaki, T. (1991). Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Jpn.* *24*, 449–455.
- Sander, W. (1912). The solubility of carbon dioxide in water. *Z. Phys. Chemie-Stoichiometrie Verwandtschaftslehre* *78*, 513–549.
- Savary, V., Berger, G., Dubois, M., Lacharpagne, J.-C., Pages, A., Thibeau, S., and Lescanne, M. (2012). The solubility of CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S mixtures in water and 2 M NaCl at 120 °C and pressures up to 35 MPa. *Int. J. Greenh. Gas Control* *10*, 123–133.

Shagiakhmetov, R., and Tarzimanov, A. (1982). Measurements of CO<sub>2</sub> solubility in water up to 60 MPa.

Siqueira, C., Penello, J.R., Pellegrini, P., and Cohen, U. (2010). Experimental measurement and thermodynamic modeling for the solubility of methane in water and hexadecane. *J. Chem. Eng. Data* 55, 2576–2580.

Span, R., and Wagner, W. (1996). A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 25, 1509–1596.

Springer, R.D., Wang, Z., Anderko, A., Wang, P., and Felmy, A.R. (2012). A thermodynamic model for predicting mineral reactivity in supercritical carbon dioxide: I. Phase behavior of carbon dioxide–water–chloride salt systems across the H<sub>2</sub>O-rich to the CO<sub>2</sub>-rich regions. *Chem. Geol.* 322–323, 151–171.

Spycher, N., Pruess, K., and Ennis-King, J. (2003). CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures in the geological sequestration of CO<sub>2</sub>. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3015–3031.

Takenouchi, S., and Kennedy, G. (1964). Binary system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 262, 1055–1074.

Takenouchi, S., and Kennedy, G.C. (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* 263, 445–454.

Tang, Y., Bian, X., Du, Z., and Wang, C. (2015). Measurement and prediction model of carbon dioxide solubility in aqueous solutions containing bicarbonate anion. *Fluid Phase Equilibria* 386, 56–64.

Thomas, D.J. (2017). Finding a future for clean coal and CO<sub>2</sub> storage technology. *Fuel* 195, 314–315.

Tödheide, K., and Franck, E.U. (1963). Das zweiphasengebiet und die kritische kurve im system kohlendioxid-wasser bis zu drucken von 3500 bar. *Z. Phys. Chem.* 37, 387–401.

Tong, D., Trusler, J.P.M., and Vega-Maza, D. (2013). Solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of CaCl<sub>2</sub> or MgCl<sub>2</sub> and in a synthetic formation brine at temperatures up to 423 K and pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 58, 2116–2124.

Truche, L., Bazarkina, E.F., Berger, G., Caumon, M.-C., Bessaque, G., and Dubessy, J. (2016). Direct measurement of CO<sub>2</sub> solubility and pH in NaCl hydrothermal solutions by combining in-situ potentiometry and Raman spectroscopy up to 280 °C and 150 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 177, 238–253.

Valtz, A., Chapoy, A., Coquelet, C., Paricaud, P., and Richon, D. (2004). Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria* 226, 333–344.

Wang, L., Shen, Z., Hu, L., and Yu, Q. (2014). Modeling and measurement of CO<sub>2</sub> solubility in salty aqueous solutions and application in the Erdos Basin. *Fluid Phase Equilibria* 377, 45–55.

Wiebe, R., and Gaddy, V.L. (1939). The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100°, at pressures to 700 atmospheres. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 315–318.

Yan, W., Huang, S., and Stenby, E.H. (2011). Measurement and modeling of CO<sub>2</sub> solubility in NaCl brine and CO<sub>2</sub>-saturated NaCl brine density. *Int. J. Greenh. Gas Control* 5, 1460–1477.

Zawisza, A., and Malesinska, B. (1981). 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* 26, 388–391.

Zel'venskii, Y.. Measurements of carbon dioxide solubility in water. *Zhurn Khim Prom* 14, 1250–1257.

Zhang, D., and Song, J. (2014). Mechanisms for Geological Carbon Sequestration. *Procedia IUTAM* 10, 319–327.

Zhao, H., Fedkin, M.V., Dilmore, R.M., and Lvov, S.N. (2015a). Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride at geological conditions: Experimental results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 bar and modeling up to 573.15 K and 2000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 149, 165–189.

Zhao, H., Dilmore, R.M., and Lvov, S.N. (2015b). Experimental studies and modeling of CO<sub>2</sub> solubility in high temperature aqueous CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and KCl solutions. *AIChE J.* 61, 2286–2297.

Zhao, H., Dilmore, R., Allen, D.E., Hedges, S.W., Soong, Y., and Lvov, S.N. (2015c). Measurement and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1972–1980.



