

THESE

Présentée à :

L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen

En vue de l'obtention du grade de :

Docteur

Discipline : Energétique – Génie des procédés

Par

Maria OUBOUKHLIK

Caractérisation du transfert de matière dans un spray réactif pour le traitement des fumées - Application au captage du CO₂

12 Juin 2015

Devant le jury composé de :

Chakib BOUALLOU

Gilles CABOT

Jean-Claude CHARPENTIER

Valérie CZOP

Lionel ESTEL

Éric FAVRE

Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN

Gérard GRÉHAN

Abdelkader LETTAT

Professeur des universités, CES, MINES-ParisTech — **Rapporteur**

Professeur des universités, CORIA, Université de Rouen

Directeur de recherche CNRS, LRGP — **Président**

Ingénieure, Etat-major, EDF

Professeur des universités, LSPC, INSA de Rouen — **Directeur**

Professeur des universités, LRGP, ENSIC Nancy — **Rapporteur**

Maître de conférences, LSPC, Université de Rouen — **Co-encadrante**

Directeur de recherche CNRS, CORIA — **Co-directeur**

Docteur ingénieur, IFPEN

REMERCIEMENTS

*A mes petits frères Youssef, Adil et Adam
A mes parents*

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) et au Complexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie (CORIA). Ce projet de recherche a bénéficié du soutien financier de la région Haute-Normandie et du programme INTERREG E3C3 France Angleterre, que je remercie vivement.

Je remercie mon directeur de thèse le Professeur Lionel ESTEL de m'avoir accueillie dans son équipe de recherche, pour sa confiance, son soutien et surtout pour ses enseignements qui ont mené à de longues et passionnées discussions sur le transfert de matière et de chaleur. Je remercie également mon co-directeur de thèse le Professeur Gérard GREHAN ainsi que ma co-encadrante de thèse Dr. Marie-Christine FOURNIER-SALAÜN pour leur soutien et leur aide durant la thèse.

Mes remerciements les plus sincères vont au Professeur Chakib BOUHALLOU et au Professeur Éric FAVRE de m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'au Professeur Jean-Claude CHARPENTIER pour avoir présidé le jury. Je remercie également le Professeur Gilles CABOT, Madame Valérie CZOP ainsi que le Dr. Abderlkader LETTAT d'avoir fait partie de mon jury de thèse.

J'adresse mes vifs remerciements au directeur du CORIA le Professeur Mourad BOUKHALFA ainsi qu'au directeur du LSPC le Professeur Béchara TAOUK de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux personnes qui m'ont aidée lors de la conception et de la mise en place des différents dispositifs expérimentaux utilisés durant cette thèse : Messieurs Bruno DARONNAT, Jacky GALLE et Benjamin QUEVREUX. J'adresse mes remerciements également au Dr. Sawitree SAENGKAEW, au Dr. Gilles GODARD et à Madame Carole GOBIN pour leur aide lors de l'installation des bancs optiques ainsi qu'à Monsieur Jean-Pierre HEBERT pour son aide lors de l'utilisation du réacteur calorimétrique.

Je suis également reconnaissante aux membres du secrétariat du LSPC pour leur sympathie et surtout pour leur efficacité avec des commandes toujours urgentes : Mesdames Giovanna DELAMARE, Axelle TRUFFERT, Murielle HIBLOT et Fatima MATTIUZ. Je remercie également les agents de laboratoires : Maria PEREIRA et Sylvie POUBELLE pour leur aide.

Mes pensées vont aussi aux différentes personnes avec qui j'ai pu interagir scientifiquement que ce soit au LSPC, au CORIA ou à l'université de Brighton: Dr. Alain LEDOUX, Dr. Isabelle POLAERT, Professeur Christophe DUMOUCHEL, Professeur Sergei SAZHIN, Dr. Cyril CRUA, Dr. Sébastien LEVENEUR et le doctorant Justin JACQUOT.

Je n'oublie pas les collègues et amis avec qui j'ai passé des moments très agréables aux laboratoires durant ces années de thèse: Manuel M., Nassim A., Nassima B., Viviana C., Romain R., Pierre G., Hanen S., Maxime W., Lila O., Chanisa K., Koy J., Ly C., Andres V., Wu Y., ... Enfin, je tiens à saluer l'ensemble du personnel du bâtiment DARWIN, du CORIA et de l'INSA de Rouen pour leur accueil et leur gentillesse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
-----------------------------	----

PARTIE A CAPTAGE DU CO₂ : GENERALITES
--

I. Le traitement des fumées	16
1. Les polluants atmosphériques.....	16
1.1. Le réchauffement climatique.....	16
1.2. Les gaz à effet de serre.....	17
2. Les émissions de CO ₂	18
2.1. L'origine des émissions de CO ₂	18
2.2. Le cas de la région Haute-Normandie	19
2.3. Les stratégies de réduction des émissions de CO ₂	20
II. Le captage du CO ₂	20
1. Les types de combustion	20
1.1. Les fumées issues d'une postcombustion	20
1.2. Les fumées issues d'une précombustion	22
1.3. Les fumées issues d'une oxycombustion.....	22
2. Les techniques existantes de captage du CO ₂	23
2.1. L'adsorption	23
2.2. La perméation membranaire	23
2.3. La cryogénie.....	24
2.4. L'absorption.....	24
2.4.1. L'absorption physique	24
2.4.2. L'absorption chimique.....	25
3. Devenir du CO ₂ après captage.....	25
3.1. Le stockage du CO ₂	25
3.2. La valorisation du CO ₂	26
3.2.1. Sans transformation.....	26
3.2.2. Avec transformation chimique	27
4. Exemples de pilotes de captage du CO ₂ en Haute-Normandie.....	27
4.1. L'économie circulaire par Veolia Environnement.....	27
4.2. L'unité de captage d'EDF.....	28
4.3. L'unité d'Air liquide	28

III. Le procédé d'absorption/désorption en postcombustion	29
1. Les solvants de captage	29
2. Une unité standard	30
3. Les contacteurs.....	32
3.1. Les types de contacteurs.....	32
3.2. Le choix du contacteur	33
4. Les colonnes à pulvérisation	34
4.1. Utilisation et avantages	34
4.2. Les atomiseurs.....	35
Conclusion de la partie A.....	37
Liste des figures de la partie A.....	38
Liste des tableaux de la partie A.....	38

PARTIE B

ABSORPTION DU CO₂ PAR LA MONOETHANOLAMINE

Introduction de la partie B	40
I. Généralités sur le mécanisme d'absorption avec réaction chimique	41
1. Description de l'absorption chimique du CO ₂ par la MEA	41
1.1. Le mécanisme de réaction entre la MEA et le CO ₂	41
1.2. La cinétique de la réaction	42
2. Les paramètres de transfert de matière	44
2.1. La diffusivité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA	44
2.1.1. Coefficient de diffusion du CO ₂ et du N ₂ O dans l'eau.....	44
2.1.2. Coefficient de diffusion de N ₂ O dans une solution aqueuse de MEA.....	44
2.1.3. Coefficient de diffusion du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA à 30% (w,w).....	45
2.2. La solubilité du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA.....	46
2.2.1. La constante de Henry du CO ₂ et de N ₂ O dans l'eau.....	46
2.2.2. La constante de Henry de N ₂ O dans une solution aqueuse de MEA	47
2.2.3. La constante de Henry de la MEA dans une solution aqueuse de MEA	49
3. Les propriétés des solutions aqueuses de MEA 30% (w,w) chargées.....	49
3.1. La masse volumique et la viscosité dynamique des solutions chargées en MEA.....	49
3.2. La tension de surface des solutions aqueuses de MEA	50

3.3.	L'indice de réfraction des solutions chargées	51
4.	Les paramètres de transfert de chaleur	51
4.1.	L'enthalpie molaire de réaction.....	51
4.2.	La capacité thermique massique des solutions aqueuses de MEA chargées	53
4.3.	La conductivité thermique de la MEA	54
5.	Conclusion	55
II.	Dispositif expérimental et méthode	55
1.	Description du dispositif expérimental.....	55
2.	La procédure utilisée lors d'une absorption	57
3.	L'analyse des prélèvements effectués.....	59
3.1.	La méthode d'analyse	59
3.2.	Le taux de charge réel des prélèvements	59
3.3.	L'incertitude sur la préparation des solutions	59
4.	La méthode de mesure calorimétrique.....	60
5.	Exemple d'une absorption	61
III.	Résultats : Mesure d'indice de réfraction et de masse volumique	62
1.	L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température et de la concentration de CO ₂ absorbé.....	62
1.1.	L'indice de réfraction d'une solution aqueuse de MEA à 30 %.....	63
1.2.	L'évolution de l'indice de réfraction durant l'absorption en fonction de la température...64	
1.3.	L'indice de réfraction en fonction de la concentration de CO ₂ absorbé.....	65
1.4.	Corrélation par régression polynomiale	65
1.5.	L'incertitude totale de la calibration pour les mesures GRT	66
2.	La masse volumique des solutions chargées	67
IV.	Résultats annexes: Mesures thermiques.....	68
1.	L'enthalpie d'absorption	68
2.	La capacité thermique massique	70
	Conclusion de la partie B.....	71
	Notations utilisées dans la partie B.....	72
	Liste des figures de la partie B	73
	Liste des tableaux de la partie B.....	73

PARTIE C MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE GOUTTE
--

Introduction de la partie C	76
I. Modélisation utilisant les théories de transfert de matière existantes	77
1. Le transfert de matière lors d'une absorption.....	77
1.1. Généralités	77
1.2. Les théories de transfert de matière	78
1.2.1. La théorie du double film.....	78
1.2.1. La théorie de pénétration	80
1.2.2. La théorie de renouvellement de surface	80
1.2.3. Les théories mixtes.....	80
1.2.4. Conclusion	81
1.3. Le coefficient de transfert de matière dans une sphère	82
1.3.1. La goutte rigide	82
1.3.2. La goutte à circulation interne d'Hadamard.....	84
1.4. Conclusion	84
2. Application des théories existantes au captage du CO ₂ par une goutte de MEA	85
2.1. Modélisation avec la théorie du film plan	85
2.2. Régime de transfert et pertinence de l'utilisation d'une colonne à pulvérisation.....	88
2.3. La validité du film plan pour la goutte	89
2.4. Les temps caractéristiques de diffusion et de convection.....	90
2.5. Comparaison avec les modèles en transitoire	92
2.5.1. Le facteur d'accélération	92
2.5.2. Comparaison des différentes théories.....	93
3. Le CO ₂ absorbé par la goutte	94
3.1. Le flux moyen de CO ₂ absorbé par la goutte.....	94
3.2. La hauteur de chute pour la saturation des gouttes.....	95
4. Conclusion	97
II. Modélisation du transfert de matière lors de l'absorption chimique du CO ₂ par une goutte de MEA	98
1. Les hypothèses du modèle et objectifs	99
2. La mise en équation	100
2.1. Les bilans de matière.....	100
2.2. Les conditions aux limites côté gaz	100

2.3.	Les conditions aux limites au centre de la goutte	100
2.4.	Les conditions initiales	100
3.	Simulation sous COMSOL	101
3.1.	Description de l'outil et objectifs	101
3.2.	Le maillage	102
4.	Résultats : Concentrations des réactifs et flux de CO ₂ absorbé.....	103
4.1.	L'influence de la température de goutte	104
4.2.	L'influence de la composition initiale du solvant.....	107
4.3.	L'influence de la taille de goutte	109
4.4.	L'influence de la pression partielle de CO ₂ dans la phase gaz.....	111
5.	Conclusion	113
III.	Contribution du transfert de chaleur.....	114
1.	Les hypothèses du modèle énergétique	114
2.	La mise en équation du transfert de chaleur dans la goutte	116
2.1.	Le bilan de chaleur.....	116
2.2.	La convection forcée à l'interface gaz liquide	116
2.2.1.	Les conditions aux limites.....	116
2.2.2.	Expression du coefficient d'échange thermique	116
3.	Résultats du couplage des transferts de matière et de chaleur.....	117
3.1.	L'influence de la température de l'atmosphère gaz.....	117
3.2.	L'influence de la température initiale de goutte	119
	Conclusion de la partie C.....	122
	Notations utilisées dans la partie C.....	124
	Liste des figures de la partie C	125
	Liste des tableaux de la partie C.....	128

PARTIE D CARACTERISATION DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LES GOUTTES D'UN SPRAY REACTIF PAR REFRACTOMETRIE ARC EN CIEL GLOBALE

	Introduction de la partie D	130
I.	La réfractométrie arc en ciel.....	131
1.	L'indice de réfraction	131
2.	La réfractométrie arc en ciel standard	133
3.	La réfractométrie arc-en-ciel globale (GRT).....	141

3.1.	De la SRT à la GRT	141
3.2.	Description de la lumière : Le code utilisé	142
3.3.	L'influence de l'indice de réfraction et de la taille de goutte sur l'arc en ciel.....	144
II.	Matériel et méthode.....	146
1.	L'installation de captage.....	146
1.1.	Description.....	146
1.2.	La méthode d'absorption.....	149
1.3.	La génération du spray	149
2.	Le banc optique pour la mesure GRT.....	151
2.1.	Description du banc optique	151
2.2.	Alignement des composants et méthode de mesure.....	153
2.3.	La calibration angulaire	153
3.	Le banc optique pour la mesure PDA.....	155
3.1.	Description du banc	155
3.2.	La méthode de mesure.....	156
III.	Résultats: Caractérisation de la distribution de taille et de vitesse par PDA.....	158
1.	La distribution de taille	158
2.	La distribution de vitesse	160
IV.	Résultats : Mesure de transfert de matière lors de l'absorption chimique du CO ₂	164
1.	Résultats préliminaires : Mesure de l'indice de réfraction d'un spray non réactif	164
1.1.	L'incertitude sur la mesure d'indice de réfraction.....	164
1.2.	L'indice de réfraction	164
1.3.	La distribution de taille par GRT.....	167
1.4.	Discussion et conclusion	167
2.	Mesure du transfert de matière lors de l'absorption du CO ₂	169
2.1.	Objectifs	169
2.2.	Le déplacement de l'arc en ciel.....	169
2.3.	L'évolution de l'indice de réfraction avec la hauteur de chute	171
2.3.1.	La distribution de l'indice de réfraction de la MEA propre	171
2.3.2.	L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la hauteur de chute.....	172
2.4.	L'évolution de la concentration de CO ₂ absorbé.....	176
2.5.	Le flux de CO ₂	178
3.	Comparaison avec les résultats de la simulation numérique	179
	Conclusion de la partie D.....	180

Notations utilisées dans la partie D.....	182
Liste des figures de la partie D.....	183
Liste des tableaux de la partie D.....	185

PARTIE E CARACTERISATION DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LA PHASE GAZ
--

Introduction de la partie E.....	188
I. Preliminaires.....	189
1. Le coefficient de transfert de matière côté gaz.....	189
2. L'expression de K_{Ga}	190
3. Etudes de transfert gaz liquide à travers K_{Ga}	191
4. Etude de transfert gaz liquide en termes d'efficacité de captage.....	193
II. Dispositif expérimental et méthode d'analyse.....	195
1. Description du dispositif expérimental.....	195
1.1. La génération du spray	197
1.2. La génération du flux gazeux	198
1.3. Le système de prélèvement.....	198
2. L'analyse par spectrométrie infrarouge	200
3. Description des expériences	203
III. Résultats : Efficacité du captage du CO_2	204
1. L'influence du débit liquide sur l'efficacité	204
2. L'influence du titre volumique de CO_2 à l'entrée.....	206
3. L'influence du débit de gaz.....	207
4. L'influence de la hauteur de chute.....	209
Conclusion de la partie E.....	211
Notations utilisées dans la partie E	212
Liste des figures de la partie E.....	214
Liste des tables de la partie E.....	215
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	216
REFERENCES.....	219
ANNEXES.....	228
RESUME / ABSTRACT.....	246

INTRODUCTION GENERALE

La maîtrise des émissions des polluants atmosphériques est l'un des défis actuels majeurs afin de protéger d'une part la santé humaine, et d'autre part éviter les conséquences du réchauffement climatiques sur la planète.

C'est ainsi que le contexte de cette thèse s'inscrit dans la maîtrise des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère dans le but de limiter le réchauffement climatique. Ces rejets concernent principalement les émissions issues des combustibles fossiles et particulièrement les émissions de CO₂ représentant 80% des GES.

La Haute-Normandie est la 4^{ème} région émettrice de CO₂ en France et son paysage scientifique et technologique est organisé en 6 Grands Réseaux de Recherche (GRR) dont le réseau des Sciences de l'Environnement, analyse et gestion des Risques (SER). Cette thèse fait partie du projet de la Maîtrise des Emissions et Rejets de polluants (MER) du GRR SER et est financée par la région Haute-Normandie.

Ces travaux de thèse s'inscrivent également dans le cadre du programme Européen de coopération transfrontalière Interreg IV E3C3 entre la France et l'Angleterre. Ce pôle a pour but d'améliorer les systèmes de production d'énergie et d'obtenir une combustion propre. C'est dans cette optique que le LSPC, le CORIA et l'université de Brighton se sont impliqués dans le projet grâce à l'expérience de l'un dans le captage du CO₂ et des autres dans l'utilisation des sprays et du diagnostic optique.

L'analyse des technologies disponibles montrent que le captage du CO₂ en postcombustion par absorption/désorption par procédé amine est la technologie la plus mature et la plus adaptée à la majorité des installations existantes. Toutefois, en plus de l'optimisation énergétique, le procédé nécessite une optimisation du transfert de matière dans la colonne d'absorption, afin de choisir un contacteur efficace.

Une alternative aux colonnes à garnissages est l'utilisation de colonnes à pulvérisation (ou à spray) dans le but d'améliorer le transfert de matière pendant l'absorption. En effet, les colonnes à pulvérisation offrent une plus grande surface d'échange et une faible perte de charge côté gaz. Elles sont utilisées en amont des procédés industriels de captage de CO₂ afin de laver les fumées des SO_x et autres polluants hautement solubilisés dans l'eau.

Ce travail de thèse a pour objectif l'étude du transfert de matière gaz-liquide lors du captage du dioxyde de carbone (CO₂) par un spray composé d'une solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) initialement titrée à 30 % massique. Ce transfert de matière repose sur l'absorption du CO₂ accompagnée par une réaction chimique avec la MEA.

Afin de caractériser le transfert de CO₂ dans la phase gaz vers le spray réactif, une technique non intrusive est utilisée pour mesurer la concentration de CO₂ absorbé dans les gouttes du spray : la réfractométrie arc-en-ciel globale (GRT pour Global Rainbow Technique).

Cette technique, utilisant un laser, est une mesure locale dans le spray de l'indice de réfraction de gouttes dans un volume de mesure de l'ordre du mm³.

L'indice de réfraction est directement lié à la masse volumique de la solution, et par conséquent à sa concentration et à sa température.

Lors de l'absorption chimique du CO₂ par des gouttes de MEA, la concentration et la température des gouttes évolue en fonction de la quantité de CO₂ capté.

Ainsi, grâce à une calibration entre l'indice de réfraction, la température et la concentration de CO₂ absorbé (ou quantité de CO₂ absorbé rapportée au volume des gouttes), il est possible, à travers une mesure d'indice de réfraction, d'obtenir la concentration de CO₂ absorbé dans les gouttes.

Pour l'étude du transfert de matière dans les gouttes, une cellule de captage du CO₂ est mise en place et est couplée à un banc optique de mesure GRT. La cellule de captage est munie d'un générateur de gouttes piézoélectrique permettant l'atomisation d'une solution aqueuse de MEA à 30 % massique dans une atmosphère de CO₂ pur.

Ainsi, les deux objectifs principaux de l'étude du transfert de matière dans les gouttes sont :

- L'application de la GRT à un spray lors d'une absorption accompagnée par une réaction chimique.
- Le suivi du transfert de matière dans les gouttes à travers la mesure de la concentration de CO₂ absorbé.

En effet, la GRT est pour la première fois, dans ces travaux de thèse, étudiée et appliquée à un spray réactif lors d'une absorption chimique. La validation de l'application permettrait une généralisation de l'utilisation de la technique à d'autres couples polluant/solvant.

De plus, l'originalité de ce travail réside aussi dans le côté non-intrusif de la mesure puisque le laser est envoyé sur un nuage de gouttes du spray pour suivre l'évolution de l'indice de réfraction.

D'un autre côté, l'objectif appliqué de ce travail est d'analyser la viabilité des colonnes à pulvérisation principalement pour le traitement des fumées et particulièrement pour le captage du CO₂.

Pour cela, une colonne de captage de CO₂ à échelle laboratoire est mise en place. Elle est munie d'une analyse gaz par infra-rouge afin de caractériser le transfert de matière côté gaz. Cette colonne est un contacteur à spray généré par un atomiseur à pression.

Le solvant utilisé est une solution aqueuse de MEA 30 % atomisée circulant à contre-courant d'un flux gazeux à basses teneurs en CO₂, afin de s'approcher des conditions opératoires des fumées industrielles.

Des prélèvements de gaz sont effectués au niveau des fumées lavées, permettant de connaître l'évolution de la composition de CO₂.

Ainsi, les deux objectifs de cette étude sont :

- L'analyse de la viabilité des colonnes à pulvérisation pour le captage du CO₂.
- La mesure du coefficient de transfert de matière global côté gaz.

Plusieurs études se sont intéressées au transfert de matière côté gaz en utilisant une colonne à pulvérisation. Cependant, très peu de données sont disponibles concernant le captage du CO₂ par un spray de MEA.

Ce manuscrit présente les principaux résultats obtenus, les différents moyens et les méthodes développées dans ces travaux de thèse. Il est organisé en cinq parties.

La **partie A** est une revue bibliographique générale du contexte de la thèse qui est le captage du CO₂. Cette partie est consacrée à l'introduction du traitement des fumées en général et à un état de l'art des différentes techniques utilisées pour le captage du CO₂ en postcombustion, et en particulier par procédé d'absorption/désorption utilisant la MEA comme solvant. Enfin, l'importance du choix du contacteur et les avantages de la colonne à pulvérisation sont présentés.

La **partie B** débute par une présentation des phénomènes de transfert de matière ayant lieu lors de l'absorption chimique du CO₂ par la MEA ainsi qu'une revue des différents paramètres physico-chimiques, des paramètres de transfert de matière et de chaleur impliqués dans l'absorption.

L'objectif principal de cette partie est consacré à la calibration GRT qui correspond à une corrélation entre l'indice de réfraction, la température et la quantité de CO₂ absorbé. Pour cela, des absorptions de CO₂ par la MEA sont réalisées dans un réacteur agité semi-fermé et des prélèvements sont effectués à plusieurs quantités de CO₂ absorbé.

Ces prélèvements font ensuite l'objet de mesures d'indice de réfraction dans un réfractomètre standard à effet Peltier.

La **partie C** traite de la modélisation du transfert de matière lors de l'absorption chimique du CO₂ par une goutte de MEA. La modélisation est faite sous COMSOL Multiphysics® et permet de visualiser les principaux paramètres influant sur le flux de CO₂ absorbé. Ainsi, les concentrations des réactifs (CO₂ et MEA) et le flux de CO₂ transféré à travers l'interface de la goutte sont obtenus au cours du temps.

Enfin, les parties D et E portent respectivement sur la caractérisation côté liquide par GRT des gouttes et la caractérisation côté gaz.

La **partie D** débute par une caractérisation de la distribution de taille et de vitesse du spray piézoélectrique par anémométrie à phase Doppler (PDA pour Phase Doppler Anemometry). Pour cela, un banc optique PDA commercial est utilisé.

Une fois la granulométrie et la cinétique du spray connues, les mesures de la concentration de CO₂ absorbé par GRT permettent de calculer un flux de CO₂ absorbé au cours du temps. Celui-ci est comparé au flux modélisé sous COMSOL selon les conditions opératoires de la mesure GRT.

La **partie E**, quant à elle, est une mesure du transfert de matière par spectrométrie infra-rouge dans la phase gazeuse et permet d'accéder au coefficient global de transfert de matière côté gaz et de déterminer l'efficacité des colonnes à pulvérisation appliquées au captage du CO₂ par la MEA.

A. CAPTAGE DU CO₂ : GENERALITES

I. Le traitement des fumées

En novembre 2014, le lien entre les activités humaines et l'accroissement des températures constaté depuis 1950 est étudié depuis plusieurs années notamment par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC). En effet, le lien est passé du niveau de certitude probable (GIEC 2007) à extrêmement probable (GIEC 2014).

1. Les polluants atmosphériques

1.1. Le réchauffement climatique

Le réchauffement climatique est caractérisé par l'augmentation de la quantité de chaleur dans la surface terrestre, et par conséquent de la température moyenne du globe. La principale cause de ce réchauffement global est l'effet de serre. Ce dernier est un phénomène parfaitement naturel dû à la fine couche enveloppant la terre qui retient une partie du rayonnement terrestre réchauffant la terre, qui émet à son tour un rayonnement qui restera piégé par les gaz à effet de serre (GES). En l'absence de l'effet de serre, la température de la terre, de 15°C en moyenne, ne dépasserait pas les -18°C.

Toutefois, en quantité importante, l'effet de serre a pour conséquence une série de phénomènes indésirables et de catastrophes naturelles (GIEC 2007). En effet, les GES à longue durée de vie voient leurs émissions l'emporter sur leurs absorptions naturelles par les océans, la végétation... Le GIEC est arrivé à la conclusion que l'augmentation des GES est principalement de cause anthropique pouvant mener à des conséquences climatiques graves et irréversibles pour l'être humain et l'écosystème (figure A.1).

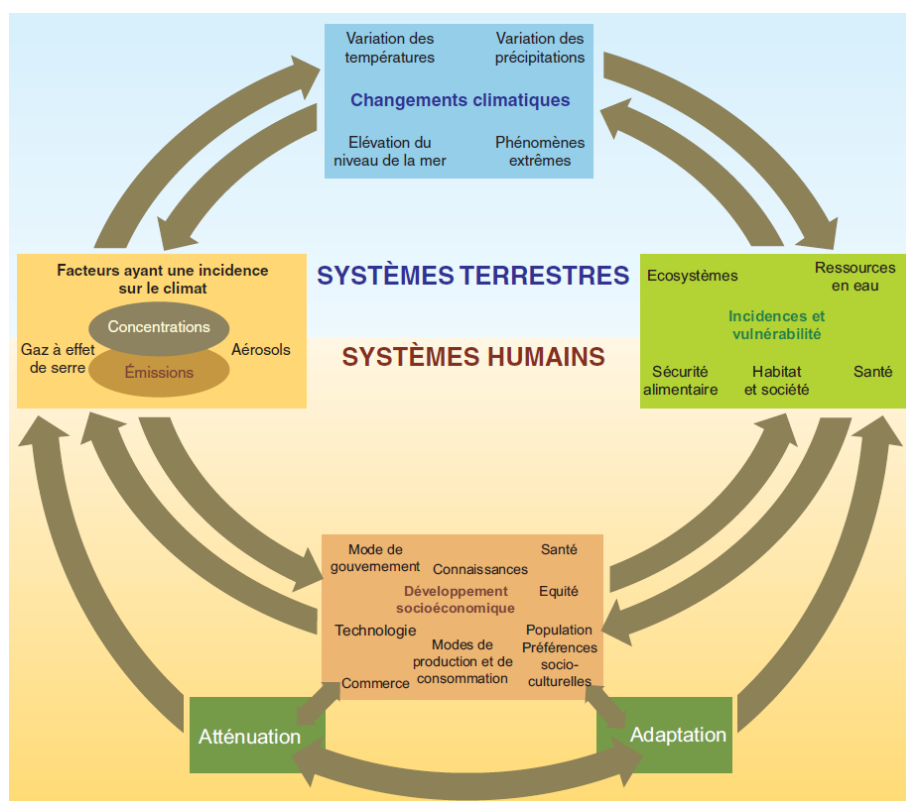


Figure A.1. Facteurs humains de l'évolution du climat, effets du changement climatique et réponses apportées (source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007)

Ainsi, le rapport du GIEC en 2007 a montré une élévation de température moyenne de 1°C depuis 1910 et une montée du niveau moyen des océans de 16 cm en 100 ans, comme reporté à la figure A.2.

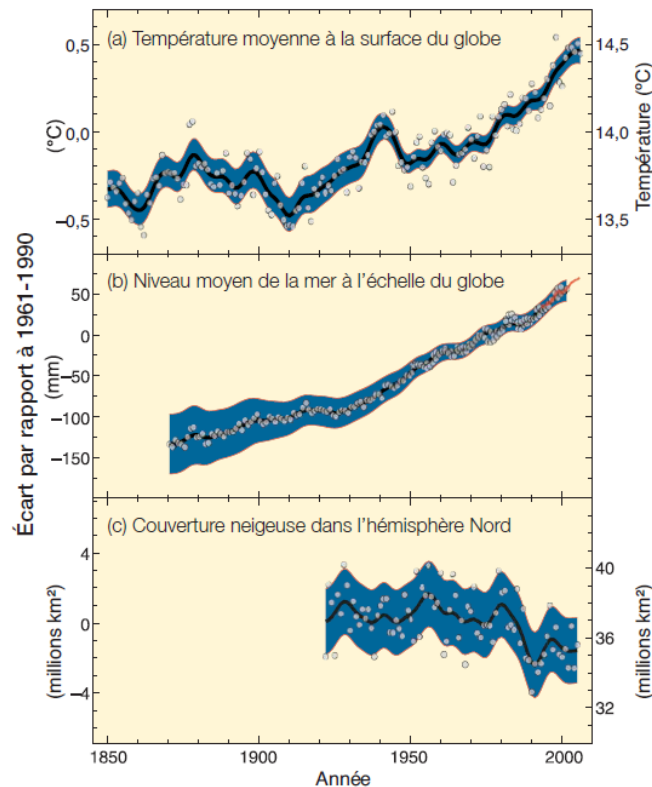


Figure A.2. Evolution des températures à la surface de la terre, du niveau de la mer et de la couverture neigeuse (source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007)

Toutefois, le 5^{ème} rapport du GIEC (novembre 2014) prévoit une hausse du niveau des mers, tous scénarios confondus, située entre 29 et 82 centimètres d'ici la fin du 21^{ème} siècle (2081-2100). Globalement, les conséquences du réchauffement climatique dues au GES sont les suivantes :

- Températures et précipitations extrêmes
- Montée du niveau moyen des océans
- Fonte de la banquise
- Effets négatifs sur l'agriculture
- Effets négatifs sur la faune et la flore
- Augmentation de l'intensité des cyclones tropicaux

1.2. Les gaz à effet de serre (GES)

En 1997, la démarche de lutte contre les GES a débouché sur le protocole de Kyoto signé par 188 pays. Les principaux GES régulés par le protocole et d'origine anthropique sont le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote, les fluorocarbures, chlorofluorocarbures et hexafluorure de soufre. Les émissions des GES anthropiques sont principalement issues des secteurs d'approvisionnement en énergie et de l'industrie. La figure A.3 représente la part de ces six GES dans les émissions mondiales en 2004. Les émissions des six gaz à effet de serre ont augmenté de 70 % depuis 1970 et de 24 % depuis 1990 pour atteindre 49 Gt CO₂éq. en 2004 (GIEC 2007).

Le principal gaz à effet de serre est le CO₂ avec une part totale de 76,7 % dont 56,6 % issu des énergies fossiles. De plus, c'est le GES dont les émissions ont le plus rapidement augmenté sur la période 1970-2004 (80 %) comme l'indique Lecomte et al. (2010). Cette augmentation est principalement due au développement des utilisations des énergies fossiles.

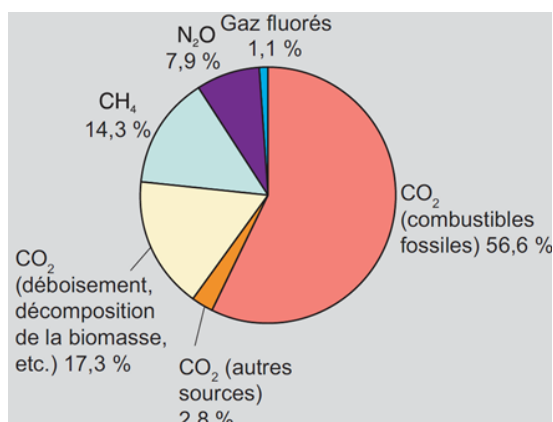


Figure A.3. Répartition des 6 GES anthropiques dans les émissions en 2004
(source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007)

2. Les émissions de CO₂

2.1. Origine des émissions de CO₂

Les émissions de CO₂ en France et en Union Européenne sont principalement issues des secteurs de production d'énergie, comme le montrent les figures A.4 et A.5. Elles représentent 95 % en France et 94 % en U.E. Au niveau de l'U.E., le secteur le plus émetteur de CO₂ est celui de la production d'électricité avec 32 % des émissions, devant celui des transports avec 25 % des émissions. En revanche, le secteur le plus émetteur en France est celui des transports avec 35 % tandis que celui de la production d'électricité et de chaleur est relativement peu émetteur (12 %). Ceci est en raison de l'importance de la production d'électricité nucléaire d'origine Française comparée à la moyenne Européenne.

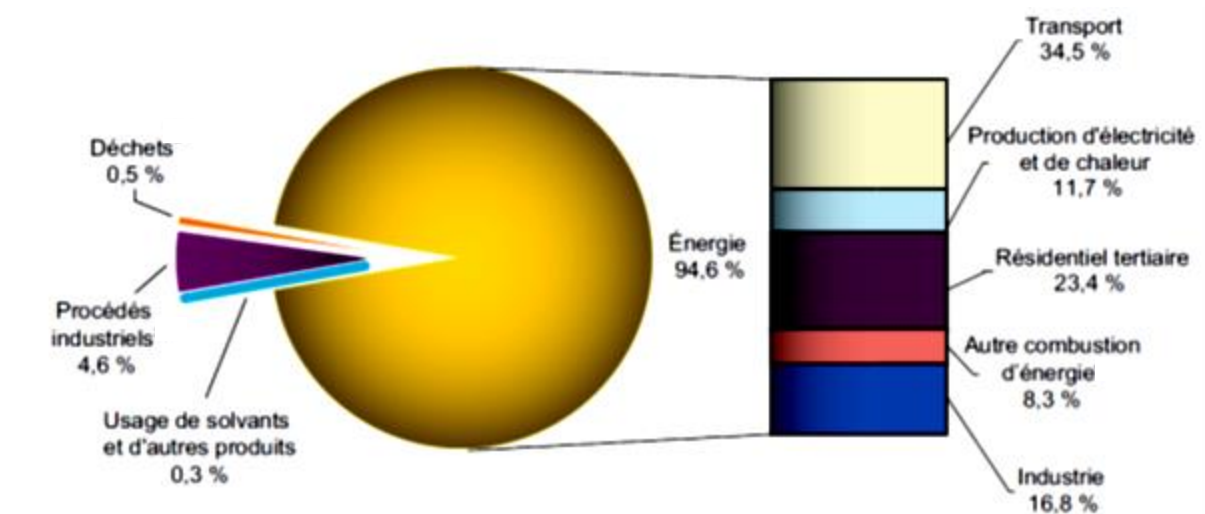


Figure A.4. Répartition des émissions de CO₂ en France
(source: Service de l'observatoire et des statistiques d'après citepa juin 2011)

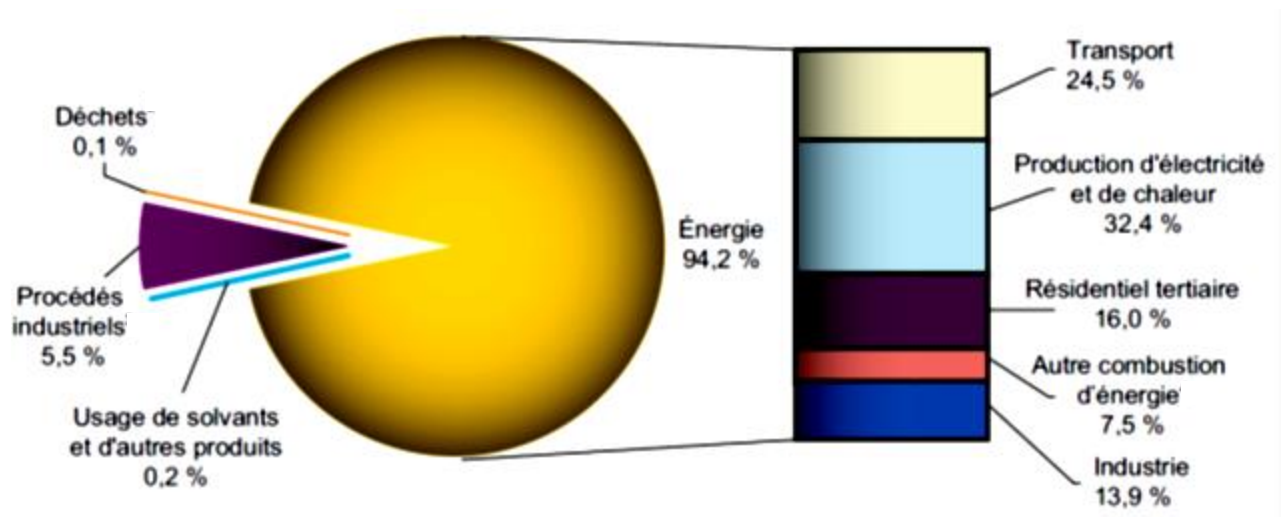


Figure A.5. Répartition des émissions de CO₂ en U.E.
(source: Service de l'observatoire et des statistiques d'après citepa juin 2011)

2.2. Le cas de la région Haute-Normandie

La région Haute-Normandie est la 4^{ème} plus grande région émettrice de CO₂ en France après les régions PACA, Nord-Pas-de-Calais et Lorraine (Lecomte et al. 2010). Elle comptabilise 19 sources émettrices et représente 13 % du total des émissions de CO₂ en France.

La figure A.6 montre les provenances des émissions de CO₂ en Haute-Normandie. Le secteur industriel est de loin le plus gros émetteur avec environ 73% des émissions totales.

Il est suivi par le secteur des transports (15 %) et par celui du chauffage résidentiel (8%).

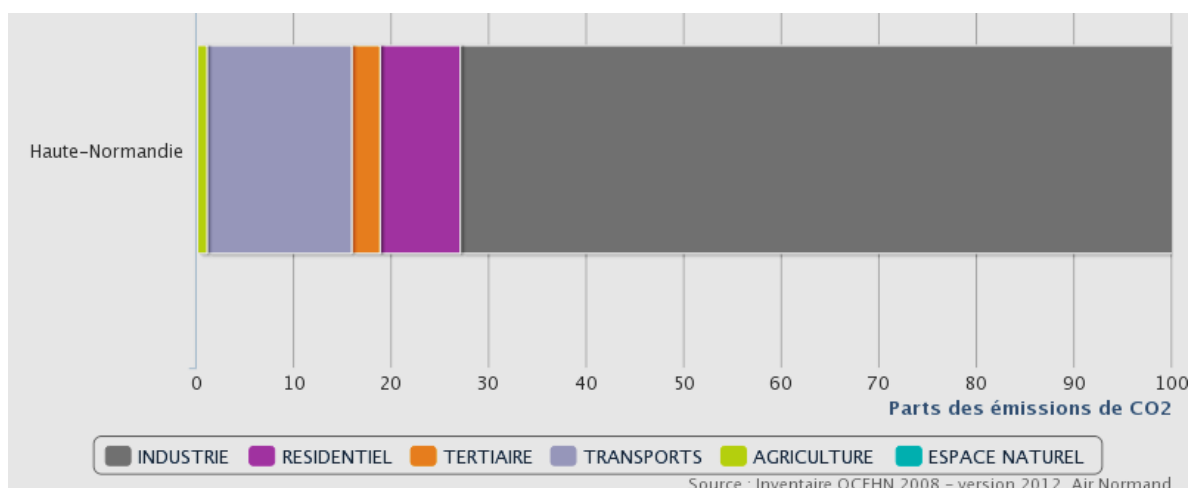


Figure A.6. Origine des émissions de CO₂ par secteurs
(source: Observatoire Climat Air Energie - Haute Normandie, d'après l'inventaire OCEHN 2008 - version 2012, Air Normand)

2.3. Les stratégies de réduction des émissions de CO₂

Les stratégies de réductions des émissions de CO₂ peuvent être classées en cinq grandes catégories (Lecomte et al. 2010) :

- La maîtrise des consommations énergétiques
- L'utilisation des énergies renouvelables
- L'utilisation du nucléaire
- Le renforcement des puits naturels de CO₂
- Et la gestion des énergies fossiles dont le captage du CO₂

La croissance de la démographie mondiale et la demande d'énergie par habitant d'une part, la disponibilité des ressources fossiles d'autre part, conduisent ces dernières à conserver leur rôle important durant les prochaines décennies. Par suite, le recours au captage du CO₂ s'avère être une stratégie prometteuse de transition aux côtés de solutions additionnelles telles que l'efficacité énergétique et le développement des énergies renouvelables.

II. Le captage du CO₂

Le paragraphe précédent montre que les émissions de CO₂ sont les principales émissions de gaz à effet de serre en cause du réchauffement climatique et qu'elles sont principalement issues de la combustion fossile. Une des voies de réduction de ces émissions est le captage de CO₂. Ce paragraphe présente les différents types de combustion mettant en œuvre le captage du CO₂, les différentes techniques de captage et enfin le devenir du CO₂ capté.

1. Les types de combustion

Les fumées de combustion ont des propriétés différentes selon le type de combustion. La plus commune est la postcombustion faisant intervenir un combustible fossile (charbon, gaz, ...) et l'air. Il est possible de changer les propriétés des fumées et de la combustion elle-même selon l'objectif du procédé. Ainsi, changer le combustible mène à la précombustion tandis que changer le comburant mène à l'oxycombustion.

Ces trois types de combustions (postcombustion, précombustion et oxycombustion) sont présentés dans cette partie.

1.1. Les fumées issues d'une postcombustion

C'est la combustion standard où le combustible (fossile ou biomasse) réagit avec l'oxygène de l'air pour donner des fumées composées principalement de N₂, d'O₂, de H₂O et de CO₂. Ces fumées dépendent fortement du type de combustible et contiennent généralement d'autres polluants tels que les SO_x et les NO_x.

Les fumées ainsi chargées en CO₂ passent par une installation de captage en aval (figure A.7).

Le captage du CO₂ en postcombustion peut se faire de différentes manières mais l'absorption chimique reste la plus adaptée comme le montre le paragraphe 2.4. L'avantage de cette technique est son adaptabilité aux installations de combustion déjà existantes. Il est donc avantageux économiquement de capter le CO₂ en postcombustion en évitant de changer la production du combustible comme dans la précombustion ou du comburant comme dans l'oxycombustion.

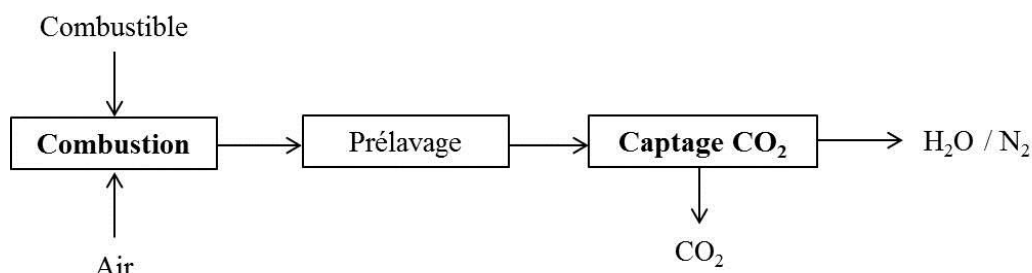


Figure A.7. Schéma du captage du CO₂ en postcombustion

Les fumées de postcombustion sont produites en général à basse pression mais à haute température. Les produits de la combustion sont des oxydes de soufre (SO_x) et d'azote (NO_x) en quantités non négligeables et un traitement en amont de l'unité de captage (FGD par spray) permet de nettement baisser leurs concentrations.

D'autre part, la composition en CO₂ des fumées en postcombustion dépend de l'émetteur. En effet, une centrale électrique à charbon produira en général entre 10 et 15 % de CO₂ tandis que ce taux augmente jusqu'à 30 % dans le cas des fumées issues d'un haut-fourneau.

Lecomte et al. 2010 ont réalisé un bilan des propriétés des fumées selon leurs différentes origines, comme indiqué au tableau A.1.

		Centrale thermique		Cimenterie	Sidérurgie
		Gaz naturel	Charbon Chaudière supercritique (charbon pulvérisé ^a /lit fluidisé circulant ^b)	Voie sèche, en sortie de cheminée avec broyeur vertical	Haut-fourneau conventionnel/avec recyclage du gaz de tête
Capacité		600 MWe	600 MWe	2 300 t/j de clinker	9 700 t/j de fonte chaude
Débit de fumées	Nm ³ /h	3 300 000	1 700 000/1 750 000	250 000	600 000/520 000
Masse volumique	kg/Nm ³	1,3	1,3	1,3	1,3
Température	°C	95-105	85/120	110	55
Pression	bar	1	1	1	3
Composition :					
CO ₂	% vol.	3,5	13,5	15	20/30
H ₂ O	% vol.	7	11/7	6-11	15
N ₂	% vol.	75-80	70/75	65-70	40/8
O ₂	% vol.	13,5	4	8-10	-
H ₂	% vol.	-	-	-	4/7
CO	% vol.	-	10/25	< 0,1	20/40
Ar	% vol.	0,02	0,9	0,3	0,5/0,1
CH ₄	% vol.	-	-	-	0,01
Hydrocarbures (C2 à C7)	% vol.	-	-	-	< 0,05
NO _x	mg/Nm ³	25-50	200	800	27
SO _x	mg/Nm ³	0-35	150/200	100	3
H ₂ S	ppm	-	-	-	3
COS	ppm	-	-	-	8
HCl	ppm	-	4	-	< 1
Cl ₂	ppm	-	-	-	< 1
NH ₃	ppm	-	< 1	-	1
HCN	ppm	-	-	-	38
Poussières	mg/Nm ³	< 5	30	50	< 10
Métaux lourds (As, Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, V)	µg/Nm ³	-	< 5 pour chacun	-	-

Tableau A.1. Compositions des fumées suivant la provenance (source: Lecomte et al. 2010)

1.2. Les fumées issues d'une précombustion

Le principe de la précombustion est de transformer le combustible en un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène, dit gaz de synthèse. Cette transformation est soit faite par vaporéformage, soit par oxydation partielle (ou gazéification) ou par ATR (réformage autotherme).

Le gaz de synthèse passe ensuite par un réacteur de conversion à l'eau ou Water-Gas Shift (WGS) où le CO_2 est formé puis capté pour obtenir le dihydrogène qui est brûlé pour produire de l'énergie (figure A.8).

Une application majeure est la production d'électricité mais cette technique est également employée par l'industrie pétrochimique puisqu'elle permet d'alimenter les raffineries de pétrole en dihydrogène pour la production de carburants.

D'autre part, la production de gaz de synthèse étant opérée à haute pression, la technique de captage recommandée est l'absorption par un solvant physique comme le Réctisol® ou par un solvant chimique comme le carbonate de potassium ou la MDEA (voir paragraphe 2.4.).

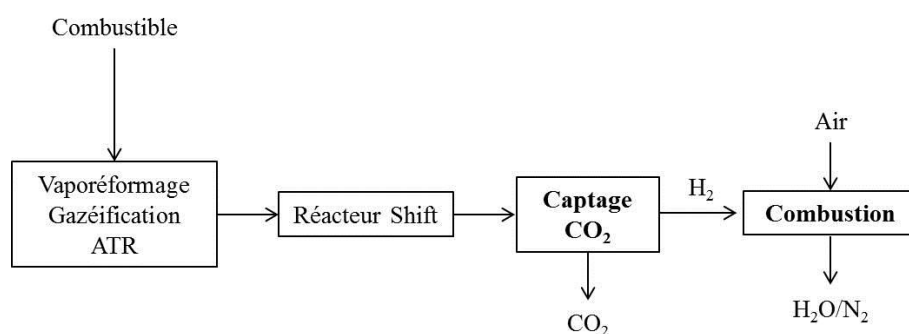


Figure A.8. Schéma du captage du CO_2 en précombustion

1.3. Les fumées issues d'une oxycombustion

L'oxycombustion utilise l'oxygène à la place de l'air pendant la combustion. Les fumées produites sont essentiellement composées de CO_2 et d'eau et quasiment pas d'azote. Ce type de combustion est utilisé dans de nombreuses applications industrielles comme les industries du verre, du ciment, des métaux...

En effet, l'utilisation de l'oxygène en tant que comburant augmente la température de combustion permettant un meilleur rendement thermique et une diminution des consommations de combustibles. De plus, la récupération du CO_2 se fait par simple condensation de l'eau des fumées à forte teneur en CO_2 (figure A.9).

Toutefois, l'inconvénient de cette combustion est la consommation du dioxygène qui augmente considérablement le coût puisqu'il est produit par distillation cryogénique en général. Il est possible de produire l' O_2 par l'utilisation d'oxydes métalliques en boucle (Chemical Looping Combustion) mais cette technique est en voie de développement.

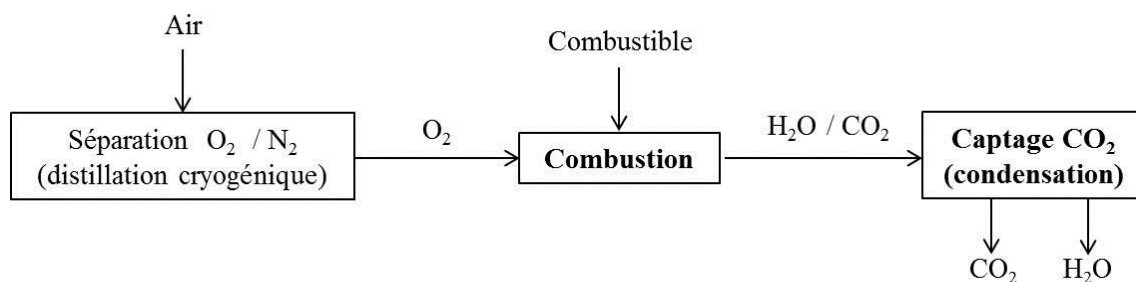


Figure A.9. Schéma du captage du CO₂ en oxycombustion

2. Les techniques existantes de captage du CO₂

Le captage du CO₂ peut être réalisé par plusieurs techniques telles que l'absorption, l'adsorption, la perméation membranaire et la séparation cryogénique. Ces différentes techniques ne sont pas toutes applicables au captage du CO₂ en post-combustion. Ce paragraphe présente ces différentes techniques de captage ainsi que leurs avantages et inconvénients.