# Annexes

## I. Annexe 1

### A. Influence de l'espèce majoritairement présente ( $\text{CO}_2$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur la réponse de la chromatographie ionique

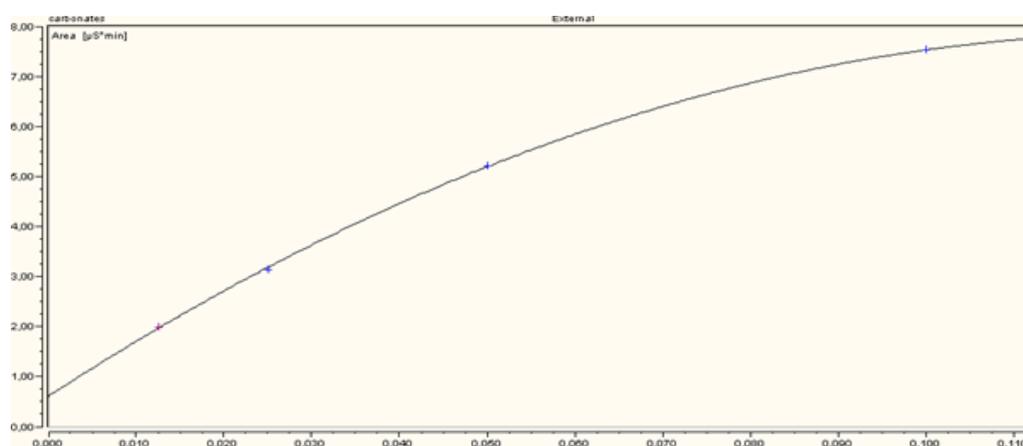
#### ➤ Etalonnage

Quatre solutions standards de différentes molalité en  $\text{CO}_3^{2-}$  sont préparées et injectées pour étalonner l'appareil. Les détails de préparation des quatre solutions étalons sont donnés dans le tableau A.1.1.

**Tableau A.1.1 : Tableau des molalités des quatre standards utilisés pour l'étalonnage de la chromatographie ionique dans le cas des expériences à faibles concentrations.**

Standard	Masse de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)	Masse d'eau (g)	Molalité (mol/kg)
STD1	0,1357	100,0035	0,0128
STD2	0,2676	100,0931	0,0252
STD3	0,5316	100,0192	0,0501
STD4	1,0622	100,0656	0,1001

La courbe d'étalonnage obtenue est quadratique avec un coefficient de corrélation de 99.989% (figure A.1.1)



**Figure A.1.1 : Courbe d'étalonnage entre 0.0128 et 0.1001 mol/kg d'eau pour les carbonates**

### ➤ Expérience

Une solution de molalité égale à 0,0320 mol/kg est préparée, le pH mesuré est égal à 11,264. L'espèce majoritairement présente est donc le  $\text{CO}_3^{2-}$ .

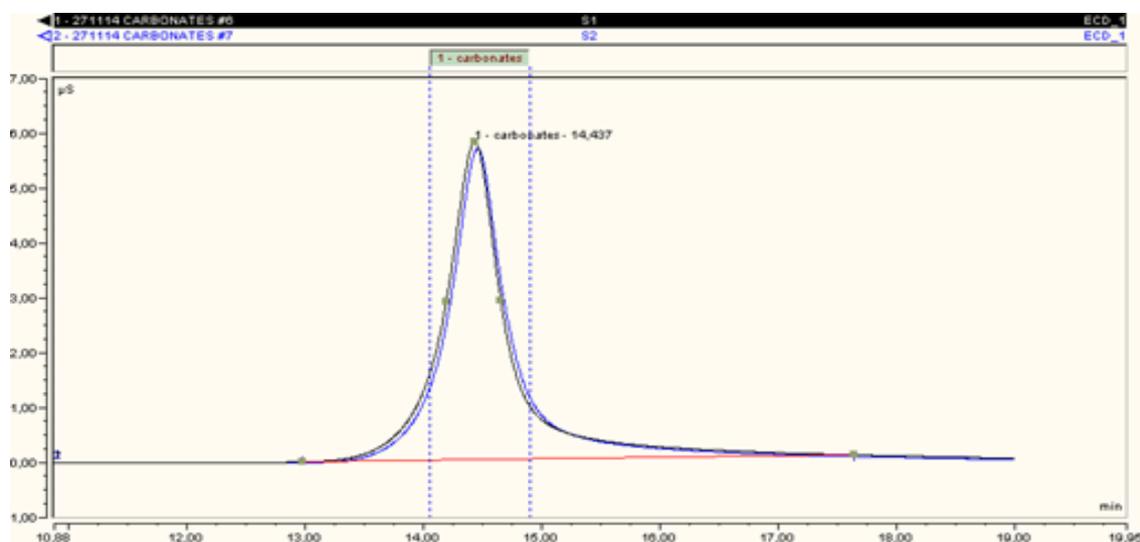
- Un échantillon de cette solution est analysé directement par la chromatographie ionique (**S1**).
- Le reste de la solution est acidifié en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à un pH égal à 2,174 puis analysé (**S2**). Toute la quantité du  $\text{CO}_3^{2-}$  est transformée ainsi en  $\text{CO}_2$  dissous.