2.1. L'adsorption [Lecomte et al. 2010, Khol et Nielsen 1977, Sayari et al. 2011]

Les procédés d'adsorption du CO₂ se basent sur la rétention du CO₂ sur une surface solide régénérable présentant une forte affinité avec celui-ci.

Les adsorbants sont souvent des zéolithes ou du charbon actif et la quantité adsorbée de CO₂ est d'autant plus grande que la température est basse et la pression partielle de CO₂ élevée (Khol et Nielsen, 1997).

Lorsque l'adsorbant est saturé en CO₂, l'opération est poursuivie sur un autre lit en attendant la régénération de l'adsorbent saturé par augmentation de température (TSA), baisse de pression (PSA) ou balayage d'inerte (stripping).

Cette technique est difficilement applicable au captage en postcombustion du fait des faibles pressions partielles des fumées et des volumes importants à traiter (Lecomte et al. 2010).

De plus, la mobilisation d'importantes quantités d'adsorbant paraît peu envisageable économiquement, surtout si la régénération se fait pas TSA.

La PSA semble donc la meilleure perspective à condition d'utiliser des adsorbants plus efficaces tels que les MOF (Metal Organic Framework) ou l'immobilisation de réactifs sur solides par imprégnation ou greffage.

2.2. La perméation membranaire [Lecomte et al. 2010, Favre 2011, Chabanon et al. 2015]

Le procédé est constitué d'un contacteur membranaire associant une membrane et un solvant de captage dans le but d'optimiser l'aire d'échange entre les phases gazeuse et liquide.

Ici, la sélectivité dépend principalement du solvant et la régénération se fait par désorption classique. Cette technique permet une bonne récupération du CO₂ tout en ayant un procédé stable du fait de l'utilisation des membranes.

Toutefois, le procédé est moins efficace à faible pression partielle en CO₂ (Lecomte et al. 2010).

2.3. La cryogénie [Lecomte et al. 2010]

Le captage du CO₂ par cryogénie peut se faire de deux manières : par sublimation du CO₂ ou par formation d'hydrate de CO₂. Le procédé par sublimation consiste à refroidir les fumées à des températures inférieures à -78,5 °C (Lecomte et al. 2010) pour faire passer le CO₂ à l'état solide pour une séparation aisée.

Le captage par formation d'hydrate se fait à basses températures (environ 5°C) et à très hautes pressions (25 bar). La technique repose sur le fait que les hydrates de CO₂ se forment préférentiellement aux hydrates des autres gaz, puis piègent ce dernier dans leurs structures cristallines.

Toutefois, ces techniques nécessitent des fumées composées essentiellement de CO₂ à basse pression contrairement aux fumées en postcombustion et leurs consommations énergétiques importantes en font des techniques peu envisageables industriellement.

Cette technique est utilisable dans le cas d'une oxycombustion.

2.4. L'absorption

Il existe deux types d'absorption : l'absorption physique et l'absorption chimique.

2.4.1. L'absorption physique

L'absorption physique repose sur la dissolution du CO₂ dans un solvant due au gradient de concentration entre la phase gazeuse et la phase liquide. Les solvants utilisés sont en général des liquides organiques comme le méthanol (tableau A.2, Lecomte et al. 2010).

L'efficacité de l'absorption est d'autant plus grande que la température est basse, la teneur en CO₂ et la pression totale élevées (Khol et Nielsen 1997). La régénération du solvant est quant à elle économique puisqu'il suffit de baisser la pression opératoire pour libérer le CO₂.

Enfin, cette technique nécessite des débits très élevés de solvants et ne permet d'atteindre une efficacité notable que si les fumées sont refroidies et condensées en amont du procédé, ce qui est économiquement défavorable.

Pour ces raisons, ce procédé est plutôt réservé au captage en précombustion pour le traitement du gaz de synthèse.

Solvant	Procédé
Méthanol	Rectisol®
Méthanol	Ifpex-2®
Diméthyléther de polyéthylène glycol	Selexol®
N-méthyl pyrrolidone	Purisol®
Carbonate de propylène	Fluor solvent®
Dérivés de morpholine	Morphysorb®

Tableau A.2. Les solvants permettant une absorption physique de CO₂

2.4.2. L'absorption chimique

C'est une absorption physique accompagnée d'une réaction chimique de type acido-basique. Les solvants les plus utilisés sont les alcanolamines qui possèdent une fonction amine qui leur confère la basicité nécessaire pour réagir avec le CO_2 . Cette réaction est réversible et la régénération du solvant se fait par une augmentation de température pour inverser la réaction.

Le captage du CO_2 par ces solvants est peu sensible aux contraintes liées à la pression totale, à la teneur en CO_2 et à la température. Pour ces raisons, le captage en postcombustion du CO_2 par absorption chimique est le plus adapté (Astarita et al. 1983). De plus, le lavage utilisant des solvants chimiques est aussi utilisé pour le traitement de gaz de synthèse ou pour la décarbonatation du gaz naturel.

3. Devenir du CO_2 après captage

Le CO_2 est comprimé et peut être transporté par canalisation ou par navire. Dans le cas de courtes et moyennes distances, le transport de CO_2 sous forme supercritique par pipeline est recommandé tandis que pour les longues distances, des navires semblables à ceux transportant le gaz naturel liquéfié peuvent être utilisés (DGEC, 2010).

Ensuite, le CO_2 est soit stocké, soit valorisé dans un autre procédé sans transformation (EOR, ...) ou avec transformation chimique ou biologique. Ce paragraphe présente ces différentes voies d'utilisation du CO_2 .

3.1. Le stockage du CO_2

Le stockage du CO_2 s'opère sous forme dense en injectant celui-ci à grande profondeur (environ 800 m) afin d'atteindre les conditions supercritiques du CO_2 (30 °C / 70 bar). Le CO_2 peut être piégé dans trois types de formation géologique (figure A.10) :

- Les aquifères salins profonds
- Les gisements de pétrole ou de gaz en fin d'exploitation
- Les veines de charbon non exploitées

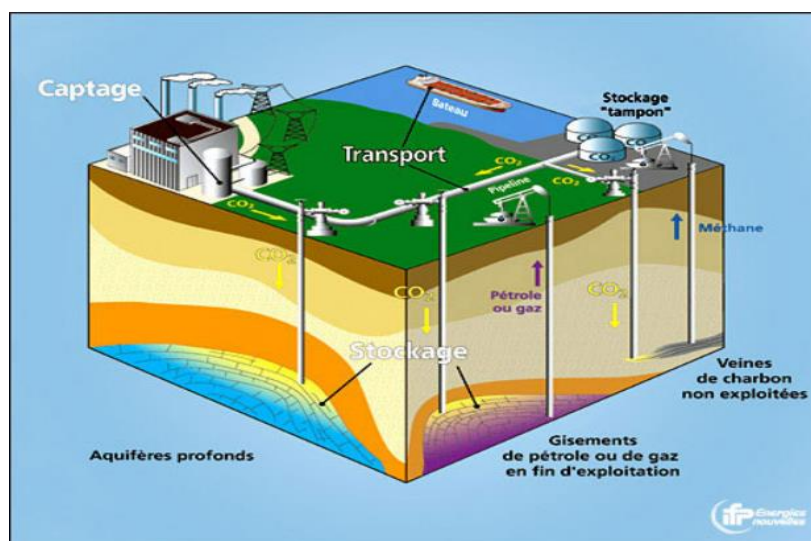


Figure A.10. Stockage du CO_2 (source : IFP)

3.2. La valorisation du CO₂

La valorisation du CO₂ permet d'améliorer le bilan économique du projet de captage du CO₂ en considérant le CO₂ comme une matière première dans un procédé plutôt qu'un déchet industriel.

La valorisation est un terme assez général qui englobe plusieurs voies, elle peut être classée en trois grandes familles (DGECC 2010): la valorisation sans transformation, avec transformation chimique et avec transformation biologique.

3.2.1. Sans transformation

Le CO₂ peut être réutilisé en tant que tel comme fluide réfrigérant, agent neutralisant, ...

Toutefois, une voie prometteuse de valorisation du CO₂ sans transformation est la récupération d'hydrocarbures conventionnels tels que le pétrole (EOR, Enhanced Oil Recovery) ou le gaz (EGR, Enhanced Gas Recovery). En effet, le CO₂ provenant d'une source se trouvant à proximité (installations de captage par exemple) est injecté dans le gisement afin d'augmenter le rendement de l'opération et de permettre en même temps le stockage du CO₂ sous le sol.

En effet, le CO₂ injecté maintient la pression du réservoir et, en se dissolvant dans le pétrole, en diminue la viscosité et facilite son déplacement jusqu'au puits de production. Il est aussi possible de récupérer des hydrocarbures de façon non conventionnelle dans des veines de charbon, des hydrates sédimentaires et des roches mères.

Enfin, en termes de volume, la récupération améliorée des hydrocarbures est la meilleure valorisation du CO₂ existante (Broseta 2013) et la plupart du CO₂ capté est aujourd'hui utilisé pour l'EOR (Lorsong, 2013). La figure A.11 récapitule les différentes voies de valorisation.

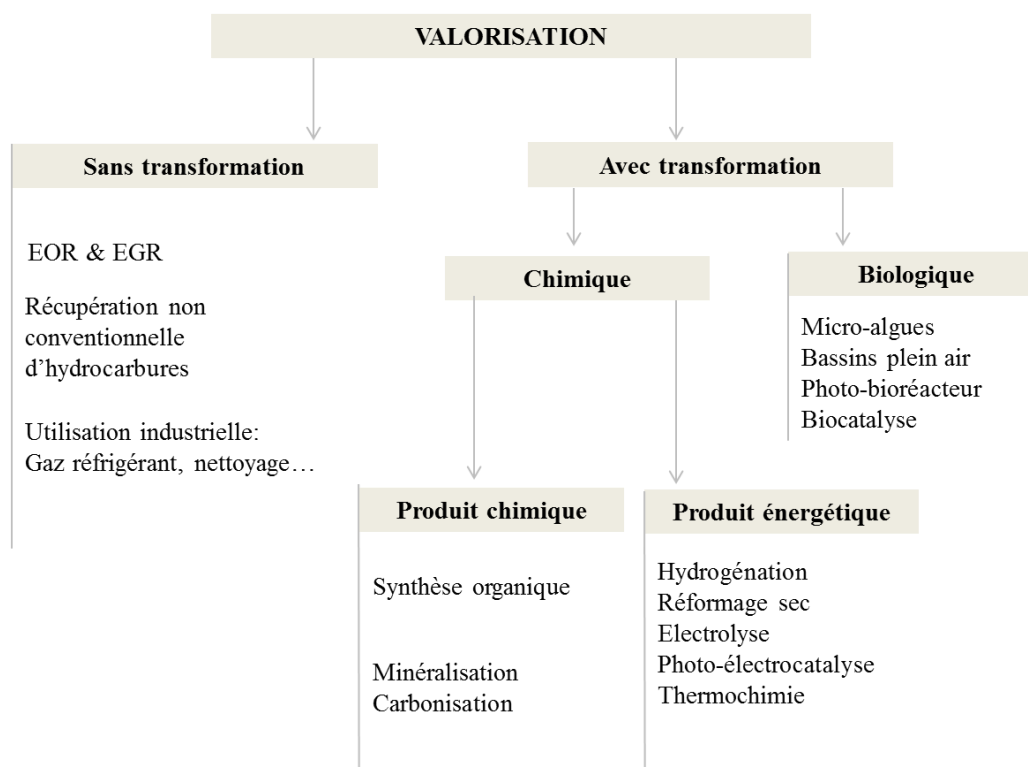


Figure A.11. Voies de valorisation du CO₂

3.2.2. Avec transformation chimique

La valorisation du CO₂ à travers une transformation chimique repose sur deux principes réactionnels:

- La fonctionnalisation du CO₂ par ajout de nouvelles liaisons covalentes.
- La réduction du CO₂ vers des niveaux d'énergie chimique plus élevés

Elle se fait à travers plusieurs filières (ADEME 2014 a) : La synthèse organique, l'hydrogénation, la minéralisation ex-situ, le réformage sec, la thermochimie, la photoélectrocatalyse et l'électrolyse.

La figure A.12 présente le principe de valorisation pour les différentes filières.

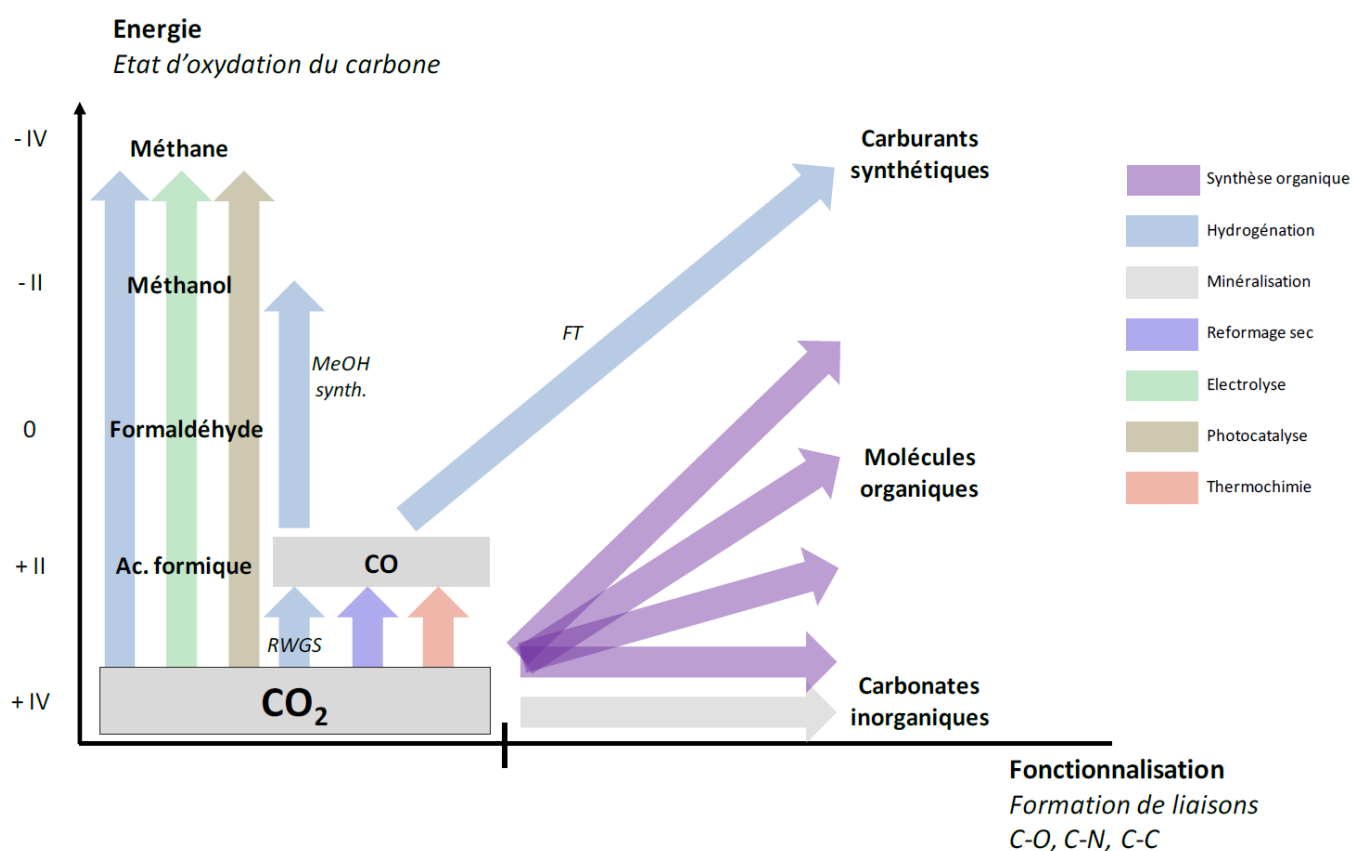


Figure A.12. Principe physique et chimique des différentes filières technologiques de valorisation chimique du CO₂ (source : ADEME 2014 a)

4. Exemples de pilotes de captage du CO₂ en Haute-Normandie

4.1. L'économie circulaire par Veolia Environnement [La Tribune 2011, Aouini 2012, Aouini et al., 2014]

Un pilote de captage du CO₂ a été mis au point au Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques à l'INSA de Rouen. Il était destiné au traitement des fumées produites par l'incinération des déchets dangereux du centre de Sandouville.

Ce site se trouve sur la zone industrialo-portuaire du Havre. Le centre de traitement est la propriété de SEMEDI (Société anonyme d'Economie Mixte pour l'Elimination des Déchets Industriels de la Basse-Seine) et est exploité par Sedibex, filiale de Veolia Environnement.

Le procédé mis en œuvre est basé sur l'absorption/désorption (colonne à garnissage) du CO₂ par la MEA à partir des fumées issues d'incinération de déchets dangereux, dont la composition est variable suivant les déchets brûlés.

Les tests sur cette unité, fournissant 1 kg de CO₂ par heure, permettront de passer à une échelle industrielle pour produire 2 à 3 tonnes de CO₂ par heure.

La nouveauté dans ce type d'installation est d'utiliser le CO₂ capté pour alimenter des usines à proximité : c'est le concept de l'économie circulaire.

Les utilisateurs du CO₂ pourraient être des fabricants d'additifs pour lubrifiants comme Chevron ou Lubrizol, situés à moins de 5 kilomètres de l'usine Sedibex. Ce concept permet un bénéfice grâce à la valorisation du CO₂ et une économie liée au transport.

4.2.L'unité de captage d'EDF [ADEME 2014 b, Energie.edf.com]

Le groupe EDF, en partenariat avec Alstom, a installé un démonstrateur de captage de CO₂ sur l'unité n°4 de la centrale de production d'électricité au charbon EDF du Havre.

L'unité 4, d'une puissance de 600 MWe fonctionne en mode « semi-base ». Le projet d'un montant de 22 millions d'euros a été financé à 25 % par l'ADEME.

L'installation de captage de CO₂ en postcombustion est basée sur l'absorption/désorption par amine.

La technologie de captage a été développée en partenariat avec Dow Chemical Company et est nommée AAP (Advanced Amine Process). Le solvant de captage est UCARSOL™ FGC 3000.

Ce démonstrateur a capté environ 1 tonne de CO₂ par heure.

4.3.L'unité d'Air liquide [La Tribune 2012, Seine-Maritime.gouv.fr]

Le projet d'Air Liquide, intitulé CryoCap, consiste à mettre en place une unité de captage de CO₂ à la sortie d'une unité de production d'hydrogène sur le site de Notre-Dame-de-Gravenchon.

L'investissement pour cette unité s'élève à environ 29 millions d'euros.

Ce projet a bénéficié d'une aide de 6 millions d'euros accordée par La Région Haute-Normandie et la communauté de communes Caux Vallée de Seine.

L'installation permet de produire, de liquéfier et de vendre 47 000 m³.h⁻¹ d'hydrogène décarboné et environ 11 t.h⁻¹ de CO₂.

III. Le procédé d'absorption/désorption en postcombustion [Lupion 2013, Yildirim et al. 2012, Aronu et al. 2011, Peng et al. 2012]

1. Les solvants de captage

Les alcanolamines sont les solvants les plus répandus du fait de leurs grandes réactivités chimiques avec les gaz acides. Les amines se composent en trois grandes catégories : primaires, secondaires et tertiaires selon le degré de substitution de l'atome d'azote.

Les amines primaires rassemblent la monoethanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA). Cette catégorie d'amine est la plus réactive avec le CO_2 mais c'est aussi celle qui nécessite le plus d'énergie pour la régénération en plus d'être sensible à la dégradation.

Les amines secondaires incluent la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA) alors que les amines tertiaires sont la triéthanolamine (TEA) et la méthyl-diéthanolamine (MDEA). Ces deux catégories, bien que moins sensibles à la dégradation et nécessitant moins d'énergie de régénération, possèdent une réactivité moins importante que les amines primaires avec le CO_2 à faible pression partielle et leurs utilisations conduisent au dimensionnement de colonnes 5 à 6 fois plus grandes (Lecomte et al. 2010).

L'ammoniaque présente aussi une alternative prometteuse pour optimiser le coût du captage en postcombustion dans les centrales thermiques (Toro-Molina et al. 2014 et Molina et al. 2014).

Les autres classes de solvants à base d'amines sont les amines stériquement encombrées (Sterically hindered amine) telles que les 2-amine-2-méthyl-1-propanol (AMP) et les mélanges d'amine et de carbonate de potassium. Des exemples de solvants selon leurs catégories sont présentés dans la figure A.13.

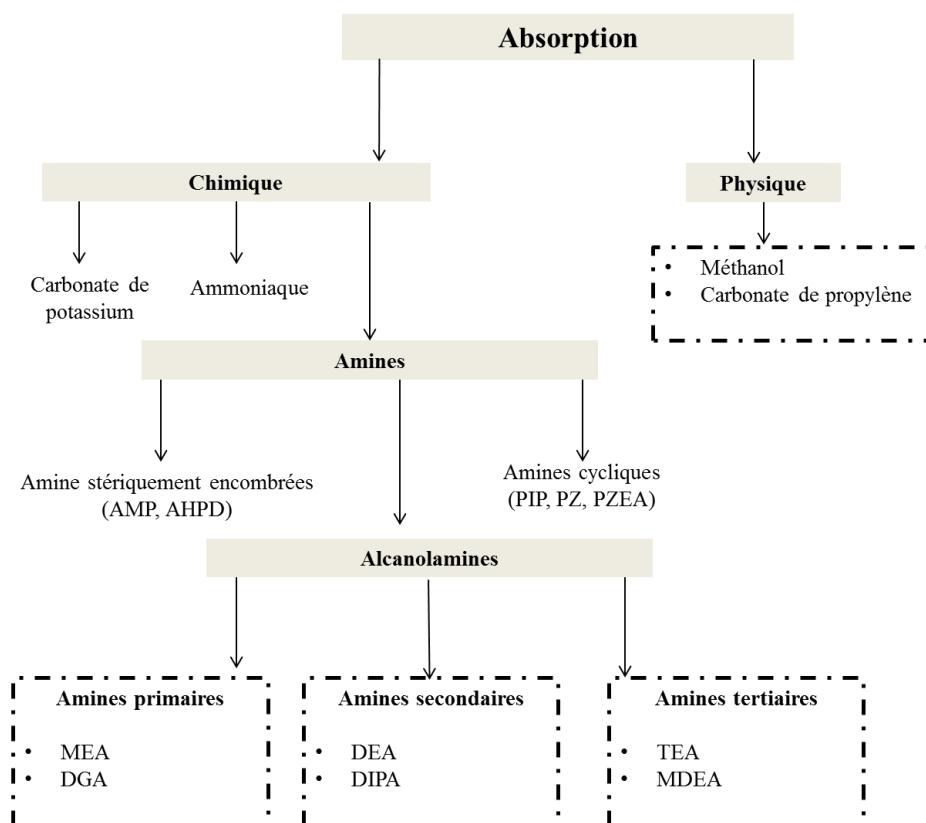


Figure A.13. Quelques solvants chimiques et physiques

Le choix du solvant chimique au cours de cette thèse s'est porté sur la MEA, c'est le solvant actuellement le plus employé industriellement grâce à sa forte réactivité avec le CO_2 (Astarita et al. 1983) et à sa forte capacité cyclique.

La monoéthanolamine (MEA) ou RNH_2 (où $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$) est un composé organique qui possède un groupement amine et un groupement hydroxyle. Le groupe amine confère à la molécule une solubilité dans l'eau tandis que le groupe hydroxyle lui donne la basicité (base faible).

Ainsi, la forte réactivité de la MEA et sa faible masse molaire ($61,08 \text{ g.mol}^{-1}$) lui confèrent une importante capacité d'absorption, ce qui permet de limiter les débits de solvants dans le procédé. De plus, son coût est abordable.

Inconvénients de la MEA

Toutefois, des pertes de MEA peuvent être notées en fonction de la composition des fumées. En effet, les pertes de molécules de MEA sont principalement dues à l'oxydation dans des fumées à forte teneur en dioxygène et sont favorisées par une haute température et la présence de NO_x (Gjernes, 2013).

Le principal produit de dégradation par oxydation de la MEA est l'ammoniac (Goff et Rochelle, 2004) mais cette réaction irréversible peut aussi engendrer des acides organiques et des espèces organiques de masses molaires élevées. D'autre part, la présence dans les fumées de SO_x , de NO_x et d'autres polluants acides neutralise la quantité de MEA disponible pour réagir avec le CO_2 de façon irréversible en formant des sels stables (Wang et al. 2012, Wang 2013, Aouini 2012, Ouboukhlik 2011).

Une dégradation par dimérisation à haute température a aussi été observée, surtout dans la colonne de désorption (Rochelle et al. 2012). En effet, deux molécules de MEA peuvent s'associer pour former une molécule plus lourde, cette réaction apparaît à plus haute température que l'oxydation et donc dans des conditions particulières. Des pertes de MEA par volatilité ont également été observées à la sortie des fumées du fait de sa forte tension de vapeur ($0,05 \text{ kPa}$ à 20°C).

Enfin, la MEA est un solvant corrosif pour de nombreux matériaux présents dans les installations de captage.

2. Une unité standard

Une unité standard se compose principalement d'une colonne d'absorption, d'une colonne de désorption et d'un échangeur de chaleur comme mentionné dans la figure A.14.

Le flux de gaz à laver entre par le bas de la colonne d'absorption et rencontre à contre-courant le solvant à travers une surface d'échange dépendant du type de contacteur. L'absorption du CO_2 par le solvant s'effectue tout au long de la colonne à une température moyenne de 50°C .

Le flux de gaz appauvri en CO_2 sort par le haut de la colonne d'absorption et passe par un dévésiculeur avant d'être envoyé vers une section de lavage. Celle-ci consiste en un lavage acide du flux traité afin d'éviter la présence puis la dégradation des vapeurs de MEA dans l'atmosphère formant des traces de nitrosamines et nitramines, substances cancérigènes (Gjernes, 2013). Le gaz totalement traité quitte le procédé et peut donc être envoyé vers l'atmosphère.

Le solvant ayant absorbé le CO_2 sort en bas de la colonne d'absorption avant d'être envoyé vers un échangeur de chaleur grâce à une pompe.

Le solvant chargé traverse l'échangeur qui augmente sa température avant d'être injecté dans la colonne de désorption. En effet, le but de cette colonne est d'inverser la réaction acido-basique afin de régénérer le solvant et de récupérer le CO_2 . Pour cela, la température dans le désorbeur est maintenue aux alentours de 120°C grâce à un bouilleur. Ainsi, le solvant chargé traverse la colonne de désorption et parvient jusqu'au bouilleur libérant le CO_2 capté au contact des gaz chauds ascendants.

Le flux gazeux récupéré, composé principalement de CO_2 et de vapeur d'eau, remonte la colonne de désorption et transmet à contre-courant de la chaleur au solvant saturé, qui se décharge progressivement de son CO_2 . Le solvant régénéré est récupéré en bas de colonne de désorption et est envoyé grâce à une pompe à l'échangeur pour baisser sa température.

Ce dernier permet d'optimiser l'échange de chaleur entre le solvant régénéré (propre) et le solvant chargé. Toutefois, un refroidissement additionnel du solvant régénéré est nécessaire avant son entrée en colonne d'absorption. Le flux gazeux sortant de la colonne de désorption passe par un condenseur à reflux afin de récupérer le CO_2 à une teneur d'environ 98 %. Après l'unité de captage, le CO_2 peut être soit stocké sous terre, soit valorisé dans un autre procédé avec ou sans transformation.

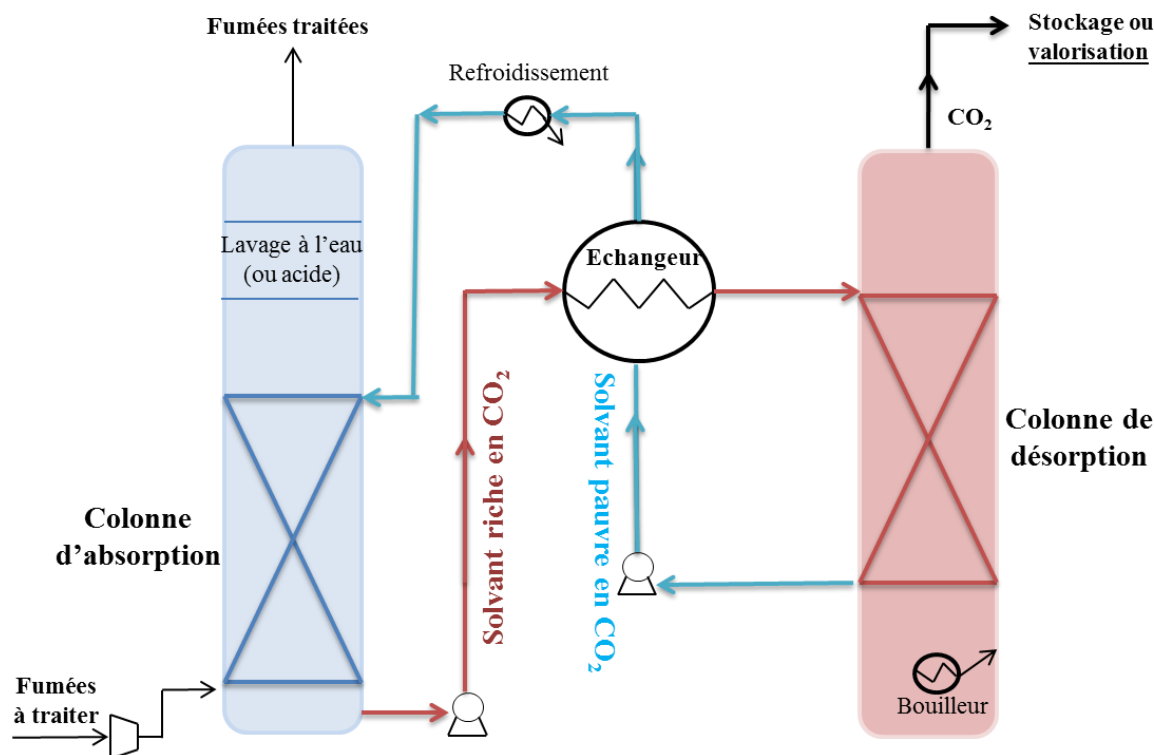


Figure A.14. Une unité standard de captage du CO_2 par absorption/désorption

Une étude réalisée en 2007 entre Alstom et l'IFP a eu pour objectif de tester l'intégration d'une unité de captage du CO_2 à une centrale électrique au charbon de 1400 MWth. Les fumées produites ont un débit de 2280 t.h^{-1} et le titre molaire en CO_2 est de 13,5 %.

Le chiffrage réalisé par Bouillon et al. (2009) a montré que l'unité de captage consomme 40 % des coûts d'investissement. Ainsi, la centrale électrique voit sa production passer de 630 MWe sans captage à 490 MWe avec une unité de captage de CO_2 par absorption/désorption à la MEA.

Afin de minimiser le coût du captage, des optimisations du procédé utilisant des amines sont à réaliser, elles concernent principalement les axes suivants :

- Solvant : hautement réactif, plus stable, avec une plus grande capacité d'absorption, nécessitant moins d'énergie de régénération et économiquement abordable.
- Optimisation énergétique de l'échangeur et du haut du désorbeur
- Rentabilisation du procédé par valorisation du CO₂
- Optimisation du contacteur d'absorption afin de baisser les coûts d'investissement

C'est dans ce dernier axe que se déroule cette thèse, à savoir dans l'optimisation du contacteur.

3. Les contacteurs

Le contacteur gaz liquide est un élément clé du procédé puisqu'il joue un rôle important dans l'efficacité de l'absorption. Il existe plusieurs types de contacteurs et le choix de celui-ci est fonction du type de polluant, de solvant et des débits mis en jeu.

Le dimensionnement doit tenir compte des caractéristiques hydrodynamiques et géométriques, et des phénomènes de transfert de matière entre les deux phases comme la solubilité, la diffusion et la cinétique.

3.1. Les types de contacteurs

Les contacteurs peuvent être classés en deux grandes familles selon lesquelles les phases dispersée ou continue sont le solvant ou le flux gazeux à traiter. La phase dispersée caractérise le taux de rétention gaz ou liquide le plus bas. Quelques contacteurs de ces deux catégories sont présentés dans ce paragraphe.

Quand le choix se porte sur la dispersion du gaz, elle peut se faire avec des colonnes à bulles, des gazosiphon, des réacteurs agités mécaniquement, des lits fixes et des tubes en U, etc...

La dispersion peut se faire grâce à un distributeur de gaz tel qu'un disque poreux, une plaque percée ou une membrane. Ces types de contacteurs sont réservés aux transferts lents souvent liés à une cinétique chimique lente.

Concernant la dispersion du liquide, celle-ci se fait avec des colonnes à garnissage, à plateaux perforés, à pulvérisation, des venturis, etc... (Figure A.15).

Les colonnes à garnissage sont très utilisées dans le captage du CO₂ généralement à contre-courant. Elles offrent une grande surface d'échange grâce à des garnissages en vrac ou structurés : selles de Berl, selles Intalox, anneaux Raschig... Des informations plus détaillées sur les garnissages peuvent être trouvées dans la littérature (Charpentier 1976).

Enfin, la colonne à pulvérisation est un contacteur utilisant un spray et fonctionnant généralement à contre-courant. Le liquide s'écoule gravitairement sous forme de gouttes offrant une importante surface d'échange entre les deux phases.

Le paragraphe 6. est consacré à la description de la colonne à pulvérisation et des avantages ayant mené à faire ce choix de contacteur.

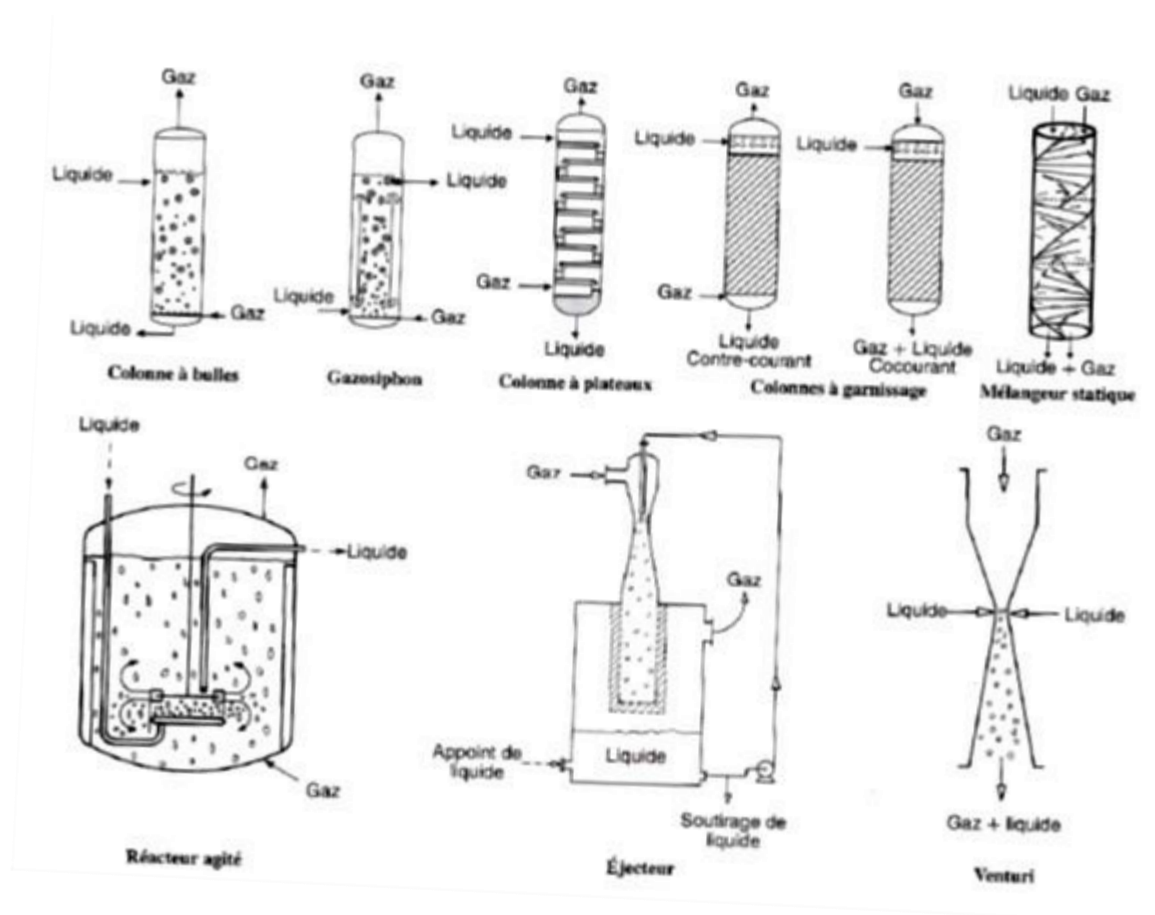


Figure A.15. Quelques types de contacteurs gaz liquide
(source : Trambouze et Euzen, 2002)

3.2. Le choix du contacteur

Dans le cas des absorptions chimiques, la réactivité et la solubilité du gaz jouent un rôle essentiel dans le choix du contacteur. Ainsi, dans le cas d'un transfert de matière lent (cinétique lente et/ou gaz très peu soluble), la colonne à bulle et le réacteur agité sont les contacteurs les plus adaptés puisqu'ils offrent un important taux de rétention liquide.

Si le transfert de matière est rapide (forte cinétique et/ou gaz très soluble), les contacteurs adaptés sont ceux qui offrent les plus grandes surfaces d'échange entre les deux phases, à savoir les colonnes à pulvérisation, à garnissage ou à plateaux.

D'un point de vue hydrodynamique, si le polluant est très soluble dans le solvant, la résistance au transfert de matière globale est localisée côté gaz. Augmenter la turbulence du flux gazeux permet de réduire le film gaz (en augmentant le coefficient de transfert global côté gaz) pour optimiser l'absorption.

A l'inverse, si le gaz est peu soluble dans le solvant, la résistance au transfert de matière est localisée côté liquide et peut être réduite en augmentant la turbulence au sein du liquide (en augmentant le coefficient de transfert côté liquide).

Plusieurs études se sont intéressées aux caractéristiques de chaque contacteur en mesurant les coefficients de transfert côté gaz et liquide, l'aire interfaciale, etc...

Trambouze et Euzen (2002) fournissent un tableau exhaustif des ordres de grandeur des paramètres de transfert de matière pour différents contacteurs.

Le tableau A.3 montre que les colonnes à pulvérisation offrent une large aire interfaciale de l'ordre de 10 à 500 m² comparée à celles des colonnes à garnissage (entre 50 et 300 m²).

	Rétention en liquide ⁽¹⁾ ϵ_L (%)	Rétention en gaz ⁽¹⁾ ϵ_G (%)	Transfert de film côté gaz k_G (m/s)	Transfert de film côté liquide k_L (m/s)	Aire interfaciale ⁽¹⁾ A (m ²)
Colonnes à bulles	> 60	< 40	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(1-5) \cdot 10^{-4}$	50-500
Appareils à agitation mécanique	> 70	< 30	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(1-5) \cdot 10^{-4}$	100-4 000
Colonnes à plateaux	4-25 5-30 ⁽²⁾	75-95 70-95 ⁽²⁾	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(1-5) \cdot 10^{-4}$	200-500 40-100 ⁽²⁾
Colonnes à garnissage à contre-courant	2-20	> 80	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(0,5-2) \cdot 10^{-4}$	50-300
Colonnes à garnissage à cocourant	2-95	5-98	$(0,3-5) \cdot 10^{-2}$	$(0,4-6) \cdot 10^{-4}$	10-2 000
Film tombant	1-15	> 85	$(0,3-5) \cdot 10^{-2}$	$(0,4-6) \cdot 10^{-4}$	300-600 ⁽¹⁾ 3 - 100 ⁽²⁾
Éjecteur venturi	2-10	> 90	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(1-10) \cdot 10^{-4}$	50-5 000
Colonne à pulvérisation	2-20	> 80	$(0,5-2) \cdot 10^{-2}$	$(1-15) \cdot 10^{-4}$	10-500
Mélangeur statique	> 50	< 50	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(5-20) \cdot 10^{-4}$	200-1 000
Tubes horizontaux	0-100	0-100	$(0,5-4) \cdot 10^{-2}$	$(1-10) \cdot 10^{-4}$	50-700

Tableau A.3. Caractéristiques de quelques contacteurs gaz liquide
(source : Trambouze et Euzen, 2002)

4. Les colonnes à pulvérisation [Kuntz et al. 2009, Javed et al. 2010]

4.1. Utilisation et avantages

Les colonnes à pulvérisation à contre-courant sont très utilisées pour la désulfuration des flux gazeux (FGD, Flue Gas Desulfurization). Le principal avantage de ces colonnes est la grande surface d'échange entre les phases gazeuse et liquide.

Ainsi, des colonnes moins hautes et plus compactes sont mises en œuvre. De plus, son utilisation permet de réduire les pertes de charge côté gaz et de travailler à haut débit de gaz sans l'utilisation d'un ventilateur.

Les colonnes à pulvérisation offrent un équipement basique et opérationnel. Le solvant est envoyé à l'atomiseur grâce à une pompe où il est fragmenté en de fines gouttelettes en général par pressurisation en amont (atomiseurs à pression). Ainsi, l'absence d'éléments internes dans la colonne (garnissage,...), en plus des avantages précédemment évoqués, permet de réduire les coûts d'investissement.

Ce type d'atomiseur est facile à mettre en place et à changer en plus d'être économiquement abordable. Le principal coût réside dans le pompage du liquide afin d'obtenir une atomisation efficace.

L'utilisation d'un spray évite les problèmes d'engorgement souvent rencontrés avec les colonnes à garnissage dans le cas de forts débits de gaz (fumées de postcombustion à débit variable). De plus, les poussières fines généralement présentes dans les fumées ne constituent pas de problème à l'utilisation des sprays alors qu'un encrassement est observé avec les colonnes à garnissage.

En effet, les coûts de fonctionnement tendent à augmenter avec les colonnes à garnissage, d'une part à cause du changement de garnissage souvent corrodé par les amines et sensible aux fortes variations de température et d'autre part par le coût d'entretien en cas de présence de fines poussières qui bouchent la colonne à long terme provoquant des pertes de charge. Ces problèmes sont évités en utilisant une colonne à spray.

De plus, le moussage du solvant est nettement moins prononcé dans une colonne à pulvérisation que dans une colonne à garnissage.

Toutefois, l'utilisation de filtre est recommandée car des fines particules peuvent être présentes dans le solvant. De plus, de fines gouttelettes peuvent être entraînées par le gaz, ceci peut être résolu par l'utilisation d'un dévésiculateur. Enfin, les pertes de charge côté liquide sont évitées avec l'utilisation d'une série d'atomiseur. Ceci permet de couvrir toute la colonne et d'augmenter l'efficacité de captage.

Les études concernant les colonnes à pulvérisation pour le captage du CO₂ sont très peu nombreuses comparées à celles sur les colonnes à garnissage. La principale utilisation de ce type de colonne est dédiée au captage du SO₂ car celui-ci présente une grande solubilité dans la plupart des solvants.

Toutefois, l'efficacité de la colonne à pulvérisation dépend de l'atomiseur utilisé pour générer le spray. En effet, il existe plusieurs types d'atomiseurs ayant différentes propriétés : angle d'ouverture, forme des gouttes, distribution de taille, distribution de vitesse...

4.2. Les atomiseurs [Ashgriz 2011, Lefebvre 1989, Le Moyne 2010]

L'étude des sprays est un point clé pour comprendre le fonctionnement de plusieurs applications. La surface d'échange présentée augmente les taux de conversion, de solubilisation, de refroidissement et d'évaporation.

Les applications sont diverses et concernent les chambres de combustion (voitures, avions, fusées, chaudières...), les traitements thermiques, les inhalateurs, mais aussi le traitement des fumées (captage de polluants présents dans les fumées industrielles ou dans les incendies, traitement des gaz...). La morphologie des sprays est un choix capital pour la mise en œuvre de ces procédés.

Les atomiseurs peuvent produire différents sprays dont des cônes pleins, creux et plats et ce avec différents angles d'ouverture (de 20 à 120°). Les propriétés recherchées (granulométrie, densité,

pénétration et angle d'ouverture) restent à optimiser et sont propres à chaque utilisation. Plusieurs types d'atomiseurs sont mis sur le marché. Ashgriz (2011), Lefebvre (1989) et Le Moyne (2010) fournissent une bibliographie exhaustive de tous les types de générateurs de gouttes, parmi eux les atomiseurs à pression, à swirl, à deux fluides, électrostatiques et à vibrations.

Les atomiseurs à pression ou injecteurs sont les atomiseurs les plus répandus et consistent à injecter un liquide sous pression à travers un orifice de petite taille. Les avantages d'un tel atomiseur sont la facilité de la mise en œuvre (plusieurs morphologies disponibles dont celle du cône plein), le faible coût de fonctionnement et l'utilisation de débits liquides importants. Les inconvénients sont la formation de grosses gouttes avec un écart type sur la granulométrie important.

Dans la même gamme, les atomiseurs à swirl (figure A.16) consistent à faire tourner le liquide avant la sortie de l'injecteur afin d'obtenir une distribution uniforme dans le spray. C'est le type d'atomiseur le plus utilisé de nos jours (Ashgriz 2011) dans plusieurs types d'applications industrielles. Dans sa forme standard appelée « simplex swirl nozzle », sa géométrie passe par le dimensionnement de la chambre swirl et le diamètre de l'orifice.

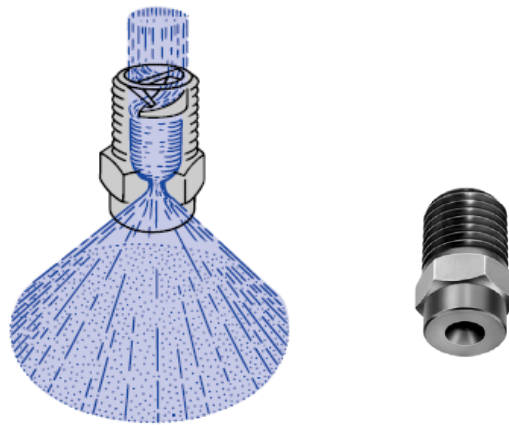


Figure A.16. Exemple d'un atomiseur swirl
(source : Lechler)

Les atomiseurs à deux fluides consistent à injecter un gaz vers le liquide à atomiser pour obtenir une atomisation plus efficace avec des gouttes fines et à faible débit liquide. Les avantages d'un tel dispositif sont le faible coût d'atomisation, la possibilité d'utiliser un gaz du procédé, la faible perte de charge côté liquide et la fine taille de gouttes. Les inconvénients sont la difficulté à fonctionner à contre-courant, la forme elliptique des gouttes et le rapport débit liquide sur débit de gaz permettant une atomisation efficace.

Les atomiseurs électrostatiques consistent à appliquer un champ électrique à la sortie de l'injecteur à pression afin d'obtenir des gouttes très fines de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'avantage principal est la faible taille de gouttes obtenue. Les inconvénients sont le coût élevé de fonctionnement, le fait que le liquide soit chargé à la sortie de l'injection et que le milieu ambiant soit ionisé.

Enfin, les atomiseurs à vibration consistent à appliquer des mouvements oscillatoires au liquide. L'avantage est la faible taille de gouttes sphériques, de l'ordre de la centaine de micromètres. Les inconvénients sont les faibles débits générés, le coût de fonctionnement, l'échauffement du liquide atomisé à cause des vibrations et la faible densité de gouttes.

CONCLUSION DE LA PARTIE A

Le premier paragraphe montre que le choix du CO₂ en tant que polluant est motivé d'une part par sa prédominance dans les émissions des GES (environ 76 %) et d'autre part par sa provenance principalement industrielle. En effet, les émissions de CO₂ sont en grande partie issues de fumées en postcombustion (centrale à charbon, à gaz, incinérateurs...), dont les propriétés opératoires (faible pression, haute température, faible teneur en CO₂) nécessitent des techniques de captage particulières. Pour ces raisons, le choix s'est porté sur l'absorption par un solvant parmi les technologies existantes présentées dans le deuxième paragraphe.

L'absorption chimique est plus avantageuse que l'absorption physique car elle offre une plus grande efficacité et un procédé plus économique. De plus, l'absorption/désorption par amines est la plus mature des technologies existantes. La monoethanolamine est choisie d'une part pour sa forte réactivité avec le CO₂ et d'autre part car c'est le solvant chimique le plus utilisé actuellement. En effet, les études concernant le couple (CO₂, MEA) sont abondantes dans la littérature, surtout pour un titre à 30 %. De plus, le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques a mené plusieurs projets de captage de CO₂ avec la MEA : pilote de captage (garnissage), mesure cinétique, mesures physico-chimiques...

D'un point de vue technologique, le contacteur joue un rôle primordial dans l'efficacité de l'absorption car il doit offrir une surface d'échange importante tout en étant compact et ayant un coût optimisé. C'est pourquoi les colonnes à pulvérisation sont étudiées puisqu'elles offrent une grande surface d'échange et réduisent les coûts d'entretien comparés aux colonnes à garnissage. De plus, elles évitent les problèmes liés aux pertes de charges côté gaz, au moussage, à l'achat de garnissage résistant à la corrosion,...

Pour ces raisons, l'objectif principal de cette thèse est d'étudier le transfert de matière dans un spray lors du captage du CO₂ par une solution aqueuse de MEA par mesure optique et plus généralement d'estimer l'efficacité des colonnes à pulvérisation lors du captage du CO₂ en postcombustion.

Il existe de nombreux atomiseurs avec différentes propriétés du jet comme le montre le dernier paragraphe. L'étude côté liquide (partie D) repose sur le développement de la réfractométrie arc en ciel pour suivre l'évolution du transfert du CO₂ de la phase gaz vers les gouttes formant le spray. Pour ces expériences, un atomiseur piézoélectrique est choisi du fait des contraintes de la technique optique appliquée au procédé : faible densité de gouttes (absorption homogène), faible vitesse de gouttes pour permettre le suivi du transfert de matière et faibles diamètres de gouttes pour éviter les distorsions et la non-sphéricité influençant la technique arc en ciel. Concernant l'étude globale côté gaz sur la colonne à pulvérisation (partie E), des piquages dans la phase gazeuse sont effectués afin de déterminer l'efficacité du contacteur. Le pilote mis en place pour cette étude fonctionne avec un atomiseur à swirl, qui offre une atomisation efficace et une facilité de mise en œuvre tout en ayant un faible coût de fonctionnement.

LISTE DES FIGURES DE LA PARTIE A

Figure A.1. Facteurs humains de l'évolution du climat, effets du changement climatique et réponses apportées (source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007)	16
Figure A.2. Evolution des températures à la surface de la terre, du niveau de la mer et de la couverture neigeuse (source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007).....	17
Figure A.3. Répartition des 6 GES anthropiques dans les émissions en 2004 (source : Rapport de synthèse du GIEC, 2007)	18
Figure A.4. Répartition des émissions de CO ₂ en France (source: Service de l'observatoire et des statistiques d'après citepa juin 2011)	18
Figure A.5. Répartition des émissions de CO ₂ en U.E. (source: Service de l'observatoire et des statistiques d'après citepa juin 2011)	19
Figure A.6. Origine des émissions de CO ₂ par secteurs (source: Observatoire Climat Air Energie - Haute Normandie, d'après l'inventaire OCEHN 2008 - version 2012, Air Normand)	19
Figure A.7. Schéma du captage du CO ₂ en postcombustion	21
Figure A.8. Schéma du captage du CO ₂ en précombustion	22
Figure A.9. Schéma du captage du CO ₂ en oxycombustion	23
Figure A.10. Stockage du CO ₂ (source : IFP)	25
Figure A.11. Voies de valorisation du CO ₂	26
Figure A.12. Principe physique et chimique des différentes filières technologiques de valorisation chimique du CO ₂ (source : ADEME 2014 a)	27
Figure A.13. Quelques solvants chimiques et physiques.....	29
Figure A.14. Une unité standard de captage du CO ₂ par absorption/désorption	31
Figure A.15. Quelques types de contacteurs gaz liquide (source : Trambouze et Euzen, 2002).....	33
Figure A.16. Exemple d'un atomiseur swirl (source : Lechler).....	36

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE A

Tableau A.1. Compositions des fumées suivant la provenance (source: Lecomte et al. 2010).....	21
Tableau A.2. Les solvants permettant une absorption physique de CO ₂	24
Tableau A.3. Caractéristiques de quelques contacteurs gaz liquide (source : Trambouze et Euzen, 2002).....	34

B. ABSORPTION DU CO₂ PAR LA MONOETHANOLAMINE

INTRODUCTION DE LA PARTIE B

En vue de la modélisation de l'absorption ou du dimensionnement de colonnes d'absorption, les données impliquées dans le transfert de matière et de chaleur sont des paramètres clés.

Cette partie se compose d'un premier paragraphe dédié à la bibliographie de l'absorption avec réaction chimique du CO_2 par la MEA.

Le chapitre commence par la présentation du mécanisme de réaction entre le CO_2 et la MEA puis fournit un résumé succinct des paramètres impliqués dans le transfert de matière (cinétique, diffusion, solubilité), dans le transfert de chaleur (chaleur de réaction, capacité thermique,...) et enfin des données physico-chimiques utiles à la modélisation (masse volumique, viscosité) et particulièrement à la calibration utilisée pour la réfractométrie Arc-en-ciel (GRT).

En effet, cette calibration est une corrélation entre l'indice de réfraction, la température et la quantité de CO_2 absorbé de solutions chargées et constitue une étape importante dans la mesure du transfert de matière par GRT.

Cependant, peu de données concernant l'indice de réfraction sont disponibles dans la littérature. Le principal objectif de cette partie est de pouvoir connaître l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de CO_2 absorbé et de la température.

Cette corrélation constitue une étape importante pour les mesures par réfractométrie d'arc en ciel présentées dans la partie D puisqu'elle constitue le lien entre la mesure optique d'indice de réfraction et le transfert de matière. En plus des indices de réfraction, les masses volumiques de ces échantillons sont aussi mesurées.

Afin de déterminer cette calibration, des absorptions de CO_2 par la MEA dans un réacteur calorimétrique sont réalisées, et des prélèvements sont effectués à différentes concentrations de CO_2 absorbé. Le dispositif expérimental et la méthode utilisée sont décrits en détail dans le chapitre II.

De plus, des mesures d'enthalpie d'absorption et de capacité thermique sont effectuées afin de connaître leurs évolutions tout au long de l'absorption.

Enfin, le troisième chapitre présente les résultats obtenus.

I. Généralités sur le mécanisme d'absorption avec réaction chimique

1. Description de l'absorption chimique du CO₂ par la MEA

La monoéthanolamine (MEA) ou RNH₂ (avec R=C₂H₄OH) est un composé organique qui possède un groupement amine et un groupement hydroxyle comme indiqué dans la figure B.1. Le groupe hydroxyle confère à la molécule sa solubilité dans l'eau tandis que le groupe amine lui donne sa basicité (base faible).

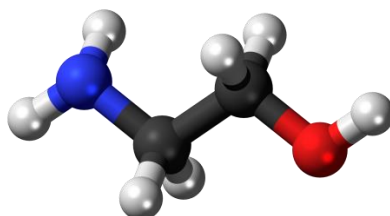


Figure B.1. Structure de la molécule de MEA
(source : Wikipédia)

1.1. Le mécanisme de réaction entre la MEA et le CO₂

La MEA est une base faible soluble dans l'eau dont la réaction avec le CO₂ est de type acido-basique.

La réaction entre le CO₂ et la MEA est décrite dans la littérature suivant deux mécanismes : le mécanisme thermoléculaire introduit par Crooks et Donnellan (1989) et le mécanisme Zwitterion, introduit par Danckwerts (1979).

Le mécanisme thermoléculaire est une réaction directe par association de deux bases parmi les bases présentes en solution, telles que la MEA, l'eau et les ions hydroxydes, avec la molécule de CO₂.

La formation du carbamate et la perte du proton se réalisent en une seule étape comme indiqué sur la figure B.2. Toutefois, la probabilité de la réalisation de ce mécanisme est inférieure à celle du mécanisme du Zwitterion.

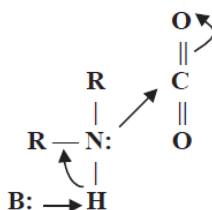


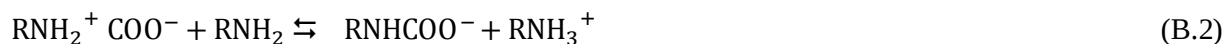
Figure B.2. Schéma explicatif de la réaction thermoléculaire
entre le CO₂ et la MEA (source : Aboudheir et al., 2003)

Le mécanisme du Zwitterion suppose deux étapes de réaction. Dans un premier temps, la MEA réagit avec le CO₂ pour former le composant intermédiaire appelé Zwitterion. Puis, ce dernier en présence d'une molécule de MEA produit un carbamate par déprotonation par la MEA.

Le Zwitterion, entité neutre, est formé par les molécules de MEA et de CO₂. Cette réaction est bimoléculaire, lente et d'ordre 1 par rapport à chaque réactif (Danckwerts, 1979).



Le Zwitterion est ensuite instantanément consommé dans une réaction avec une molécule de MEA pour former un carbamate (RNHCOO⁻) et une molécule de MEA protonée (RNH₃⁺).



La réaction indiquée dans l'équation (B.1) est limitante puisque la consommation du Zwitterion est instantanée (équation B.2). Ainsi, la vitesse du mécanisme correspond à la vitesse de la réaction (B.1). L'expression de la vitesse de réaction est :

$$r = k [\text{RNH}_2][\text{CO}_2] \quad (\text{B.3})$$

Ainsi, la réaction globale entre le CO₂ et la MEA, de vitesse r selon l'équation B.3, s'écrit



Le carbamate issu de la réaction entre le CO₂ et la MEA est stable, toutefois, il peut réagir très lentement avec une molécule de CO₂ et une molécule d'eau afin de former des ions hydrogénocarbonates. C'est une réaction en général négligée mais qui peut parfois expliquer une concentration de CO₂ absorbé supérieure à la moitié de la concentration initiale de MEA et donc un taux de charge supérieur à 0,5. Le taux de charge est le rapport entre la concentration de CO₂ absorbé et la concentration de MEA initiale.

1.2. La cinétique de la réaction

Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique de la réaction entre le CO₂ et la MEA utilisant différentes méthodes de détermination de la loi cinétique. Aboudheir et al. (2003) ont fourni une liste exhaustive d'études effectuées sur la cinétique de la réaction entre la MEA et le CO₂. La plupart des valeurs issues de la littérature sont indiquées à une unique température et seules quatre études répertoriées fournissent une large gamme de température. Le tableau B.1 récapitule ces études cinétiques.

Auteurs (année)	Gamme de température (K)	Gamme [MEA] initiale (mol/L)
Hikita et al. (1977)	278,6 – 308,4	0,02 – 0,18
Penny et Ritter (1983)	278 – 303	0 – 0,06
Alper (1990)	278 – 298	0 – 0,45
Horng et Li (2002)	303 – 313	0,1 – 0,5

Tableau B.1. Récapitulatif des études sur la cinétique de la réaction entre le CO₂ et la MEA

Hikita et al. (1977) ont mesuré la constante cinétique de la réaction MEA/CO₂ avec la méthode de Hartridge et Roughton (1923), dite « rapid mixing », dans une gamme de température allant de 278,6 K à 308,4 K.

D'autre part, Penny et Ritter (1983) et Alper (1990) ont utilisé la méthode du « stopped flow » dans une gamme de température de 278 K à 303 K et 278 K à 298 K respectivement.

Enfin, Horng et Li (2002) ont mesuré la constante cinétique dans une gamme de température plus importante, de 303 K à 313 K, en utilisant la méthode du film ruisselant.

La figure B.3 compare les différentes valeurs issues de la littérature. Ainsi, la constante cinétique dépend fortement de la température du milieu et les valeurs proposées par les différents auteurs sont très proches.

Pour la suite, la corrélation choisie reliant k à la température est celle proposée par Hikita et al., qui est valable dans la plus large gamme de température :

$$k \text{ (L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 10^{10.99 - \frac{2152}{T(K)}} \quad (\text{B.5})$$

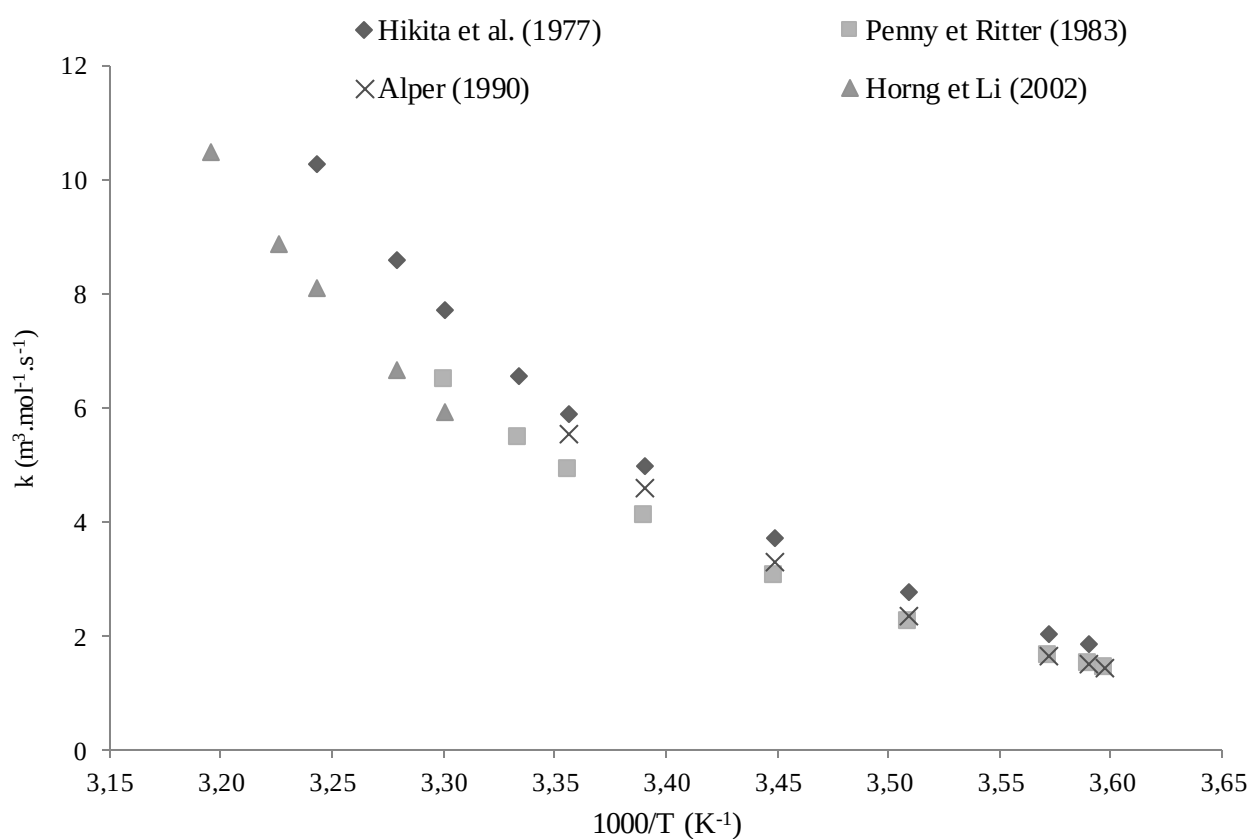


Figure B.3. Evolution de la constante cinétique k de la réaction entre la MEA et le CO_2 en fonction de l'inverse de la température

2. Les paramètres de transfert de matière

2.1. La diffusivité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA

Il est difficile d'obtenir le coefficient de diffusion du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA ($D_{\text{CO}_2, \text{MEA}}$) directement par expérience car le CO₂ réagit rapidement avec la MEA (régime de transfert rapide).

Afin de mesurer la diffusion d'une molécule dans une solution, il faudrait que celle-ci soit inerte chimiquement par rapport à la solution. Pour pallier à cette difficulté, il est possible de mesurer la diffusivité du protoxyde d'azote (N₂O) dans la MEA car celui ne réagit pas avec le solvant.

Le protoxyde d'azote est une molécule assez proche du CO₂ sur le plan structural et sa masse molaire est identique à celle du CO₂, il est donc le meilleur candidat pour estimer une valeur approchée du coefficient de diffusion du CO₂.

L'analogie avec le N₂O, introduite par Sada et al. (1978), permet de le calculer à partir du coefficient de diffusion du N₂O et de celui du CO₂ dans l'eau respectivement $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}$ et $D_{\text{CO}_2, \text{eau}}$ ainsi qu'à partir du coefficient de diffusion du N₂O dans une solution de MEA, $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}}$.

$$\frac{D_{\text{CO}_2, \text{MEA}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}}} = \frac{D_{\text{CO}_2, \text{eau}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}} \quad (\text{B.6})$$

2.1.1. Coefficient de diffusion du CO₂ et du N₂O dans l'eau

Versteeg et al. (1988) ont fourni une corrélation pour estimer les coefficients de diffusion du CO₂ dans l'eau, $D_{\text{CO}_2, \text{eau}}$ et celui du N₂O dans l'eau, $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}$ en fonction de la température, en utilisant des mesures expérimentales disponibles dans la littérature.

$$D_{\text{CO}_2, \text{eau}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2119}{T}\right) \quad (\text{B.7})$$

$$D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}} = 5,07 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2371}{T}\right) \quad (\text{B.8})$$

Les corrélations pour $D_{\text{CO}_2, \text{eau}}$ et $D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}$ sont valables pour une plage de températures allant de 273 K à 348,1 K et de 288 K à 353 K respectivement.

2.1.2. Coefficient de diffusion de N₂O dans une solution aqueuse de MEA

En ce qui concerne la diffusivité de N₂O dans l'eau, les valeurs sont calculées à partir des viscosités dynamiques de l'eau et de la MEA (Sada et al. 1978) selon l'équation :

$$\frac{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}}}{D_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}} = \left(\frac{\mu_{\text{eau}}}{\mu_{\text{MEA}}}\right)^y \quad (\text{B.9})$$

Sada et al. (1978) proposent une valeur du coefficient y de 0,51, reportée dans les travaux de Maceiras et al. (2008) tandis que Versteeg et al. (1988) proposent une valeur de 0,8.

D'autre part, Ko et al. (2001) ont mesuré la diffusivité de N_2O dans des solutions aqueuses de MEA allant de 0,5 à 5 mol/L et à trois températures : 303, 308 et 313 K.

Les valeurs correspondant à un titre massique d'environ 30% (à une concentration en MEA d'environ 5 mol.L⁻¹ en MEA) sont tracées dans la figure B.4 et comparées à celles données par les corrélations de Sada et de Versteeg.

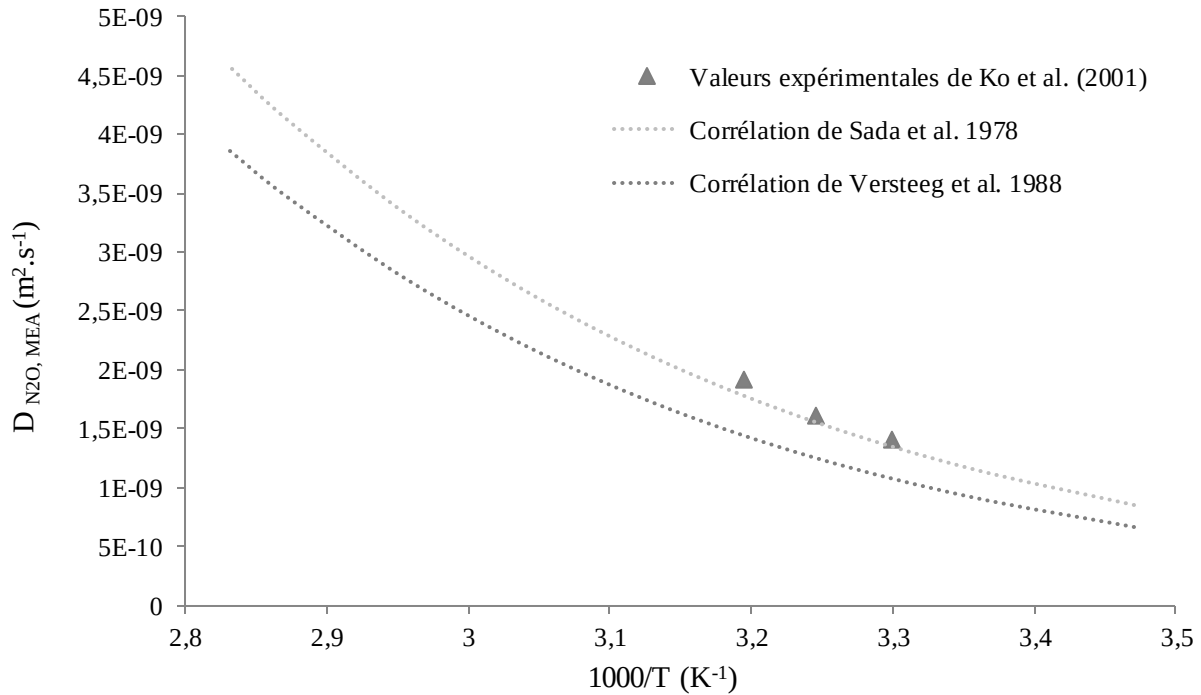


Figure B.4. Evolution du coefficient de diffusion de N_2O dans une solution aqueuse de MEA à 30 % en fonction de l'inverse de la température

D'après la figure B.4, les mesures réalisées par Ko et al. sont en accord avec la corrélation proposée par Sada ($y = 0,51$), c'est pourquoi elle sera utilisée pour la suite.

2.1.3. Coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA à 30 % (w,w)

A partir des équations B.6 et B.9, l'expression du coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA est obtenue :

$$D_{CO_2, MEA} = D_{CO_2, eau} \left(\frac{\mu_{eau}}{\mu_{MEA}} \right)^{0,51} \quad (B.10)$$

A partir de cette corrélation, l'évolution du coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA est tracée et régressée exponentiellement dans la figure B.5, de 273 à 348 K. La viscosité dynamique de l'eau provient de NIST tandis que celle d'une solution aqueuse de MEA à 30 % massique provient des mesures d'Amundsen et al. (2009).

La figure B.5 montre que la diffusivité du CO₂ tend à augmenter avec la température.

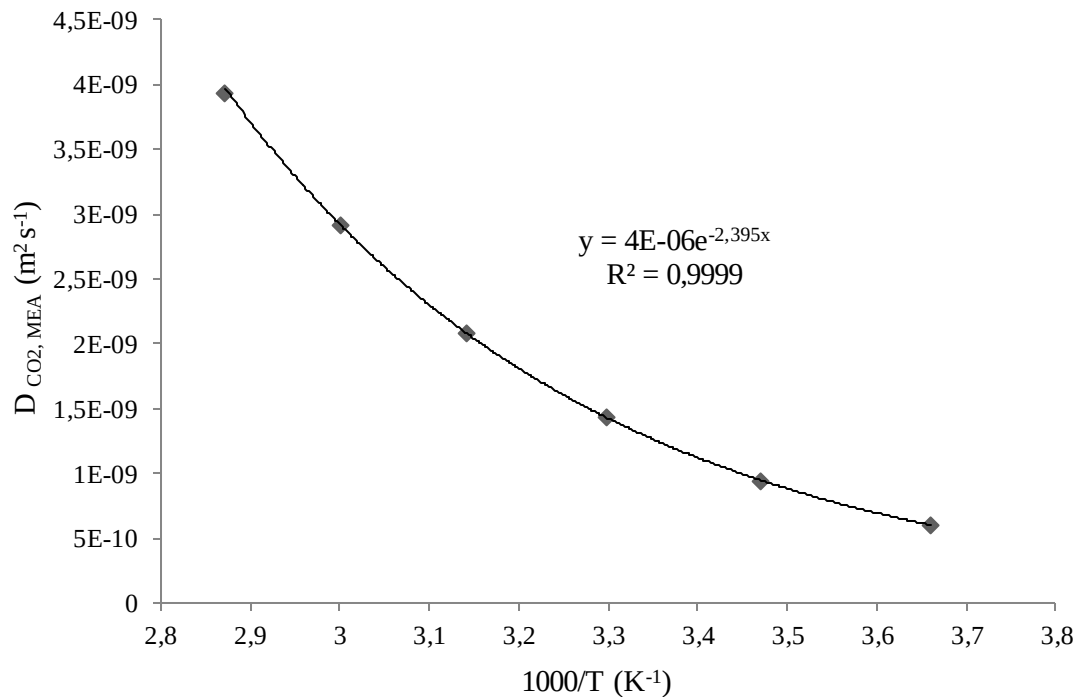


Figure B.5. Evolution du coefficient de diffusion du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA à 30% en fonction de l'inverse de la température

2.2. La solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA

De la même façon, la constante de Henry du CO₂ dans une solution aqueuse de MEA ne peut être obtenue par mesure directe. Elle est calculée à partir de l'analogie de Sada et al. (1978) avec le protoxyde d'azote.

$$\frac{He_{\text{CO}_2, \text{MEA}}}{He_{\text{N}_2\text{O}, \text{MEA}}} = \frac{He_{\text{CO}_2, \text{eau}}}{He_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}}} \quad (\text{B.11})$$

2.2.1. La constante de Henry du CO₂ et de N₂O dans l'eau

Les constantes de Henry du CO₂ et du N₂O dans l'eau sont données par Versteeg et al. (1988) en fonction de la température. Les valeurs sont valables dans les gammes de températures allant de 291,0 à 360,1 K pour le CO₂ et allant de 291,2 à 359,4 K pour le N₂O.

$$He_{\text{CO}_2, \text{eau}} = 3,54 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2044}{T}\right) \quad (\text{B.12})$$

$$He_{\text{N}_2\text{O}, \text{eau}} = 1,17 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{2284}{T}\right) \quad (\text{B.13})$$

Les valeurs tracées sur la figure B.6 montrent que la constante de Henry diminue ($\text{mol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$) avec la température, c'est-à-dire que le CO₂ est moins soluble à haute température.

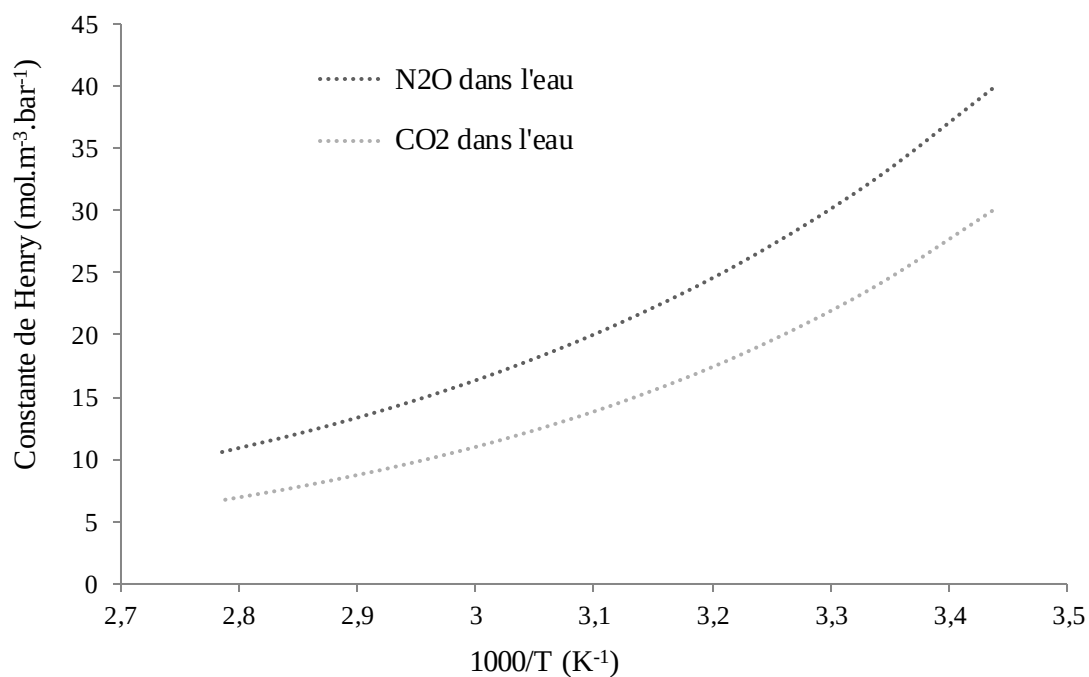


Figure B.6. Evolution de la solubilité du N₂O et du CO₂ dans l'eau en fonction de l'inverse de la température (Versteeg et al. 1988)

2.2.2. La constante de Henry de N₂O dans une solution aqueuse de MEA

La constante de Henry de N₂O dans une solution aqueuse de MEA (mol.m⁻³.Pa⁻¹) diminue avec la concentration de MEA (Wang et al. 1992). Ainsi, plus la solution est concentrée en MEA moins le CO₂ y est soluble comme indiqué à la figure B.7.

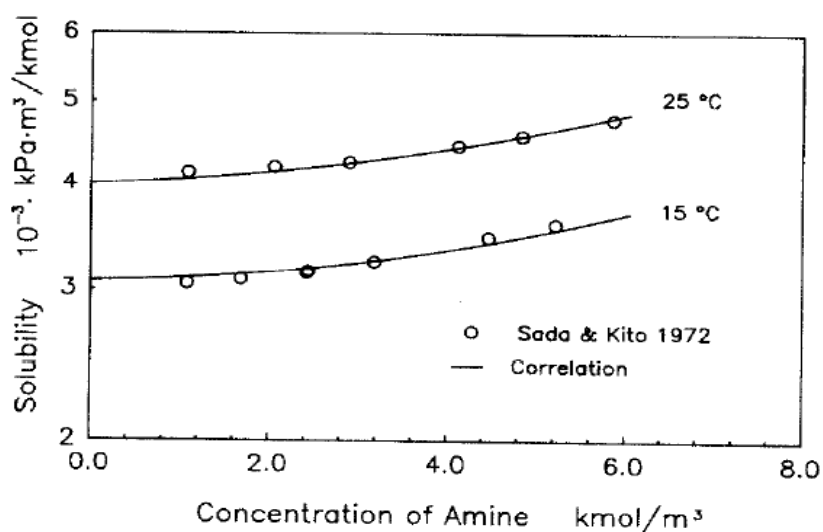


Figure B.7. Evolution de la constante de Henry (forme kPa.m³.kmol⁻¹) en fonction de la concentration en MEA (source: Wang et al. 1992)

Très peu de données existent concernant la solubilité de N₂O dans une solution de MEA en fonction de la température. Pentilla et al. (2011) ont proposé de déterminer la solubilité de N₂O dans une solution aqueuse de MEA à partir de sa solubilité dans l'eau et de sa solubilité dans la MEA pure.

$$He_{N_2O,MEA} = He_{N_2O,eau} x_{eau} + He_{N_2O,pure\ MEA} x_{MEA} + A_{12} (x_{eau} x_{MEA})^2 \left[1 - \frac{T}{B_{12}}\right] \exp(-C_{12} x_{eau}) \quad (B.14)$$

Où les coefficients A₁₂, B₁₂, C₁₂ sont donnés dans le tableau B.2.

Coefficient	Valeur
A ₁₂	3524641,533
B ₁₂	324,718
C ₁₂	13,219

Tableau B.2. Coefficients de la corrélation permettant le calcul de la constante de Henry de N₂O dans une solution aqueuse de MEA (source: Pentilla et al. 2011)

D'autre part, Wang et al (1992) fournissent une corrélation donnant la constante de Henry de N₂O dans la MEA pure en fonction de la température. Cette corrélation est valable de 293,55 K à 356,85 K, selon l'expression :

$$He_{N_2O,pure\ MEA} = 1,207 \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-1136,5}{T}\right) \quad (B.15)$$

Les valeurs de He_{N₂O,MEA} sont tracées dans la figure B.8 pour une solution titrant 30 % (w,w) en MEA en utilisant les équations B.13, B.14 et B.15. A partir de ces valeurs, la constante de Henry de CO₂ dans une solution aqueuse de MEA, He_{CO₂,MEA}, peut être calculée en utilisant l'analogie de Sada (équation B.11) et les corrélations de Vertseeg et al. (Équations B.12 et B.13). Les valeurs sont tracées sur la figure 8.

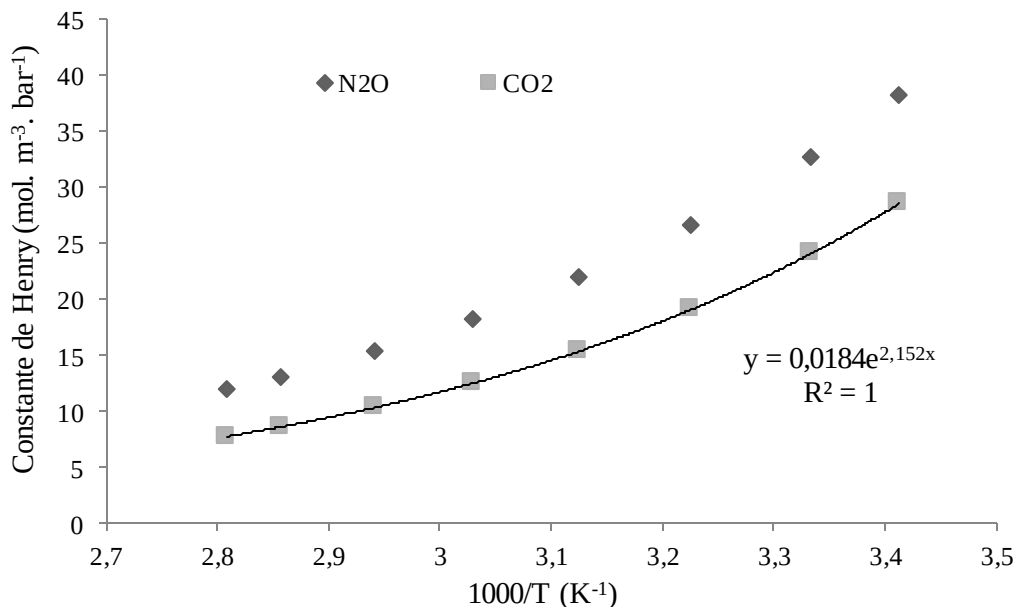


Figure B.8. Evolution de la constante de Henry de CO₂ et de N₂O dans une solution aqueuse de MEA en fonction de l'inverse de la température

2.2.3. La constante de Henry de la MEA dans une solution aqueuse de MEA

Snijder et al. (1993) ont mesuré le coefficient de diffusion de la MEA dans une solution aqueuse de MEA avec la technique de la dispersion de Taylor. Cette technique consiste à injecter un soluté dans le solvant en écoulement laminaire dans un tube cylindrique et de suivre son profil de concentration. La dispersion est due à la diffusion du soluté dans le solvant et au champ de vitesse d'écoulement du liquide (écoulement de Poiseuille). Les auteurs proposent la corrélation suivante, valable de 298 K à 333 K, pour le coefficient de diffusion de la MEA dans une solution aqueuse de MEA à environ 30% massique en fonction de la température (K) :

$$D_{\text{MEA},30\%\text{MEA}} = 2,487 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-2436,7}{T}\right) \quad (\text{B.16})$$

3. Les propriétés des solutions aqueuses de MEA 30% (w,w) chargées

3.1. La masse volumique et la viscosité dynamique des solutions chargées

Amundsen et al. (2009) ont mesuré les masses volumiques et les viscosités dynamiques de solutions aqueuses de MEA à différents taux de charge en CO₂ (ou concentration de CO₂ absorbé), à différentes concentrations initiales en MEA et à des températures allant de 25 °C à 80 °C. Les données obtenues sont reportées dans les figures B.9 et B.10.

Les figures montrent que les masses volumiques et les viscosités des solutions chargées augmentent avec la concentration de CO₂ absorbé et diminuent quand la température augmente. D'après leurs résultats, la masse volumique est plus sensible à une variation de quantité CO₂ absorbé qu'à une variation de température, contrairement à la viscosité qui est plus sensible à la température.

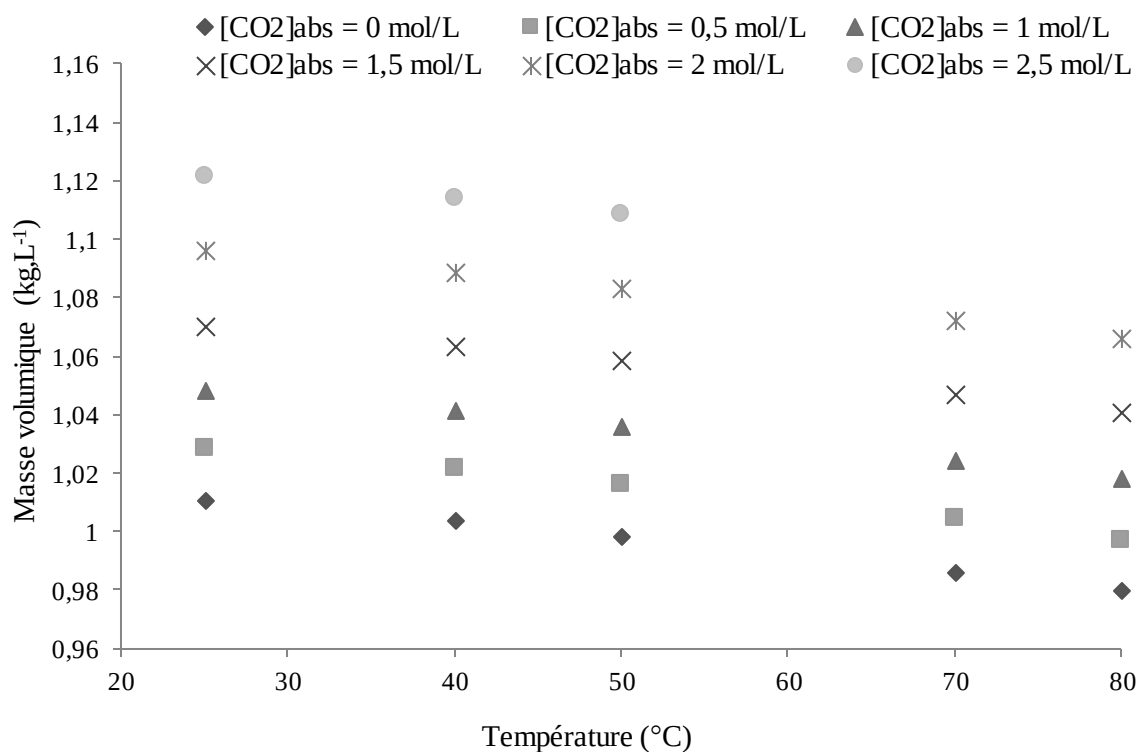


Figure B.9. Evolution de la masse volumique d'une solution aqueuse de MEA à 30% massique en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO₂ absorbé

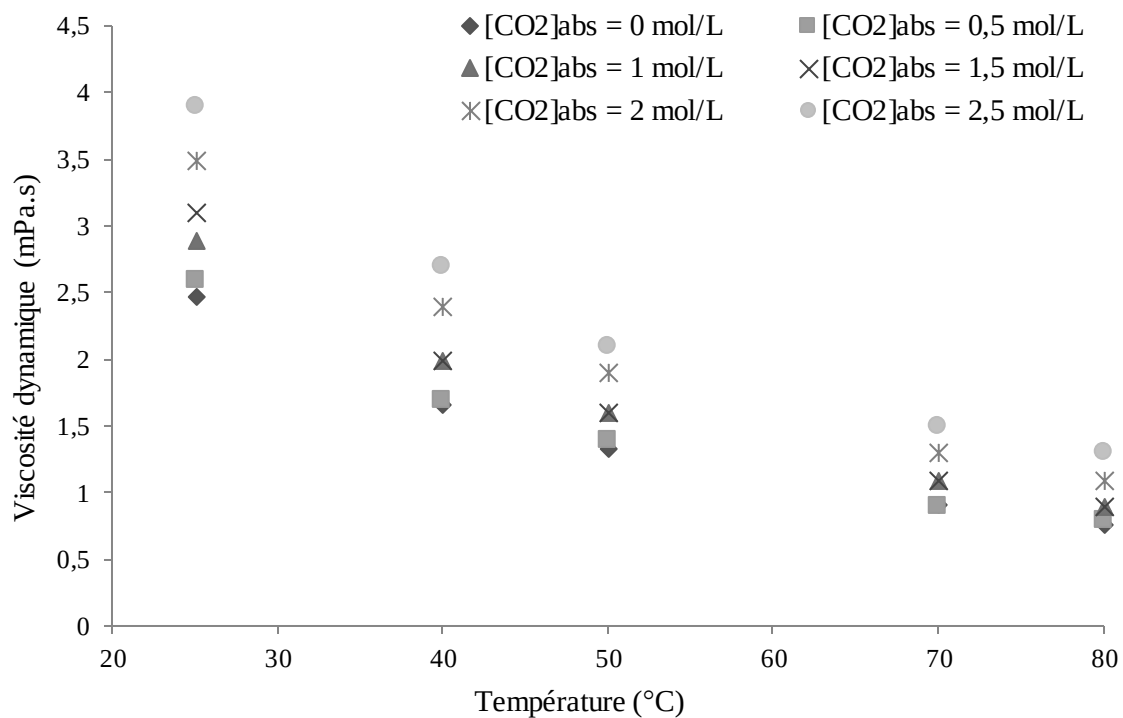


Figure B.10. Evolution de la viscosité dynamique des solutions aqueuses de MEA à 30% en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO₂ absorbé

3.2. La tension de surface des solutions aqueuses de MEA

Les travaux de Vasquez et al. (1997) montrent que la tension de surface d'une solution à 30% (w,w) en MEA diminue avec la température en passant de 60,41 mN/m à 56,36 mN/m pour une variation de température de 25 °C, comme indiqué à la figure B.11.

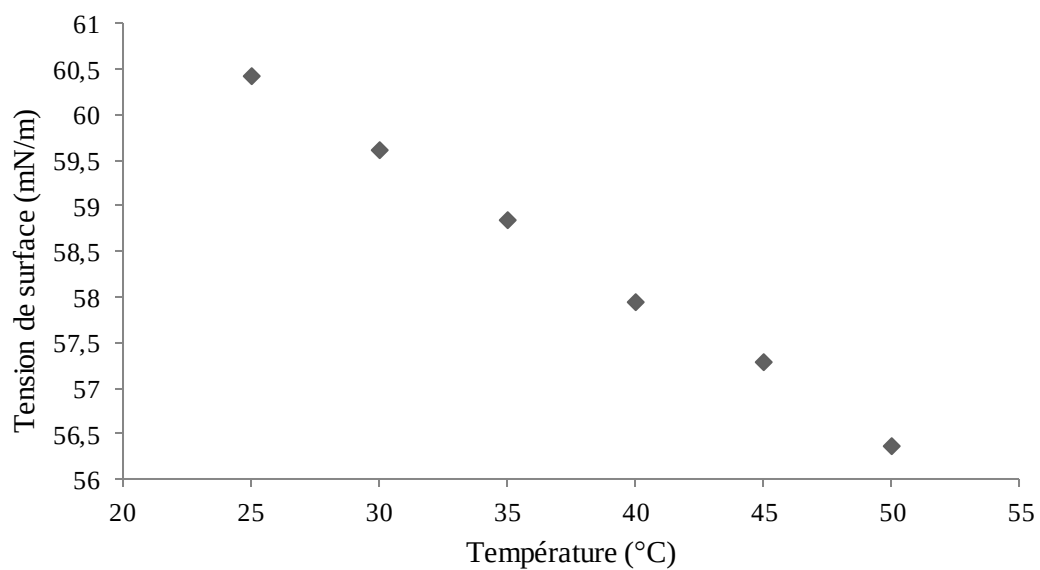


Figure B.11. Evolution de la tension de surface de solutions aqueuses de MEA à 30% massique en fonction de la température

3.3.L'indice de réfraction des solutions chargées

Il existe très peu de données concernant l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA. Tseng et al. (1964) ont mesuré l'indice de réfraction de solutions aqueuses pour différentes concentrations de MEA avec un réfractomètre ayant une précision au millièème. Les valeurs obtenues pour des solutions à 30,43% en MEA sont comparées sur la figure B.12 à celles de Pouryousefi et al. (2008). Ces derniers ont mesuré l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA à 30,33% massique en utilisant un réfractomètre (Atago, de précision de 0,00004).

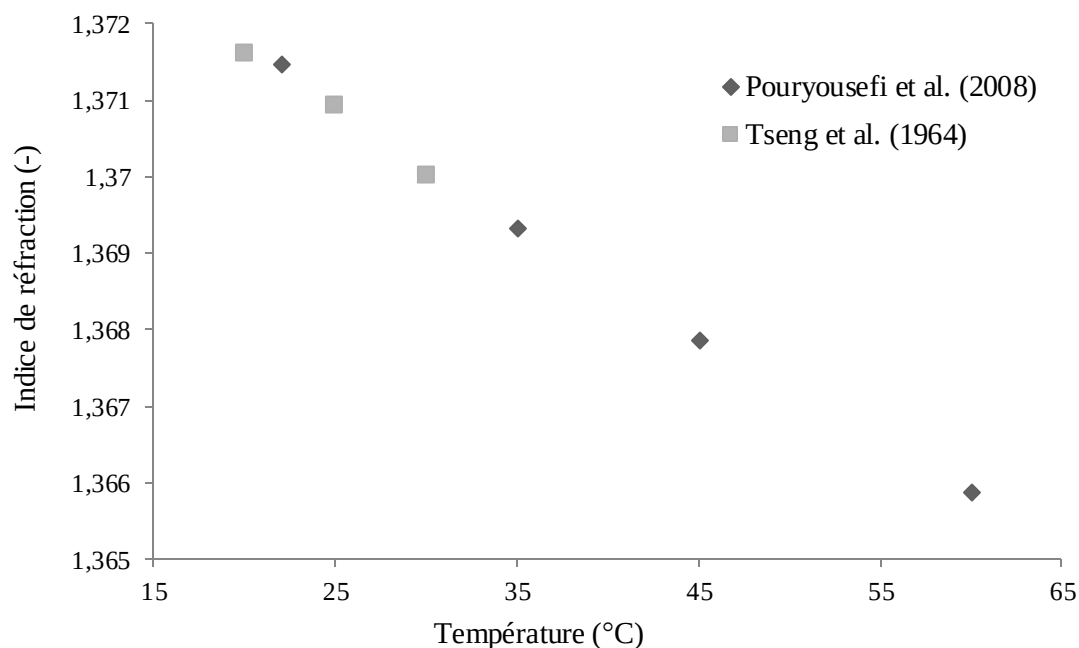


Figure B.12. Evolution de l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA à environ 30% massique en fonction de la température

4. Les paramètres de transfert de chaleur

4.1.L'enthalpie de réaction molaire

Mathonat et al. (1998) ont mesuré l'enthalpie de réaction de solutions initialement composées de 30% massique en MEA à trois températures : 40, 80 et 120 °C. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant le calorimètre C80 (Setaram) et sont présentées dans la figure B.13. La température a une influence de près de 18 % sur la valeur de l'enthalpie d'absorption entre 40 et 120 °C.

Carson et al. (2000) ont réalisé une étude calorimétrique avec des solutions aqueuses de MEA (30 % massique) faiblement chargées en CO₂ (jusqu'à 0,25 mol/L). Leurs résultats sont tracés sur la figure B.14.

La quantité de CO₂ absorbé a peu d'influence sur l'enthalpie d'absorption et cette faible variation est probablement dans l'incertitude de la mesure. De plus, l'enthalpie de réaction varie de près de 20 kJ.mol⁻¹ pour une variation de température de 80 °C.

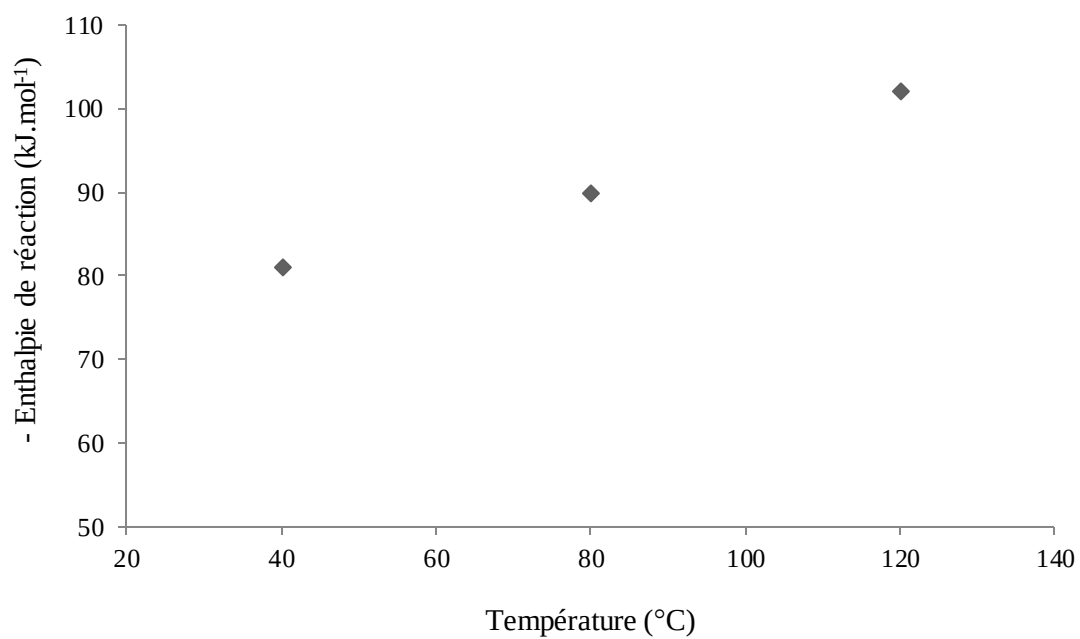


Figure B.13. Evolution de l'enthalpie de réaction du CO₂ et de la MEA en fonction de la température (Mathonat et al 1998)

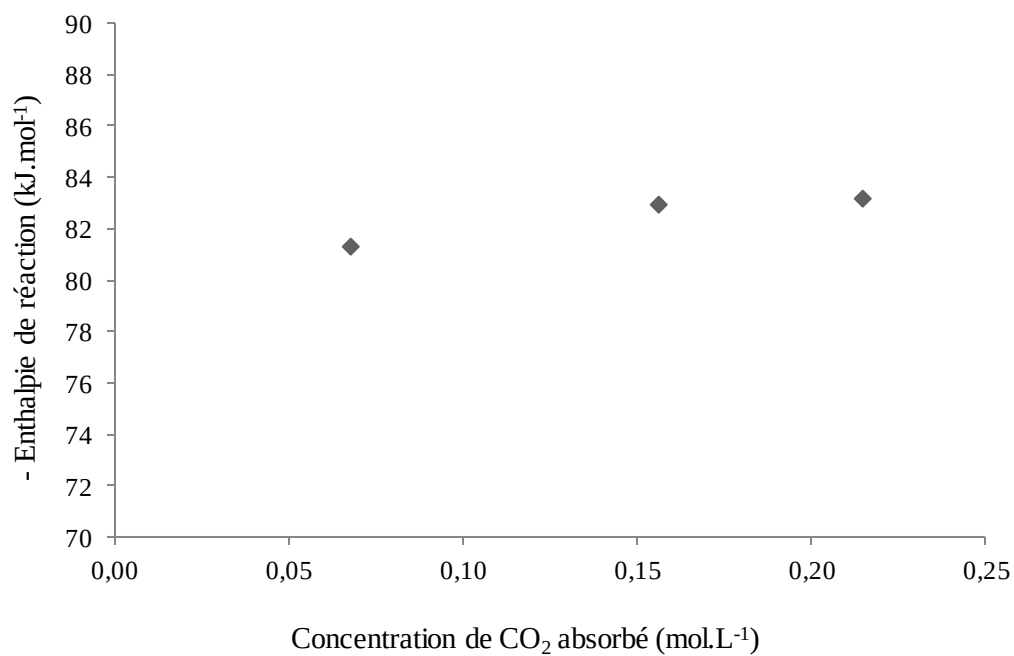


Figure B.14. Evolution de l'enthalpie de réaction du CO₂ et de la MEA à 25°C en fonction de la concentration de CO₂ absorbé

4.2. La capacité thermique massique des solutions aqueuses de MEA chargées

Peu de données existent concernant la capacité thermique massique de solutions de MEA.

Pagé et al. (1993) ont mesuré par microcalorimétrie la capacité thermique de solutions de MEA à différents titres massiques allant de 0 à 100% et à trois températures : 10, 25 et 40 °C. D'autre part, Chiu et al. (1999) ont reporté des valeurs de capacité thermique de MEA pure obtenues par mesure DSC dans une plus large gamme allant de 30 à 80 °C. Ces valeurs sont reportées sur la figure B.15 avec celles obtenues par Pagé et al. (1993) pour des solutions de MEA à 34% massique.