Les résultats de ces deux injections sont regroupés dans le tableau A.1.2.

**Tableau A.1.2 : Tableau des résultats obtenus suites aux injections de deux solutions avec différentes espèces prédominantes ( $\text{CO}_3^{2-}$  pour S1 et  $\text{CO}_2$  pour S2)**

Solution	Hauteur ( $\mu\text{S}$ )	Surface ( $\mu\text{S}/\text{min}$ )	Molalité (mol/kg)
<b>S1</b> : $\text{CO}_3^{2-}$	3,7603	5,791	0,0316
<b>S2</b> : $\text{CO}_2$	3,8152	5.697	0,0322

La figure A.1.2 illustre les deux pics obtenus



**Figure A.1.2: Pics relatifs aux trois injections S1, S2**

Pour ces deux analyses, le dioxyde de carbone est sous la forme  $\text{CO}_3^{2-}$  (S1) et  $\text{CO}_2$  (S2). L'analyse par chromatographie ionique donne un seul pic pour chaque solution.

Les deux pics obtenus suite à l'analyse des deux solutions sont caractérisés par des temps de rétention et des surfaces très proches. L'écart de concentration entre les deux analyses est de 1,88%.

## B. Influence de l'espèce majoritairement présente ( $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ) sur la réponse de la Chromatographie ionique :

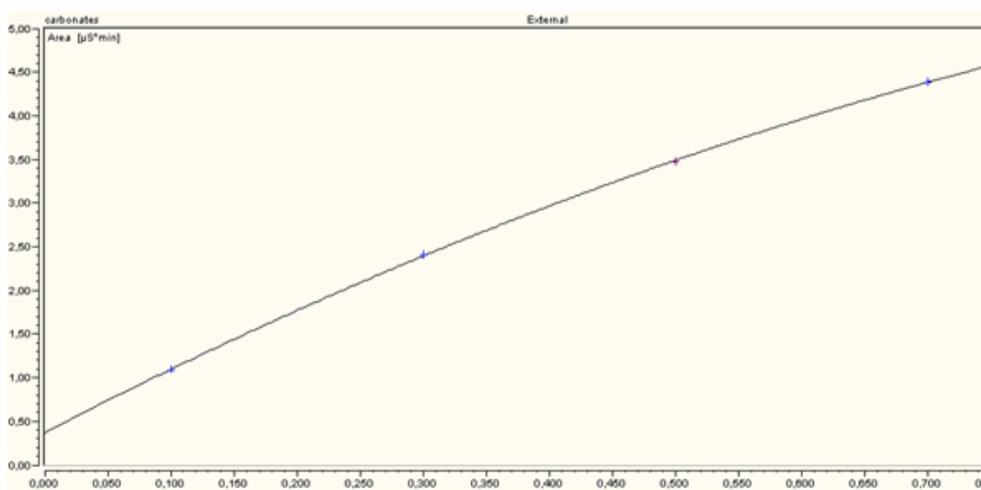
### ➤ Etalonnage

Quatre solutions standards de différentes molalité en  $\text{CO}_3^{2-}$  sont préparées et injectées pour étalonner l'appareil. Les détails de préparation des quatre solutions étalons sont donnés dans le tableau A.1.3.

**Tableau A.1.3 : Tableau des molalités des quatre standards utilisés pour l'étalonnage de la chromatographie ionique dans le cas des expériences à fortes concentrations**

Standard	Masse de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)	Masse d'eau (g)	Molalité (mol/kg)
STD1	0,5317	49,9697	0,1003
STD2	1,5977	50,0107	0,3013
STD3	2,6521	49,9996	0,5004
STD4	3,7092	50,0656	0,6989

La courbe d'étalonnage obtenue est quadratique avec un coefficient de corrélation de 99,997% (figure A.1.3)



**Figure A.1.3 : Courbe d'étalonnage entre 0.1003 et 0.6989 mol/kg d'eau pour les carbonates**

### ➤ Expérience

Deux solutions sont préparées :

- Préparation d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,4\text{mol/Kg}$  (pH = 11,4) : l'espèce majoritairement présente est le  $\text{CO}_3^{2-}$  (**S1**).
- Préparation d'une solution de  $\text{NaHCO}_3 = 0,4\text{mol/kg}$  (pH 8,17) : l'espèce majoritairement présente est le  $\text{HCO}_3^-$  (**S2**).