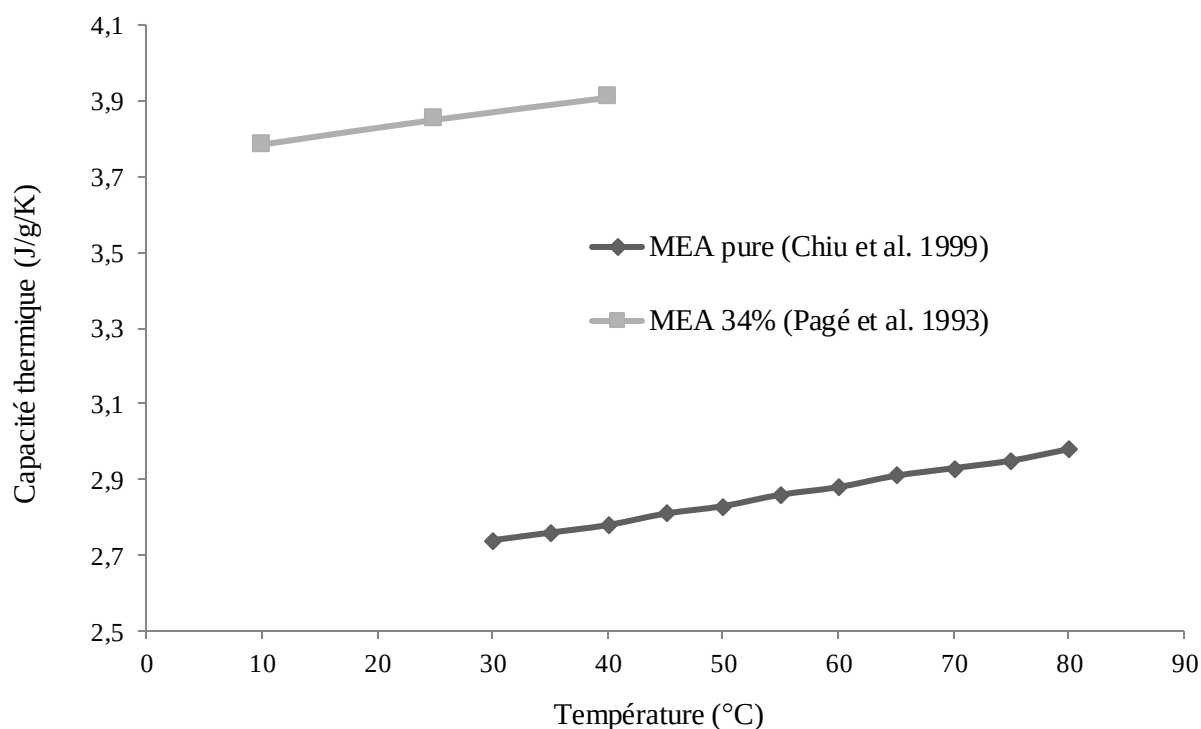


Figure B.15. Evolution de la capacité thermique massique en fonction de la température

D'après ces résultats, la capacité thermique massique des solutions aqueuses de MEA augmente avec la température et diminue avec la concentration de MEA dans la solution.

Weiland et al. (1997) ont mesuré la capacité thermique de solutions aqueuses de MEA à différentes concentrations de CO₂ absorbé et à différentes concentrations de MEA à 25°C.

La figure B.16 reporte les données pour une solution titrant initialement à 30% massique de MEA.

Les résultats de Weiland et al. indiquent que la capacité thermique d'une solution aqueuse de MEA diminue avec la quantité de CO₂ capté. La présence de carbamate dans ces solutions diminuerait la capacité thermique.

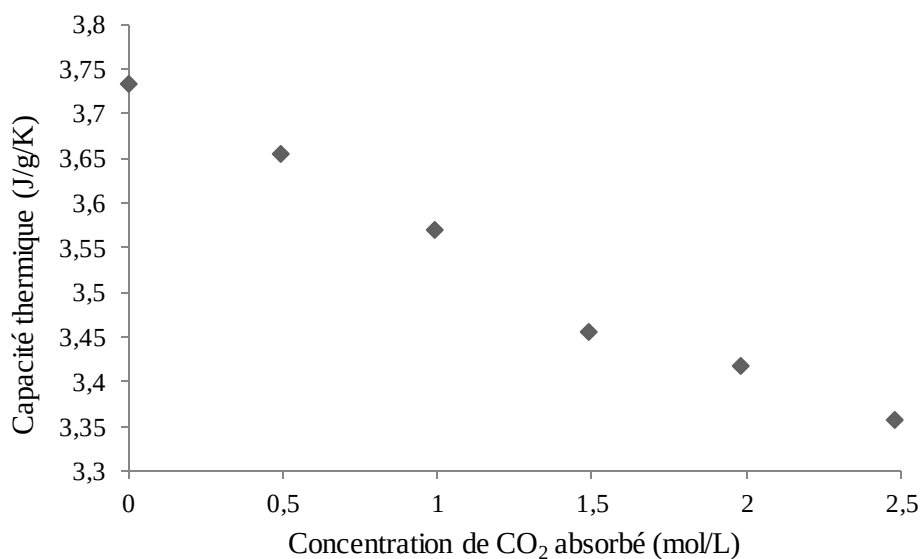


Figure B.16. Evolution de la capacité thermique massique de solutions aqueuses de MEA à 30% massique initialement en fonction de la concentration de CO₂ absorbé à 25°C (Weiland et al. 1997)

4.3.La conductivité thermique de la MEA

Seules des valeurs de conductivité thermique de MEA pure ont été trouvées dans la littérature (DiGuillo et al. 1992).

Les auteurs ont utilisé la technique du fil chaud (hot-wire technique), qui consiste à placer un fil chaud entre deux échantillons identiques. Un échauffement est provoqué par le fil et le profil de température du liquide est suivi dans le temps avec une sonde. La figure B.17 reporte les valeurs de DiGuillo et al. (1992).

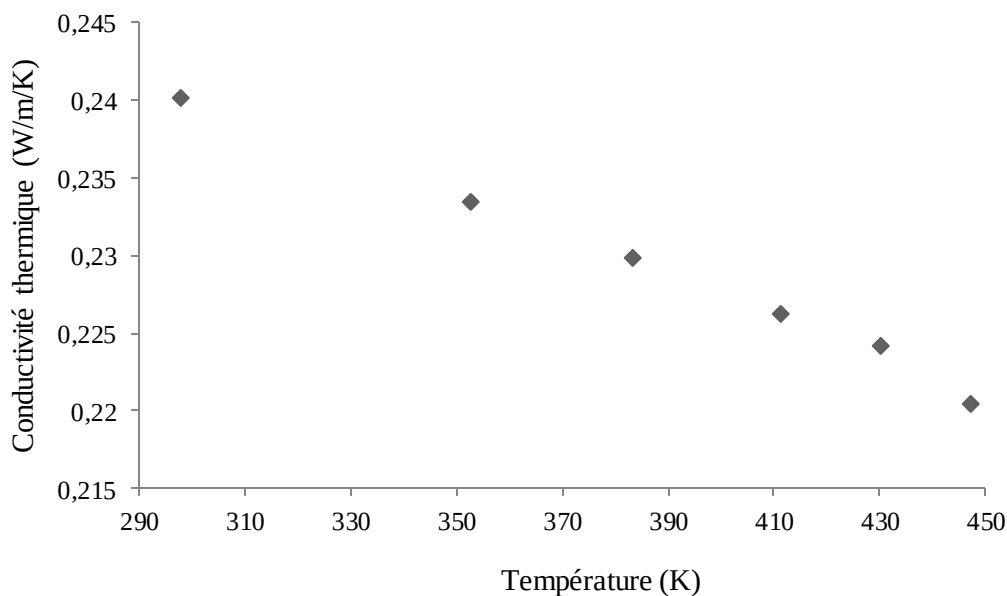


Figure B.17. Evolution de la conductivité thermique de la MEA pure en fonction de la température

5. Conclusion

Ce paragraphe a permis de mieux connaître les paramètres de transfert impliqués dans l'absorption du CO_2 par la MEA. En plus des paramètres physico-chimiques et thermiques, l'ensemble de ces données permettra une modélisation complète du transfert de matière qui sera abordée dans la partie C.

D'autre part, les données sur l'indice de réfraction permettant la calibration lors des mesures par réfractométrie GRT sont peu nombreuses. Le prochain paragraphe décrit le dispositif expérimental permettant d'obtenir cette calibration. Des mesures de paramètres thermiques sont également effectuées et sont présentées en résultats annexes.

II. Dispositif expérimental et méthode

Cette section présente d'abord le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les absorptions de CO_2 par la MEA ainsi que la procédure suivie.

Dans un deuxième temps, la méthode d'analyse des échantillons est indiquée. Enfin, la dernière partie traite de la méthode de détermination des enthalpies d'absorption et des capacités thermiques en réalisant un bilan thermique au niveau du réacteur.

1. Description du dispositif expérimental

Les absorptions sont effectuées dans un réacteur calorimétrique de la marque Mettler Toledo, modèle RC1e Midtemp muni de boîtiers d'acquisition de la même marque (modèle RD10).

La figure B.18 est un schéma simplifié de l'installation.

Le dispositif expérimental est composé principalement d'un réacteur agité (7) relié à une enceinte gaz (5). Le réacteur est une cuve cylindrique en inox d'une capacité de 1,5 L. Il possède une double enveloppe (8) d'un volume de 0,6 L qui permet la régulation de la température à l'intérieur du réacteur.

La double enveloppe contient un fluide caloporteur dont la température est régulée grâce à un bain thermostaté (Julabo, modèle FPW55). Le réacteur est agité mécaniquement par une hélice en inox à tiges creuses (9).

Le réacteur est relié à une enceinte gaz qui est un réservoir sous pression connecté à une bouteille de CO_2 (pureté > 99%, Air liquide) et à une prise d'azote reliée au réseau du laboratoire. L'enceinte gaz est en inox d'une capacité de 2,116 L.

Le chargement du réacteur en CO_2 à partir de l'enceinte gaz est fait grâce à une régulation de pression (6).

Des capteurs de pression et de température sont connectés à l'enceinte gaz et au réacteur, permettant de connaître à tout instant les pressions et les températures grâce à un système d'acquisition de données. La précision de la sonde de pression est de 0,1 bar tandis que celle de la sonde de température est de 0,1 °C.

Afin de remplir le réacteur ou d'en prélever des échantillons, un piquage est effectué sur le couvercle représenté dans la figure B.19.

Une balance (11) permet de connaître la masse du prélèvement ou du chargement en solvant ; sa précision est de 0,1 g (Mettler Toledo).

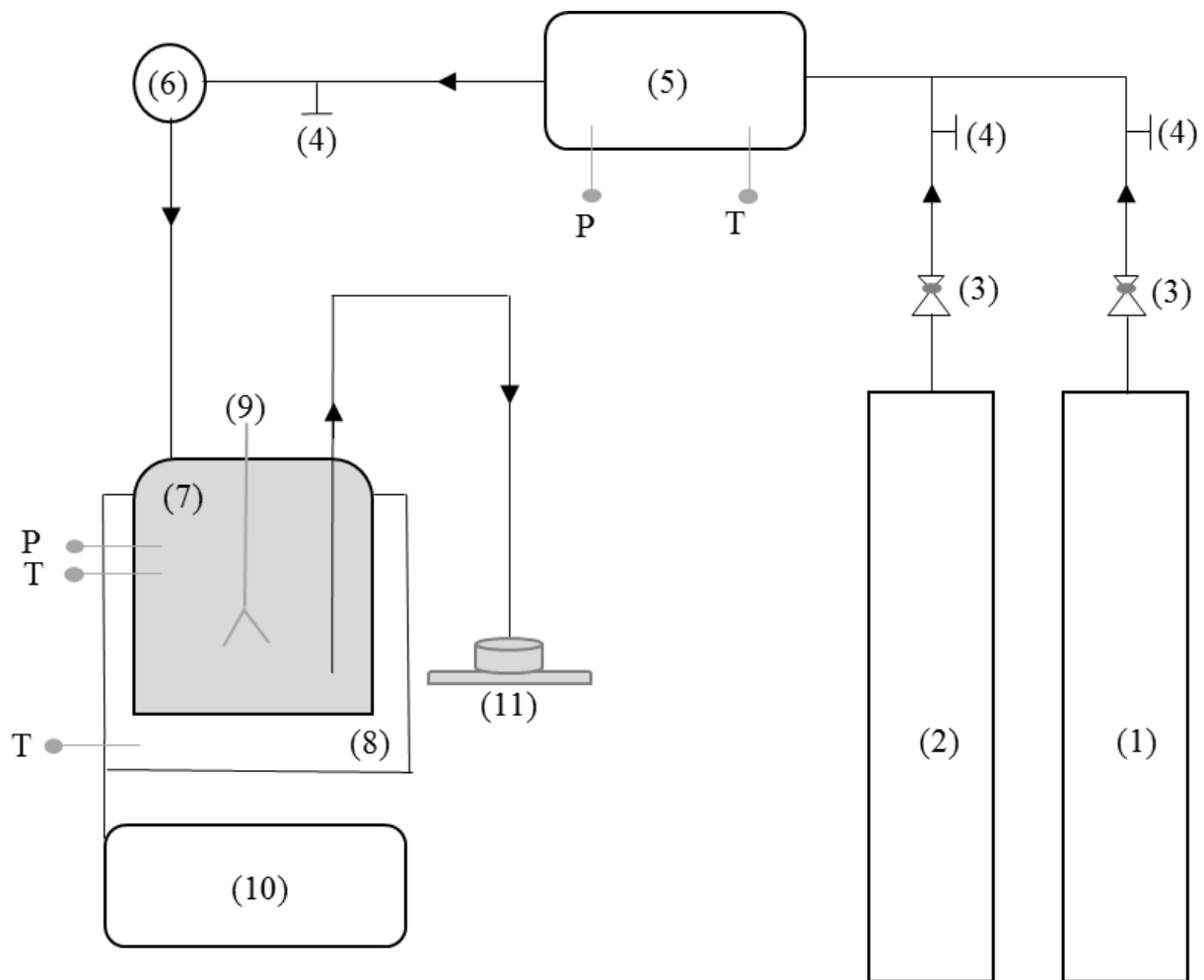


Figure B.18. Schéma du dispositif expérimental

- (1) Bouteille de CO_2
- (2) Prise d'azote
- (3) Détendeur
- (4) Vanne quart de tour
- (5) Enceinte gaz
- (6) Régulateur de pression pneumatique
- (7) Réacteur

- (8) Double enveloppe
- (9) Mobile d'agitation
- (10) Système de régulation de la température
- (11) Balance
- P : Mesure de la pression
- T : Mesure de la température

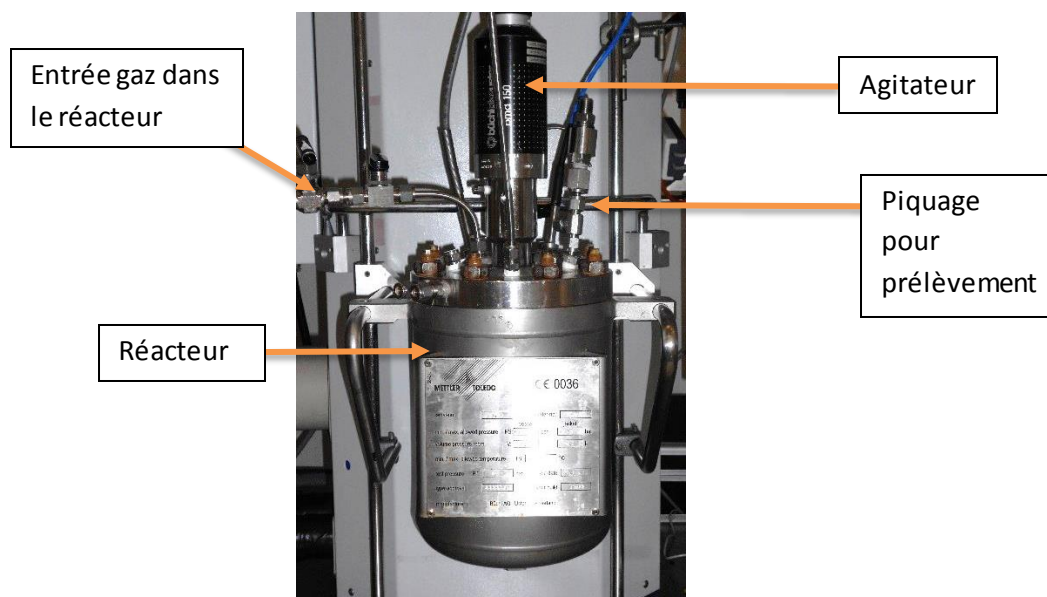


Figure B.19. Vue de face du réacteur

2. La procédure utilisée lors d'une absorption

Dans un premier temps, le vide est effectué dans le réacteur à l'aide d'une pompe à vide afin de permettre l'aspiration du solvant (-0,8 bar relatif). La masse exacte de solvant introduite dans le réacteur est mesurée avec la balance. Le solvant est ensuite agité à une vitesse de 800 tr.min^{-1} et la température du milieu est maintenue constante grâce à la régulation de la double enveloppe.

Une légère surpression de diazote (environ 0,5 bar en moyenne) est effectuée dans le réacteur afin de permettre les prélèvements d'échantillons. Le tableau B.3 récapitule les conditions opératoires.

Titre massique initial de MEA	30 % (w,w)
Température d'absorption	50 °C
Vitesse d'agitation	800 tr.min^{-1}
Régulation de l'injection de CO_2	1 à 2 bar

Tableau B.3. Conditions opératoires lors des absorptions

Toutes les solutions de MEA sont préparées à partir de bouteilles de MEA (pureté 99,86%, Fisher Scientific) et d'eau distillée. Les solutions aqueuses de MEA à 30% sont préparées en utilisant une balance (Mettler Toledo) avec une précision de 0,01 g.

Pour ces expériences, la solution aqueuse de MEA est chargée jusqu'à saturation en CO_2 , c'est-à-dire jusqu'à consommation totale des molécules de MEA disponibles.

Le chargement en CO_2 se fait en cinq fois de manière quasi-identique. Ceci veut dire que le nombre de moles de CO_2 injecté pour chaque absorption représente environ le cinquième du nombre total de moles de CO_2 pour saturer la solution.

Le solvant est une solution aqueuse de MEA à 30% et correspond à une concentration de MEA d'environ 5 mol.L^{-1} . La concentration de CO_2 absorbé est d'environ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ pour chaque absorption jusqu'à atteindre la saturation correspondant à une concentration de CO_2 absorbé d'environ $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Ensuite, l'enceinte gaz est remplie de CO_2 à la pression correspondant au nombre de moles de CO_2 désirés pour l'absorption.

L'absorption peut donc commencer avec une régulation de l'injection dans le réacteur de 1 à 2 bar.

Les températures et pressions dans le réacteur et dans l'enceinte gaz sont mesurées à l'aide de sondes et leurs valeurs sont enregistrées chaque seconde.

Un prélèvement est effectué au début de l'expérience après agitation de la solution initiale (solution de MEA 30 %) afin de s'assurer, par mesure d'indice, qu'il n'y a pas eu de contamination dans le réacteur.

A la fin de chaque absorption, un prélèvement est effectué afin de mesurer la masse volumique et l'indice de réfraction de l'échantillon.

La figure B.20 schématise la procédure utilisée lors des expériences.

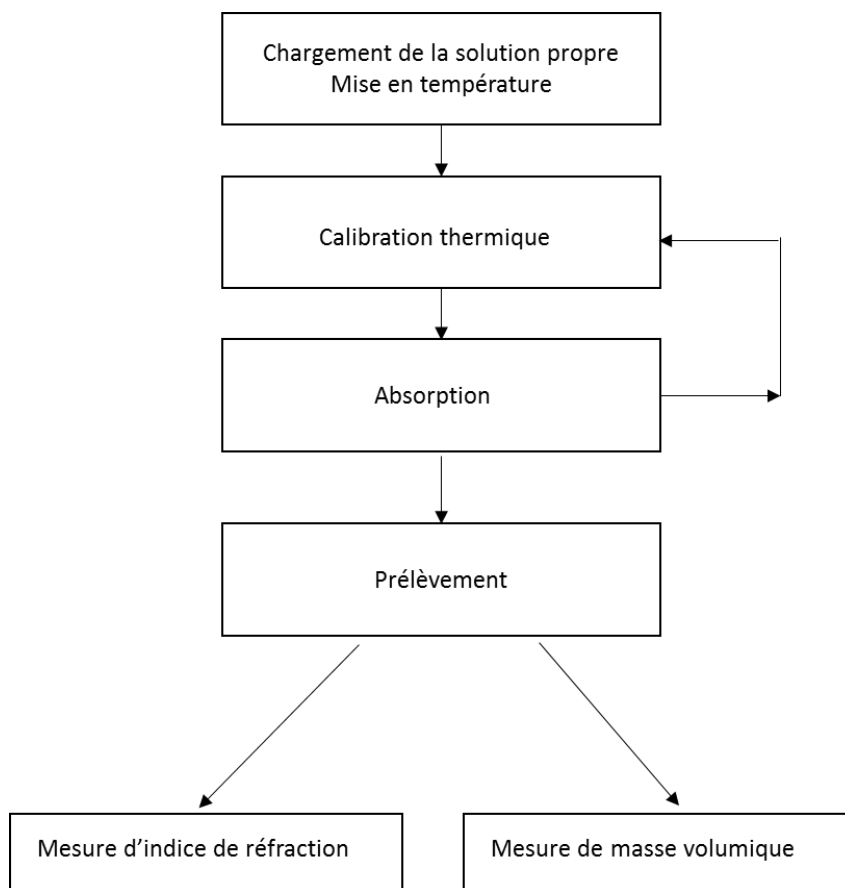


Figure B.20. Procédure utilisée lors des expériences

3. Analyse des prélèvements effectués

3.1. La méthode d'analyse

Une fois le prélèvement effectué, un balayage de diazote est fait dans le récipient de l'échantillon afin de chasser le dioxygène et d'éviter la dégradation de la solution. La mesure d'indice de réfraction s'effectue à différentes températures en utilisant un réfractomètre Anton Paar, modèle Abbemat 300.

La gamme de température choisie est comprise entre 10 °C et 60°C. Pour chaque échantillon et à chaque température, trois mesures sont effectuées afin d'évaluer la répétabilité. Ainsi, pour une absorption plus d'une centaine de mesures sont réalisées.

Le réfractomètre est un réfractomètre standard fonctionnant avec un prisme. Il dispose d'une régulation de la température par effet Peltier. La précision est de 0,03 °C sur la température et de 0,0001 sur l'indice de réfraction. Ce dernier est mesuré à une longueur d'onde de 589 nm.

La mesure de masse volumique est réalisée par un densimètre Anton Paar (modèle DMA 4100M). L'échantillon dans l'appareil est électroniquement mis en oscillation à sa fréquence caractéristique. La gamme de température de mesure est comprise entre 10 °C et 60 °C et, de même, trois mesures pour chaque échantillon et à chaque température sont réalisées.

3.2. Le taux de charge réel des prélèvements

La concentration de CO₂ absorbé par la solution dans le réacteur est calculée à partir de la différence de pression dans l'enceinte gaz entre le début et la fin de l'absorption.

La différence du nombre de moles dans l'enceinte gaz représente le nombre de moles transférées au réacteur et s'exprime en considérant le gaz comme parfait :

$$\Delta n_{\text{enc}} = n_{\text{enc},i} - n_{\text{enc},f} = \frac{V_{\text{enc}}}{R} \left(\frac{P_{\text{enc},i}}{T_{\text{enc},i}} - \frac{P_{\text{enc},f}}{T_{\text{enc},f}} \right) \quad (\text{B.17})$$

La quantité de CO₂ absorbé dans la solution correspond au nombre de moles de CO₂ transféré à l'intérieur du réacteur après soustraction du nombre de moles de CO₂ non absorbé resté dans le ciel gazeux :

$$n_{\text{absorbé}} = \Delta n_{\text{enc}} - n_{\text{ciel gazeux}} = \frac{V_{\text{enc}}}{R} \left(\frac{P_{\text{enc},i}}{T_{\text{enc},i}} - \frac{P_{\text{enc},f}}{T_{\text{enc},f}} \right) - \frac{(P_{r,f} - P_{r,i})(V_r - V_L)}{R T_r} \quad (\text{B.18})$$

Enfin, la concentration de CO₂ absorbé est calculée selon l'équation B.19.

$$[\text{CO}_2]_{\text{absorbé}} = \frac{1}{V_L} \left(\frac{V_{\text{enc}}}{R} \left(\frac{P_{\text{enc},i}}{T_{\text{enc},i}} - \frac{P_{\text{enc},f}}{T_{\text{enc},f}} \right) - \frac{(P_{r,i} - P_{r,f})(V_r - V_L)}{R T_r} \right) \quad (\text{B.19})$$

3.3. L'incertitude sur la préparation des solutions

L'incertitude sur la concentration de CO₂ absorbé due à la préparation dans le réacteur dépend de l'incertitude des sondes de températures (0,1 °C) et de pression (0,1 bar).

D'autre part, durant les expériences dans le réacteur, l'absorption du CO₂ est considérée comme finie lorsque la pression finale dans le réacteur est égale à sa pression initiale.

Ainsi, l'incertitude sur la concentration de CO₂ absorbé dépend uniquement des sondes de température et de pression dans l'enceinte gaz, selon l'équation B.20.

$$\Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}}^{\text{réacteur}} = \frac{2 V_{\text{enc}}}{R V_L} \left[\frac{P_{\text{enc}} \Delta T_{\text{enc}} + T_{\text{enc}} \Delta P_{\text{enc}}}{T_{\text{enc}}^2} \right] = 0,023 \text{ mol/L} \quad (\text{B.20})$$

4. La méthode de mesure calorimétrique

L'objectif de ces mesures est de connaître l'évolution de l'enthalpie de la réaction entre le CO₂ et la MEA en fonction de la quantité absorbée de CO₂.

La figure B.21 récapitule les étapes suivies pour l'obtention de l'enthalpie de réaction et l'annexe B1 décrit en détail la méthode de calcul utilisée par le réacteur calorimétrique RC1 (Mettler Toledo).

Pour ces déterminations, une première étape correspond au calcul du produit entre le coefficient de transfert thermique dans les parois du réacteur et la surface d'échange en réalisant un bilan thermique sur le réacteur parfaitement agité.

Une deuxième étape consiste à estimer la capacité thermique de la solution dans le réacteur. Enfin, la dernière étape permet de déterminer l'enthalpie de réaction en intégrant la puissance de réaction entre le début et la fin de l'absorption.

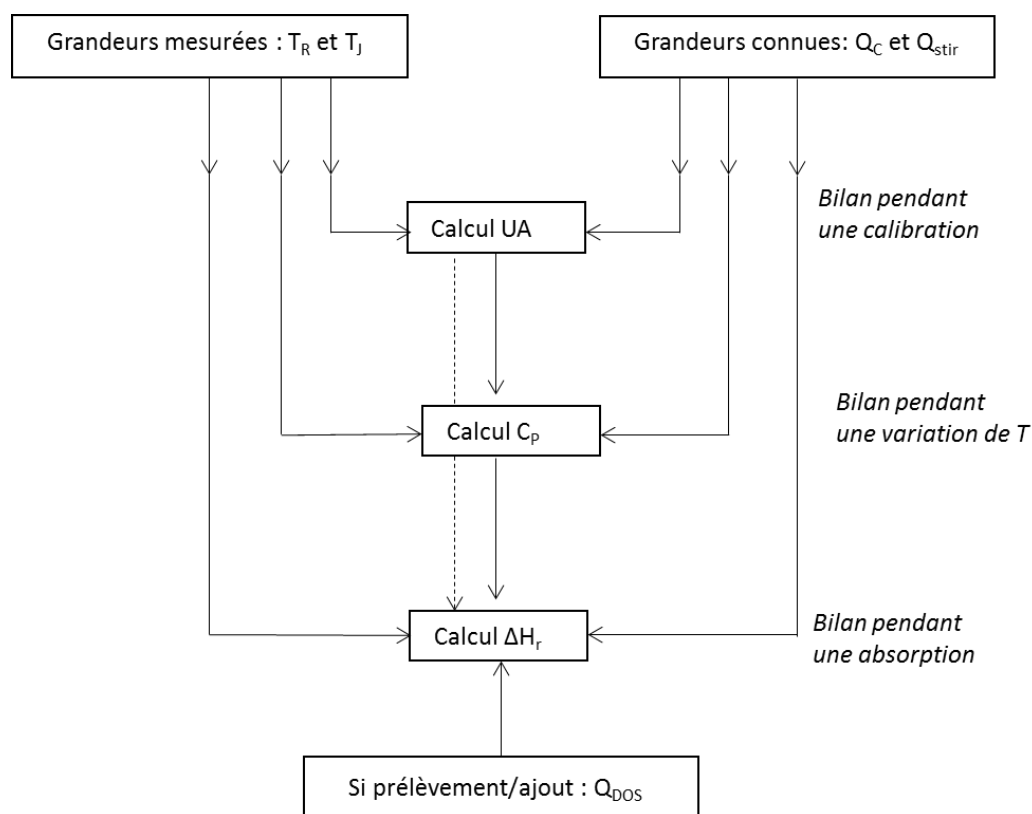


Figure B.21. Algorithme simplifié pour le calcul de l'enthalpie de réaction

5. Exemple d'une absorption

La figure B.22 montre le suivi temporel de la température dans le réacteur et des pressions dans le réacteur et dans l'enceinte gaz au cours de l'absorption.

L'expérience commence par la mise en pression de l'enceinte gaz (ici 3 bars) alors que la pression dans le réacteur est à 0,5 bar relatif.

La température dans le réacteur est portée à 50 °C. L'absorption démarre dès que l'injection du CO₂ est réalisée. La pression augmente alors dans le réacteur et diminue dans l'enceinte gaz, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint correspondant à une pression de 0,5 bar relatif.

Le réacteur retrouve alors sa pression initiale et la différence de pression dans l'enceinte gaz détermine le nombre de moles de CO₂ absorbé par le solvant dans le réacteur.

La régulation de pression d'injection a lieu à 1 bar relatif dans cet exemple, ainsi la pression dans le réacteur n'excède pas cette valeur.

La réaction étant exothermique, une quantité de chaleur est libérée dans le réacteur causant une légère augmentation de la température dans le réacteur.

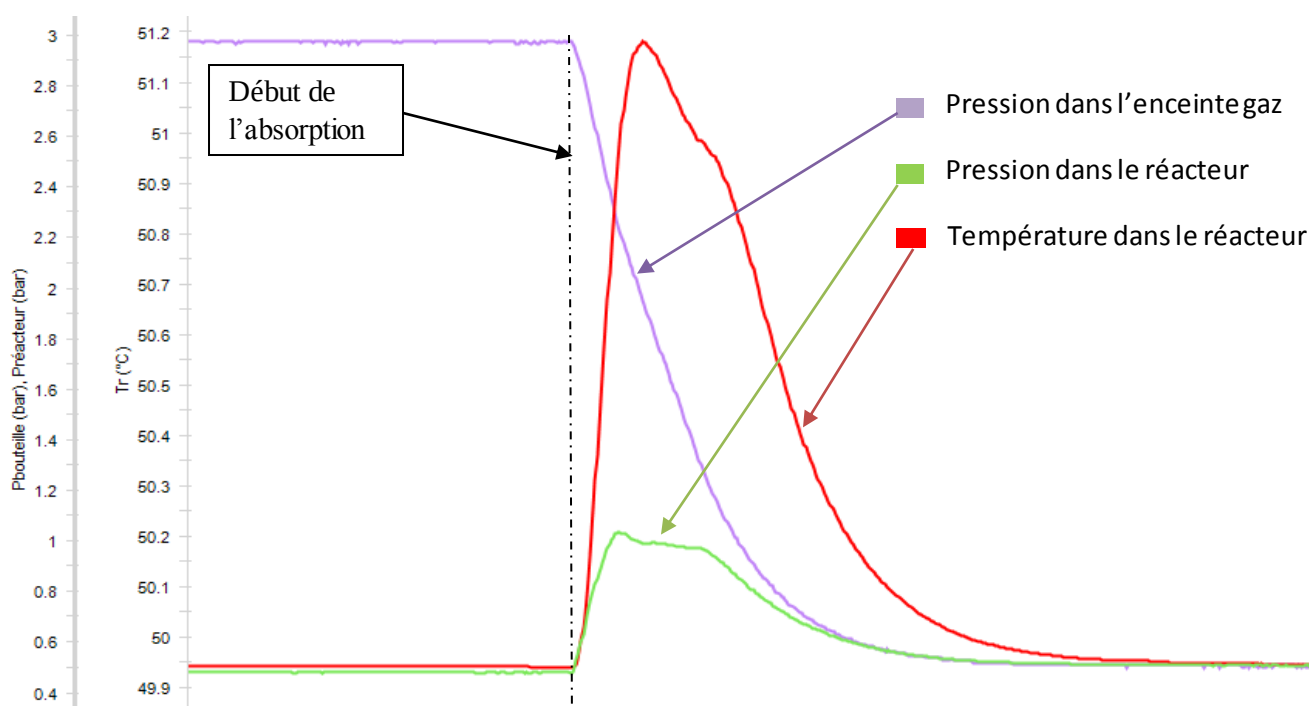


Figure B.22. Evolution temporelle de la pression dans le réacteur, dans l'enceinte gaz et de la température dans le réacteur au cours d'une absorption (T= 50 °C, 800 tr/min)

La figure B.23 montre la puissance de réaction, qui apparaît en même temps que la montée en température dans le réacteur et la chute de pression dans l'enceinte gaz.

L'évolution de la puissance de réaction au cours du temps est intégrée afin d'obtenir l'enthalpie de réaction. Cette grandeur est ensuite rapportée au nombre de moles de CO_2 absorbé pour obtenir une enthalpie spécifique molaire de réaction.

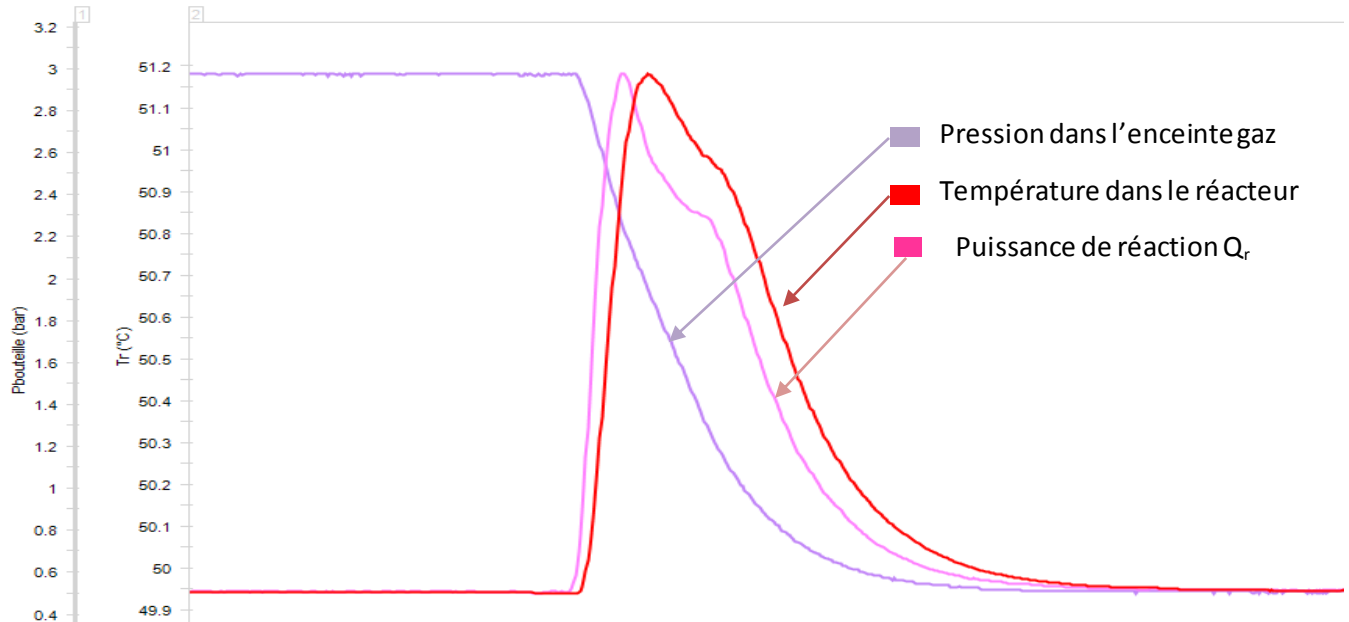


Figure B.23. Evolution de la puissance de réaction, de la température dans le réacteur et de la pression dans l'enceinte gaz au cours du temps

III. Résultats : Mesure d'indice de réfraction et de masse volumique

Dans un premier temps, les résultats des mesures de masse volumique et d'indice de réfraction sont présentés à différentes températures et à différentes concentrations de CO_2 absorbé. Une corrélation entre ces grandeurs est ensuite réalisée. Elle sera utilisée lors de la calibration des mesures par GRT.

1. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température et de la concentration de CO_2 absorbé

Les indices de réfraction et les masses volumiques de la solution initiale titrant 30 % en masse en MEA et des prélèvements effectués après absorption à différentes concentrations de CO_2 absorbé sont mesurés à différentes températures allant de 10 °C à 60 °C.

L'annexe B2 et B3 indiquent respectivement l'ensemble des mesures d'indice de réfraction et de masses volumiques à chaque concentration de CO_2 absorbé et à chaque température.

1.1.L'indice de réfraction d'une solution aqueuse de MEA à 30 %

La figure B.24 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température pour une solution aqueuse de MEA à 30% massique.

Les résultats sont comparés avec ceux de Tseng et al. 1964 et de Pouryousefi et al. 2008.

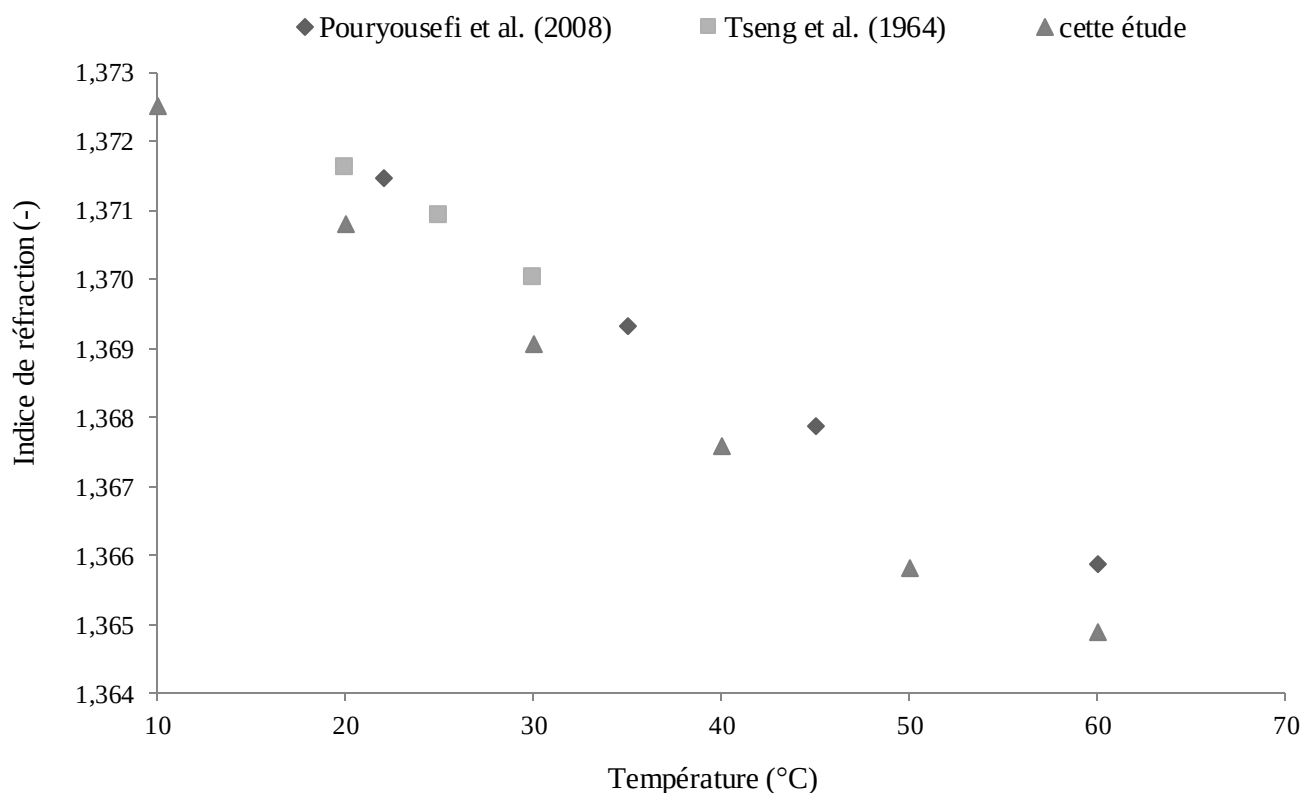


Figure B.24. Indices de réfraction de solution aqueuse de MEA à 30 % massique en fonction de la température obtenus dans cette étude et ceux de Pouryousefi 2008 et Tseng 1964

La comparaison montre que les valeurs obtenues dans cette étude sont légèrement en dessous des valeurs de Pouryousefi et de Tseng. Cette variation est expliquée par le fait que les mesures n'ont pas été réalisées avec des solutions rigoureusement titrées à 30 % (w,w) en MEA.

En effet, Pouryousefi et al. ont utilisé des solutions à 30,34% en masse de MEA tandis que Tseng et al. ont utilisé des solutions à 30,43% massique en MEA. Dans cette étude, le titre massique en MEA est rigoureusement de 30,0%. L'ajout de MEA dans la solution augmente la valeur de l'indice de réfraction (Tseng et al. 1964), ce qui explique cet écart puisque l'indice de réfraction est très sensible à la concentration dans la solution.

Enfin, le choix d'une grande précision sur le titre de MEA dans cette étude permet d'obtenir une calibration avec une grande précision pour les mesures GRT.

1.2. L'évolution de l'indice de réfraction durant l'absorption en fonction de la température

Les résultats pour les solutions chargées sont présentés dans la figure B.25.

La figure B.25 montre que l'indice de réfraction diminue quand la température augmente et qu'il varie linéairement avec la température jusqu'à 50 °C. Au-delà, l'indice de réfraction ne suit plus cette tendance. En effet, la valeur mesurée à 60 °C est plus importante que celle attendue.

Ce phénomène tend à s'accroître avec l'augmentation de la concentration de CO₂ absorbé, jusqu'à ce que l'indice de réfraction à 60 °C pour une concentration de 2,5 mol/L soit nettement plus important que l'indice de réfraction à 50 °C à la même concentration.

Ceci peut être expliqué par l'apparition de deux phénomènes. D'une part, quand la température augmente, la désorption se produit. Ce dégagement de CO₂ est dû à la réversibilité de la réaction entre le CO₂ et la MEA. Or, l'indice de réfraction d'une solution diminue avec la charge en CO₂, ce qui laisse penser que cette diminution d'indice de réfraction est en compétition avec un autre phénomène : l'apparition de bulles dans l'échantillon donnant lieu à un biais sur la mesure d'indice à haute température.

D'autre part, la température est connue pour être un facteur de dégradation de solutions de MEA chargées, ainsi l'évolution de l'indice peut être attribuée à l'apparition de produits de dégradation rendant la solution plus dense.

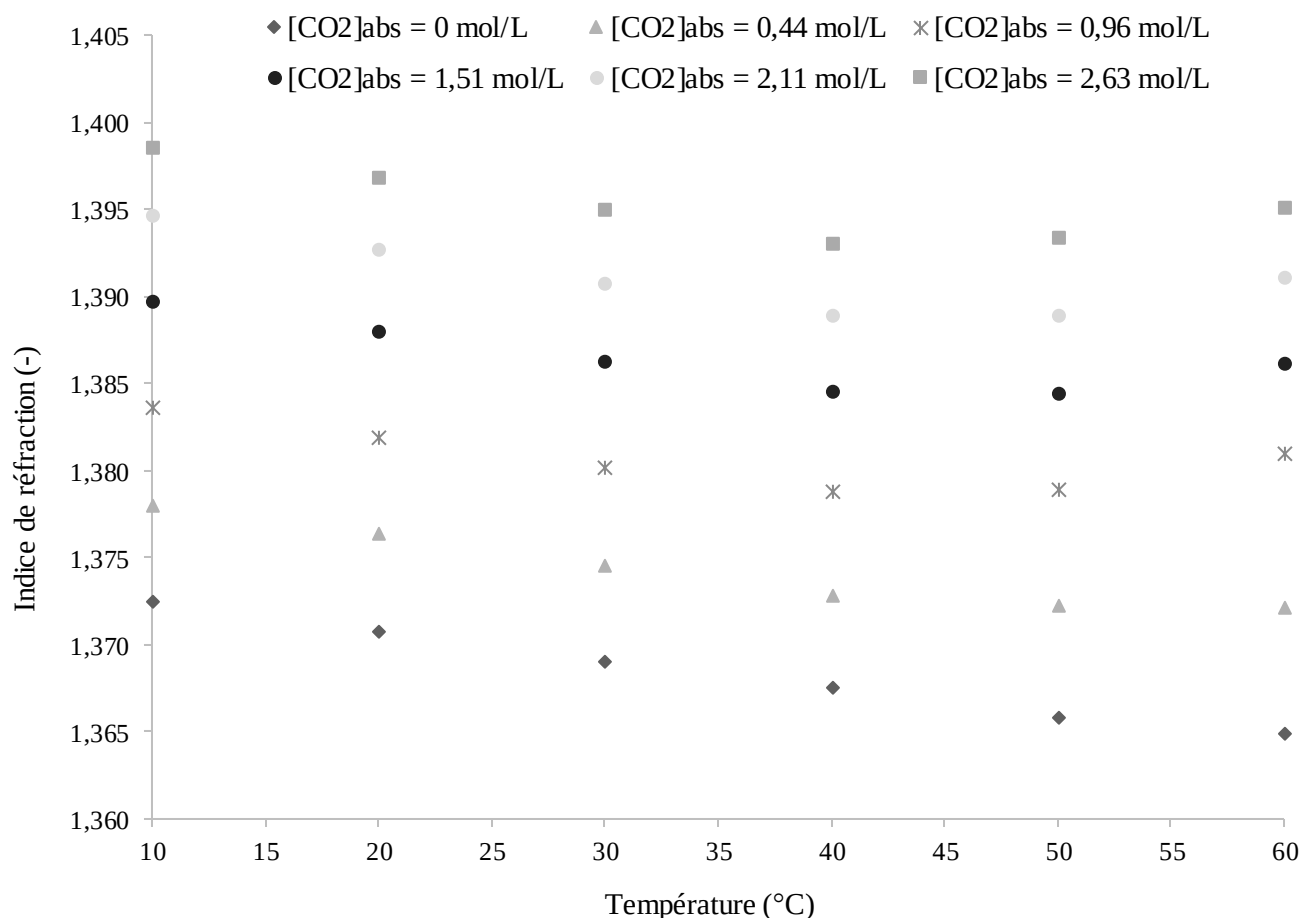


Figure B.25. Evolution de l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA chargée en CO₂ en fonction de la température et de la concentration de CO₂ absorbé

1.3.L'indice de réfraction en fonction de la concentration de CO₂ absorbé

La figure B.26 montre l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de CO₂ absorbé pour différentes températures.

Les résultats montrent que l'indice de réfraction est beaucoup plus sensible à une variation de concentration de CO₂ absorbé qu'à une variation de la température.

Par conséquent, une variation de 0,0005 par exemple sur l'indice de réfraction induit une variation de 3°C sur la température alors qu'elle induit une variation de 0,05 mol/L sur l'indice de réfraction.

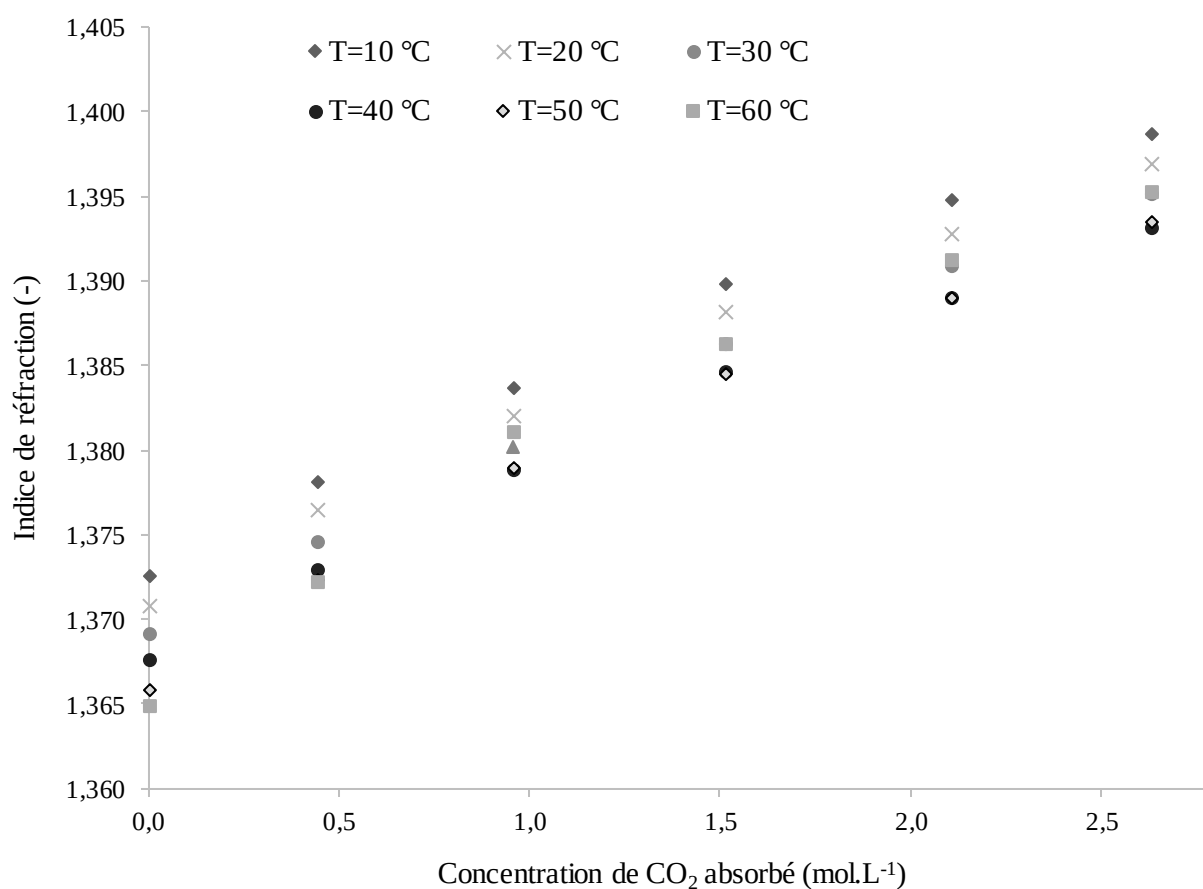


Figure B.26. Evolution de l'indice de réfraction des solutions chargées en fonction de la concentration de CO₂ absorbé pour plusieurs températures

1.4.Corrélation par régression polynomiale

La dépendance de l'indice de réfraction avec la concentration de CO₂ absorbé suit une loi polynomiale d'ordre 5 tandis que sa dépendance avec la température suit une loi polynomiale d'ordre 2.

Une régression est donc effectuée pour les deux variables dans la plage de températures de 10 à 50°C et donne l'expression suivante :

$$n = a_1 T + a_2 T^2 + b_1 [\text{CO}_2]_{\text{abs}} + b_2 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^2 + b_3 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^3 + b_4 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^4 + b_5 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^5 + c \quad (\text{B.21})$$

Où les coefficients a_i , b_i et c sont donnés dans le tableau B.4.

Ordre (i)	a_i	b_i	c
0	-	-	1,374303
1	-0.000192	0.015484	-
2	$5.3015 \cdot 10^{-7}$	-0.007638	-
3	-	0.006275	-
4	-	-0.002728	-
5	-	0.000437	-

Tableau B.4. Coefficients de la régression polynomiale de l'indice de réfraction en fonction de la température et de la concentration de CO_2 absorbé

L'erreur de cette régression est de 0,00028 sur l'indice de réfraction et de 0,028 mol.L⁻¹ sur la concentration de CO_2 absorbé. La corrélation présentée est valable pour une concentration de CO_2 absorbé comprise entre 0 et 2,63 mol/L et une gamme de températures allant de 10 à 50°C.

1.5.L'incertitude totale de la calibration pour les mesures GRT

L'incertitude totale sur la détermination de la concentration de CO_2 absorbé issue de cette calibration provient de l'incertitude de :

- L'indice de réfraction mesuré avec le réfractomètre Anton Paar = 0,0001.
- La température mesurée par le réfractomètre Anton Paar = 0,1 °C.
- La régression polynomiale pour obtenir la corrélation (Equation B.21) = 0,028 mol.L⁻¹.
- La préparation de la solution dans le réacteur (voir paragraphe II.3.3.) = 0,023 mol.L⁻¹.

En utilisant les tableaux dans l'annexe B4, l'erreur sur la concentration de CO_2 absorbé est obtenue :

$$\Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}} = \Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}}^{n=0,0001} + \Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}}^{T=0,1^\circ\text{C}} + \Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}}^{\text{régression}} + \Delta[\text{CO}_2]_{\text{abs}}^{\text{réacteur}} = 0,063 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{B.22})$$

Cette erreur sera utilisée pour calculer l'incertitude due à la calibration pour les mesures par Réfractométrie Arc-en-ciel abordées au cours de la partie D.

2. La masse volumique des solutions chargées

Les figures B.27 et B.28 présentent les résultats concernant les mesures de masses volumiques.

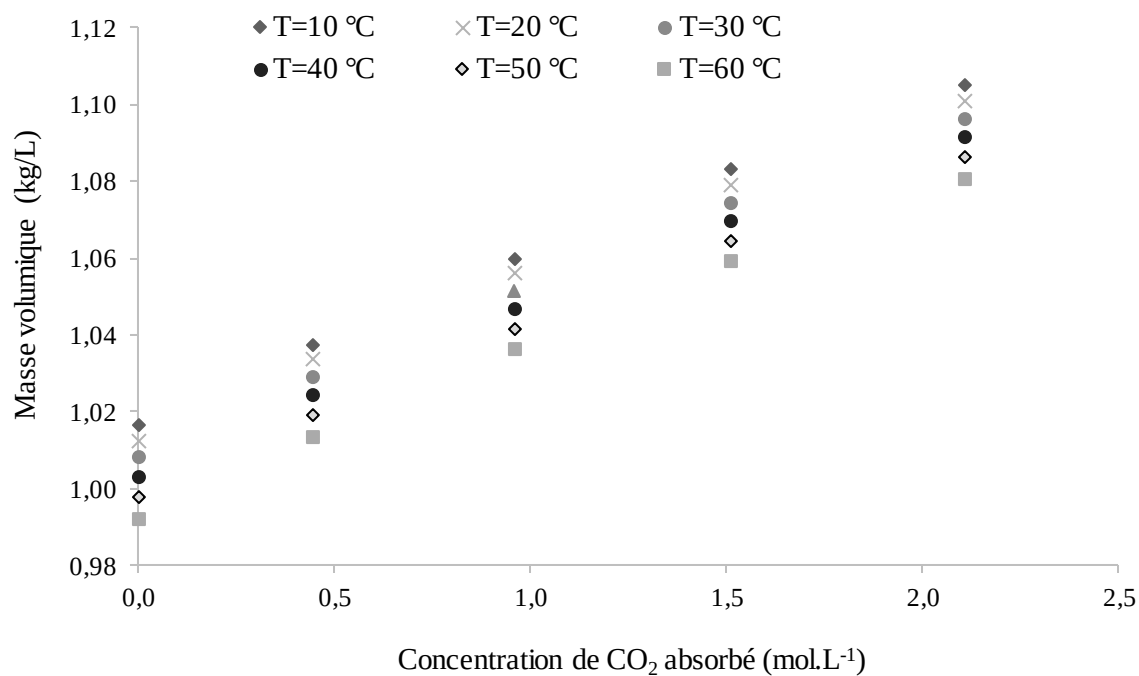


Figure B.27. Evolution de la masse volumique des solutions en fonction de la concentration de CO₂ absorbé pour plusieurs températures

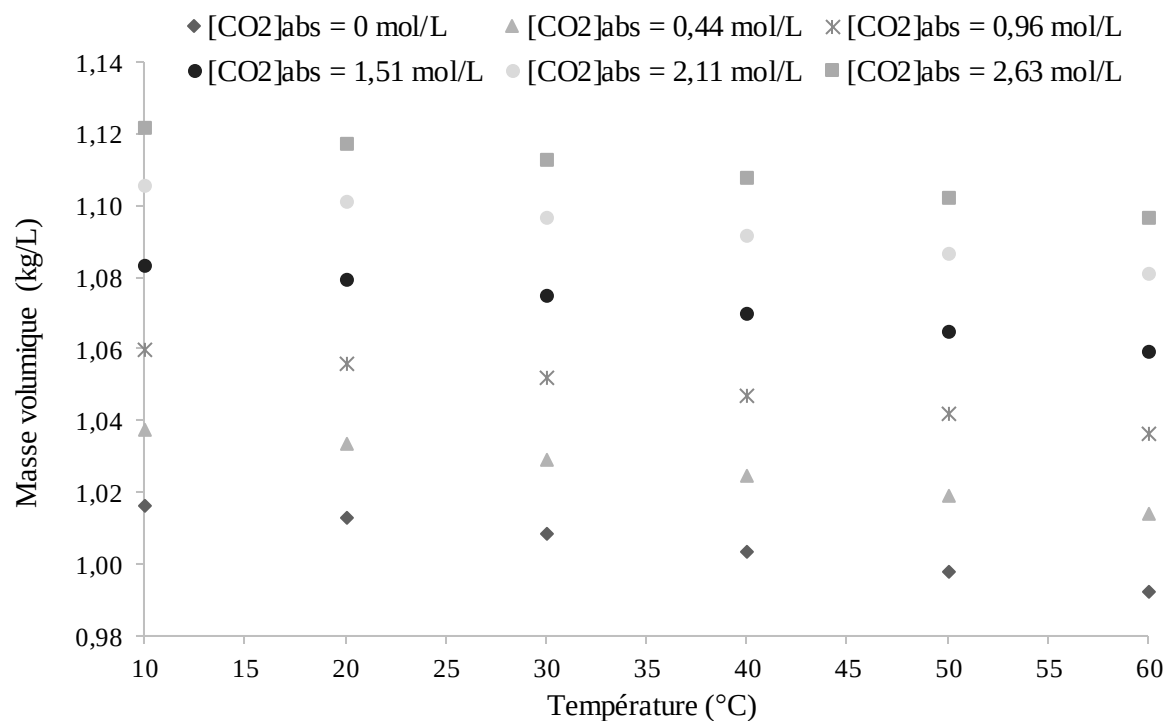


Figure B.28. Evolution de la masse volumique des solutions en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO₂ absorbé

La tendance est similaire à celle de l'indice de réfraction, puisque la masse volumique diminue avec la température et augmente avec la concentration de CO₂ absorbé de façon polynomiale avec un ordre de 2 et un ordre 5 respectivement.

Corrélation de l'indice de réfraction et de la masse volumique

L'indice de réfraction d'un échantillon mesuré à paramètres optiques fixés ne dépend que de sa masse volumique. La relation de Gladstone et Dale suppose une relation linéaire selon l'équation B.23 :

$$\frac{n-1}{\rho} = \text{constante de Gladstone} \quad (\text{B.23})$$

Les résultats de cette étude permettent de calculer la constante de Gladstone en fonction de la température. Ainsi, plus la solution est chargée en CO₂ plus la constante de Gladstone est faible. Le tableau B.5 présente la moyenne de la constante de Gladstone obtenue pour cette étude, pour chaque taux de charge.

Concentration de CO ₂ absorbé (mol.L ⁻¹)	Constante de Gladstone (-)	Ecart moyen (-)
0	0,3663	0,0002
0,44	0,3644	0,0004
0,96	0,3622	0,0006
1,51	0,3599	0,0005
2,10	0,3569	0,0005
2,63	0,3555	0,0006

Tableau B.5. Constantes de Gladstone pour différents taux de charge obtenus dans cette étude

IV. Résultats annexes: Mesures thermiques

1. L'enthalpie d'absorption

L'enthalpie de réaction est mesurée selon la méthode décrite précédemment à une température d'absorption de 50 °C. Pour chaque absorption, la chaleur dégagée par la réaction est mesurée et rapportée au nombre de moles de CO₂ absorbé pendant la réaction d'absorption.

Ainsi, l'enthalpie de réaction mesurée lors de l'absorption du CO₂ dans le réacteur calorimétrique est rapportée au nombre de moles de CO₂ absorbé afin de déterminer l'enthalpie molaire de réaction :

$$\text{Enthalpie molaire de réaction} = \frac{\Delta H_r(\text{J})}{\text{moles de CO}_2\text{absorbé}} \quad (\text{B.24})$$

Les résultats, comparés à ceux de Carson et al. (2000), sont tracés sur la figure B.29.

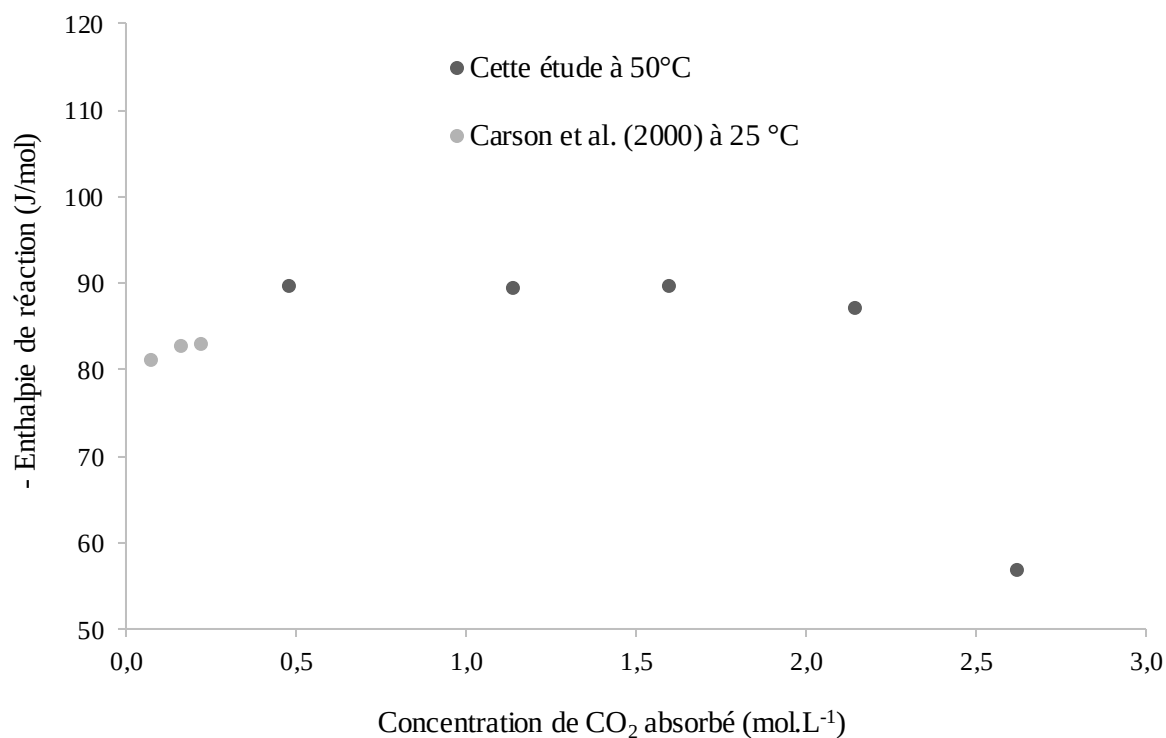


Figure B.29. Evolution de l'enthalpie d'absorption en fonction de la concentration de CO₂ absorbé

Les résultats montrent que l'enthalpie de réaction exothermique n'est pas influencée par le chargement en CO₂ sauf pour le point à saturation.

Les valeurs sont nettement supérieures à celles de Carson et al., ceci est expliqué par la différence de température de fonctionnement. En effet, une augmentation de la température tend à augmenter l'enthalpie de réaction.

Le point de saturation (2,6 mol.L⁻¹) présente une enthalpie d'absorption moins importante, ceci pourrait être dû aux réactions complémentaires d'absorption du CO₂.

En effet, le carbamate issu de la réaction du CO₂ avec la MEA peut à son tour réagir avec une molécule de CO₂ et une molécule d'eau pour former des ions hydrogénocarbonates. Ce mécanisme explique les taux de charge supérieurs à 0,5. Par suite, la chaleur mesurée n'est donc pas attribuée à l'ensemble des moles de CO₂ absorbé.

2. La capacité thermique massique

Les valeurs de capacité thermique mesurées dans cette étude sont tracées dans la figure B.30 en comparaison avec les résultats de Weiland et al. (1997).

La capacité thermique diminue légèrement pour les faibles taux de charge puis présente un palier pour les taux de charge importants. La différence de C_p entre les mesures de Weiland et al. et celles de cette étude est d'environ 1,5 J/K/g.

Cette variation est expliquée par la différence de température entre les deux études.

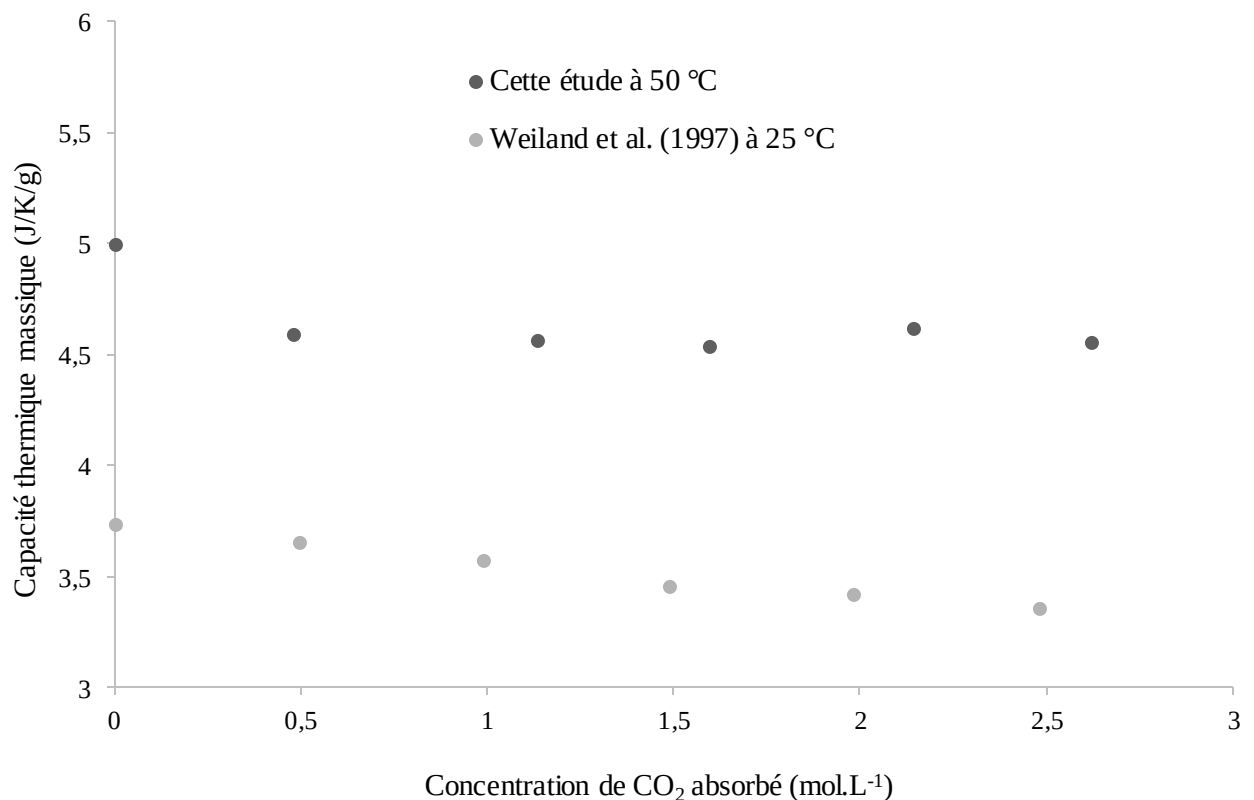


Figure B.30. Evolution de la capacité thermique en fonction de la concentration de CO₂ absorbé obtenue dans cette étude et comparée aux résultats de Weiland et al. (1997)

CONCLUSION DE LA PARTIE B

Le premier chapitre de cette partie a permis de recenser les données utiles à la bonne connaissance du système (CO_2 , MEA) :

- Données liées au transfert de matière (coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution de MEA, solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA, constante cinétique,..)
- Données liées au transfert de chaleur (enthalpie de réaction, capacité thermique et conductivité)
- Données physico-chimiques (masse volumique, densité, tension de surface)
- Indice de réfraction

Toutefois, les données sur l'indice de réfraction, indispensables pour les mesures optiques développées en vue du suivi du transfert de matière dans les gouttes (Partie D), sont quasiment inexistantes dans la littérature.

Par conséquent, des expérimentations d'absorption du CO_2 par une solution aqueuse de MEA sont réalisées dans un réacteur agité et des prélèvements sont effectués à plusieurs taux de charge.

Plus de 200 mesures ont été réalisées afin de déterminer avec précision et répétabilité la relation entre l'indice de réfraction, la température et la concentration de CO_2 absorbé. Une corrélation, de forme polynomiale, a été établie et constitue la calibration des mesures par réfractométrie Arc-en-ciel dans la partie D. Les solutions chargées en CO_2 sont préparées dans un réacteur agité et leurs indices de réfraction sont mesurés à l'aide d'un réfractomètre standard à différentes températures.

L'indice de réfraction présente une plus forte sensibilité à la concentration de CO_2 absorbé qu'à la température. L'indice de réfraction augmente avec le taux de charge tandis qu'il diminue avec la température. Ces variations proviennent des évolutions de masses volumiques des solutions, grandeur également mesurée dans cette partie.

De plus, l'enthalpie de réaction entre le CO_2 et la MEA et la capacité thermique massique des solutions chargées, sont mesurées afin de compléter quelques points manquant dans la littérature.

NOTATIONS UTILISEES DANS LA PARTIE B

<u>Symbole</u>	<u>Unité S.I.</u>	<u>Signification</u>
A	m^2	Surface d'échange entre le réacteur et la double enveloppe
$[CO_2]_{abs}$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 absorbé
C_p	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	Capacité thermique massique
ΔH_r	J	Enthalpie de la réaction entre le CO_2 et la MEA
$D_{X,Y}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de X dans Y
$He_{X,Y}$	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$	Constante de Henry de X dans Y
n	-	Indice de réfraction
k	$m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique de la réaction entre le CO_2 et la MEA
λ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
m_r	kg	Masse dans le réacteur
n_{abs}	mol	Nombre de mole de CO_2 absorbé
n_{enc}	mol	Nombre de mole de CO_2 dans l'enceinte gaz
μ_i	Pa.s	Viscosité dynamique de i
P_{enc}	Pa	Pression de CO_2 dans l'enceinte gaz
P_r	Pa	Pression du réacteur dans l'enceinte gaz
r	$mol.m^{-3}.s^{-1}$	Vitesse de réaction
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits
ρ_i	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de i
σ	$N.m^{-1}$	Tension de surface
t	s	Temps
T	K	Température
T_{enc}	K	Température de l'enceinte gaz
T_j	K	Température de la double enveloppe
T_r	K	Température du réacteur
U	$W.m^{-2}.K^{-1}$	Coefficient d'échange thermique
V_{enc}	m^3	Volume de l'enceinte gaz
V_L	m^3	Volume du liquide contenu dans le réacteur
V_r	m^3	Volume du réacteur
x_i	-	Titre molaire de i

Liste des indices et des molécules

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
enc	Enceinte gaz
f	Instant final
i	Instant initial
L	Liquide
r	Réacteur
abs	Absorbé

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
CO_2	Dioxyde de carbone
N_2O	Protoxyde d'azote
$RNHCOO^-$	Carbamate
RNH_2 ou MEA	Monoéthanolamine
RNH_3^+	MEA protonée

LISTE DES FIGURES DE LA PARTIE B

Figure B.1. Structure de la molécule de MEA (source : Wikipédia)	41
Figure B.2. Schéma explicatif de la réaction thermomoléculaire entre le CO ₂ et la MEA (source : Aboudheir et al., 2003)	41
Figure B.3. Evolution de la constante cinétique k de la réaction entre la MEA et le CO ₂ en fonction de l'inverse de la température.....	43
Figure B.4. Evolution du coefficient de diffusion de N ₂ O dans une solution aqueuse de MEA à 30 % en fonction de l'inverse de la température	45
Figure B.5. Evolution du coefficient de diffusion du CO ₂ dans une solution aqueuse de MEA à 30% en fonction de l'inverse de la température	46
Figure B.6. Evolution de la solubilité du N ₂ O et du CO ₂ dans l'eau en fonction de l'inverse de la température (Versteeg et al. 1988)	47
Figure B.7. Evolution de la constante de Henry (forme kPa.m ³ .kmol ⁻¹)	47
Figure B.8. Evolution de la constante de Henry du CO ₂ et du N ₂ O.....	48
Figure B.9. Evolution de la masse volumique d'une solution aqueuse de MEA à 30% massique en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO ₂ absorbé.....	49
Figure B.10. Evolution de la viscosité dynamique des solutions aqueuses de MEA à 30% en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO ₂ absorbé.....	50
Figure B.11. Evolution de la tension de surface de solutions aqueuses de MEA à 30% massique en fonction de la température.....	50
Figure B.12. Evolution de l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA à environ 30% massique en fonction de la température.....	51
Figure B.13. Evolution de l'enthalpie de réaction du CO ₂ et de la MEA en fonction de la température (Mathonat et al 1998)	52
Figure B.14. Evolution de l'enthalpie de réaction du CO ₂ et de la MEA à 25°C en fonction de la concentration de CO ₂ absorbé	52
Figure B.15. Evolution de la capacité thermique massique en fonction de la température	53
Figure B.16. Evolution de la capacité thermique massique de solutions aqueuses de MEA à 30% massique initialement en fonction de la concentration de CO ₂ absorbé à 25°C (Weiland et al. 1997).....	54
Figure B.17. Evolution de la conductivité thermique de la MEA pure en fonction de la température.....	54
Figure B.18. Schéma du dispositif expérimental.....	56
Figure B.19. Vue de face du réacteur.....	57

Figure B.20. Procédure utilisée lors des expériences.....	58
Figure B.21. Algorithme simplifié pour le calcul de l'enthalpie de réaction.....	60
Figure B.22. Evolution temporelle de la pression dans le réacteur, dans l'enceinte gaz et de la température dans le réacteur au cours d'une absorption ($T= 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 800 tr/min)	61
Figure B.23. Evolution de la puissance de réaction, de la température dans le réacteur et de la pression dans l'enceinte gaz au cours du temps.....	62
Figure B.24. Indices de réfraction de solution aqueuse de MEA à 30 % massique en fonction de la température obtenus dans cette étude et ceux de Pouryousefi 2008 et Tseng 1964.....	63
Figure B.25. Evolution de l'indice de réfraction de solutions aqueuses de MEA chargée en CO_2 en fonction de la température et de la concentration de CO_2 absorbé	64
Figure B.26. Evolution de l'indice de réfraction des solutions chargées en fonction de la concentration de CO_2 absorbé pour plusieurs températures	65
Figure B.27. Evolution de la masse volumique des solutions en fonction de la concentration de CO_2 absorbé pour plusieurs températures	67
Figure B.28. Evolution de la masse volumique des solutions en fonction de la température pour plusieurs concentrations de CO_2 absorbé.....	67
Figure B.29. Evolution de l'enthalpie d'absorption en fonction de la concentration de CO_2 absorbé...	69
Figure B.30. Evolution de la capacité thermique en fonction de la concentration de CO_2 absorbé obtenue dans cette étude et comparée aux résultats de Weiland et al. (1997)	70

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE B

Tableau B.1. Récapitulatif des études sur la cinétique de la réaction entre le CO_2 et la MEA.....	42
Tableau B.2. Coefficients de la corrélation permettant le calcul de la constante de Henry de N_2O	48
Tableau B.3. Conditions opératoires lors des absorptions	57
Tableau B.4. Coefficients de la régression polynomiale de l'indice de réfraction.....	66
Tableau B.5. Constantes de Gladstone pour différents taux de charge obtenus dans cette étude.....	68

C. MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UNE GOUTTE

INTRODUCTION DE LA PARTIE C

Ce chapitre est dédié à la modélisation du transfert de matière dans une goutte lors de l'absorption du CO_2 par la MEA. L'objectif est d'obtenir la quantité de CO_2 transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide, constituée d'une goutte initialement composée d'une solution aqueuse de MEA. La connaissance du flux de transfert de matière au cours du temps permet d'évaluer d'une part la saturation de la goutte, c'est-à-dire le temps de transfert de matière nécessaire, et d'autre part la quantité de CO_2 transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide. De plus, les résultats numériques sont comparés au flux expérimental de CO_2 mesuré par GRT dans la partie D. Le spray est alors modélisé par une goutte sphérique en l'absence de phénomènes de coalescence ou de déformation de goutte.

Lors de l'absorption du CO_2 présent dans la phase gazeuse par une goutte composée de MEA, non seulement une absorption physique intervient (solubilisation du CO_2 de la phase gazeuse à l'interface de la goutte due au gradient de concentration) mais aussi une réaction chimique. Ainsi, le CO_2 solubilisé à l'interface de la goutte, y pénètre tout en réagissant avec les molécules de MEA disponibles.

Au cours de la partie B, le mécanisme réactionnel entre la MEA et le CO_2 a été présenté. Le CO_2 réagit avec la MEA pour former un carbamate suivant une loi du second ordre par rapport à la MEA et au CO_2 . Ainsi, pour connaître la quantité de CO_2 absorbé par la goutte, il est nécessaire de connaître l'évolution temporelle de la concentration de CO_2 dans la goutte. En effet, le flux de CO_2 transféré de la phase gazeuse vers la goutte est proportionnel au gradient de concentration de CO_2 à l'interface gaz liquide, selon la loi de Fick. Un bilan sur le CO_2 est donc nécessaire afin de prédire l'évolution de sa concentration au sein de la goutte. D'autre part, dû à la dépendance réactionnelle avec la concentration de MEA, il est primordial de faire un bilan de matière sur les deux réactifs : la MEA et le CO_2 .

Dans un premier temps, le chapitre I présente des généralités concernant le transfert de matière disponibles dans la littérature, et en particulier la théorie du film plan de Whitman. Cette théorie est la plus utilisée pour prédire le transfert de matière lors d'une absorption avec réaction chimique (Trambouze et Euzen, 2002). Ainsi, des critères tels que le nombre de Hatta, seront présentés afin de décrire le régime de transfert de matière entre le CO_2 et la MEA et de prédire le flux moyen de CO_2 transféré de la phase gazeuse vers la goutte. Toutefois, le bilan est présenté en coordonnées cartésiennes en supposant une épaisseur de film négligeable par rapport au diamètre de la goutte, pouvant être assimilé à un film plan. D'autre part, le calcul du flux de CO_2 absorbé suppose la connaissance préalable du coefficient de transfert côté liquide, paramètre important rarement étudié dans la littérature pour une goutte.

Le second chapitre est une résolution sous COMSOL Multiphysics® des bilans de matière sur les réactifs (CO_2 et MEA) afin d'obtenir les concentrations moyennes des réactifs dans la goutte et la concentration de CO_2 absorbé à travers l'interface de la goutte en fonction du temps. Ces résultats sont présentés pour différentes températures de goutte, paramètres influençant grandement la cinétique de la réaction et par conséquent le transfert de matière.

Enfin, le troisième chapitre est une résolution numérique sous COMSOL Multiphysics® des bilans de matière et de chaleur dans la goutte. En effet, le transfert de chaleur entre la goutte et son milieu gazeux est pris en compte et les résultats (profils de concentration et de température dans la goutte) sont obtenus pour différentes températures initiales de la goutte et différentes températures de gaz.

I. Modélisation utilisant les théories de transfert de matière existantes

L'absorption accompagnée ou non d'une réaction chimique est un procédé largement utilisé dans l'industrie allant du captage de polluant, du traitement de liquide à la fabrication de produits chimiques. Parmi ces applications, peuvent être citées :

- L'oxygénation et l'ozonation des eaux...
- La fabrication d'hypochlorite de sodium, de carbonate de calcium, d'acides nitrique et sulfurique...
- Le traitement des sulfures organiques malodorant comme le mercaptan,...
- Le traitement des gaz de synthèse
- Le captage de polluants acides tels que le CO_2 , SO_2 , HCl , HF , NO_x ...

Le transfert de matière ayant lieu lors d'une absorption gaz/liquide avec ou sans réaction chimique a été étudié depuis des décennies, nous citerons par exemple les travaux de Danckwerts (1970), de Charpentier (1981), d'Astarita (1983), de Khol et Nielsen (1997), de Trambouze et Euzen (2002), de Roustan (2003)... Ces ouvrages fournissent une synthèse complète du transfert de matière lors de l'absorption chimique et des applications industrielles utilisant différents types de contacteurs gaz liquide.

1. Le transfert de matière lors d'une absorption

Ce paragraphe présente les notions fondamentales de transfert de matière lors d'une absorption dans un contacteur quelconque.

1.1. Généralités

Quand un soluté est transféré d'une phase à une autre (ici d'une phase gazeuse vers une phase liquide), le flux de transfert de matière s'exprime en fonction de la force motrice, c'est-à-dire de la différence de concentration entre les deux phases. Cette différence de concentration a pour conséquence une diffusion du soluté présent dans la phase gazeuse vers l'interface liquide où il est solubilisé. Dans le cas d'une absorption chimique, une fois le soluté solubilisé dans la phase liquide, il diffuse dans celle-ci tout en réagissant avec les molécules réactives présentes dans le solvant.

Le flux de matière transféré par unité de volume est défini comme étant la force motrice (gradient de concentration ou de pression) rapportée à la résistance au transfert de matière. Cette dernière correspond à l'inverse du coefficient de transfert de matière.

La résistance au transfert peut être située dans la phase gazeuse du fait de la présence d'autres gaz tels que l'azote... ou dans la phase liquide par la présence de molécules freinant le transfert de matière telles que des tensio-actifs, des produits de réaction...

Le flux de matière (par unité de surface) peut donc s'écrire de deux façons en fonction de la force motrice (gradient de concentration ou de pression) selon l'équation C.1.

$$N \text{ (mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = k_L \Delta C = k_G \Delta P \quad (\text{C.1})$$

Dans le cas de l'absorption physique du CO_2 , dans de l'eau par exemple, ceci revient à écrire :

$$N_{\text{CO}_2} = k_L^0 ([\text{CO}_2]_i - [\text{CO}_2]_b) = k_G (P_{\text{CO}_{2G}} - P_{\text{CO}_{2i}}) \quad (\text{C.2})$$

Dans le cas d'une absorption accompagnée d'une réaction chimique, dite absorption chimique, Astarita (1983) définit le facteur d'accélération E (Enhancement factor). E est défini comme le rapport entre le flux de transfert de matière avec réaction chimique et celui sans réaction chimique.

Le flux transféré lors d'une absorption physique s'exprime donc :

$$N_{CO_2} = E k_L^0 ([CO_2]_i - [CO_2]_b) = k_L ([CO_2]_i - [CO_2]_b) \quad (C.3)$$

k_L^0 est le coefficient de transfert local côté liquide dans le cas d'une absorption physique alors que k_L est la notation pour une absorption chimique. Le rapport entre ces deux coefficients permet d'obtenir le facteur d'accélération.

$$E = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (C.4)$$

Les coefficients de transfert de matière côté liquide font l'objet d'importants travaux expérimentaux en génie chimique.

Dans le cas d'une absorption physique, k_L^0 dépend de la géométrie de la surface d'échange entre le gaz et le liquide, du couple soluté-solvant et des caractéristiques de l'écoulement. Un terme d'accélération cinétique vient s'ajouter dans le cas d'une absorption chimique.

1.2. Les théories de transfert de matière

Le modèle le plus utilisé pour résoudre les problèmes de transfert de matière lors de l'absorption gaz liquide est la théorie du double film de Lewis-Whitman développée en 1924. D'autres théories existent pour modéliser le transfert de matière comme la théorie de pénétration de Higbie introduite en 1935 ou la théorie de renouvellement de surface de Danckwerts présentée en 1951.

Enfin, des théories mixtes film/pénétration ont vu le jour avec les travaux de Toor et Marchello (1958) et de Dobbins (1956).

1.2.1. La théorie du double film [Whitman (1923), Lewis et Whitman (1924)]

Le modèle du double film de Whitman suppose l'existence d'un film liquide stagnant adjacent à l'interface gaz liquide.

Le transfert de matière dans ce film repose uniquement sur la diffusion du CO_2 , dans le cas d'une absorption physique, en plus de la cinétique dans le cas d'une absorption chimique. Le reste du liquide est supposé parfaitement agité (convection) et de concentrations uniformes.

Dans ce modèle, on imagine donc que toute la résistance au transfert côté liquide est située dans un film mince stagnant à l'interface gaz/liquide.

Astarita et al. (1983) ont montré un profil linéaire de la concentration du CO_2 dans le film liquide avec la loi de Fick en régime stationnaire (figure C.1).

Le coefficient de transfert de matière dans le cas d'une absorption physique s'exprime donc en fonction de l'épaisseur du film et de la diffusivité du CO_2 :

$$k_L^0 = \frac{D_{CO_2}}{\delta_L} \quad (C.5)$$

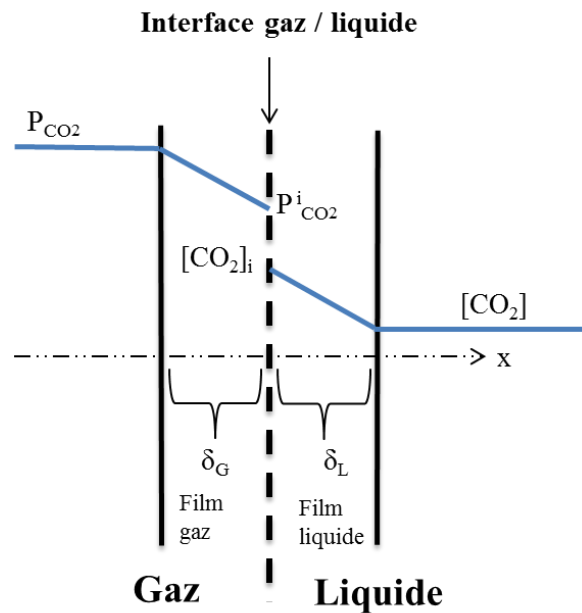


Figure C.1. Profil de concentration de soluté transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse selon la théorie du double film lors d'une absorption physique

L'absorption chimique

Lors de l'absorption chimique, la concentration de CO_2 n'est plus linéaire dans le film suite à la réaction chimique et suit le profil indiqué dans la figure C.2. Dans ce cas, la consommation du soluté par la réaction chimique permet une plus grande solubilisation de celui-ci à travers l'interface gaz liquide. C'est pourquoi l'absorption chimique permet une plus grande capacité de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide par rapport à une absorption purement physique.

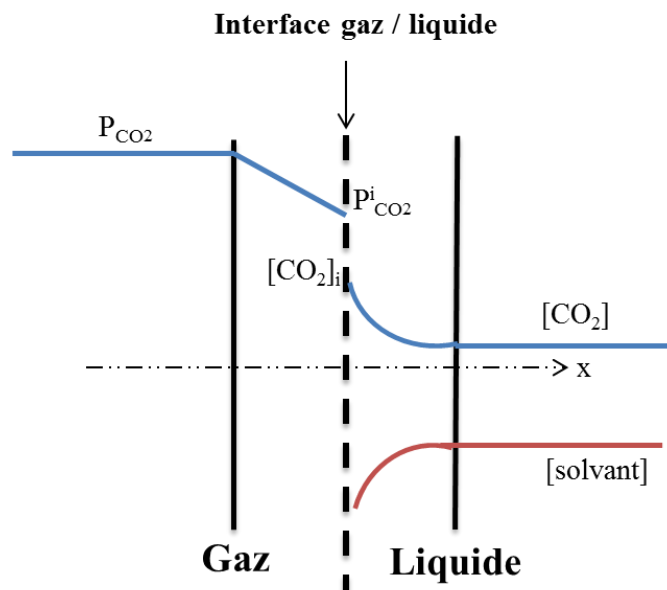


Figure C.2. Profil de concentration de soluté transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse selon la théorie du double film lors d'une absorption avec réaction chimique

1.2.1. La théorie de pénétration [Higbie (1935), Danckwerts (1970)]

La théorie de Higbie (1935), dite théorie de « pénétration », suppose un phénomène de transfert instationnaire où des éléments du fluide sont ramenés à la surface par convection pour être en contact avec le gaz pendant un certain temps t_c , puis sont remélangés dans le liquide.

En effet, le temps de contact entre le gaz et le liquide n'est pas assez long pour que le régime permanent s'établisse. Les paquets de liquide sont continuellement ramenés à l'interface gaz/liquide sous forme de « tourbillons » pour rester en contact avec le gaz pendant un temps t_c court et constant. La vitesse d'absorption physique dépend donc du temps d'exposition des éléments liquides.

Ainsi, le bilan de matière est effectué sur le CO_2 en régime transitoire avec uniquement les termes de diffusion et d'accumulation. Selon cette théorie, la condition limite à l'interface est la concentration de CO_2 à l'équilibre $[\text{CO}_2]_i$ tandis que celle à l'infini (loin de l'interface) est la concentration initiale de CO_2 .

L'intégration du bilan de matière en régime instationnaire conduit à l'expression suivante du coefficient de transfert de matière côté liquide :

$$k_L^0(t) = 2 \sqrt{\frac{D_{\text{CO}_2}}{\pi t}} \quad (\text{C.6})$$

1.2.2. La théorie de renouvellement de surface [Danckwerts (1951), (1970)]

La théorie de renouvellement de surface émise par Danckwerts (1951) est similaire à la théorie de pénétration où les éléments de fluide se renouvellent à la surface mais pour des temps de contact qui ne sont pas constants, dû au caractère aléatoire du mouvement du liquide. Ainsi, des éléments situés au sein du liquide remontent à l'interface gaz liquide et leur temps d'exposition avec le gaz n'est pas constant. La surface est ensuite renouvelée à une fréquence de renouvellement s .

Le bilan de matière est similaire à celui de Higbie, mais une distribution d'âges est prise en compte et supposée indépendante de la fréquence de renouvellement. Le coefficient de transfert de matière physique dans ce cas s'exprime selon l'équation C.7.

$$k_L^0 = 2 \sqrt{D_{\text{CO}_2} s} \quad (\text{C.7})$$

Enfin, plusieurs variantes de la théorie de Danckwerts existent et sont reportées par Skelland et Tedder (1987).

1.2.3. Les théories mixtes [Toor et Marchello (1958), Dobbins (1956)]

La théorie de la pénétration du film s'inspire de la théorie du double film et de la théorie de pénétration. En effet, elle repose sur le fait que la résistance totale au transfert est bien localisée dans un film mais que la capacité du film n'est pas négligeable devant la masse du fluide. Ainsi, il y a transfert instationnaire mais de profondeur finie : l'épaisseur du film. Le bilan sur le CO_2 effectué en régime transitoire est similaire à celui de Higbie mais la condition (aux limites) à l'infini devient finie (δ_L) et reste égale à la concentration initiale de CO_2 .

Roustan (2003) présente une expression de k_L approchée à travers l'intégration du bilan de matière.

$$k_L^0 = \frac{D_{\text{CO}_2}}{\delta_L} \left[1 + \frac{1}{3Y} + \frac{2}{\pi^2 Y} \right] \quad \text{avec} \quad Y = \frac{D_{\text{CO}_2} t_c}{\delta_L^2} > 0,6 \quad (\text{C.8})$$

Il est intéressant de remarquer que pour des temps très longs et par conséquent de grandes valeurs de Y , le modèle rejoint celui du film puisque :

$$k_L^0 \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{D_{CO_2}}{\delta_L} \quad (C.9)$$

En revanche, pour des temps courts correspondant à des faibles valeurs de Y , le modèle rejoint celui de Higbie :

$$k_L^0 \xrightarrow{t \rightarrow 0} 2 \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{\pi t}} \quad (C.10)$$

Enfin, Dobbins (1956) affirme que la théorie de renouvellement de surface est applicable uniquement pour des fréquences s élevées. Ainsi, en partant de la théorie de Danckwerts, ils proposent une expression de k_L^0 :

$$k_L^0 = \sqrt{D_{CO_2} s} \coth \left(\sqrt{\frac{s \delta_L^2}{D_{CO_2}}} \right) \quad (C.11)$$

Pour des fréquences de renouvellement courtes, le modèle rejoint celui du film tandis que pour des fréquences de renouvellement plus importantes le modèle rejoint celui de Danckwerts.

1.2.4. Conclusion

Il est intéressant de noter que la dépendance au transfert de matière du coefficient de diffusion est la même dans les théories de Higbie et de Danckwerts puisque celui-ci est proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion. En général, le coefficient de transfert de matière côté liquide est proportionnel à une puissance du coefficient de diffusion :

$$k_L^0 \propto D_{CO_2}^\beta \quad (C.12)$$

Le cas limite de cette proportionnalité est le modèle de Whitman où $\beta=1$.

Toutefois, les théories présentées font intervenir des grandeurs difficilement mesurables comme l'épaisseur du film ou encore la fréquence de renouvellement de surface, mais indiquent toutes une gamme de $[0,1]$ pour n permettant de sélectionner des corrélations expérimentales appropriées.

D'autre part, le choix d'une théorie en particulier dépend fortement des applications industrielles où interviennent en général des temps de contact courts entre les deux phases pendant lesquels le régime permanent n'a pas le temps de s'installer. Les théories de renouvellement sont de ce fait plus proches de la réalité.

Enfin, les coefficients de transfert de matière présentés dans cette partie tiennent compte uniquement de l'absorption physique où une solution analytique est possible.

En présence d'une réaction chimique, l'intégration du modèle faisant intervenir le terme de réaction permet d'accéder au facteur d'accélération et ainsi de compléter la résolution du problème.

1.3. Le coefficient de transfert de matière dans une sphère

Il est possible de résoudre analytiquement, avec quelques hypothèses, le bilan de matière pendant l'absorption physique du CO₂. Le prochain paragraphe présente le coefficient de transfert de matière k_L^0 obtenu dans le cas d'une absorption physique dans une goutte rigide, puis dans une goutte à circulation laminaire à faible nombre de Reynolds.

1.3.1. La goutte rigide

Roustan (2003) propose une expression du coefficient de transfert de matière côté liquide dans le cas d'une absorption physique. Le bilan de matière sur le CO₂ est effectué dans une sphère de diamètre d_g considérée comme rigide ($Re < 1$) et en régime transitoire.

Le bilan tient compte de la diffusion du CO₂ sans terme de migration. Un équilibre gaz liquide est imposé à la surface de la goutte tandis qu'au centre de la goutte la concentration ne change pas.

En intégrant le bilan de matière, un coefficient de transfert moyen est obtenu :

$$k_L^0(t) = -\frac{d_g}{6t} \ln \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{4\pi^2 n^2 D_{CO_2} t}{d_g^2} \right) \right] \quad (C.13)$$

Une approximation peut être effectuée selon la valeur du nombre addimensionnel X :

$$X = \frac{D_{CO_2} t_c}{d_g^2} \quad (C.14)$$

➤ Si X est inférieur à 4.10^{-3} , k_L^0 ne dépend plus des dimensions de la goutte :

$$k_L^0(t) = 2 \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{\pi t_c}} \quad (C.15)$$

Ce résultat est en accord avec le modèle de pénétration de Higbie pour des temps courts ou des diamètres importants.

➤ Si X est supérieur à 0,05 :

$$k_L^0(t) = \frac{2\pi^2 D_{CO_2}}{3d_g} - \frac{d_g}{6t_c} \ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \quad (C.16)$$

➤ Enfin, pour des valeurs X supérieures à 1, k_L^0 ne dépend plus du temps de contact :

$$k_L^0 = \frac{2\pi^2 D_{CO_2}}{3d_g} \quad (C.17)$$

Les figures C.3 et C.4 représentent l'évolution de X en fonction du diamètre de goutte et de k_L^0 . Ces résultats montrent que la valeur de X est toujours supérieure à 4.10^{-3} .

En revanche, pour des gouttes de faibles diamètres avec de faibles temps de contact (figure C.3), X devient supérieur à 1 et le transfert de matière ne dépend plus du temps de contact. Le coefficient de transfert de matière physique peut être modélisé par l'équation C.17.

Enfin, pour les trois temps de contact et pour un diamètre autour de 50 μm , k_L^0 peut être modélisé par l'équation C.16 où il dépend des dimensions de la goutte et du temps de contact.

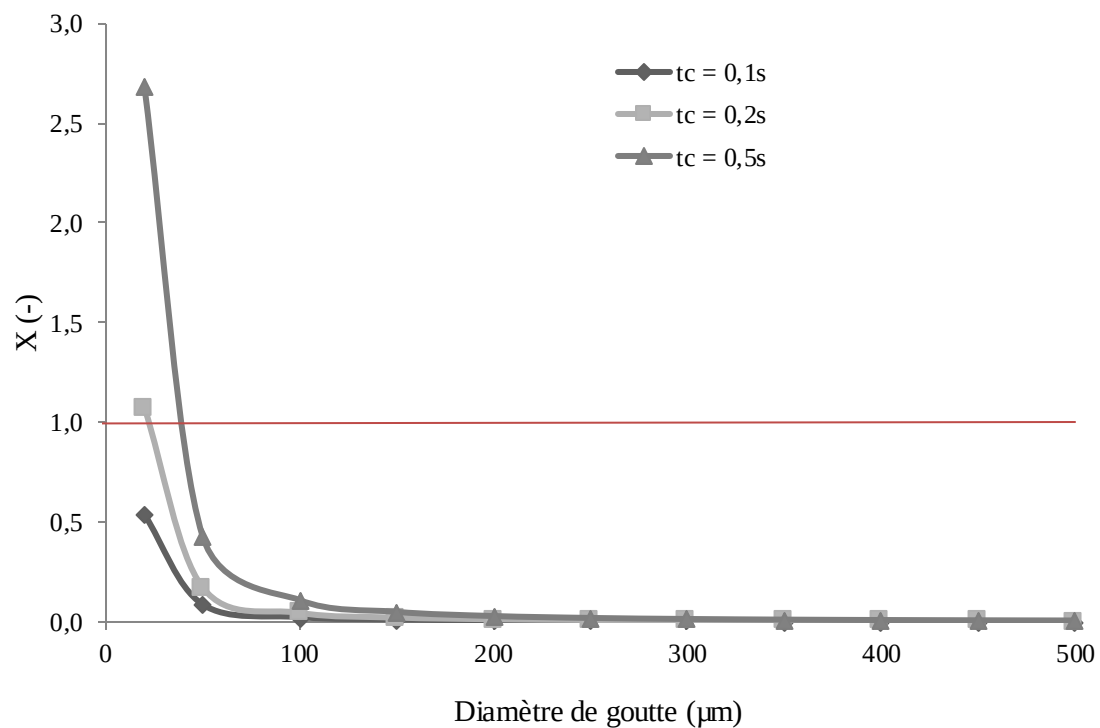


Figure C.3. Evolution du nombre adimensionnel X en fonction du diamètre de la goutte pour plusieurs temps de contact gaz liquide

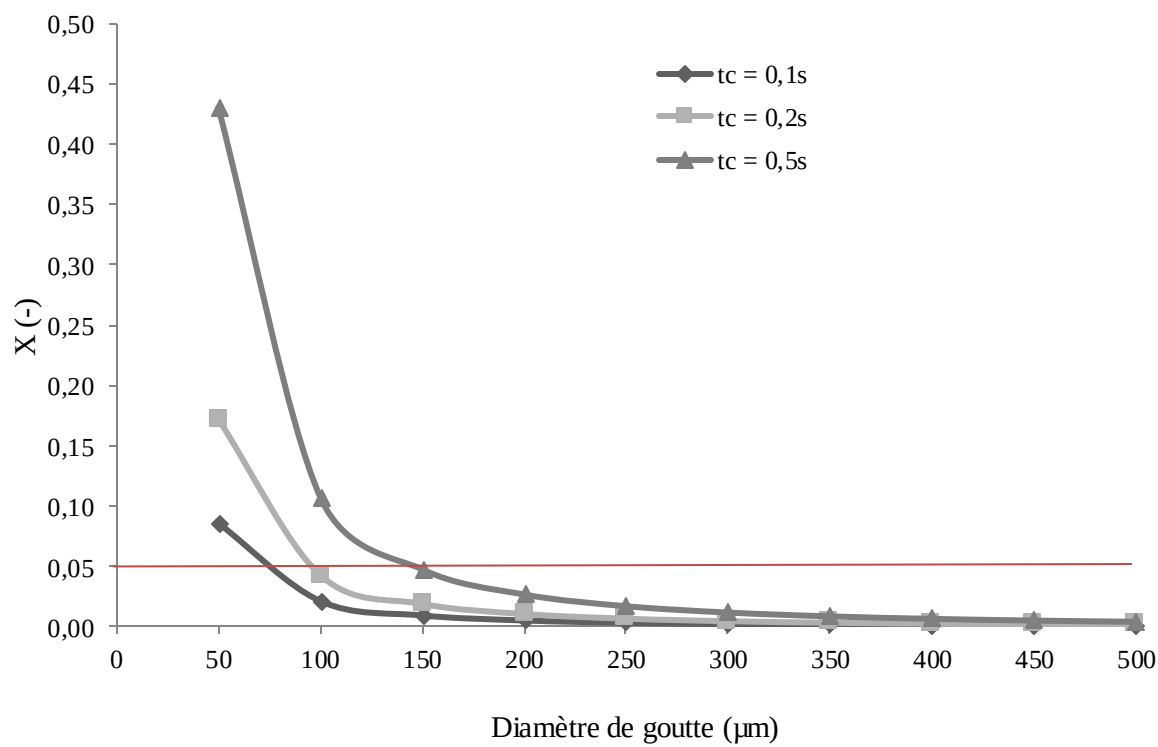


Figure C.4. Evolution du nombre adimensionnel X en fonction du diamètre de la goutte pour plusieurs temps de contact gaz liquide (Zoom)

1.3.2. La goutte à circulation interne d'Hadamard (1911)

Pour des gouttes à circulation laminaire, Kronig et Brink (1950) ont modélisé l'écoulement avec un faible nombre de Reynolds. Leurs résultats sont indiqués dans la figure C.5. Le coefficient de transfert de matière physique d'une goutte sans circulation à $X > 1$ (équation C.17) est accéléré par un facteur de 2,25:

$$\overline{k_L^0} = 2,25 \times \frac{2\pi^2 D_{CO_2}}{3d_g} \quad (C.18)$$

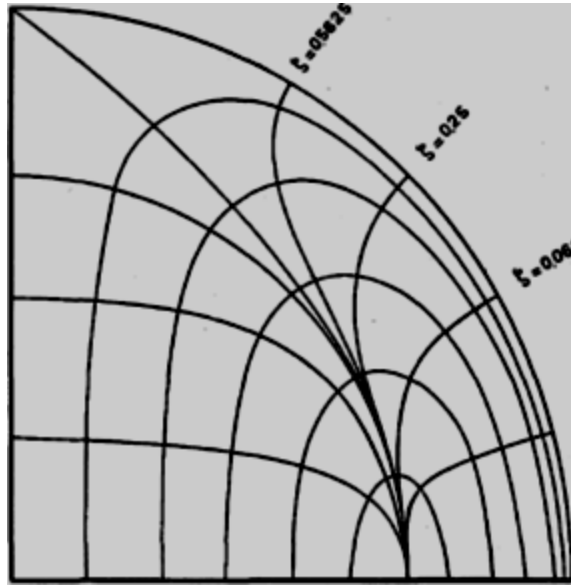


Figure C.5. Circulation dans une goutte modélisée pour un faible nombre de Reynolds
(source: Kronig et Brink, 1950)

Enfin, les gouttes à circulation turbulente décrites par le modèle de Handlos et Baron (1957) ne sont pas abordées dans cette étude.