À partir de la première solution (S1) une troisième solution a été préparée

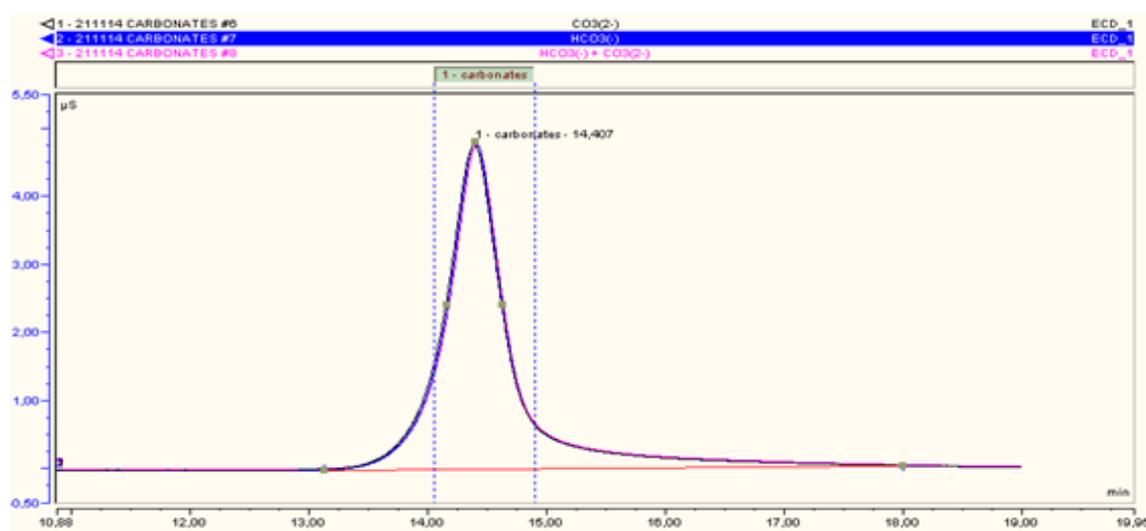
- Ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à la solution S1 jusqu'à avoir un pH égal à 10,6 (zone d'existence des deux formes  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$ ) (**S3**).

Les résultats de ces trois injections sont regroupés dans le tableau A.1.4.

**Tableau A.1.4 : Tableau des résultats obtenus suites aux injections de trois solutions avec différentes espèces prédominantes ( $\text{CO}_3^{2-}$  pour S1,  $\text{HCO}_3^-$  pour S2 et équiprésence  $\text{CO}_3^{2-}$  -  $\text{HCO}_3^-$  pour S3)**

Solution	Hauteur ( $\mu\text{S}$ )	Surface ( $\mu\text{S}/\text{min}$ )	Molalité (mol/kg)
<b>S1</b> : $\text{CO}_3^{2-}$	4,7409	2,9233	0,3927
<b>S2</b> : $\text{CO}_2$	4,7877	2,8929	0,3873
<b>S3</b> : $\text{CO}_3^{2-}$ + $\text{HCO}_3^-$	4,7214	2,8554	0,3805

La figure A.1.4 illustre les trois pics obtenus



**Figure A.1.4 : Pics relatifs aux trois injections S1, S2, S3**

Les analyses des trois solutions S1, S2 et S3 ont conduit chacune à un seul pic. Même l'analyse d'un échantillon contenant deux formes carbonatées (S3 :  $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) conduit à un seul pic.

Les pics obtenus suite aux analyses des trois solutions sont caractérisés par un temps de rétention identiques. La forme du  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  et/ou  $\text{HCO}_3^-$ ) dans l'échantillon injecté n'a pas d'influence sur le temps de rétention du pic.

Les analyses des échantillons S1, S2 et S3 ont donné des estimations très proches du  $\text{CO}_2$  dissous (surface du pic). L'écart relatif d'estimation entre S1 (la valeur la plus élevée) et S3 (la valeur la plus faible) est de 3.55%.

Quel que soit la forme du  $\text{CO}_2$ , la chromatographie ionique donne un seul pic, le temps de rétention ainsi que l'air du pic obtenus sont toujours très proches.

## II. Annexe 2 : Estimation de l'incertitude de mesure de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure par chromatographie ionique

L'incertitude sur les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure réalisées par chromatographie ionique est évaluée par la méthode ANOVA. Les expériences de répétabilité et de reproductibilité sont réalisées dans les conditions suivantes :

- Température : 323 K
- Pression : 10 MPa

Le nombre des expériences réalisées est n=3 (reproductibilité), le nombre des injections effectuées pour chaque expérience est p=6 (répétabilité). Les détails de calcul sont présentés dans le tableau A.2 :

**Tableau A.2 : Tableau de calcul des variances inter-expérience et intra-expérience pour la mesure de solubilité par chromatographie ionique.**

Source des variations	Somme des carrés (S <sub>A</sub> , S <sub>R</sub> , S <sub>T</sub> )	Degré de liberté (ν <sub>A</sub> , ν <sub>R</sub> , ν <sub>T</sub> )	Moyenne des carrés (Q <sub>A</sub> , Q <sub>R</sub> , Q <sub>T</sub> )	Variance (σ <sub>A</sub> <sup>2</sup> , σ <sub>R</sub> <sup>2</sup> , σ <sub>T</sub> <sup>2</sup> )
Inter-expériences	0,001363214	2	6,81607E-04	6,27078E-05
Intra-expériences	0,004580402	15	3,05360E-04	3,05360E-04
Total	0,005943615	17	3,49624E-04	3,49624E-04

La moyenne générale des résultats de toutes les analyses (N=18) est 1.304 mol/kg. Le facteur d'élargissement pour avoir un intervalle de confiance de 95% est égal à 4,3. L'incertitude élargie est de **2,03 %**.