1.4. Conclusion

Il est important de noter que la résolution des équations différentielles ordinaires ou partielles dans le cas d'une absorption physique est aisée. Pour une absorption chimique, quelques hypothèses aident à fournir une solution analytique. L'hypothèse de la réaction irréversible de pseudo premier ordre ou l'hypothèse de réaction instantanée permettent de linéariser le bilan. En l'absence d'hypothèse simplificatrice, l'équation différentielle est non linéaire due à la réaction de second ordre et il est nécessaire de faire un bilan sur la MEA aussi. De ce fait, la principale difficulté mathématique est d'obtenir une solution numérique du facteur d'accélération pour le système d'équations différentielles non linéaires, quel que soit la théorie de transfert de matière utilisée.

2. Application des théories existantes au captage du CO₂ par une goutte de MEA

Danckwerts (1970), entre autres, fournit une modélisation complète du flux de matière d'un soluté transféré à l'interface lors d'une absorption chimique. Les bilans de matière ne sont pas repris dans ce manuscrit.

2.1. Modélisation avec la théorie du film plan

Nous considérons une goutte sphérique, rigide, isotherme et immobile dont le film est négligeable devant son rayon. Cette hypothèse nous permet la résolution en coordonnées cartésiennes dans le cadre de la théorie de Whitman, comme indiqué dans la figure C.6.

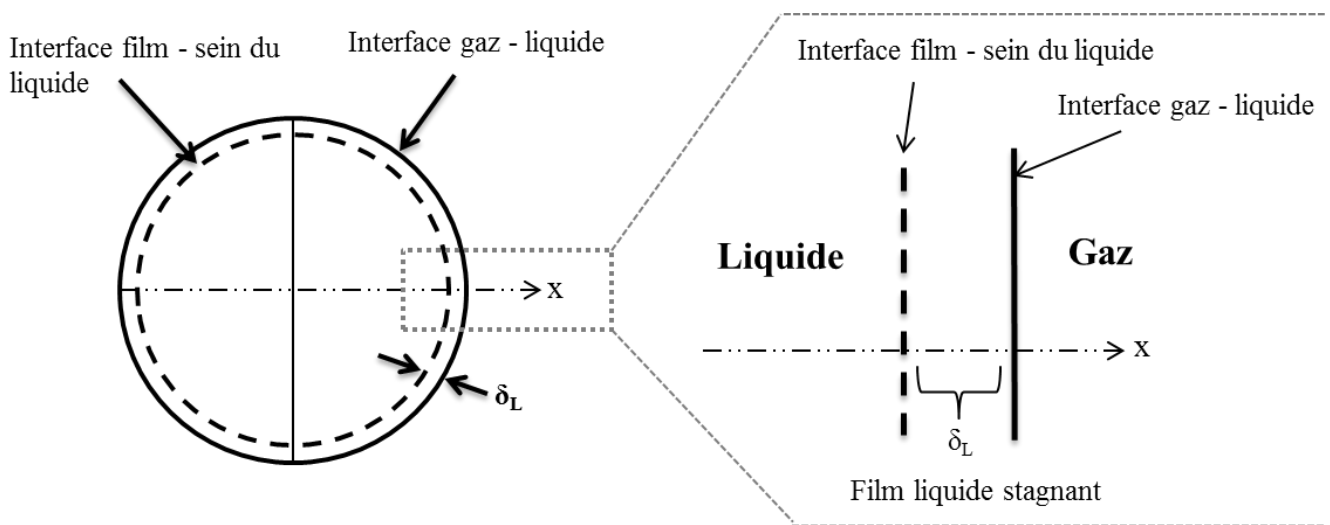


Figure C.6. Schéma du film plan appliqué à la goutte

Les bilans de matière du CO₂ et de la MEA sont effectués dans le système du film plan. Ils utilisent la loi de Fick en coordonnées cartésiennes pour décrire la diffusion dans le film, sans terme de migration et avec un terme de production relatif à la réaction chimique irréversible de second ordre. Le terme d'accumulation est nul car la goutte est en régime permanent. La condition à l'interface pour le CO₂ suppose un équilibre gaz/liquide selon la loi de Henry. La condition à l'interface pour la MEA suppose un flux nul pour la MEA, supposée non volatile. A l'interface entre le liquide et le film ($x = \delta_L$), les conditions aux limites pour la MEA et le CO₂ sont les conditions initiales, toutefois, il est possible d'imposer une condition de Robin surtout pour les régimes lents. En effet, en régime rapide, le CO₂ ne pénètre pas au sein du liquide puisqu'il est entièrement consommé dans le film; La concentration de CO₂ est donc la même qu'initialement, en général nulle.

L'intégration numérique du système d'équations permet de résoudre le problème à travers le facteur d'accélération E. Une expression approchée du facteur d'accélération en fonction des nombres de Hatta et de Z a été proposée par Van Krevelen et Hoftijzer (1948) en régime rapide selon l'équation C.19 avec une déviation de 10%. Toutefois, de Santiago et al. (1970) ont montré que le maximum d'erreur concernant cette corrélation est de 3%.

$$E_V = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}}}{\tanh(Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}})} \quad (C.19)$$

Le critère de Hatta représente le flux maximal transféré rapporté au flux maximal traversant le film uniquement par diffusion, il indique où a lieu principalement la réaction chimique.

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{CO_2} \times [MEA]_s \times k}}{k_L^0} \quad (C.20)$$

Le nombre Z est un rapport des diffusivités et des concentrations de la MEA et du CO₂ et compare donc le débit maximal de soluté pouvant être consommé par réaction au sein du liquide avec le débit maximal transférable par absorption physique uniquement.

$$Z = \frac{D_{MEA} \times [MEA]_s}{2 \times D_{CO_2} \times [CO_2]_i} \quad (C.21)$$

Le facteur d'accélération est tracé en fonction de Ha et de Z selon l'abaque présenté dans la figure C.7.

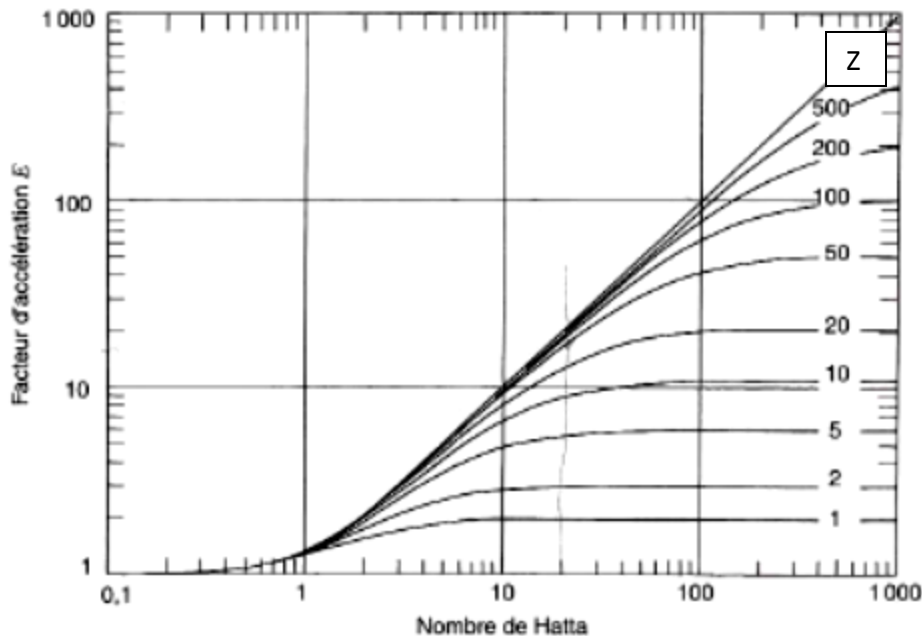


Figure C.7. Evolution du facteur d'accélération en fonction du critère de Ha et de Z en régime rapide (source : Trambouze et Euzen, 2002)

L'expression implicite du facteur d'accélération est déterminante dans la compréhension et le dimensionnement d'équipements pour les absorptions. Les différents cas selon les valeurs de Z et de Ha sont présentés dans le tableau C.1 et donnent lieu à différents régimes de transfert.

Si Ha est inférieur à 5, le régime est lent voire à vitesse modérée. Dans ce cas, la réaction se passe au sein du liquide car le soluté a le temps de se solubiliser à travers l'interface gaz liquide, puis de diffuser au sein du liquide en réagissant lentement. Avec cette configuration, il est nécessaire d'avoir une phase continue constituée de solvant et un temps de séjour dans la colonne relativement lent. Un contacteur avec une phase dispersée constitué du gaz, tel que la colonne à bulle, est privilégié.

Si Ha est supérieur à 5, la réaction est rapide voire instantanée. Dans le cas d'une réaction rapide, le transfert de matière dépend de l'aire interfaciale et des résistances côtés gaz et liquide. En effet, après la solubilisation du soluté dans la phase liquide, ce dernier n'a pas le temps d'arriver au sein du liquide puisqu'il est entièrement consommé dans le film. La réaction prédomine par rapport à la diffusion du soluté. Le transfert de matière dépend alors de la rétention du gaz et de son temps de séjour dans le contacteur. Les colonnes adaptées sont donc les colonnes à garnissage et les colonnes à spray.

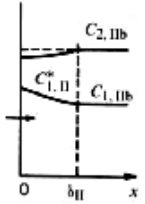
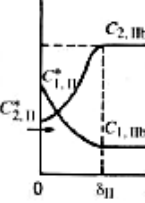
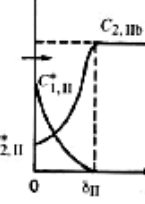
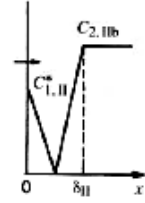
Régimes de transfert	Critères	Expressions de E	Profils de concentrations liquides*
Réaction lente	$Ha < 0,3$	$E=1$	
Réaction à vitesse modérée	$0,3 < Ha < 5$	$E = f(Ha, N_2)$ Abaque graphique	
Réaction rapide	$Ha > 5$	$E = f(Ha, N_2)$ Abaque graphique	
	$Ha > 5$ $Ha/N_2 < 0,1$	$E = Ha$	
Réaction instantanée	$Ha > 5$ $Ha/N_2 > 10$	$E = 1 + N_2$	
Réaction de surface	$Ha > 5$ $Ha/N_2 > 10$ $\frac{C_{MEA}}{C_{CO_2}} > \frac{k_G 2D_{CO_2}}{k_L D_{MEA}}$		

Tableau C.1. Récapitulatif des différents régimes de transfert lors d'une absorption avec réaction chimique (source : Trambouze et Euzen, 2002, $N_2 = Z$)

L'annexe C1 illustre l'évolution du facteur d'accélération suivant les régimes de transfert.

2.2. Régime de transfert et pertinence de l'utilisation d'une colonne à pulvérisation

Dans le cas d'une absorption chimique du CO_2 par la MEA, le régime de transfert peut être déterminé selon les paramètres de transfert et les conditions opératoires à travers les nombres de Ha et Z (Equations C.20 et C.21). Les paramètres opératoires sont ceux d'un procédé de captage de CO_2 standard en postcombustion par une solution de MEA à 30%.

Les fumées de combustion sont à pression atmosphérique avec une teneur de 15 % en CO_2 (tableau C.2).

Titre massique de MEA (%)	30
P (atm)	1
Titre volumique en CO_2 (%)	15

Tableau C.2. Paramètres opératoires de l'absorption

En négligeant la résistance au transfert côté gaz, la concentration de CO_2 à l'interface gaz liquide est modélisée par la loi de Henry :

$$[\text{CO}_2]_i = \text{He}_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \quad (\text{C.22})$$

Les paramètres de transfert (cinétique, diffusivité du CO_2 , diffusivité de la MEA et constante de Henry) sont présentés dans la partie B-I. Les valeurs sont prises à une température de 45°C.

Concernant le coefficient de transfert de matière local côté liquide, Trambouze et Euzen (2002) ont rapporté une gamme allant de $0,4 \cdot 10^{-4}$ à $15 \cdot 10^{-4}$ m/s pour tous les contacteurs comme indiqué dans le tableau A.3 de la partie A). A l'aide des paramètres de transfert et des conditions opératoires, le critère Ha et Z peuvent être calculés dans cette gamme de k_L (figure C.8 et C.9) et ce, pour une température réaliste de 45 °C.

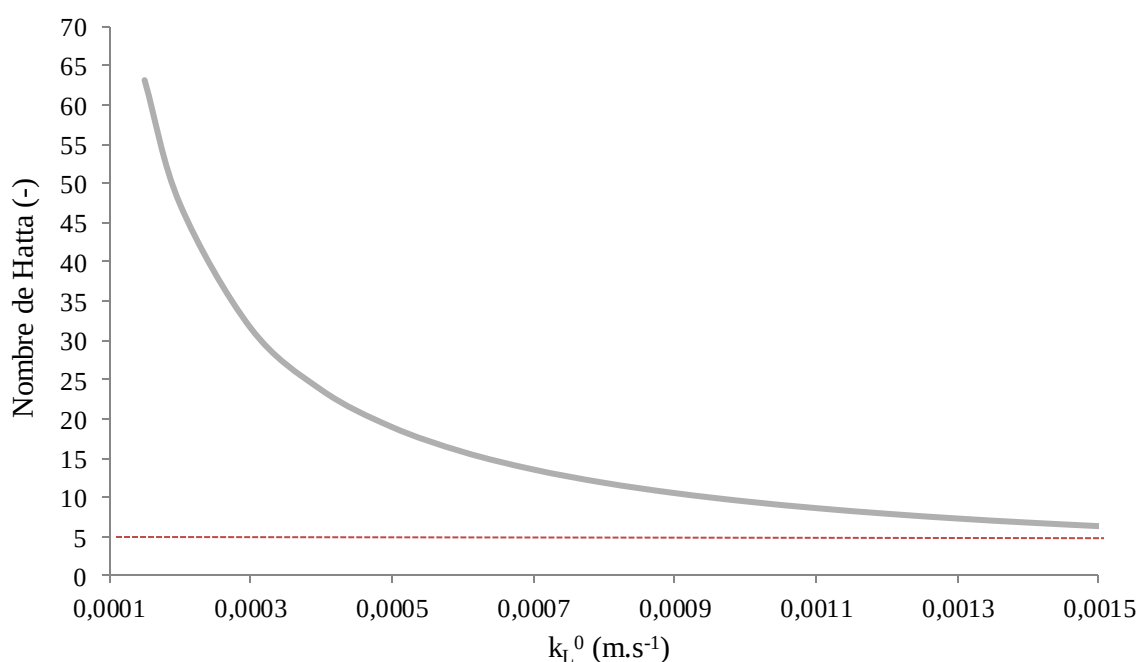


Figure C.8. Evolution du critère de Hatta en fonction de k_L^0

Les résultats tracés dans la figure C.8 montrent que, dans la large gamme fixée de k_L^0 , le critère de Hatta est toujours supérieur à 5. La réaction se déroule dans le film et le flux d'absorption ne dépend que de l'aire interfaciale et de la rétention liquide, ce qui avantage la colonne à pulvérisation qui possède une surface d'échange importante et une faible rétention liquide.

La figure C.9 montre l'évolution du rapport entre le critère Hatta et Z en fonction de k_L^0 .

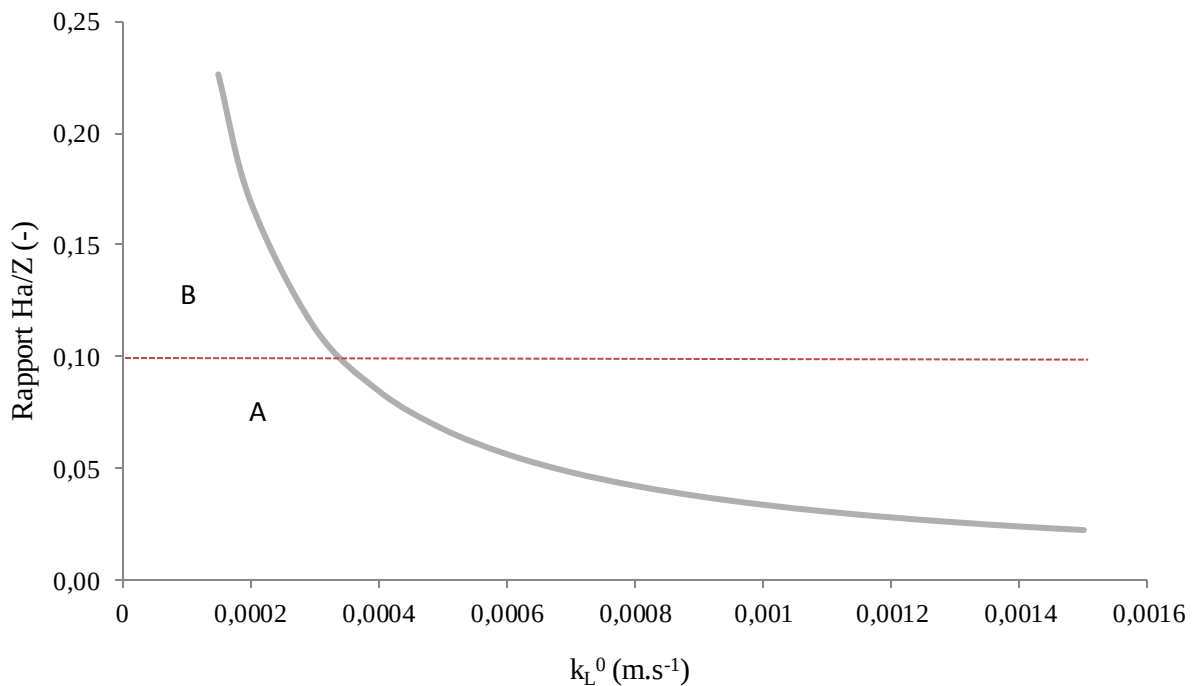


Figure C.9. Evolution du rapport Ha/Z avec k_L^0

Selon les résultats de la figure C.9, deux zones peuvent être distinguées. Dans la zone A, le rapport de Ha sur Z est inférieur à 0,1 : la réaction peut être assimilée à une réaction de pseudo premier ordre. Dans ce cas, le facteur d'accélération devient égal à Ha .

Dans la zone B, le rapport entre Ha et Z est supérieur à 0,1 : le facteur d'accélération est une fonction de Ha et de Z et peut être obtenu à partir de l'expression implicite de Van Krevelen et Hofijzer.

2.3. La validité du film plan pour la goutte

L'épaisseur δ_L du film liquide dépend des caractéristiques hydrodynamiques du liquide à savoir la géométrie du contacteur, les propriétés physico-chimiques du liquide et du gaz ainsi que de l'agitation correspondant à la circulation interne dans la goutte et du mouvement de la goutte dans le gaz. Il dépend aussi du temps de séjour du liquide/gaz dans la colonne, ou du temps de contact entre les gouttes et le gaz.

Le film plan est applicable pour la goutte tant que l'épaisseur reste négligeable par rapport au rayon. Le rapport e , à rapprocher du nombre de Sherwood, est défini par :

$$e = \frac{2\delta_L}{d_g} \quad (C.23)$$

La figure C.10 montre l'évolution de e avec le diamètre de la goutte pour plusieurs valeurs de kl° et une limite de 20 % ($e = 0,2$) est prise pour la validité du film plan.

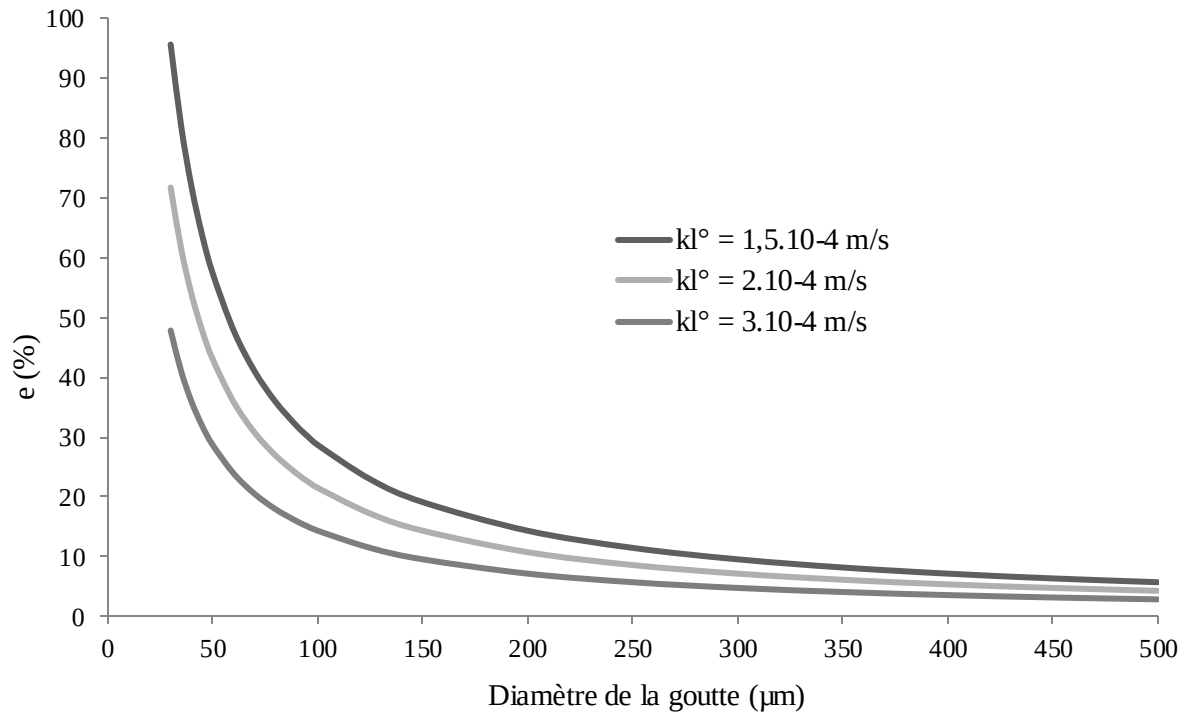


Figure C.10. Evolution du rapport e en fonction de kl° et du diamètre de la goutte

Les résultats montrent que le modèle du film plan est plus adapté aux gouttes de diamètres importants avec un transfert liquide important, ce qui correspond à la zone A. Pour les petites gouttes, zone B de la figure C.10, l'épaisseur du film devient telle qu'elle ne peut plus être négligeable devant la dimension de la goutte.

2.4. Les temps caractéristiques de diffusion et de convection [Buch et al (2008), Kronig (1950)]

Il est important de savoir lequel des modes de convection ou de diffusion prime dans la goutte. Ceci est généralement exprimé par le nombre de Péclet qui est le temps de diffusion rapporté au temps de convection.

Cependant, Buch et al. (2008) ont proposé un nombre de Péclet modifié adapté à la goutte :

Le temps de diffusion est défini comme « le temps au bout duquel la concentration moyenne, dans une goutte rigide, varie d'un facteur $1/e$ ». Les auteurs proposent l'expression suivante :

$$t_d = 0,014 \frac{d_g^2}{D_{CO_2}} \quad (C.24)$$

D'un autre côté, Kronig et Brink (1950) proposent un temps de convection pour une goutte dans le régime laminaire :

$$t_c = \frac{16 d_g}{u_g} \left(1 + \frac{v_g}{v_G}\right) \quad (C.25)$$

Le rapport du temps de diffusion sur le temps de convection est calculé pour différents diamètres de gouttes et différentes vitesses de chute dans le tableau C.3.

Diamètre goutte (μm)	t_d/t_c ($u_g = 0,05 \text{ m.s}^{-1}$) (-)	t_d/t_c ($u_g = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$) (-)	t_d/t_c ($u_g = 1 \text{ m.s}^{-1}$) (-)	t_d/t_c ($u_g = 2 \text{ m.s}^{-1}$) (-)
20	0,4	3,8	7,6	15,3
50	1,0	9,5	19,1	38,1
100	1,9	19,1	38,1	76,3
150	2,9	28,6	57,2	114,4
200	3,8	38,1	76,3	152,5
250	4,8	47,7	95,3	190,6
300	5,7	57,2	114,4	228,8
350	6,7	66,7	133,4	266,9
400	7,6	76,3	152,5	305,0
450	8,6	85,8	171,6	343,2
500	9,5	95,3	190,6	381,3

Tableau C.3. Evolution du rapport t_d/t_c pour plusieurs diamètres de gouttes et de vitesses de chute u_g

Si ce rapport est très inférieur à 1, la diffusion est rapide devant la convection, le modèle de la goutte rigide ou celui de Whitman peut être utilisé. Le tableau C.3 indique que ce cas est obtenu pour des gouttes de faibles diamètres à faibles vitesses, typiquement en chute libre.

D'autre part, si le rapport est très grand devant 1, la convection prime sur la diffusion. Une modèle prenant en compte la circulation interne de la goutte est nécessaire. Le régime permanent n'a pas le temps de s'établir et les théories en régime instationnaire sont mieux adaptées comme le renouvellement de surface. La figure C.11 schématise l'utilisation de cette théorie pour une goutte.

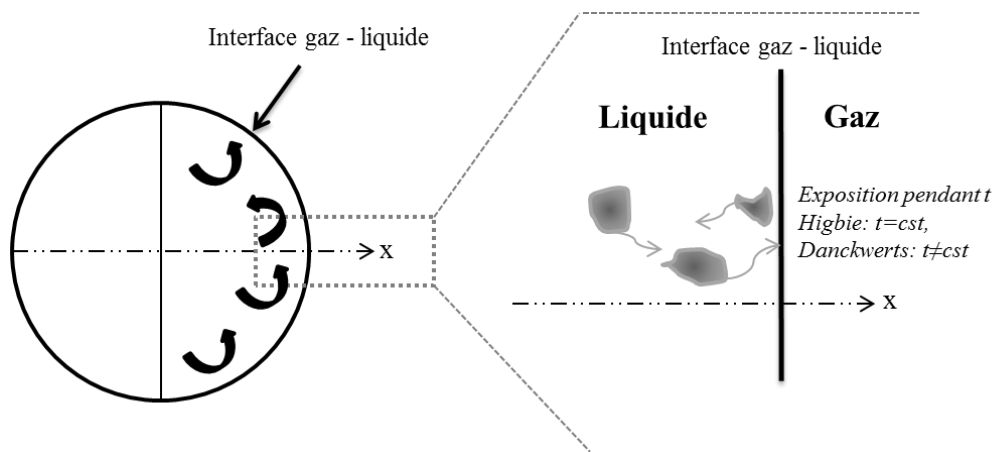


Figure C.11. Schéma du renouvellement de surface appliqué à la goutte

2.5. Comparaison avec les modèles en transitoire

2.5.1. Le facteur d'accélération

Comme annoncé dans la conclusion du premier chapitre, il est possible de résoudre les bilans de matières numériquement pour une absorption chimique de second ordre en ajoutant la contribution non linéaire de la réaction. Ceci permet d'obtenir un flux de matière de soluté transféré en ayant l'expression implicite du facteur d'accélération. En effet, plusieurs études se sont intéressées à la résolution numérique du transfert de matière avec une réaction de second ordre et ce depuis 1953 avec Perry et Pigford, une synthèse exhaustive de ces études peut être trouvée dans la thèse de Cadours (1998).

Concernant la théorie du double film, le facteur d'accélération, noté E_v , est obtenu avec l'équation (C.19) de Van Krevelen et Hoftijzer (1948) rappelée ici :

$$E_v = \frac{Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}}}{\tanh(Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}})} \quad (C.19)$$

Des solutions explicites pour le double film existent (Kishinevskii et al. 1971), toutefois, pour plus de précision, il est nécessaire de résoudre les modèles avec les formules implicites.

Concernant la théorie de Higbie (1935), Hikita et Asai (1964) ont montré une solution approchée du facteur d'accélération, noté E_H , par analogie à la formulation de Van Krevelen et Hoftijzer (1948) :

$$E_H = \left(Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}} + \frac{\pi}{8Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}}} \right) \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{4Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}}}{\pi}} \right) + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{4}{\pi} \left[Ha \sqrt{1 - \frac{E-1}{Z}} \right]^2 \right) \quad (C.26)$$

Brian et al. (1961) ont comparé leur résolution numérique dans le cadre de la théorie de Higbie pour des réactions de second ordre irréversibles avec l'expression proposée par Van Krevelen et Hoftijzer et ont trouvé un écart de 16 %. Hikita et Asai (1964) ont quant à eux comparé leur expression implicite du facteur d'accélération (équation C.26) avec les résultats de Brian et al. Ils ont trouvé un écart de 12 %.

D'autre part, une solution approchée du facteur d'accélération, noté E_D , a été proposée par DeCoursey (1974) :

$$E_D = \sqrt{1 + Ha^2 \left(1 - \frac{E-1}{Z} \right)} \quad (C.27)$$

Glasscock (1990) a observé jusqu'à 30% d'écart entre le régime transitoire et la théorie du film dans les cas limites d'importants facteurs d'accélération (régime instantané) et de facteurs d'accélération faibles (régime lent). C'est là où la principale différence entre les théories se situe.

Toutefois, Chang et Rochelle (1982) ont corrigé le coefficient de diffusion de chaque espèce par le coefficient de diffusion de l'espèce sur laquelle est basé le transfert de matière. Dans ce cas, le modèle du film corrigé suffit à la bonne description du transfert de matière (Kulprathipanja 2002).

Enfin, il est important de noter que les déviations entre les théories sont négligeables par rapport aux incertitudes actuelles concernant les mécanismes de transfert en particulier la solubilité et la diffusion des espèces.

2.5.2. Comparaison des différentes expressions implicites

Les valeurs des facteurs d'accélération E_V , E_H et E_D sont calculées à partir des expressions implicites (C.19, C.26 et C.27) et à partir des paramètres opératoires rappelées dans le tableau C.2. Les paramètres de transfert sont considérés constants à une température de 45 °C et les résultats sont présentés pour plusieurs coefficients de transfert de matière côté liquide dans le tableau C.4.

k_L° (m.s ⁻¹)	Ha (-)	E_V (-)	E_H (-)	E_D (-)
1,0E-04	133,985	118,993	118,996	118,996
1,5E-04	89,323	82,545	82,549	82,550
2,0E-04	66,993	63,155	63,161	63,163
2,5E-04	53,594	51,132	51,139	51,141
3,0E-04	44,662	42,952	42,961	42,963
3,5E-04	38,281	37,026	37,036	37,039
4,0E-04	33,496	32,537	32,548	32,551

Tableau C.4. Comparaison du facteur d'accélération issu des trois théories en fonction de k_L°

Les différentes théories donnent quasiment le même résultat du facteur d'accélération pour différentes valeurs de k_L° . En effet, une déviation maximum de 0,05 % est observée pour les plus faibles critères de Hatta et pour l'expression de DeCoursey.

Dans la cas où la concentration de MEA au sein du liquide $[MEA]_s$ n'est pas la concentration de MEA initiale $[MEA]_0$, c'est-à-dire en milieu ou en fin d'absorption, les facteurs d'accélération provenant des différentes théories sont calculés en fonction de $[MEA]_s$ dans le tableau C.5.

$[MEA]_s$ (mol.m ⁻³)	Ha (-)	Z (-)	E_V (-)	E_h (-)	Ecart de E_h prp à E_V (%)	E_d (-)	Ecart de E_d prp à E_V (%)
100	6,342	11,260	5,069	5,125	1,1	5,141	1,43
250	10,027	28,150	8,573	8,611	0,4	8,621	0,57
500	14,180	56,299	12,631	12,658	0,2	12,665	0,27
1000	20,054	112,598	18,436	18,456	0,1	18,461	0,13
1500	24,561	168,897	22,912	22,928	0,1	22,933	0,09
2000	28,360	225,196	26,693	26,707	0,1	26,711	0,07
2500	31,708	281,495	30,029	30,041	0,0	30,044	0,05

Tableau C.5. Comparaison du facteur d'accélération issu des trois théories en fonction de la concentration de MEA au sein du liquide

Les résultats montrent que la déviation maximum est constatée pour de faibles valeurs de Ha et de Z , c'est à dire pour les plus faibles valeurs de concentration de MEA au sein du liquide. Ces déviations atteignent 1,43 % pour l'expression de DeCoursey et 1,1 % pour l'expression de Hikita et al.

Un écart entre le régime permanent et stationnaire est observé pour les faibles valeurs de Ha et de Z en fin d'absorption, mais l'écart est considéré comme négligeable. L'annexe C1 illustre les écarts entre les différentes théories selon le régime de transfert.

3. Le CO₂ absorbé par la goutte

3.1. Le flux moyen de CO₂ absorbé par la goutte

Pour rappel, à partir de la valeur du facteur d'accélération E, un flux moyen d'absorption N_{CO_2} peut être calculé selon l'équation C.6.

La cinétique de la réaction entre la MEA et le CO₂ étant prédominante par rapport à la diffusion, les molécules de CO₂ n'existent pas au sein du liquide puisqu'elles sont consommées dans le film liquide, ainsi :

$$[CO_2]_b = 0 \quad (C.28)$$

En négligeant la résistance au transfert côté gaz, la concentration de CO₂ à l'interface gaz liquide est modélisée par la loi de Henry (Equation C.22). Le flux moyen d'absorption devient donc :

$$N_{CO_2} = E k_L^0 H_{eCO_2} P_{CO_2} \quad (C.29)$$

Le facteur d'accélération est calculé à partir du critère de Ha et de Z en résolvant l'équation non linéaire (C.19) sous Matlab®. Ha et Z sont calculés selon les équations (C.20) et (C.21) à partir des paramètres de transfert à une température de goutte fixée et du coefficient de transfert côté liquide. Une fois le facteur d'accélération calculé, il peut être introduit dans l'équation (C.6) pour calculer le flux moyen d'absorption du CO₂. La figure C.12 illustre la résolution.

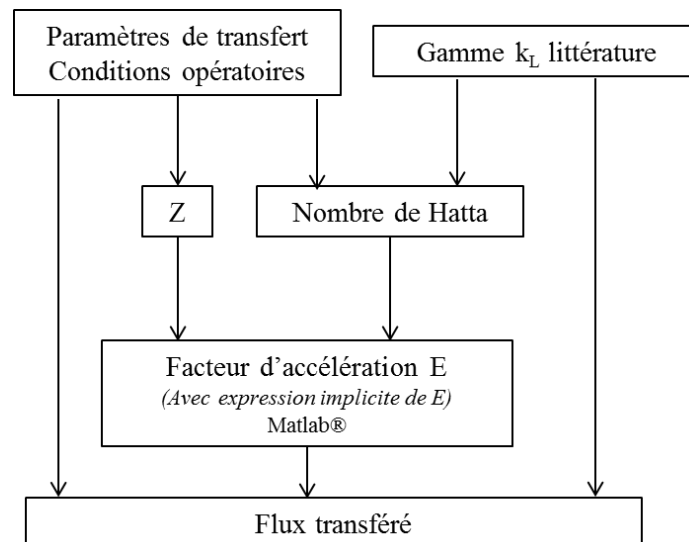


Figure C.12. Méthode de calcul du flux de CO₂ absorbé

La figure C.13 montre les résultats obtenus concernant l'évolution du flux moyen d'absorption en fonction de la température pour deux valeurs de k_L^0 .

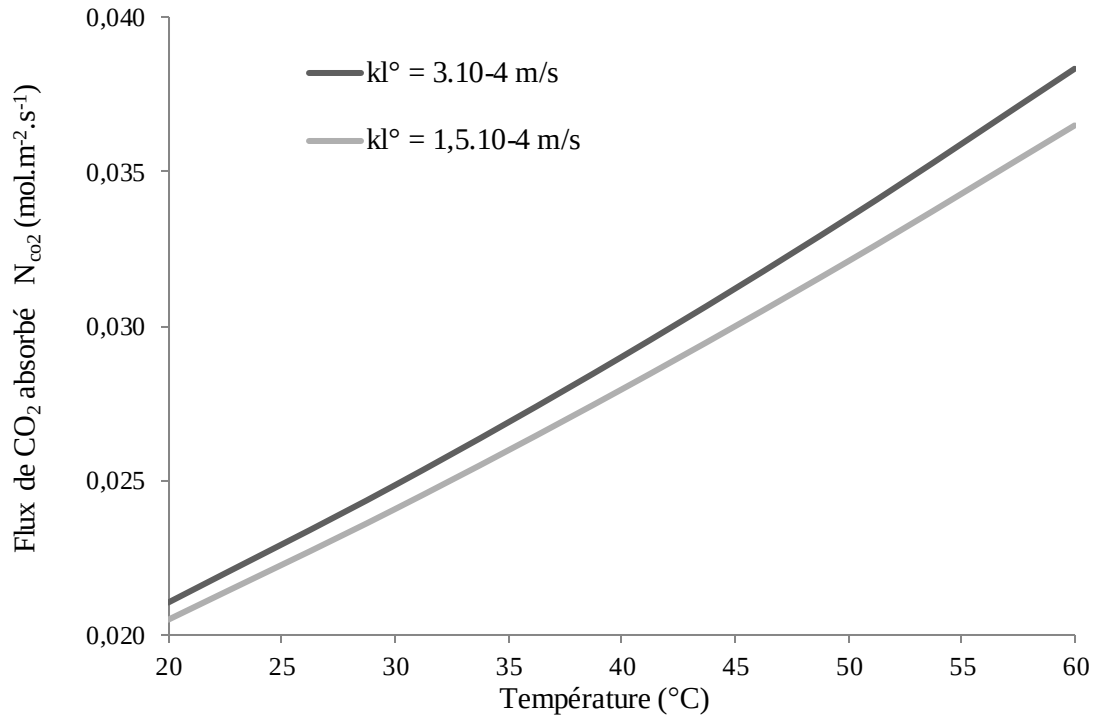


Figure C.13. Evolution du flux de CO₂ absorbé en fonction de la température de goutte pour deux valeurs de k_L^0

3.2. La hauteur de chute pour la saturation des gouttes

La hauteur de chute à saturation est la hauteur minimum nécessaire pour compléter une absorption et ainsi dimensionner une colonne. Celle-ci est obtenue grâce au flux moyen d'absorption calculé à l'aide des différents modèles.

Le flux moyen d'absorption n'est autre que la quantité de CO₂ absorbé par la goutte rapportée à un temps et à un volume, c'est-à-dire une concentration de CO₂ absorbé en un temps t_c qui correspond au temps de contact entre la goutte et l'atmosphère gazeuse chargée en CO₂. Le temps de contact entre les phases gazeuse et liquide correspond au temps de séjour de la goutte dans la colonne à une hauteur H.

$$N_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{abs}}{a t_c} \quad (C.30)$$

a est l'aire interfaciale obtenue à partir du rapport entre la surface et le volume de la goutte.

L'expression de la quantité de CO₂ absorbé par unité de volume est :

$$[CO_2]_{abs} = E a k_L^0 H_{eCO_2} P_{CO_2} t_c \quad (C.31)$$

Le flux global d'absorption obtenu dans ce modèle est résolu en régime permanent, c'est donc un flux global moyen d'absorption.

Le quantité de CO₂ absorbé par la goutte est comprise entre 0 en début d'absorption et la moitié de la concentration initiale de MEA en fin d'absorption chimique suivant la stœchiométrie de la réaction. En effet, le mécanisme global montre qu'une molécule de CO₂ réagit avec deux molécules de MEA.

L'absorption physique permettant d'atteindre une concentration de CO₂ absorbé plus élevée n'est pas prise en compte du fait des faibles temps de séjour dans une colonne à spray.

D'un autre côté, le carbamate issu de la réaction entre le CO₂ et la MEA peut à son tour réagir avec une molécule de CO₂ et une molécule d'eau pour former des ions hydrogénocarbonates, mais avec une cinétique très lente. Ce mécanisme explique aussi les taux de charge supérieurs à 0,5.

$$[\text{CO}_2]_{\text{abs-sat}} = \frac{[\text{MEA}]_0}{2} \quad (\text{C.32})$$

Afin de connaître la hauteur nécessaire pour saturer les gouttes, le facteur d'accélération est calculé à partir de Ha et de Z en résolvant l'équation non linéaire C.19 sous Matlab®.

Une fois le facteur d'accélération calculé, il peut être introduit dans l'équation suivante pour calculer la hauteur de saturation H_{sat}.

$$H_{\text{sat}} = \frac{u_g \times [\text{CO}_2]_{\text{abs-sat}}}{E \cdot a \cdot k_L^0 \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{C.33})$$

La figure C.14 montre l'évolution de la hauteur de chute à saturation H_{sat} pour des gouttes de vitesse moyenne égale à 1 m.s⁻¹ en chute libre avec les conditions opératoires indiquées dans le tableau C.2. La hauteur de chute pour la saturation des gouttes est donnée pour plusieurs températures et pour deux valeurs de k_L⁰. Ainsi, les résultats montrent que la hauteur de chute augmente avec la diminution de la température de la goutte et de k_L⁰ et avec l'augmentation du diamètre de goutte.

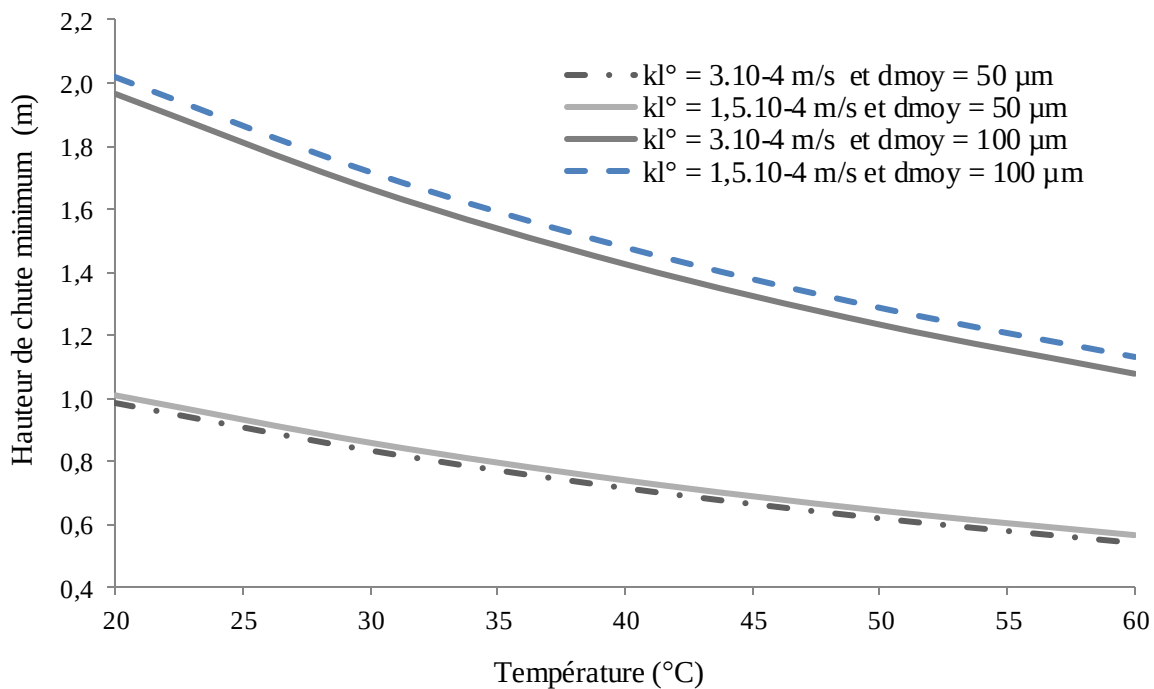


Figure C.14. Hauteur nécessaire pour obtenir la saturation des gouttes pour différents diamètres de gouttes en fonction de la température moyenne des gouttes

4. Conclusion

Les résultats montrent que l'utilisation de la théorie du film plan n'est adaptée que pour des gouttes de diamètres importants. Pour les gouttes de faibles diamètres, le film n'est plus négligeable face aux dimensions de la goutte et la résolution en tenant compte de la sphéricité de la goutte devient indispensable par souci de précision.

De plus, comme le montre la partie A, les valeurs de coefficient de transfert de matière k_L^0 dans la littérature varient fortement, et tous les calculs effectués dans cette partie dépendent de k_L^0 , paramètre très difficile à obtenir en général pour un contacteur donné et particulièrement pour des contacteurs à pulvérisation. Le flux de CO_2 transféré dépend donc de k_L^0 .

Enfin, le modèle du film est résolu en régime permanent et fournit un flux moyen d'absorption entre la sortie du générateur de gouttes et la saturation de celles-ci. C'est pourquoi dans le reste de ce chapitre, les bilans sur le CO_2 et la MEA sont résolus dans une sphère en régime transitoire.

Le prochain chapitre est une modélisation dans une goutte sphérique du transfert de matière lors de l'absorption du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA. Ce modèle tient compte de la diffusion des deux réactifs ainsi que de la cinétique de la réaction.

II. Modélisation du transfert de matière lors de l'absorption chimique du CO₂ par une goutte de MEA

L'objectif principal de ce travail est de progresser dans la compréhension des mécanismes physiques qui décrivent le transfert de matière dans des configurations proches de celles rencontrées dans les contacteurs à pulvérisation. L'utilisation de la CFD pour l'analyse et la conception dans le domaine du génie chimique est en plein essor.

Au cours des dernières années, plusieurs auteurs se sont intéressés à la modélisation du transfert de matière dans une goutte lors de l'absorption d'un polluant.

Nous pouvons citer les travaux menés sur l'absorption du SO₂ dans une goutte d'eau. Chen (2001) a modélisé le transfert du SO₂ dans une goutte d'eau en chute en résolvant le bilan de matière sans réaction chimique couplé aux équations d'écoulement à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. Il a démontré que le transfert de matière, à partir d'un Reynolds de 0,64, est fortement accéléré par les vortex dans la goutte résultant de la circulation interne. La goutte a donc plus de capacité à absorber le SO₂ puisque la surface est en constant renouvellement. L'auteur a aussi démontré qu'à partir d'un Reynolds de 12,87 les contours du profil de concentration sont parallèles aux contours de vitesse, avec un minimum de présence de SO₂ au centre du vortex. Ceci veut dire que la circulation interne dans la goutte est devenue prédominante pendant le transfert de matière.

Le même auteur a, en 2013 a, étudié l'absorption physique du CO₂ par une goutte immobile composée d'eau, de Selexol ® et de Rectisol ®, solvant le plus efficace en terme d'absorption. Cette étude a démontré qu'une augmentation de la température entraîne une diminution de la quantité de CO₂ absorbé et du temps d'absorption tandis que la pression opératoire n'a aucune influence sur le temps d'absorption mais augmente le flux d'absorption du CO₂.

En 2013 b, Chen a aussi étudié le transfert de matière du CO₂ dans une goutte composée d'une base en mouvement. Les résultats sont obtenus pour différents pH initiaux. Ses résultats ont montré qu'une augmentation de ce dernier mène à des temps de saturation de la goutte plus courts et augmente la quantité de CO₂ absorbé.

Enfin, Wylock et al. (2012) ont étudié le transfert d'un composant A dans une goutte B par absorptions physique et chimique. L'étude a démontré que lorsque le critère de Hatta est inférieur à 1, le transfert de matière est contrôlé par le transport du soluté A.