### III. Annexe 3 : Données relatives à l'étalonnage (azote et eau pure) et aux mesures de masse volumique des échantillons liquides saturée en CO<sub>2</sub> à 10 et 15 MPa

Tableau A.3 : Tableau récapitulatif des données d'étalonnage et des mesures de densité à 10 et 15 MPa.

P (Mpa)	$\rho_{(N_2)}$ (g/ml)	Période N <sub>2</sub> ( $\mu$ s)	$\rho_{(H_2O)}$ (g/ml)	Période H <sub>2</sub> O ( $\mu$ s)	A	B	Période échantillon ( $\mu$ s)	$\rho_{(T,P,X)}^{aq}$ (g/cm <sup>3</sup> )
<b>10</b>	0,1016	2604,38	0,9920	2674,69	$2,398 * 10^{-6}$	16,163	2675,43	<b>1,00170</b>
<b>15</b>	0,1513	2608,14	0,9941	2674,88	$2,390 * 10^{-6}$	16,106	2675,66	<b>1,00438</b>

### IV. Annexe 4 : Facteur de student

Tableau A.4: facteur de Student en fonction du degré de liberté et de l'intervalle de confiance

		Degré de liberté (n-1)					
		1	2	3	4	5	6
Intervalle de confiance (%)	9	63,65	9,92	5,84	4,60	4,03	3,71
	5	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45
	0	6,31	2,92	2,35	2,13	2,01	1,94

## V. Annexe 5 : Comparaison des résultats de simulation aux mesures expérimentales et aux données expérimentales issues de la littérature pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg)

➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 323 K

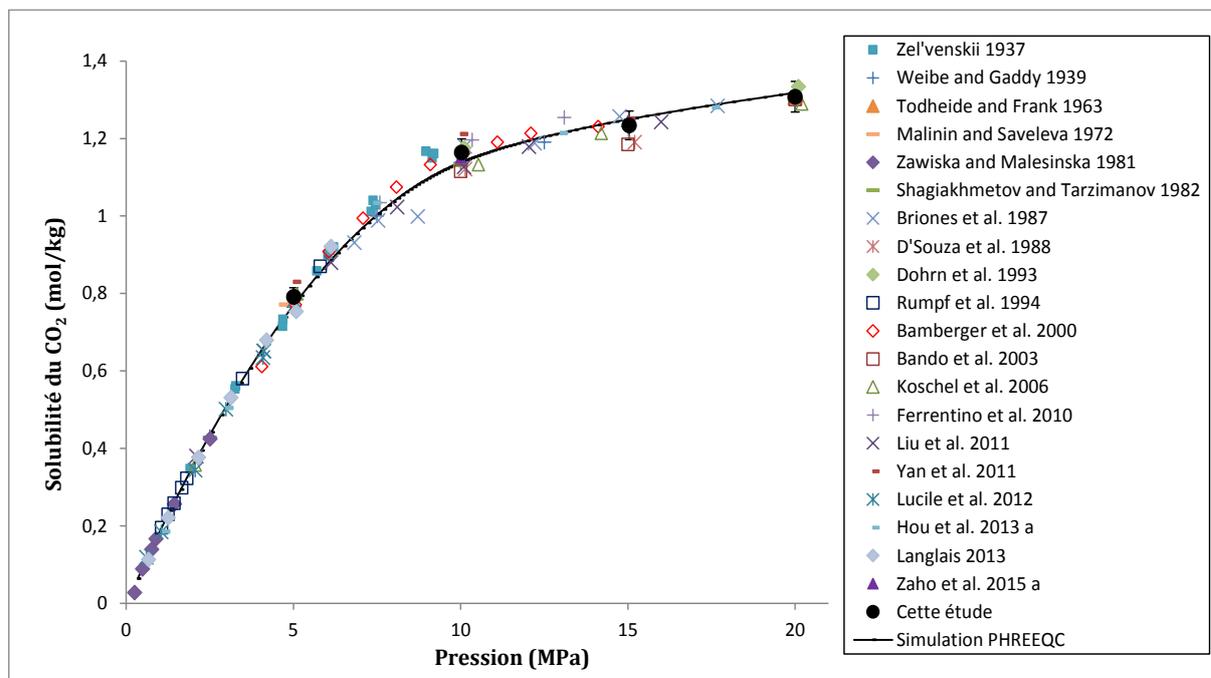


Figure A.5.1 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 323 K.

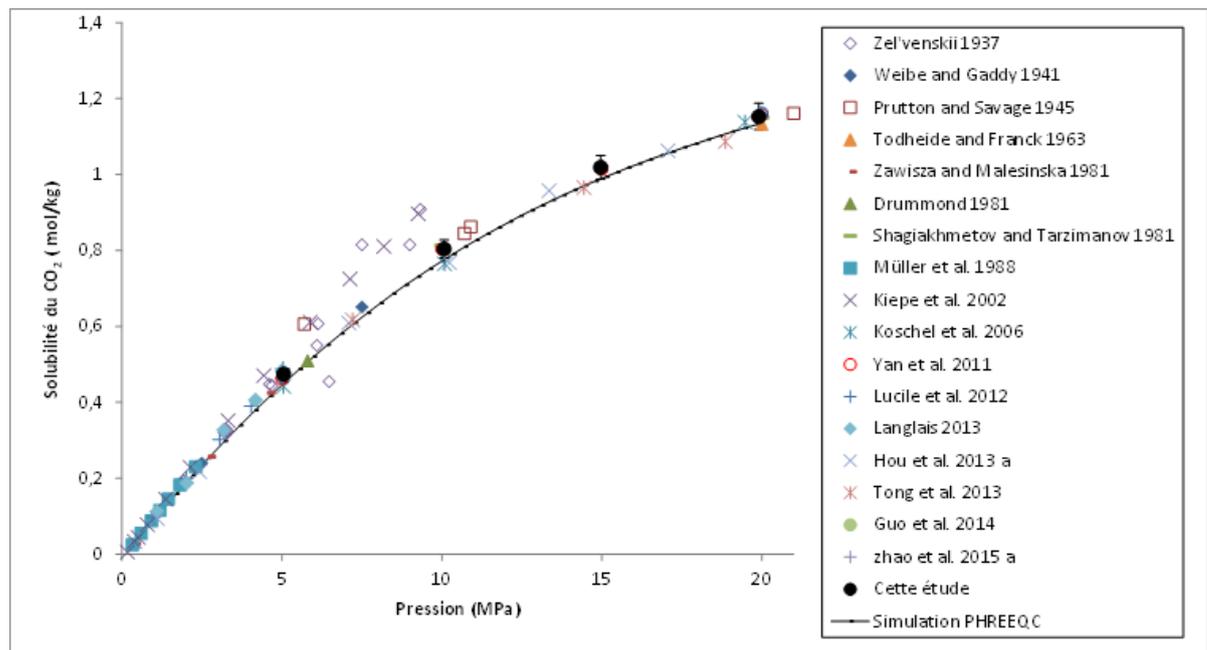
➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 373 K

Figure A.5.2 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 373 K.

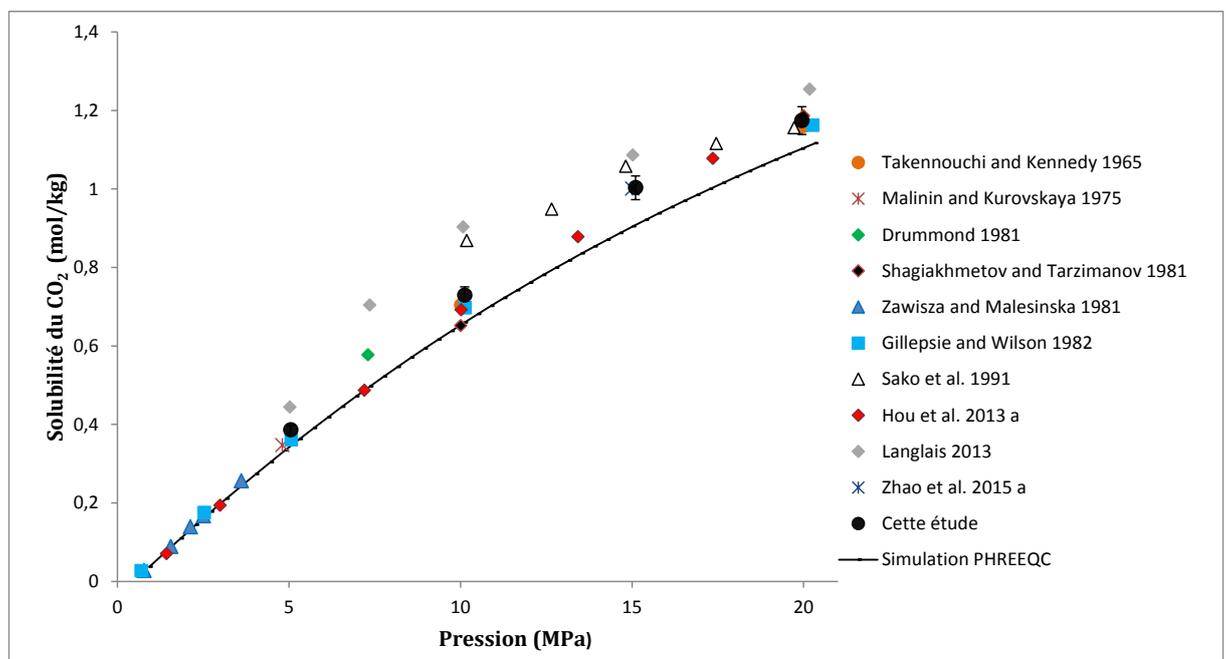
➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 423 K

Figure A.5.3 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 423 K.