Quand le critère de Hatta est égal à l'unité, le transfert de matière commence à être influencé par le transport de B. Enfin, pour des valeurs de Ha supérieures à l'unité, le transfert de matière est contrôlé par le transport de B dans un premier temps. Puis le transfert de matière devient une interaction entre le transport de A, B et de la réaction.

D'autre part, pour des nombres de Reynolds inférieurs à l'unité, le transfert de matière est principalement diffusif vers le centre de la goutte. Lorsque le nombre de Reynolds est égal à l'unité, le transfert de matière est une combinaison entre la diffusion et la convection.

Enfin, pour des nombres de Reynolds supérieurs à l'unité, le transfert de matière est contrôlé par la convection de B aux alentours de l'interface gaz liquide. Il est contrôlé dans un deuxième temps par le transport convectif de A à la périphérie du vortex. Enfin, le transfert devient une interaction entre la diffusion, la réaction et le transport de A et B dans le vortex.

1. Les hypothèses du modèle et objectifs

Dans une colonne à pulvérisation, les gouttes générées par un atomiseur à pression ou un atomiseur piézoélectrique peuvent être modélisées par une goutte sphérique de volume constant et d'interface indéformable, en l'absence de coalescence ou de distorsion de goutte. Selon Elperin et Fominykh (2005), une forme circulaire est observée jusqu'à un nombre de Reynolds de 300, ce qui correspond à une goutte de MEA de 1 mm de diamètre. Au-delà de cette limite, la goutte oscille et perd sa sphéricité. D'autre part, la goutte est supposée rigide (sans circulation interne) et immobile comme indiqué à la figure C.15.

La goutte est isotherme de température T_{goutte} , ainsi tous les paramètres de transfert (coefficient de diffusion, constante cinétique...) sont pris à cette température de goutte.

La goutte est initialement composée uniquement d'une solution aqueuse de MEA. Il n'y a pas de résistance de transfert côté liquide pouvant être due à des tensioactifs. La MEA et le CO_2 sont les seuls réactifs et la réaction suit une cinétique globale d'ordre 2. La réversibilité de la réaction est négligée car la température de goutte n'excède pas 50°C .

A l'interface gaz liquide, il y a un équilibre entre le CO_2 en phase gazeuse et le CO_2 en phase liquide, modélisé par la loi de Henry. De plus, la résistance au transfert de matière est négligée car la goutte est plongée dans du CO_2 pur.

En revanche, les molécules de MEA sont supposées non volatiles, imposant un flux nul de MEA à la paroi gaz liquide. Au centre de la goutte, les flux de concentration sont supposés nuls imposant une continuité au centre. Enfin, les bilans sur les deux réactifs sont effectués dans la demi-goutte (axisymétrie) avec une dépendance radiale uniquement.

L'objectif de ce travail est d'obtenir l'évolution temporelle des concentrations des réactifs (MEA et CO_2) ainsi que le flux de CO_2 absorbé, N_{CO_2} , au cours du temps dans le cadre du modèle précédemment énoncé.

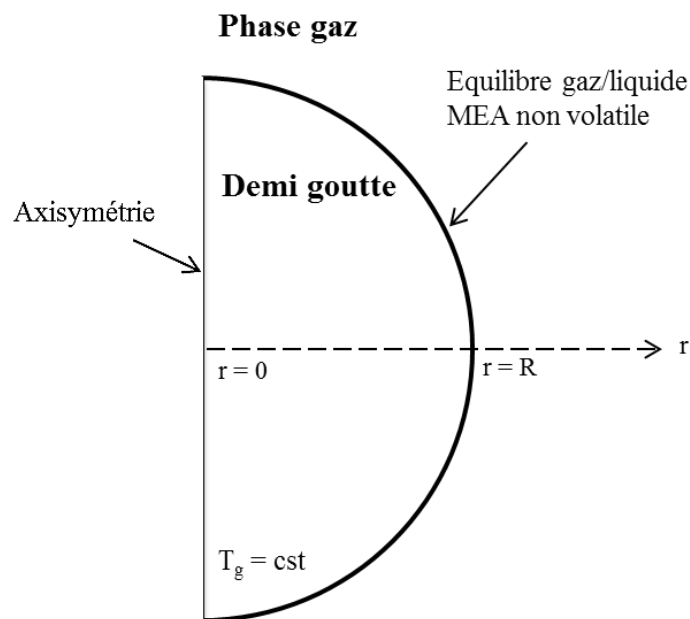


Figure C.15. Schéma de la goutte

2. La mise en équation

2.1. Les bilans de matière

Le bilan de chaque espèce écrit en régime transitoire est de la forme :

$$\frac{\partial[\text{espèce}]}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot [-D_{\text{espèce}} \vec{\nabla}[\text{espèce}]] = R_{\text{espèce}} \quad (\text{C.34})$$

Le débit spécifique molaire de production $R_{\text{espèce}}$ correspond à la vitesse de réaction et est négatif pour la MEA et le CO_2 . Elle suit une loi du second ordre et la constante cinétique est prise à la température de goutte T_g . Le bilan de matière pour le CO_2 et la MEA en régime transitoire et en tenant compte de la diffusion par la loi de Fick et de la contribution de la réaction s'exprime :

$$\vec{\nabla} \cdot [D_{\text{CO}_2} \vec{\nabla}[\text{CO}_2]] - k [\text{CO}_2][\text{MEA}] = \frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} \quad (\text{C.35})$$

$$\vec{\nabla} \cdot [D_{\text{MEA}} \vec{\nabla}[\text{MEA}]] - 2 k [\text{CO}_2][\text{MEA}] = \frac{\partial[\text{MEA}]}{\partial t} \quad (\text{C.36})$$

2.2. Les conditions aux limites côté gaz

Le CO_2 en phase liquide est supposé être en équilibre avec celui de la phase gazeuse dont la résistance au transfert est négligée. Cette hypothèse s'exprime avec la loi de Henry. Elle fait intervenir la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et la constante de Henry qui est prise à la température de goutte T_g . Ainsi, la condition à la limite gaz liquide ($r = R$) est une condition de Dirichlet :

$$[\text{CO}_2]_{r=R} = H_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \quad (\text{C.37})$$

La MEA étant supposée non volatile, son flux est à l'interface gaz liquide s'écrit :

$$\left. \frac{\partial[\text{MEA}]}{\partial r} \right\}_{r=R} = 0 \quad (\text{C.38})$$

2.3. Les conditions aux limites au centre de la goutte

Au centre de la goutte, l'hypothèse d'axisymétrie revient à une continuité des concentrations dans la goutte, c'est-à-dire à un flux nul:

$$\left. \frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial r} \right\}_{r=0} = 0 \quad (\text{C.39})$$

$$\left. \frac{\partial[\text{MEA}]}{\partial r} \right\}_{r=0} = 0 \quad (\text{C.40})$$

2.4. Les conditions initiales

Initialement dans la goutte, la concentration de CO_2 est nulle et la concentration de MEA est fixée par le titre massique w .

$$[\text{CO}_2]_{t=0} = 0 \quad (\text{C.41})$$

$$[\text{MEA}]_{t=0} = w \cdot \frac{\rho_L}{M_{\text{MEA}}} \quad (\text{C.42})$$

3. Simulation sous COMSOL

3.1. Description de l'outil [Comsol 2014] et objectifs

Le modèle est résolu numériquement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®, version 4.2a. La résolution est basée sur la méthode des éléments finis (FEM). La méthode fournit une solution approchée d'une équation différentielle partielle (EDP) sur un domaine compact avec conditions aux bords. Cette méthode consiste en une discrétisation spatiale du milieu continu considéré en un nombre fini de sous-domaines appelés mailles.

Au sein d'un pavé du maillage, chacune des variables est approchée par une fonction d'interpolation polynomiale entre les valeurs aux nœuds. La résolution des EDP revient donc à la détermination des coefficients du polynôme pour chaque élément. Dans cette étude, les équations sont discrétisées en utilisant des éléments quadratiques Lagrangiens.

L'objectif de ce travail est d'obtenir les concentrations moyennes des réactifs au cours du temps ainsi que le flux de CO_2 absorbé dans la goutte à travers l'interface. Pour cela, les bilans de matière présentés dans les équations C.35 et C.36 sont résolus numériquement avec les conditions aux limites et initiales indiquées dans les équations C.37 à C.42.

Les paramètres impliqués dans le transfert de matière tels que la diffusion, la solubilité et la cinétique sont des fonctions de la température de la goutte. Ils sont issus de la littérature et ont été présentés dans le premier chapitre de la partie B.

Les concentrations moyennes des réactifs et le flux de CO_2 absorbé sont obtenus pour plusieurs températures de goutte, diamètres de goutte, titres initiaux massiques de MEA ainsi que pour plusieurs pressions partielles de CO_2 dans la phase gazeuse.

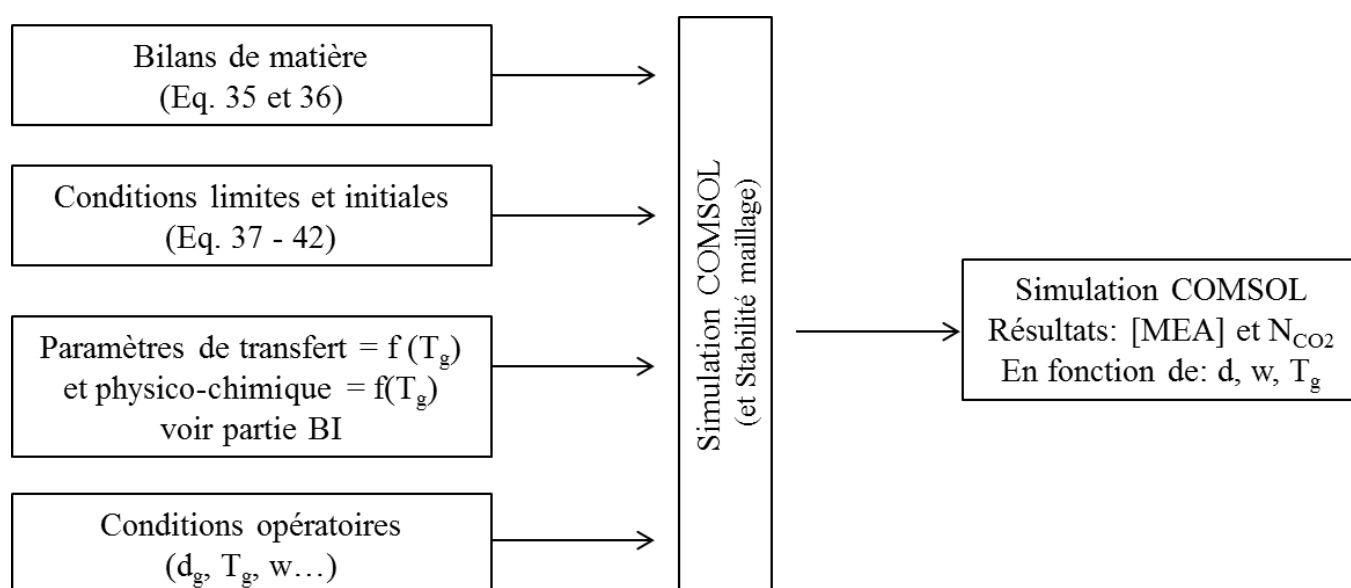


Figure C.16. Schéma illustrant la résolution sur COMSOL

3.2. Le maillage

Le maillage dans la goutte est un maillage mixte constitué de rectangles à l'interface gaz liquide et de triangles dans le reste du domaine. Ce type de maillage mixte représente le meilleur compromis entre la qualité de la convergence et le temps de calcul. Il a été utilisé par ailleurs dans les travaux de Wylock et al. (2012).

En effet, le maillage rectangulaire est recommandé en la présence de forts gradients, en l'occurrence à l'interface gaz liquide. La qualité de la convergence est plus satisfaisante avec des rectangles que des triangles pour de forts gradients. Toutefois, le maillage rectangulaire n'est pas utilisé partout dans la goutte car il génère des défauts géométriques au centre de la goutte.

La figure C.17 montre le maillage mixte utilisé. Le nombre de couche limite, N_{CL} , est le nombre de couches de rectangles adjacent à l'interface. Le facteur d'étirement (SF, pour stretching factor) représente l'accroissement de l'épaisseur de deux rectangles consécutifs vers le centre de la goutte. L'épaisseur du premier rectangle est fixée à $0,1 \mu\text{m}$.

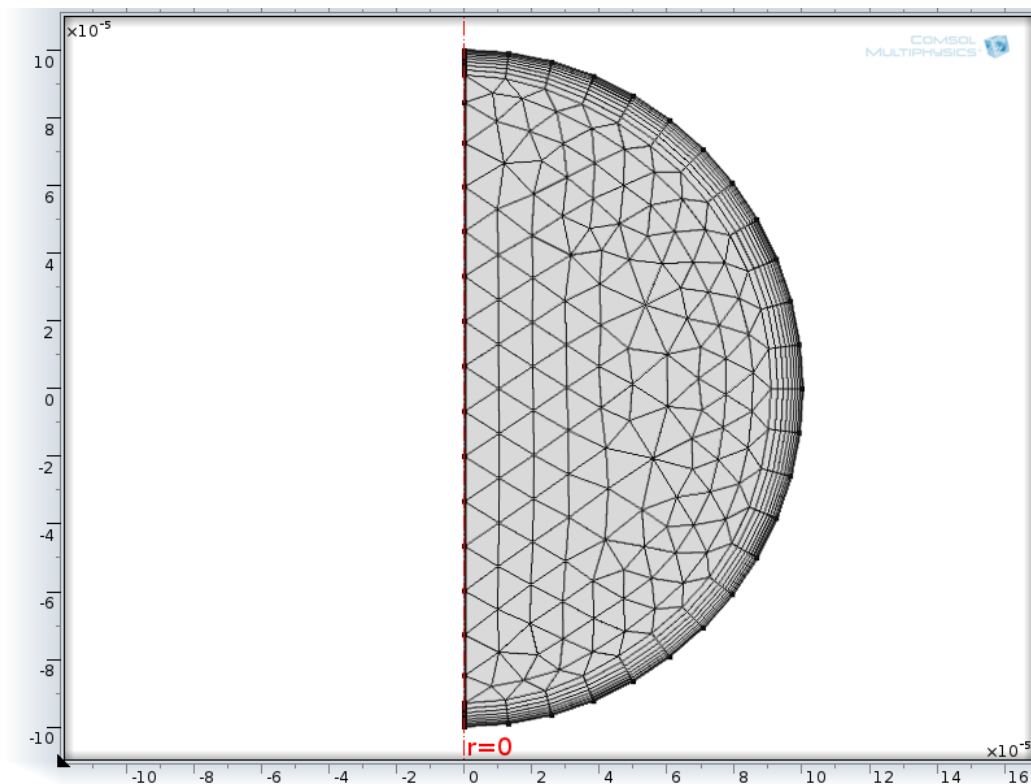


Figure C.17. Maillage dans la goutte (Ici une goutte de $200 \mu\text{m}$ de diamètre)

La stabilité du maillage est une étape importante pour la validation des résultats. Ainsi, une étude paramétrique sur le nombre de couche limite N_{CL} et sur le facteur d'étirement SF est effectuée et présentée en Annexe C2. Cette étude permet de déterminer le nombre de couche limite et le facteur d'étirement optimum pour augmenter la précision, avoir une solution stable et économiser le temps de calcul. Les résultats montrent qu'un nombre de 30 couches limite suffit avec un étirement de 1. Le maillage dans le domaine est composé de 859 triangles et de 1320 rectangles aux bords de l'interface.

4. Résultats : Concentrations des réactifs et flux de CO₂ absorbé

L'étude temporelle fournit deux résultats : l'évolution de la concentration des réactifs (CO₂ et MEA) ainsi que le flux de CO₂ absorbé. Connaissant la vitesse de la goutte, ces évolutions peuvent être exprimées en fonction de la hauteur du contacteur.

Dans ce paragraphe, les concentrations moyennes de MEA et de CO₂ sur le volume de la goutte sont obtenues à différentes températures, diamètres de gouttes, concentrations initiales de MEA et compositions en CO₂ de la phase gazeuse.

La concentration de MEA est présentée sous sa forme normalisée, c'est-à-dire rapportée à la concentration initiale de MEA dans la goutte : [MEA]₀.

$$[\text{MEA}]_{\text{norm}} = \frac{[\text{MEA}]}{[\text{MEA}]_0} \quad (\text{C.43})$$

Le flux de CO₂ absorbé est la quantité de CO₂ ayant traversé, pendant un temps t à travers la surface d'échange S_g correspondant à la surface de la goutte :

$$N_{\text{CO}_2} = D_{\text{CO}_2} \left. \frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial r} \right\}_{r=R} \quad (\text{C.44})$$

L'expression de la concentration de CO₂ absorbé pendant un temps de contact t_c entre la goutte et la phase gazeuse est obtenue à partir de la variation de la concentration de CO₂ à l'interface :

$$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} = \int_0^{t_c} \frac{S_g}{V_g} N_{\text{CO}_2} dt \quad (\text{C.45})$$

4.1.L'influence de la température de goutte

Ce paragraphe résout le modèle précédemment énoncé pour plusieurs températures de goutte afin d'estimer l'influence de cette température sur le système. La résolution est effectuée pour une goutte d'un diamètre de 50 μm , dans une atmosphère de CO_2 pur, et initialement composée d'une solution de MEA à 30 % massique.

L'évolution de la concentration normalisée de MEA au cours du temps et en fonction de plusieurs diamètres de goutte est présentée dans la figure C.18.

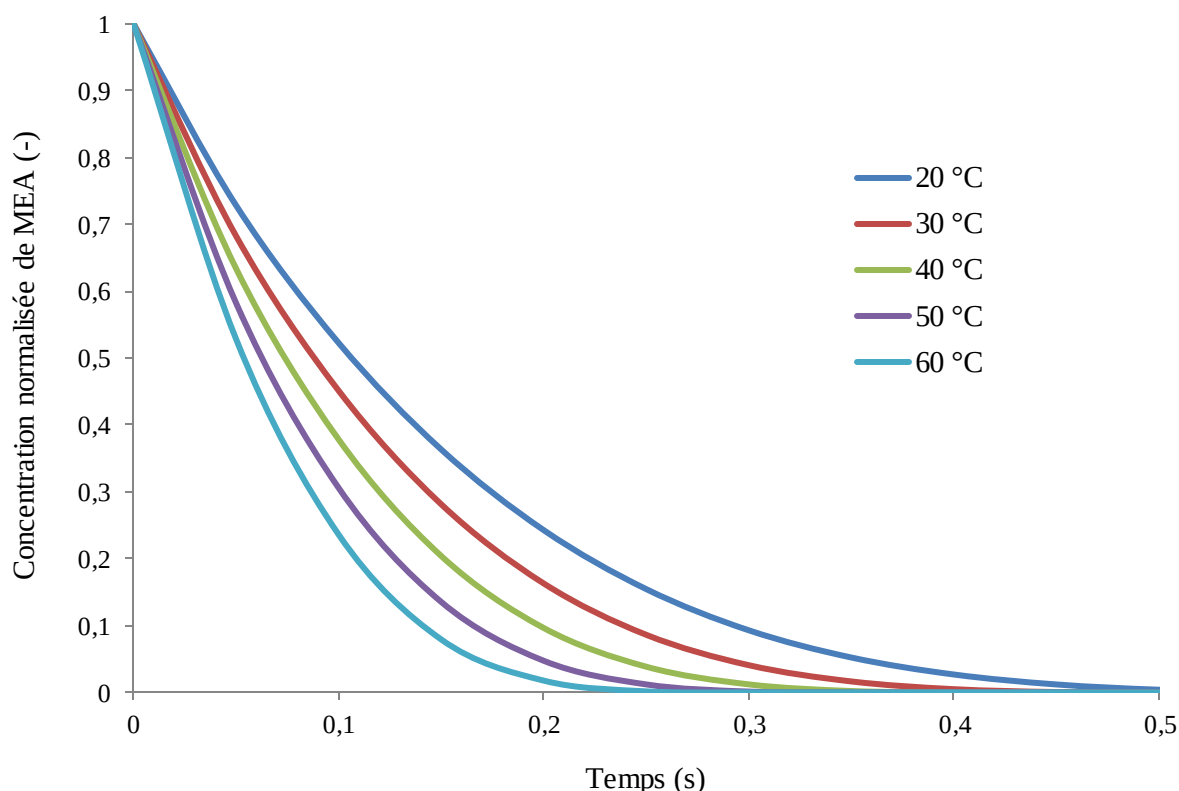


Figure C.18. Evolution de la concentration normalisée de MEA en fonction du temps en fonction de la température T_g pour une goutte de 50 μm , contenant initialement une solution à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur

La figure C.18 montre deux résultats importants. Premièrement, ces différentes courbes tendent vers zéro indiquant la saturation chimique dans la goutte puisqu'il n'y a plus de MEA. Ce temps correspond à la fin de l'absorption chimique et indirectement à la hauteur minimum nécessaire pour saturer les gouttes. Deuxièmement, le graphe montre aussi que la consommation de MEA dépend fortement de la température puisque le transfert de matière est accéléré quand la température augmente. Ceci est dû à l'accélération cinétique et diffusionnelle en présence de températures plus élevées. Ces paramètres de transfert sont prédominants devant la solubilité qui, quant à elle, tend à diminuer avec une augmentation de température.

En effet, pour une température de 20°C, la goutte est saturée à 0,5 seconde après sa génération par l'atomiseur, alors que pour une goutte à 50°C, l'absorption chimique se finit à 0,25 seconde. Ainsi, si des gouttes ont une vitesse moyenne de chute de 1 m.s^{-1} , une hauteur minimum de transfert de 50 cm est nécessaire afin de saturer des gouttes à 20°C, alors qu'il ne faut que 25 cm pour des gouttes à 50°C.

L'évolution au cours du temps de la concentration de CO_2 dans la goutte est tracée dans la figure C.19. Cette dernière est négligeable devant la concentration de MEA dans la goutte. Ceci correspond au régime de transfert rapide puisque le CO_2 est rapidement consommé par la réaction une fois qu'il est dans la goutte. Un palier est observé et correspond à la saturation de la goutte en CO_2 par absorption physique puisque celle-ci a lieu après la fin de la réaction. Le palier correspond à la concentration de CO_2 à l'interface et est donnée par la loi de Henry.

D'autre part, la concentration de CO_2 dans la goutte dépend aussi de la température suivant deux tendances :

Entre 0 et 0,2 seconde environ, la concentration de CO_2 dans la goutte croît avec la diminution de la température de goutte. Ceci est dû à la forte consommation des molécules de CO_2 par la MEA à haute température puisque la cinétique est forte.

Entre environ 0,2 seconde et le début de chaque palier, la concentration de CO_2 croît avec l'augmentation de la température. Ceci est dû au début de l'absorption physique où seule la diffusion a lieu. Cependant, il subsiste une concurrence entre la diffusion et la solubilité, qui elle, diminue avec l'augmentation de la température. Ceci explique le palier qui est plus faible pour les hautes températures.

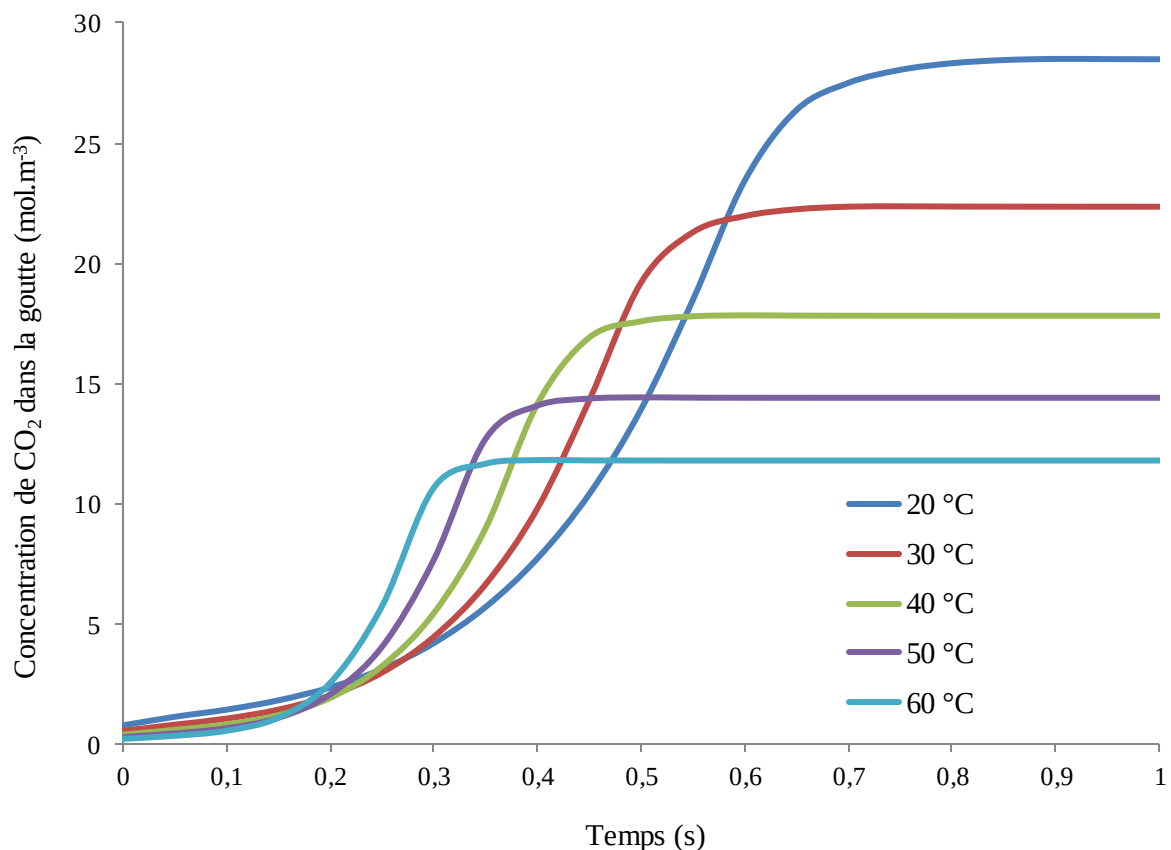


Figure C.19. Evolution temporelle de la concentration de CO_2 en fonction de la température T_g pour une goutte de 50 μm , initialement à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur

Le flux global de CO_2 absorbé en fonction de la température est donné au cours du temps dans la figure C.20. Les résultats sont en accord avec ceux de la figure C.19.

En effet, la saturation des gouttes ($N_{\text{CO}_2} = 0$) obtenue pour chaque graphe correspond quasiment à la consommation totale de MEA dans la goutte. Un retard d'annulation négligeable est observé et correspond à la saturation par absorption physique.

Ce temps correspond aussi aux paliers observés pour les concentrations de CO_2 dans la figure C.19. Enfin, les résultats montrent comme attendu que le CO_2 est plus vite absorbé à hautes températures, ce qui est dû à l'accélération cinétique et diffusionnelle.

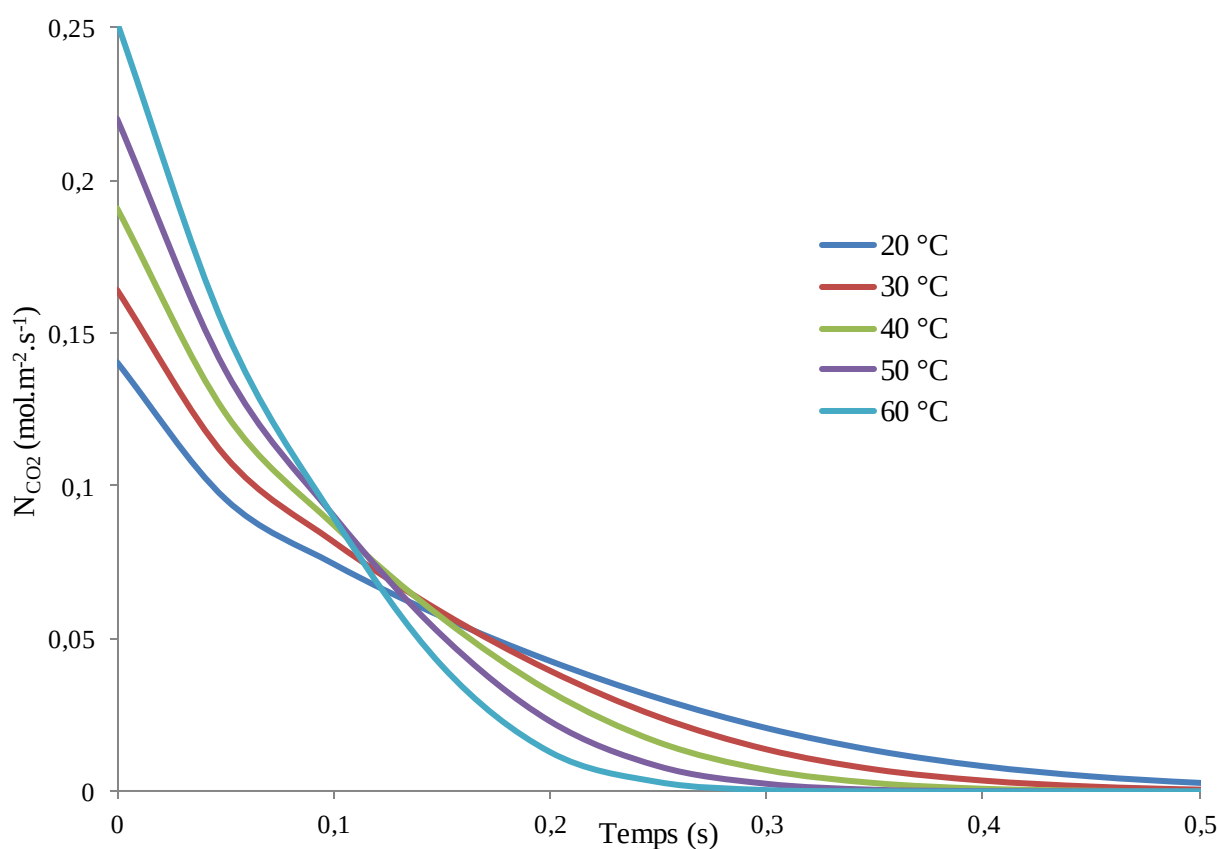


Figure C.20. Evolution temporelle du flux de CO_2 absorbé en fonction de la température de goutte T_g pour une goutte de 50 μm , initialement à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur

Les valeurs des flux obtenues avec ce modèle sont largement supérieures à celles obtenues avec le modèle stationnaire du double film. Toutefois, la comparaison est difficile car les flux calculés en stationnaire à l'aide du modèle du film représentent une moyenne sur toute l'absorption et utilisent des coefficients de transfert de matière arbitraires.

Enfin, il est intéressant de noter que les valeurs des flux obtenues dans cette simulation dépendent des valeurs de la constante de Henry issues de la littérature (Versteeg et al. 1988, Wang et al. 1992 et Pentilla et al. 2011) et à moindre mesure, des coefficients de diffusion.

4.2. L'influence de la composition initiale du solvant

Les résultats présentés concernent une goutte de 50 μm , à 45°C, dans une atmosphère de CO_2 pur. La concentration moyenne dans le volume de la goutte est tracée pour plusieurs titres massiques de MEA initiaux (avant la réaction).

La figure C.21 montre l'évolution de la concentration moyenne de MEA dans la goutte avec les conditions précédemment énoncées.

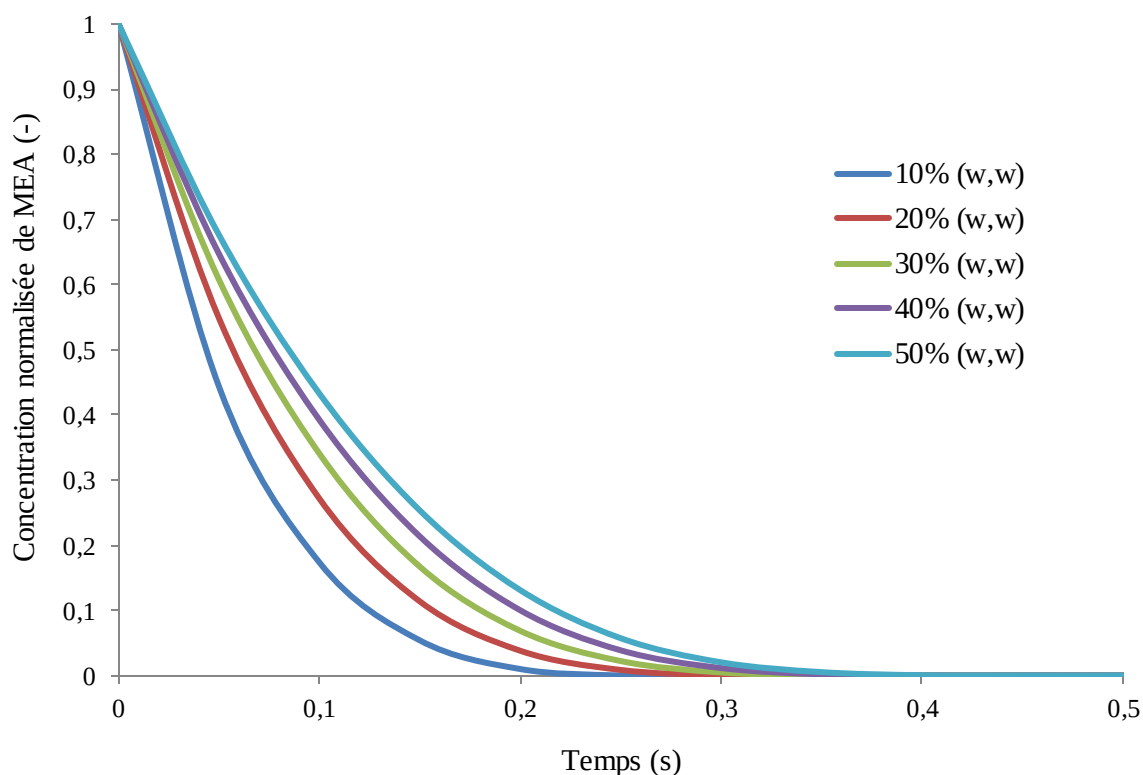


Figure C.21. Evolution temporelle de la concentration moyenne de MEA en fonction du titre massique initial de MEA (w) pour une goutte de 50 μm , à $T_g = 45^\circ\text{C}$, dans une atmosphère de CO_2 pur

Le résultat montre que la composition initiale en MEA ne fait pas varier le temps de saturation de la goutte. La vitesse de consommation de la MEA n'est pas la même pour les 5 courbes. Ceci est dû à l'influence de la concentration des espèces sur la vitesse de réaction puisqu'elle suit une loi de second ordre avec une dépendance à la concentration de MEA.

La figure C.22 montre l'évolution temporelle de la concentration de CO_2 dans la goutte au cours du temps pour plusieurs titres massiques initiaux de MEA. Celle-ci augmente avec la diminution de la concentration initiale de MEA. Ceci est dû à la consommation rapide des réactifs correspondant à une cinétique rapide à forte concentration de MEA. Les cinq courbes forment un palier commun qui correspond à la concentration de CO_2 imposée à l'interface de la goutte donnée par loi de Henry.

La saturation des gouttes ($N_{\text{CO}_2} = 0$) pour chaque courbe, dans la figure C.23, correspond au palier de concentration de CO_2 (figure C.22) et quasiment à la consommation totale de MEA dans la goutte (figure C.21).

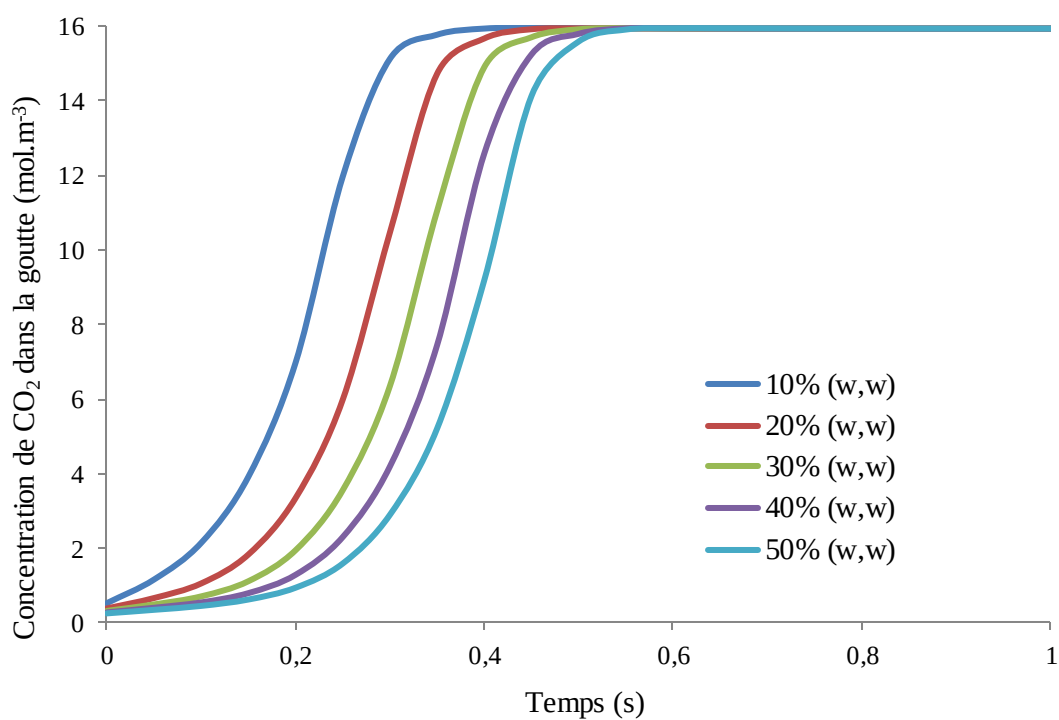


Figure C.22. Evolution temporelle de la concentration de CO₂ en fonction du titre massique initial de MEA (w) pour une goutte de 50 μ m, à T_g= 45 °C, dans une atmosphère de CO₂ pur

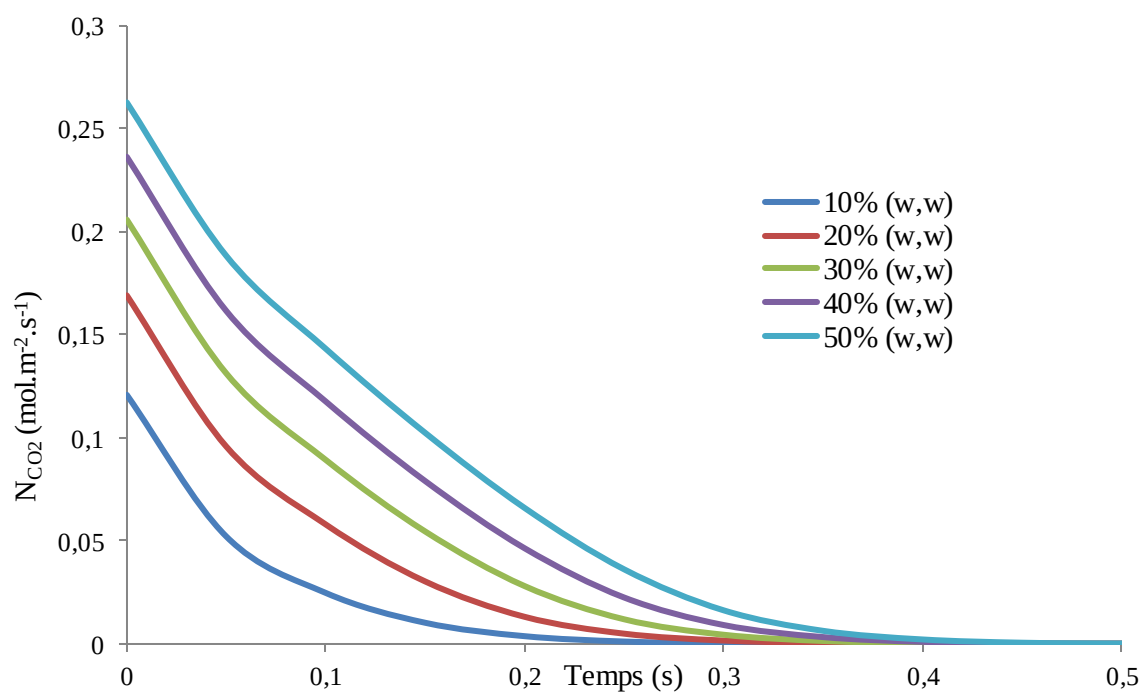


Figure C.23. Evolution temporelle du flux de CO₂ absorbé en fonction du pourcentage massique initial de MEA (w) pour une goutte de 50 μ m, à T_g= 45 °C, dans une atmosphère de CO₂ pur

4.3.L'influence de la taille de goutte

Les résultats présentés sont obtenus pour une goutte à 45°C, initialement composée de 30% en masse de MEA, dans une atmosphère de CO₂ pur.

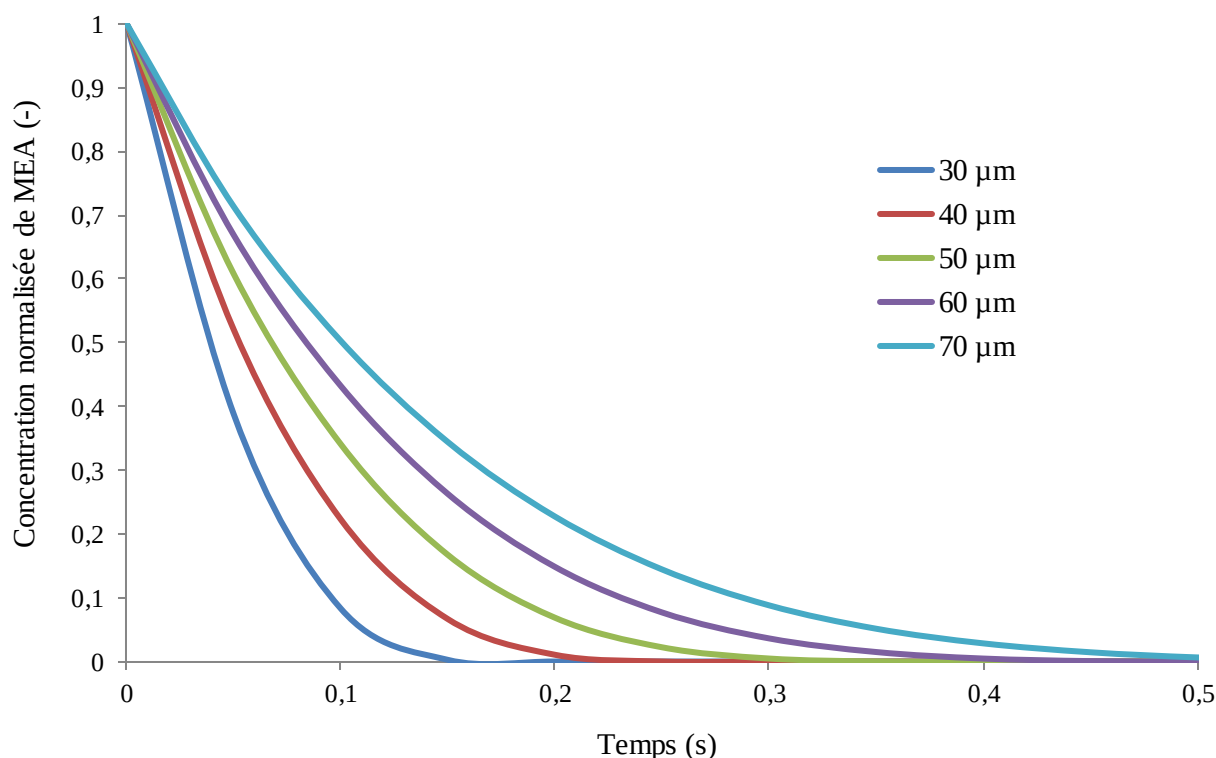


Figure C.24. Evolution temporelle de la concentration de MEA en fonction de différents diamètres de goutte d_g à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO₂ pur

La figure C.24 représente l'évolution de la concentration normalisée de MEA dans la goutte au cours du temps pour plusieurs diamètres de gouttes. Le temps de saturation des gouttes est plus court pour des gouttes de faibles diamètres. Ainsi, pour des gouttes de 70 μm, la saturation a lieu 0,5 secondes après génération de la goutte ; Tandis que pour de plus petites gouttes, de 30 μm par exemple, la saturation a lieu au bout de 0,15 s. Par conséquent, pour saturer des gouttes de 70 μm à une vitesse de 1m.s⁻¹, une hauteur minium de 50 cm est requise alors que pour des gouttes de 30 μm chutant à la même vitesse, une hauteur de 15 cm suffit.

Ceci est cohérent car la quantité de MEA disponible dans des gouttes de faibles diamètres est plus faible que celle disponible dans des gouttes de diamètres importants, ce qui implique que la totalité de la MEA est donc rapidement consommée. Cette explication est en accord avec l'évolution de la concentration de CO₂ (figure C.25) dans la goutte puisque l'augmentation est plus rapide pour des gouttes de faibles diamètres.

La figure C.27 montre l'évolution du flux de CO₂ absorbé dans la goutte au cours du temps. La saturation des gouttes ($N_{CO_2} = 0$) pour chaque courbe correspond au palier de concentration de CO₂ (figure C.25) et quasiment à la consommation totale de MEA dans la goutte (figure C.26). Le flux de CO₂ absorbé par les grosses gouttes est supérieur à celui absorbé par des plus petites gouttes.

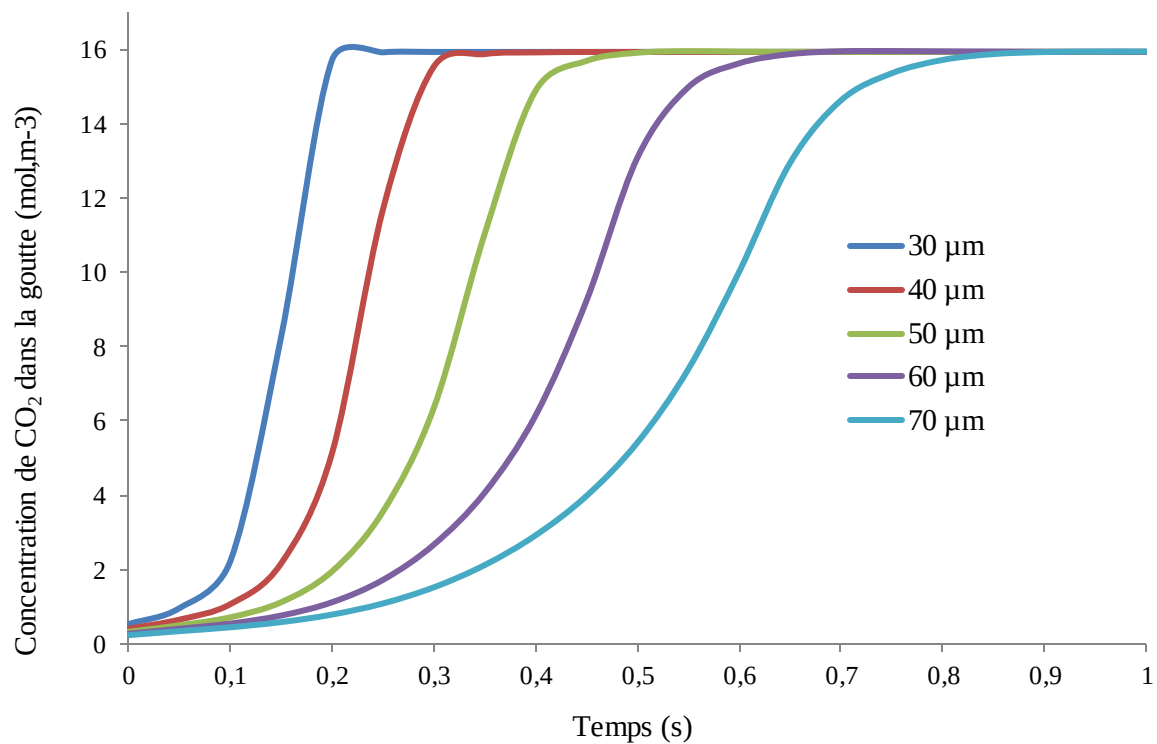


Figure C.25. Evolution temporelle de la concentration de CO₂ en fonction du diamètre de goutte d_g pour une goutte à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO₂ pur

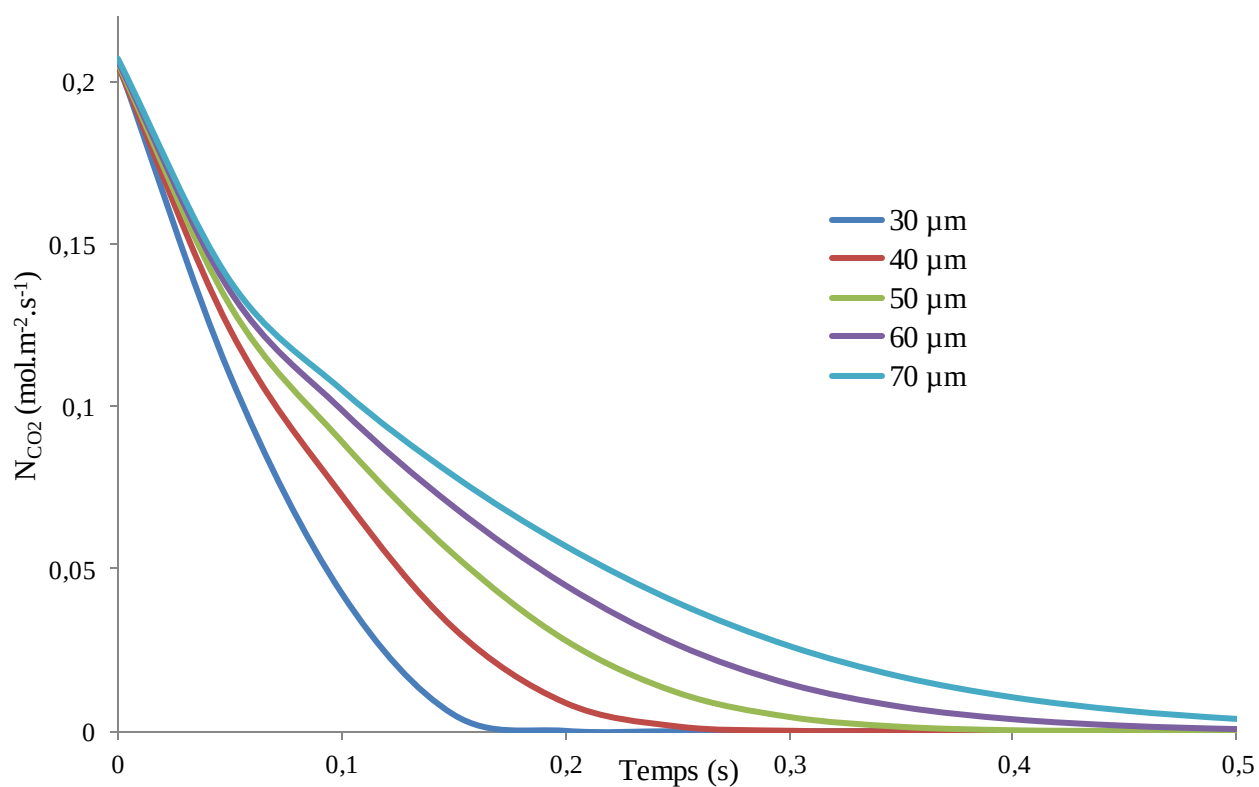


Figure C.26. Evolution temporelle du flux de CO₂ absorbé en fonction du diamètre de goutte d_g pour une goutte à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO₂ pur

4.4.L'influence de la pression partielle de CO₂ dans la phase gaz

Dans ce paragraphe, la concentration des réactifs et le flux de CO₂ absorbé sont calculés au cours du temps en fonction de la pression partielle de CO₂. En effet, l'atmosphère gazeuse dans laquelle évolue la goutte n'est plus constituée uniquement de CO₂, ce qui implique une résistance au transfert gazeux. Dans les précédentes parties, une condition de Dirichlet est imposée à l'interface gaz liquide en négligeant la résistance au transfert de matière côté gaz (transfert infini).