Les figures A.5.1 et A.5.2 montrent que les résultats de simulations sont en bonne adéquation avec nos mesures expérimentales à 323 K et 373 K pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Les résultats de simulations sont légèrement inférieurs à nos mesures expérimentales dans l'intervalle de pression [10-20 MPa] à 423 K (figure A.5.3). L'écart entre les résultats de simulation et les données expérimentales est d'environ 9.5% à 10 MPa et 15 MPa et d'environ 6% à 20 MPa.

➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 323 K

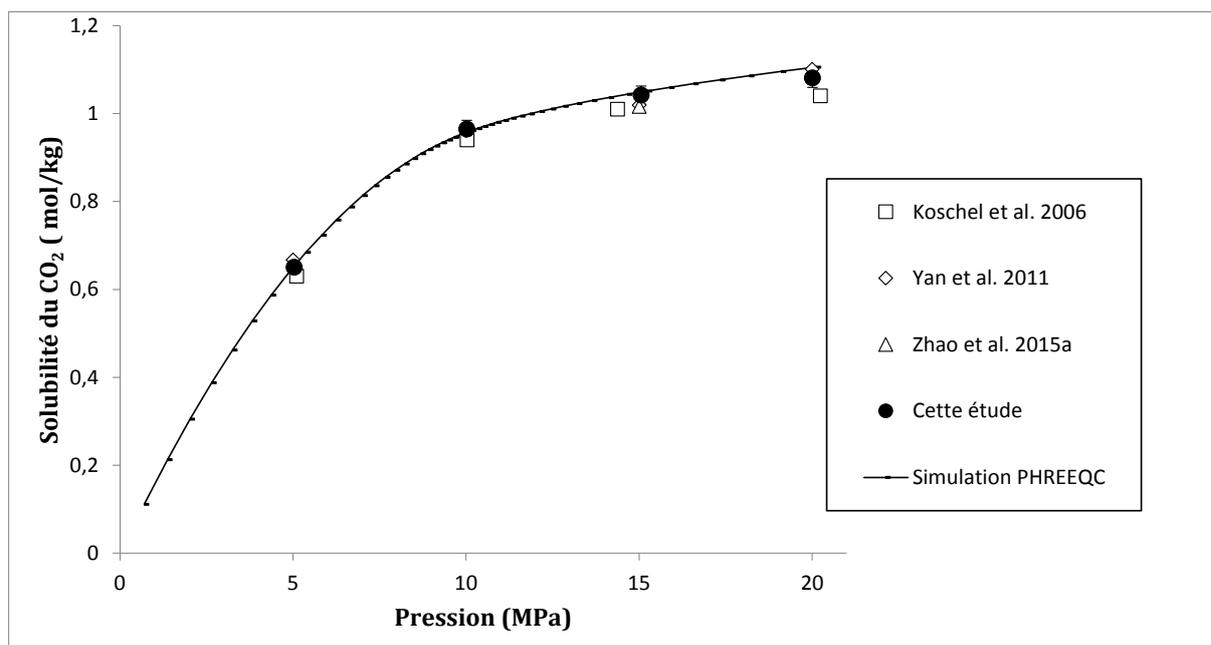


Figure A.5.4 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 323 K.

➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 373 K

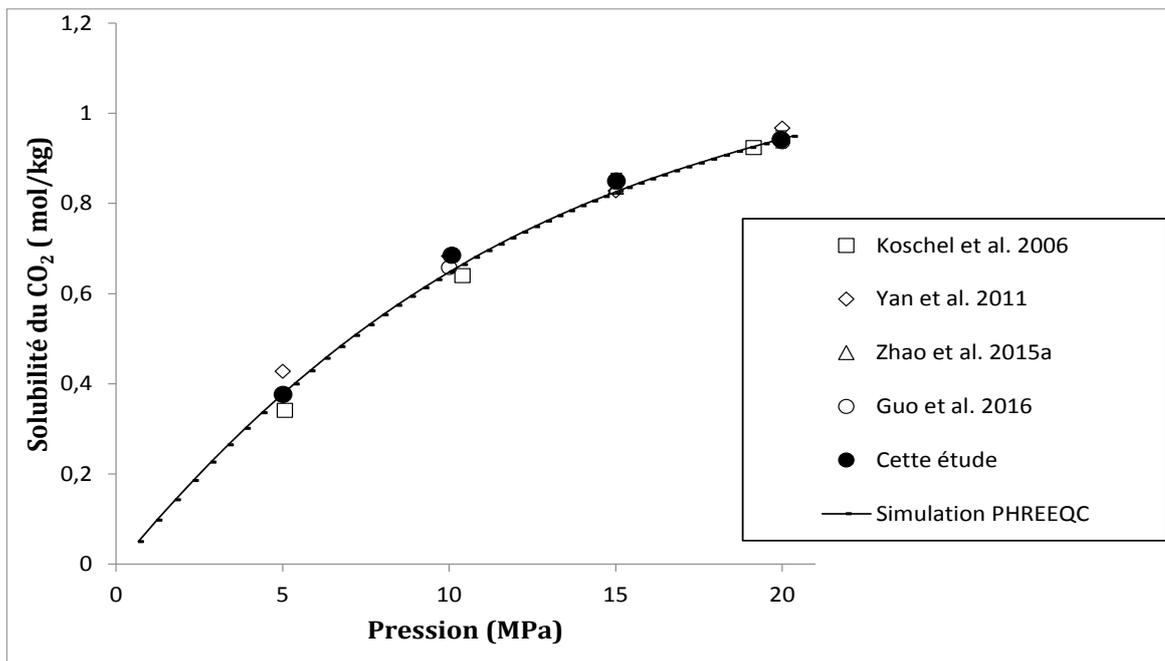


Figure A.5.5 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 373 K.

➤ CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 423 K

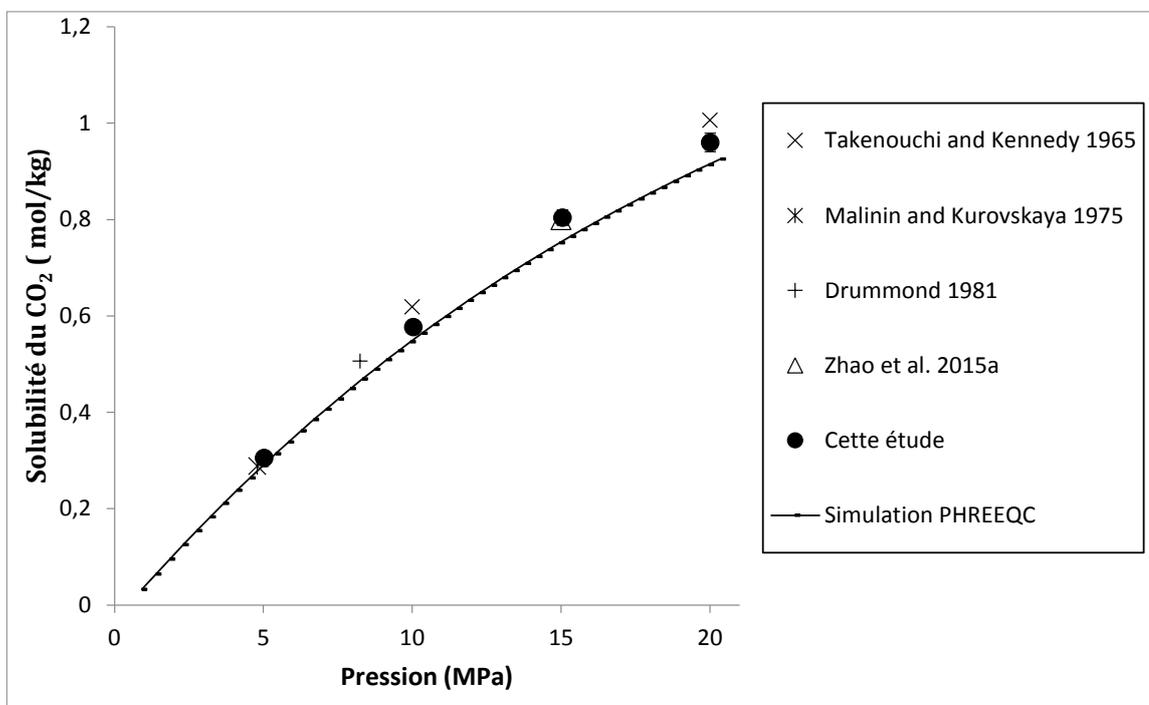


Figure A.5.6 : Comparaison des résultats de la simulation (PHREEQC) avec les mesures de solubilité obtenues expérimentalement et les données issues de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1mol/kg) à 423 K.

Les figures A.5.4 et A.5.5 montrent que les résultats de simulation sont en accord avec nos mesures expérimentales et avec les données issues de la littérature à 323 K et 373 K pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl (1 mol/kg).

La figure A.5.6 montre que les résultats de simulations sont inférieurs à nos mesures expérimentales d'environ 4,8 % à 6,9% dans l'intervalle de pression [10-20 MPa] à 423 K.