Cependant, dans ce cas, la résistance au transfert côté gaz ne peut être négligée imposant une convection forcée à l'interface de la goutte. Ceci implique une condition de Robin à l'interface gaz liquide pouvant être modélisée selon l'équation C.46 :

$$D_{CO_2} \left. \frac{\partial [CO_2]}{\partial r} \right\}_{r=R} = k_g ([CO_2]_G - [CO_2]_{r=R}) \quad (C.46)$$

La concentration de CO₂ dans la phase gazeuse est donnée par la loi des gaz parfaits à partir de la pression partielle de CO₂ dans la phase gazeuse et est supposée constante tout au long de l'absorption :

$$[CO_2]_G = \frac{P_{CO_2}}{RT} \quad (C.47)$$

Frossling (1938) a proposé une corrélation reliant les nombres de Sherwood, Schmidt et Reynolds pour prédire le coefficient de transfert au sein de la phase gazeuse en contact avec une goutte.

$$Sh_G = 2 + 0,552 Re_G^{\frac{1}{2}} Sc_G^{\frac{1}{3}} \quad (C.48)$$

Ces nombres adimensionnels sont définis comme suit :

$$Re_G = \frac{u_g d_g \rho_G}{\mu_G} \quad (C.49)$$

$$Sh_G = \frac{k_G d_g}{D_{CO_2,G}} \quad (C.50)$$

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{CO_2,G}} \quad (C.51)$$

Les résultats présentés pour l'évolution de la concentration de MEA dans la goutte sont obtenus pour une goutte de 50 µm à 45°C, initialement composée de 30% massique en MEA et chutant à une vitesse de 1m.s⁻¹.

La figure C.27 montre l'évolution de la concentration normalisée de MEA au cours du temps pour plusieurs pressions partielles de CO₂. Plus la phase gazeuse est riche en CO₂ plus la concentration de MEA dans la goutte baisse. Ceci est dû à sa consommation par les molécules de CO₂ plus nombreuses à fortes pressions partielles de CO₂.

Il est intéressant de noter que le temps de saturation des gouttes est quasiment le même pour des pressions partielles au-dessus de 0,5 bar dans la phase gazeuse. La vitesse de saturation est en accord avec l'évolution du flux de CO₂ absorbé au cours du temps tracée dans la figure C.29. Enfin, la figure C.28 montre que la concentration de CO₂ absorbé augmente avec la pression partielle de CO₂ absorbé, ce qui est en accord avec la loi de Henry.

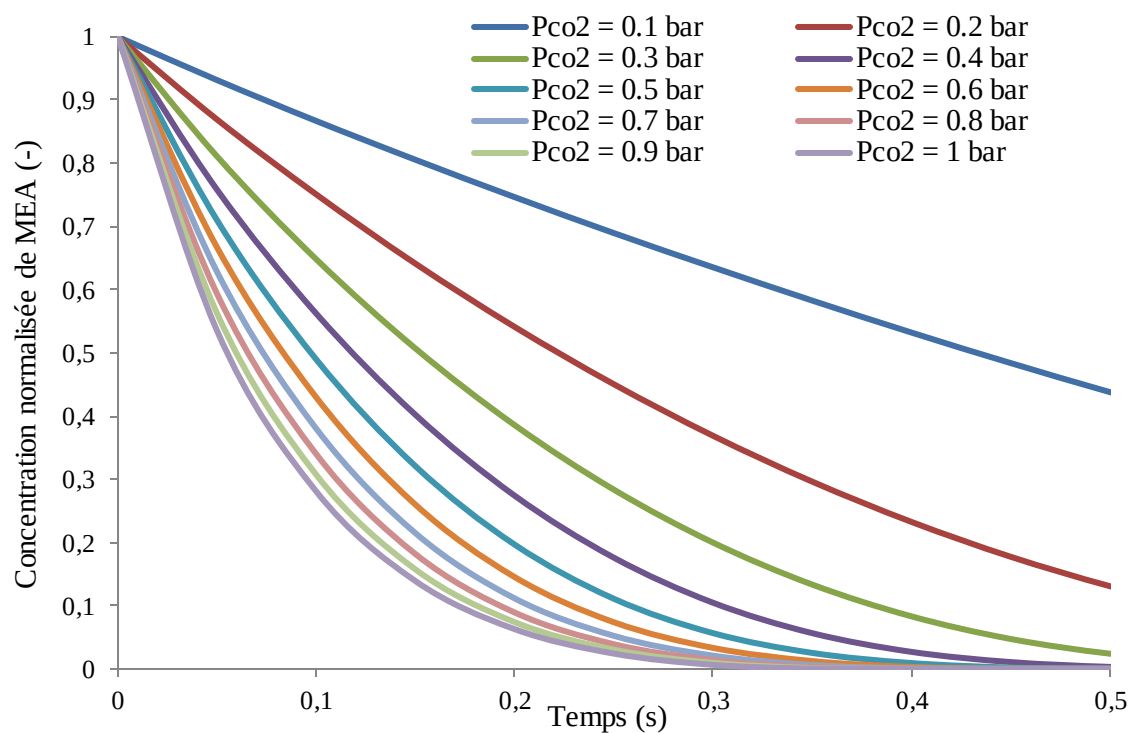


Figure C.27. Evolution temporelle de la concentration normalisée de MEA au cours du temps en fonction de la pression partielle de CO₂ pour une goutte de 50 μm à 45 °C initialement titrée à 30 % en MEA

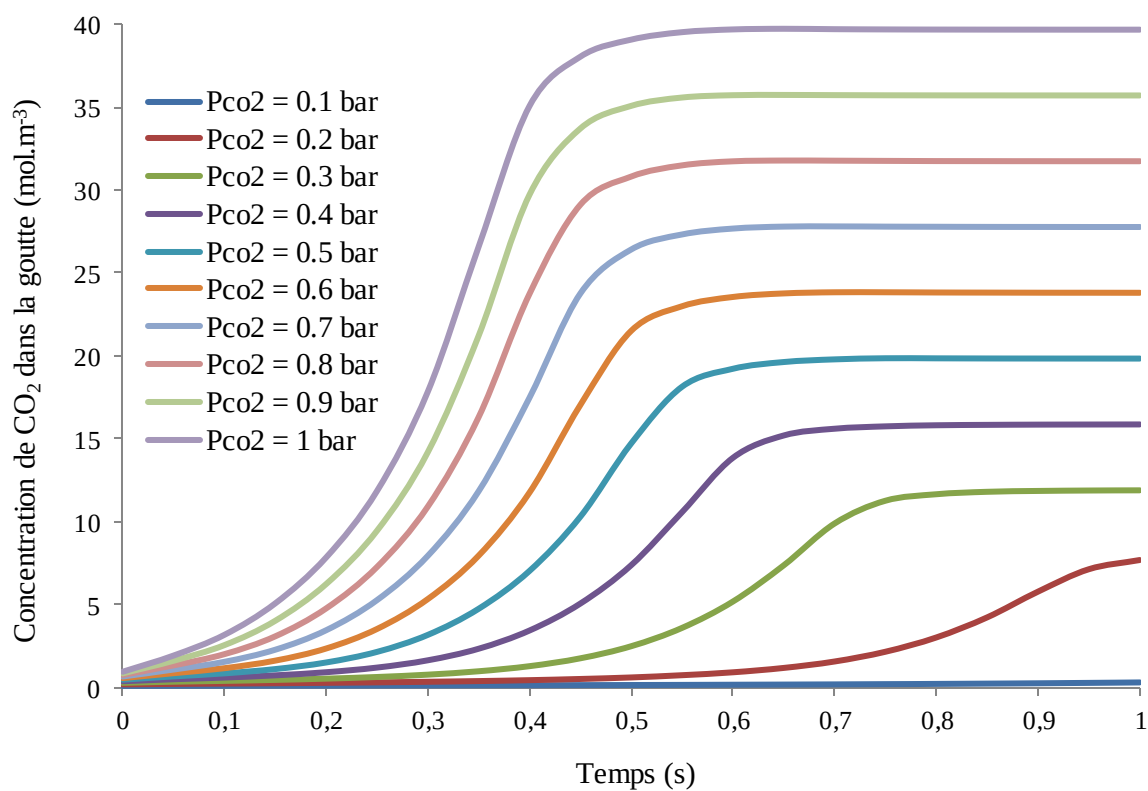


Figure C.28. Evolution temporelle de la concentration de CO₂ au cours du temps en fonction de la pression partielle de CO₂ pour une goutte de 50 μm à 45 °C initialement titrée à 30 % en MEA

La concentration de CO_2 dans la goutte augmente avec la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse, jusqu'à atteindre un palier correspondant à la concentration de CO_2 à l'interface donnée par le coefficient de transfert de matière côté gaz k_g (condition de Robin).

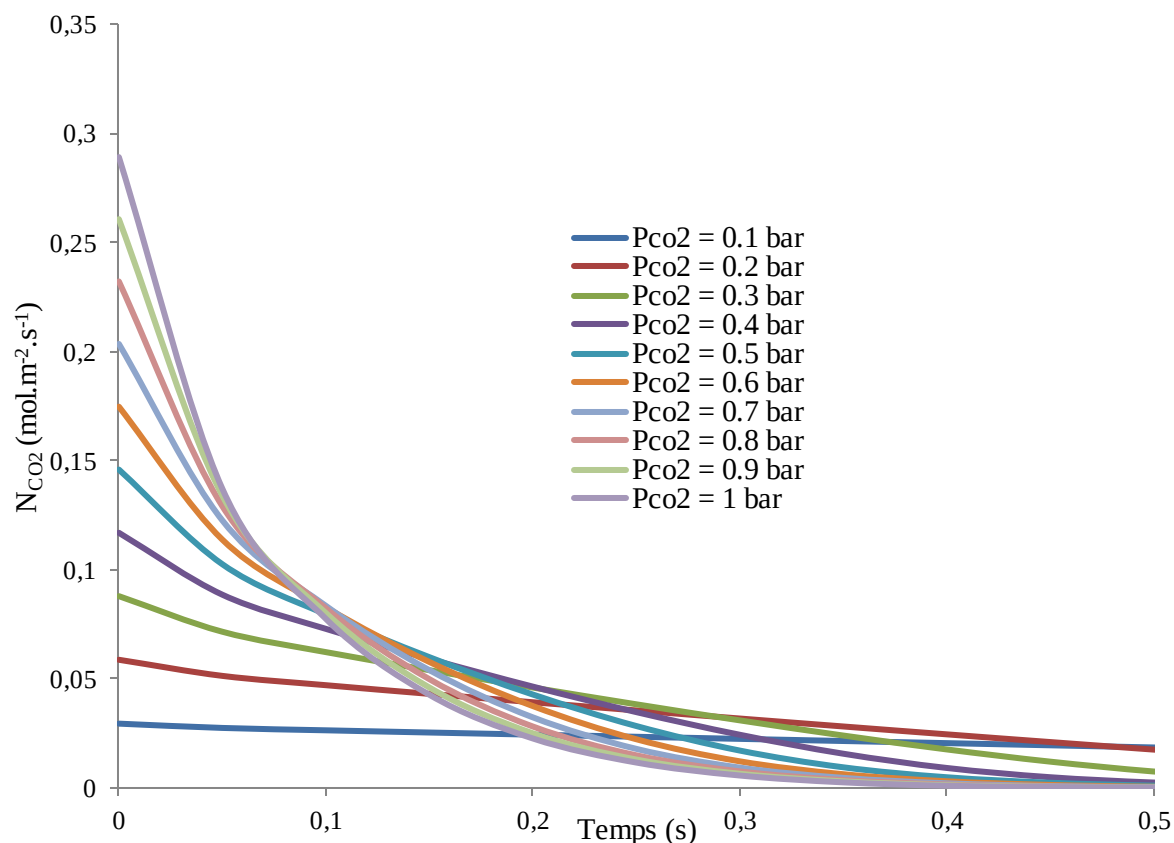


Figure C.29. Evolution temporelle du flux de CO_2 absorbé en fonction de la composition en CO_2 dans la phase gaz pour une goutte de 50 μm à 30 $^{\circ}\text{C}$ initialement composée de MEA à 30% (w,w)

5. Conclusion

La modélisation du transfert de matière seule a pu montrer la forte dépendance du flux de CO_2 absorbé avec la température, ayant pour conséquence des temps de saturation de goutte plus ou moins importants. Ce temps de saturation influe sur la hauteur de colonne à choisir pour dimensionner les contacteurs pendant les absorptions chimiques.

L'objectif dans la prochaine partie est de coupler au transfert de matière précédemment décrit, le transfert de chaleur entre les phases gazeuse et liquide en tenant compte de la production de chaleur dans la goutte due à l'exothermicité de la réaction.

Ce couplage permettra de mieux comprendre l'évolution de la température de la goutte dans une atmosphère de CO_2 et son influence sur le flux de CO_2 absorbé. La hauteur de chute en fonction de la température dans la phase gazeuse (température des fumées) et en fonction de la température du solvant en entrée de colonne, c'est à dire la température initiale de goutte à la sortie de l'injecteur, pourra ainsi être estimée.

III. Contribution du transfert de chaleur

1. Les hypothèses du modèle énergétique

Dans cette partie, le bilan de matière et le bilan énergétique sont couplés au sein de la goutte.

La figure C.30 schématise une goutte à une température T dans une atmosphère de gaz à une température T_{ext} . Les hypothèses précédemment annoncées pour le transfert de matière (paragraphe II.) restent valables excepté l'iso-thermicité de la goutte. Ainsi, les paramètres de transfert ne sont plus constants dans ce modèle mais des variables qui évoluent avec la température de la goutte durant la résolution du modèle.

Durant l'absorption du CO_2 par la MEA, une enthalpie de réaction est dégagée du fait de l'exothermicité de la réaction. Ainsi, le bilan énergétique tient compte de cette production de chaleur. La condition de température au sein de la goutte est similaire à la condition de concentration, c'est-à-dire une continuité et donc un flux nul au centre de la goutte. En revanche, la condition à l'interface gaz liquide est une condition de Fourier puisqu'on suppose une convection forcée de chaleur entre la goutte à la température T et le gaz à la température constante T_{ext} .

Les conditions initiales de concentration restent inchangées par rapport au modèle de transfert de matière et la température initiale de goutte est T_0 , correspondant à la température d'entrée dans la colonne d'absorption.

L'objectif est d'obtenir l'évolution des concentrations moyennes des réactifs, de la température ainsi que de la quantité de CO_2 absorbé par la goutte à travers l'interface, et ce au cours du temps en fonction de la température du gaz (notée T_{ext}) et en fonction de la température initiale de goutte T_0 .

Le modèle est résolu numériquement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®, version 4.2a en utilisant le maillage précédent. Le maillage dans la goutte est un maillage mixte constitué de rectangles à l'interface gaz liquide et de triangles ailleurs. La stabilité du maillage est obtenue en gardant le même nombre de couche limite (30) et un facteur d'étirement de la couche limite de 1.

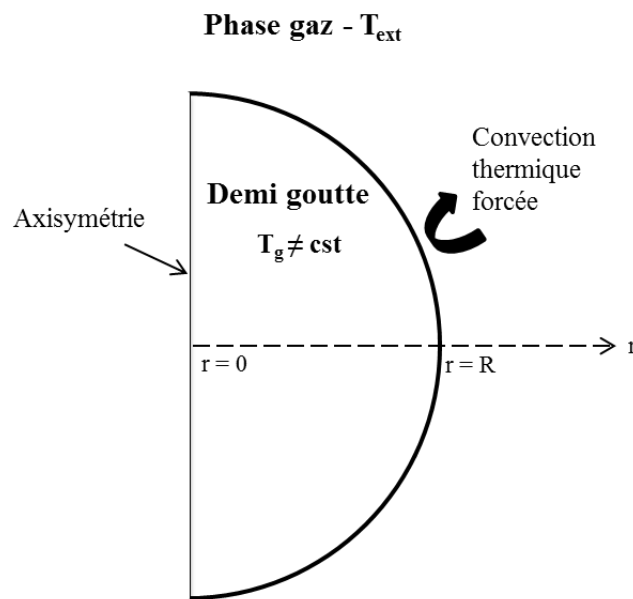


Figure C.30. Schéma de la goutte dans l'atmosphère gaz

Récapitulatif des hypothèses utilisées dans ce modèle :

Hypothèses relatives à la résolution dans la goutte

- Goutte parfaitement sphérique
- La goutte reste sphérique (pas de déformation) et de volume constant (pas d'évaporation)
- Dépendance uniquement radiale des concentrations et des températures
- Goutte rigide et immobile
- Résolution en régime transitoire

Hypothèses relatives au transfert de matière

- Réaction d'ordre 1 par rapport à chaque réactif
- La réversibilité de la réaction n'est pas prise en compte
- Aucune résistance au transfert de matière côté gaz
- Les paramètres de transfert de matière (constante cinétique, coefficients de diffusion...) ne dépendent que de la température et sont donc des variables durant la résolution.

Hypothèses relatives au transfert de chaleur

- Production de chaleur au sein de la goutte relative à l'exo-thermie de la réaction entre le CO_2 et la MEA.
- Les paramètres de transfert thermique (enthalpie de réaction, diffusivité thermique...) sont fonction de la température.

Hypothèses relatives aux conditions aux limites

- Equilibre gaz liquide à l'interface de la goutte
- MEA non volatile
- Convection forcée de chaleur à l'interface de la goutte dans une atmosphère gaz à T_{ext} .
- Axisymétrie de la goutte (continuité des concentrations et de température à $r=0$)

Hypothèses relatives aux conditions initiales

Les conditions opératoires précédemment énoncées dans le paragraphe 1 donnent lieu aux hypothèses suivantes :

- $[\text{MEA}]_0$ est la concentration initiales de MEA.
- Concentration initiale en CO_2 nulle dans la goutte.
- T_0 est la température initiale de la goutte.

2. La mise en équation du transfert de chaleur dans la goutte

2.1. Le bilan de chaleur

Le bilan est fait sur la demi-goutte axisymétrique :

$$\vec{\nabla} (\lambda_L \vec{\nabla} T) + P = \rho_L C_{pL} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (C.52)$$

La production de puissance volumique P (W.m^{-3}) correspond à la chaleur produite dans la goutte au cours de la réaction exothermique entre le CO_2 et la MEA. Ceci équivaut au produit de l'enthalpie de réaction (J.mol^{-1}) par la vitesse de la réaction ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), selon :

$$P = -\Delta H_r k [\text{CO}_2][\text{MEA}] \quad (C.53)$$

Le bilan thermique utilisant la loi de Fourier s'écrit en supposant la diffusivité thermique indépendante de la température :

$$\vec{\nabla} (\lambda_L \vec{\nabla} T) - \Delta H_r k [\text{CO}_2][\text{MEA}] = \rho_L C_{pL} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (C.54)$$

2.2. La convection forcée à l'interface gaz liquide

2.2.1. Les conditions aux limites et initiales

La convection thermique à la surface de la goutte suppose que la densité de flux est proportionnelle à la différence entre la température superficielle de la goutte à $r = R$ et de la température de l'atmosphère gazeuse notée T_{ext} . Le coefficient d'échange noté h est supposé indépendant de la température.

$$-\lambda_L \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right\}_{r=R} = h (T_{r=R} - T_{\text{ext}}) \quad (C.55)$$

La température de la goutte, initialement notée T_0 , est supposée axisymétrique au centre de la goutte.

2.2.2. L'expression du coefficient d'échange thermique

Le coefficient d'échange thermique h est relié au nombre de Nusselt selon l'expression suivante :

$$\text{Nu} = \frac{h d_g}{\lambda_G} \quad (C.56)$$

En régime laminaire, le nombre de Nusselt est proportionnel au nombre de Reynolds et au nombre de Prandtl selon l'expression (Fuchs, 1959) :

$$\text{Nu} = 2 + \beta \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad (C.57)$$

Le coefficient β est obtenu expérimentalement et vaut 0,6 (Bird et al., 2007). L'expression générale de h est donc :

$$h = \frac{\lambda_{\text{gaz}}}{d_g} \left(2 + 0,6 \left(\frac{u_g d_g \rho_G}{\mu_G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_G C_{pG}}{\lambda_G} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \quad (C.58)$$

3. Résultats du couplage des transferts de matière et de chaleur

Dans ce qui suit, les graphes présentent l'évolution de la concentration normalisée moyenne de MEA, la concentration moyenne de CO_2 , la température moyenne dans la goutte et le flux de CO_2 absorbé pour une goutte de $50\text{ }\mu\text{m}$, initialement composée de 30% de MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur.

3.1. L'influence de la température de l'atmosphère gaz

La figure C.31 représente l'évolution de la concentration normalisée de MEA pour une goutte initialement à 20°C à différentes températures de gaz T_{ext} .

Plus l'atmosphère dans laquelle baigne la goutte est chaude, plus la concentration de MEA est faible. Ceci est dû au réchauffement de la goutte par le gaz et par conséquent à l'augmentation de sa propre température qui a pour conséquence l'accélération du transfert de matière.

Cette accélération donne lieu à une consommation plus rapide des molécules de MEA.

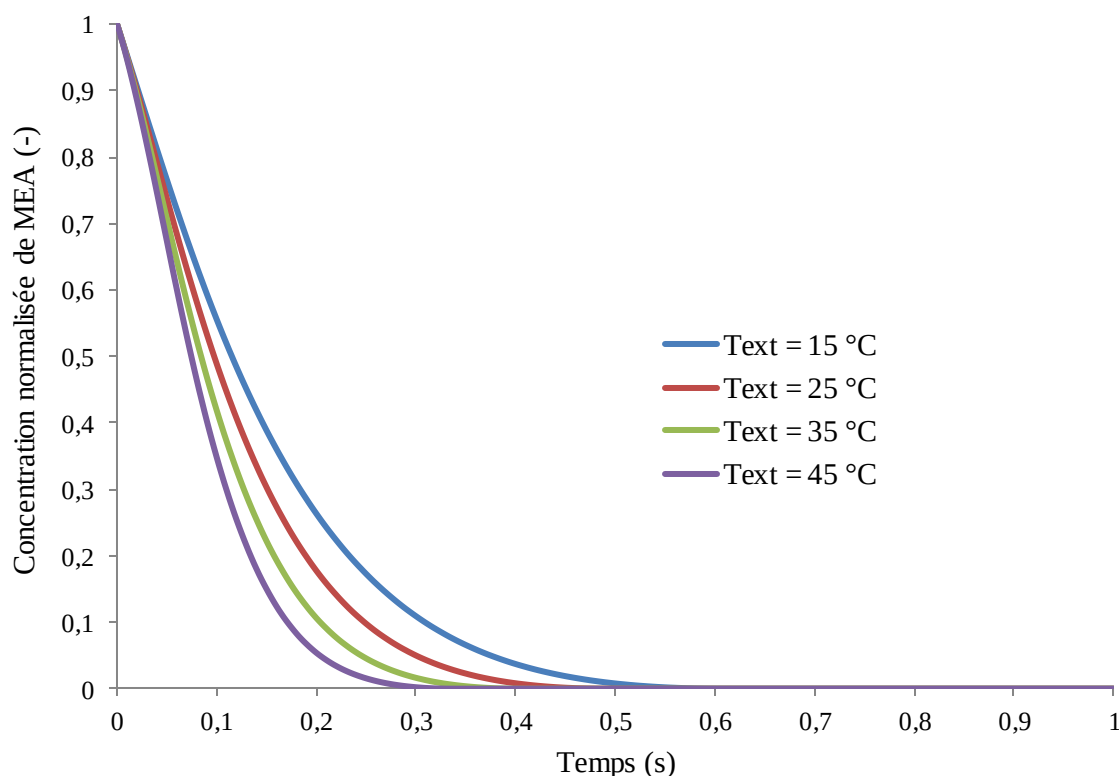


Figure C.31. Evolution temporelle de la concentration normalisée de MEA dans la goutte pour plusieurs températures de gaz T_{ext} ($T_0 = 20^\circ\text{C}$)

La figure C.32 montre l'évolution de la température de la goutte au cours du temps. Deux zones peuvent être distinguées montrant la concurrence entre le réchauffement dans la goutte et le refroidissement du milieu extérieur.

La première zone, de 0 jusqu'au temps correspondant au maximum de la température, est expliquée par la production de chaleur de la réaction exothermique entre le CO_2 et la MEA qui est prédominante.

La seconde zone, à partir du maximum jusqu'au palier de température, correspond au refroidissement convectif de la goutte qui devient prédominant face à la production de chaleur. Ceci est expliqué par la diminution de la production de puissance volumique due à la diminution de la concentration de MEA, selon l'équation C.53.

Ainsi, la température dans la goutte diminue jusqu'à se stabiliser à la température T_{ext} qui correspond à l'équilibre thermique.

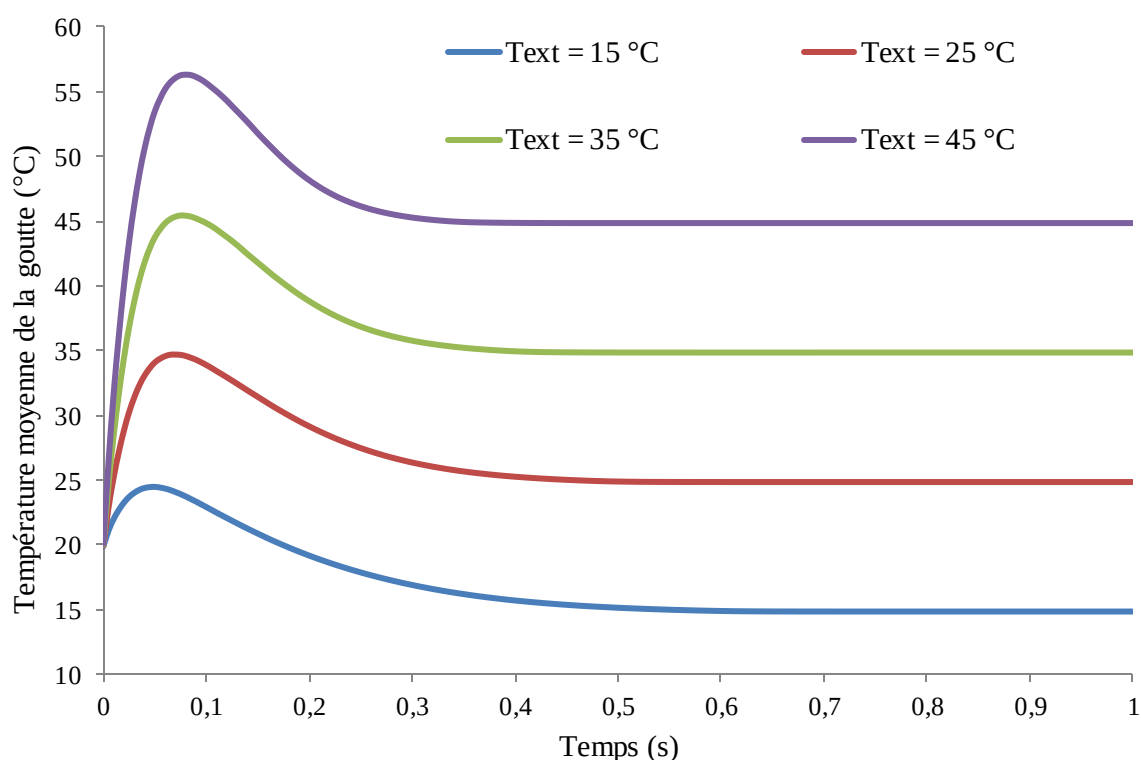


Figure C.32. Evolution temporelle de la température moyenne dans la goutte pour plusieurs températures de gaz T_{ext} ($T_0 = 20$ °C)

La figure C.33 montre l'évolution du flux de CO_2 absorbé par la goutte au cours du temps pour plusieurs températures de gaz T_{ext} .

Les temps de saturation sont en accord avec la figure C.32. D'autre part, le flux de CO_2 absorbé n'est plus décroissant dans le temps mais présente un extremum pour les grandes valeurs de T_{ext} , ce qui est dû à la hausse de température dans la goutte par la réaction. En effet, la figure C.20 a montré qu'en début d'absorption, le flux de CO_2 augmente avec la température moyenne de goutte.

Toutefois, si le phénomène est clairement observé lors d'un réchauffement forcé, pour des valeurs de température extérieure de 35 et 45 °C, légèrement pour 25 °C, il ne l'est pas dans le cas d'un refroidissement convectif à 15 °C. Ceci est expliqué par la prédominance de ce dernier par rapport à la production de chaleur.

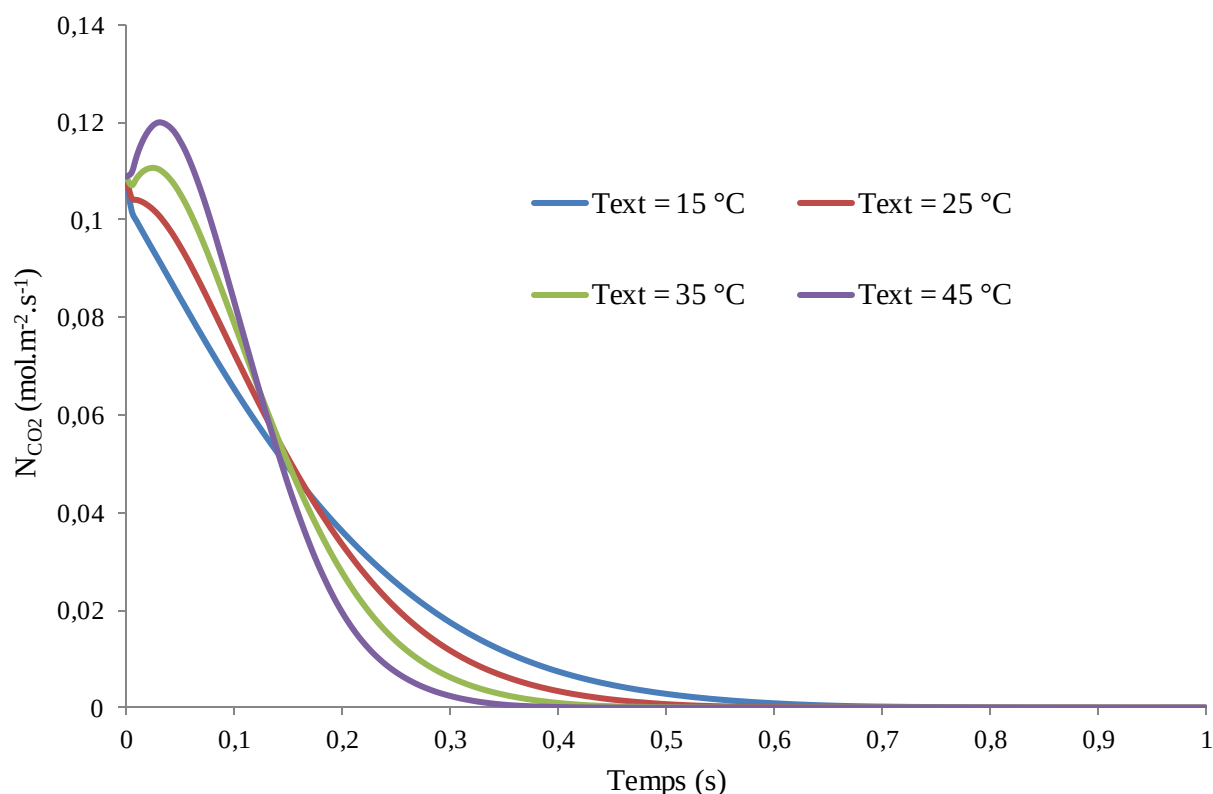


Figure C.33. Evolution temporelle du flux de CO₂ absorbé au cours du temps pour plusieurs températures de gaz T_{ext} ($T_0 = 20$ °C)

3.2.L'influence de la température initiale de goutte

Les figures C.34 à C.36 représentent respectivement l'évolution de la concentration normalisée de MEA, la température dans la goutte et le flux de CO₂ absorbé pour une goutte de 50 μ m, initialement composée de MEA à 30 %, dans une atmosphère de CO₂ pur à $T_{ext} = 15$ °C. La résolution est effectuée pour plusieurs températures initiales de goutte.

L'évolution de la concentration de MEA montre que sa consommation est peu influencée par sa température initiale. Ceci est dû au fort refroidissement convectif dans la goutte.

En effet, selon le graphe C.35, quel que soit la température initiale, le refroidissement par l'atmosphère gazeuse ramène la goutte très rapidement à la même température à environ 0,1 seconde.

Avant 0,1 seconde, il subsiste une concurrence entre le refroidissement convectif et la production de chaleur due à la réaction exothermique. En effet, pour une température initiale de 20 °C, la goutte voit sa température moyenne augmenter du fait de la production de chaleur puis diminuer à cause du refroidissement convectif.

Ce profil n'est pas constaté pour les plus hautes températures (40 et 50 °C) car le refroidissement convectif l'emporte sur la chaleur de réaction puisque la différence de température entre l'interface de la goutte et l'extérieur est plus grande pour ces températures, selon l'équation C.55.

Enfin, l'évolution du flux absorbé au cours du temps est tracée dans la figure C.36. Le temps de saturation est en accord avec la consommation de MEA (figure C.34). Cependant, le temps de saturation de la goutte est retardé à cause de la convection forcée dans une atmosphère gazeuse à 15°C. Les résultats montrent deux zones distinctes.

La première, entre l'instant initial et 0,1 seconde, correspond à des vitesses de transfert de matière différentes pour les 4 températures initiales. Le CO₂ est plus vite absorbé pour les gouttes à hautes températures initiales.

Dans un deuxième temps, les courbes se rejoignent et le flux de CO₂ absorbé est quasiment le même quel que soit la température initiale de goutte à l'entrée du contacteur.

Ces résultats sont expliqués par la diminution de la température de goutte due à la convection. Cette convection forcée est différente pour chacune des courbes.

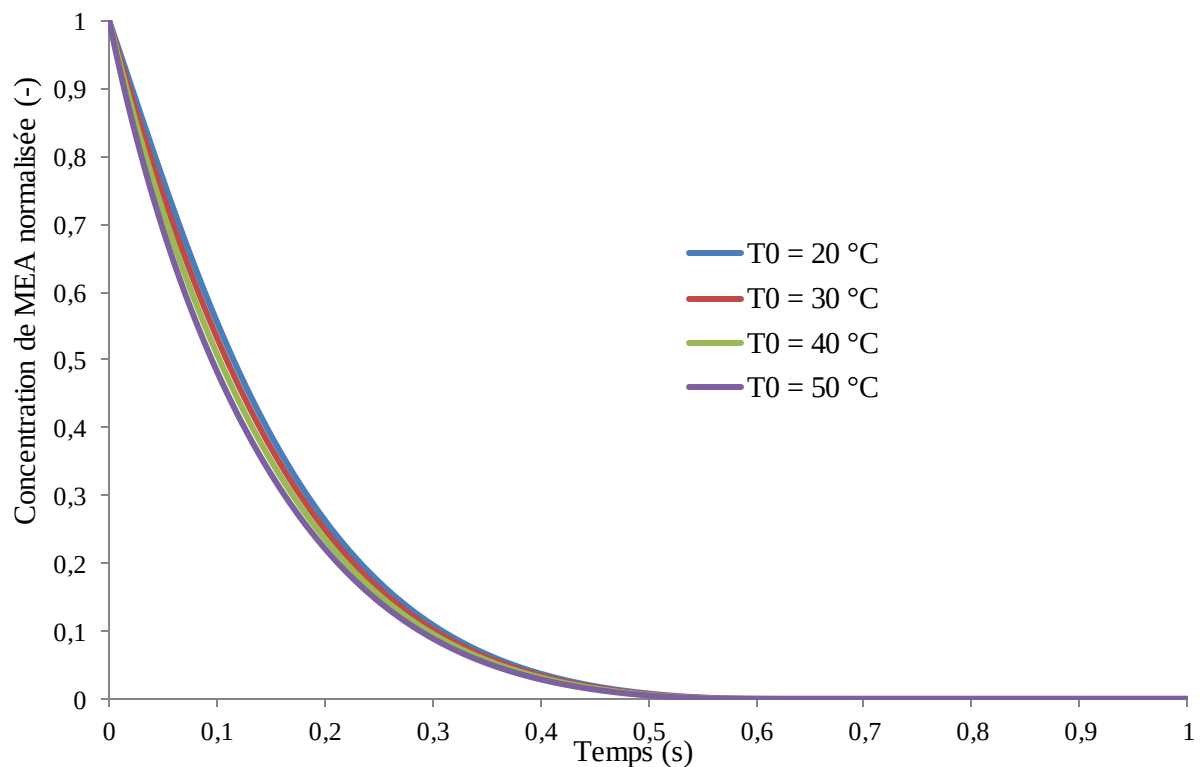


Figure C.34. Evolution de la concentration de MEA moyenne dans la goutte en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte ($T_{\text{ext}} = 15\text{ °C}$)

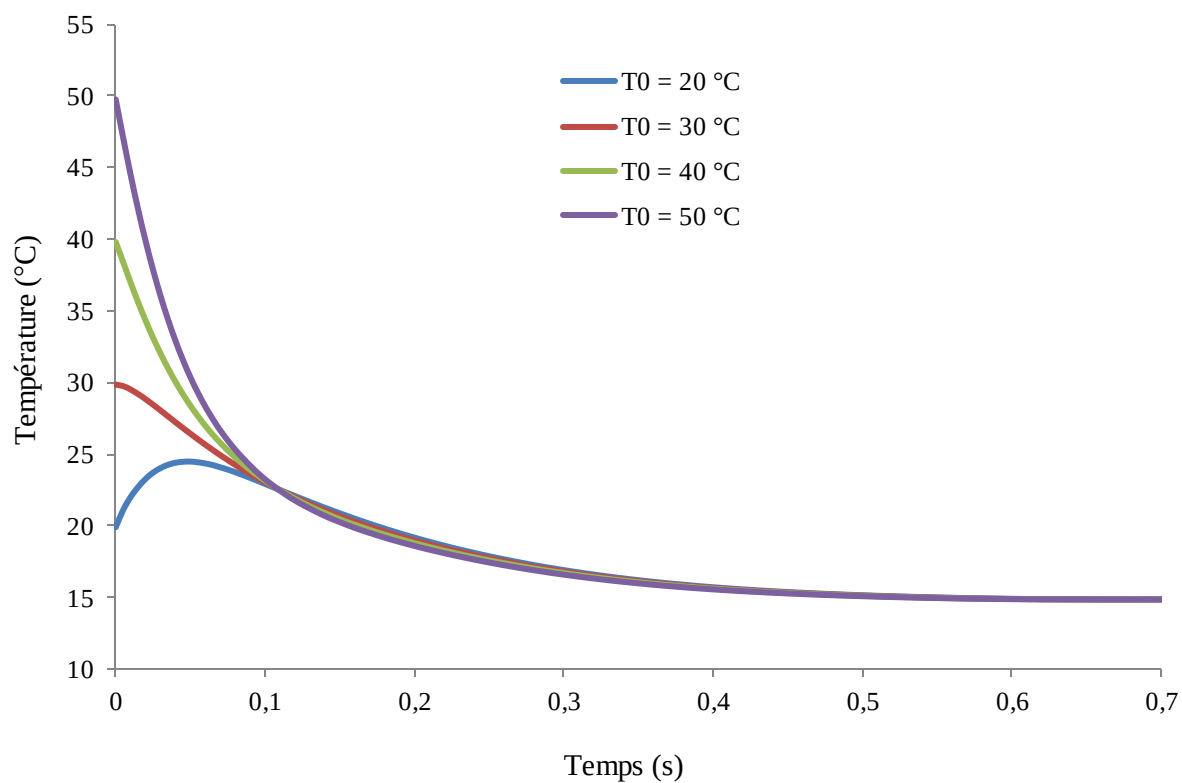


Figure C.35. Evolution de la température dans la goutte en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte (Text = 15 °C)

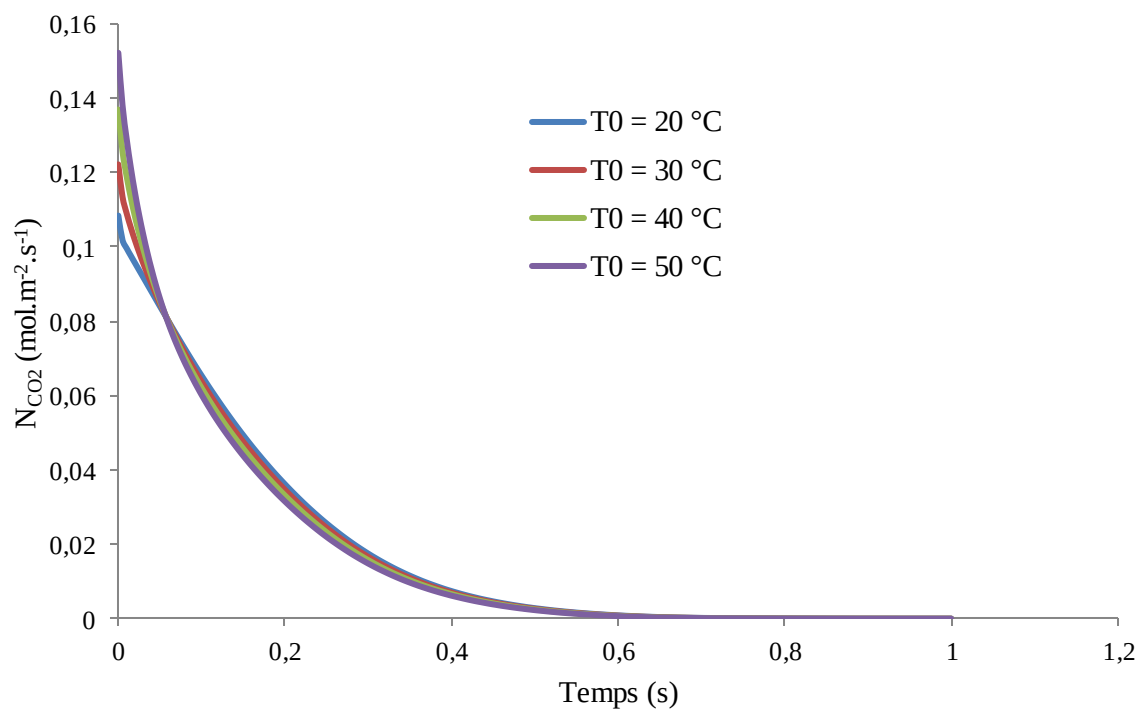


Figure C.36. Evolution du flux absorbé en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte (Text = 15 °C)

CONCLUSION DE LA PARTIE C

La modélisation de transfert de matière est essentielle pour la compréhension de l'absorption avec réaction chimique du CO_2 par une goutte de MEA. Les résultats de la simulation numérique permettent de confronter les mesures expérimentales effectuées lors de cette thèse aux résultats théoriques.

Lors de cette absorption chimique, le CO_2 se solubilise à travers l'interface gaz liquide, diffuse puis réagit avec la MEA suivant une loi cinétique de second ordre.

L'objectif principal est d'obtenir numériquement le flux de CO_2 absorbé par la goutte, qui est une quantité de CO_2 ayant traversé la surface de la goutte pendant un temps de contact entre les deux phases.

Cette grandeur est importante car elle permet de connaître l'évolution de la concentration de CO_2 absorbé dans la goutte au cours du temps et de la comparer aux résultats expérimentaux obtenus par réfractométrie Arc-en-ciel à plusieurs hauteurs de chute. En effet, en connaissant la vitesse de la goutte, ceci revient à obtenir numériquement la concentration de CO_2 à plusieurs hauteurs de chute.

Les concentrations des deux réactifs et le flux de CO_2 absorbé sont déterminés au cours du temps dans la goutte pour plusieurs températures de goutte, tailles de goutte, titres initiaux de solvant et pressions partielles de CO_2 dans la phase gazeuse.

La résolution numérique dans une goutte donne des résultats de flux de CO_2 absorbé supérieurs aux flux moyens obtenus dans le cadre du film. Ceci est dû aux coefficients de transfert utilisés dans ces modèles.

La taille de goutte est un paramètre influençant le transfert de matière puisque celui-ci est accéléré pour des gouttes ayant de faibles diamètres. Ceci est expliqué par l'aire interfaciale, rapport de surface par volume, plus importante pour des gouttes de faibles diamètres.

La concentration initiale de MEA influence aussi le transfert de matière car celui-ci est accéléré par de fortes compositions en molécules de MEA. En effet, l'augmentation de la concentration de MEA permet d'avoir une vitesse de réaction plus importante.

L'influence de la pression partielle dans la phase gazeuse est obtenue en supposant une convection de matière et en utilisant un coefficient de transfert de matière côté gaz obtenu avec la corrélation de Frossling. Les résultats montrent que le transfert de matière est accéléré par la présence d'une plus grande quantité de molécules de CO_2 dans la phase gazeuse, expliqué par l'augmentation de la vitesse de réaction.

D'autre part, les résultats montrent que le transfert de matière est très accéléré par la température de la goutte grâce à l'augmentation de la vitesse de réaction et, à moindre mesure, du coefficient de diffusion. Ces deux grandeurs prédominent face à la solubilité qui elle tend à diminuer quand la température augmente.

Cependant, il est intéressant de coupler le transfert de matière au transfert de chaleur afin de prédire les valeurs des concentrations des réactifs, le CO_2 absorbé et la température moyenne des gouttes au cours du temps.

Ceci permet de comprendre les températures et les vitesses de transfert de matière observées dans les expériences avec un spray ou une ligne de goutte en chute dans une atmosphère gaz à une température donnée. Les résultats ont montré une prédominance de la convection forcée de la goutte par rapport à l'apport de chaleur dû à la réaction exothermique.

Enfin, il est important de noter que cette simulation numérique utilise en majeure partie des paramètres impliqués dans le transfert de matière issus de la littérature et une déviation peut être observée en changeant de source, en particulier pour des grandeurs difficilement approchables telles que la diffusivité et la solubilité du CO_2 par la MEA et la solubilité, tous deux obtenus par analogie avec le N_2O .

D'autre part, dans le premier chapitre, il a été démontré que le temps de convection est beaucoup plus petit que le temps de diffusion. Ceci veut dire que la convection tient place très tôt dans la goutte et est susceptible d'accélérer le transfert de matière en ajoutant la contribution de la migration des espèces. Par conséquent, il serait intéressant de coupler à cette modélisation les équations d'écoulement à l'intérieur (circulation interne) et à l'extérieur de la goutte.

NOTATIONS UTILISEES DANS LA PARTIE C

<u>Symbole</u>	<u>Unité S.I.</u>	<u>Signification</u>
a	m^{-1}	Aire interfaciale de la goutte (rapport surface sur volume)
C_{pi}	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	Capacité thermique massique de i
$[CO_2]$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 dans la goutte
$[CO_2]_{abs}$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 absorbé dans la goutte
$[CO_2]_{abs - sat}$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 absorbé dans la goutte à saturation
$[CO_2]_b$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 au sein du liquide (bulk)
$[CO_2]_i$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 à l'interface gaz liquide
ΔH_r	J	Enthalpie de la réaction entre le CO_2 et la MEA
D_{MEA}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion des molécules de MEA dans une solution aqueuse de MEA
D_{CO_2}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion des molécules de CO_2 dans une solution aqueuse de MEA
$D_{CO_2, G}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion des molécules de CO_2 dans le gaz
d_g	m	Diamètre de la goutte
δ_L	m	Epaisseur du film liquide
E	-	Facteur d'accélération
h	$W.m^{-2}.K^{-1}$	Coefficient de transfert de chaleur ou échange de chaleur
H_{sat}	m	Hauteur de saturation des gouttes
Ha	-	Critère ou nombre de Hatta
He_{CO_2}	$mol.m^3.Pa^{-1}$	Coefficient de Henry du CO_2 dans le solvant
k_L^0	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière côté liquide pour une absorption physique
k_L	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière côté liquide pour une absorption chimique
k_g	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière côté gaz
k	$m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique
λ_i	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique de i
M_i	$kg.mol^{-1}$	Masse molaire de i
$[MEA]_s$	$mol.m^{-3}$	Concentration de MEA au sein du liquide (bulk)
$[MEA]_0$	$mol.m^{-3}$	Concentration initiale de MEA
$[MEA]$	$mol.m^{-3}$	Concentration de MEA
μ_i	Pa.s	Viscosité dynamique de i
N_{cl}	-	Nombre de couche limite
N_{CO_2}	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Flux de CO_2 absorbé
Nu	-	Nombre de Nusselt
ν_i	$m^2.s^{-1}$	Viscosité cinématique de i
$P_{CO_2, G}$	Pa	Pression partielle du CO_2 dans la phase gaz
$P_{CO_2, i}$	Pa	Pression partielle du CO_2 à l'interface gaz liquide
Pr	-	Nombre de Prandtl
R	m	Rayon de la goutte
Re_g	-	Nombre de Reynolds de la goutte
ρ_i	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de i
s	s^{-1}	Fréquence de renouvellement
S_g	m^2	Surface de la goutte
Sc_G	-	Nombre de Schmidt du gaz
Sh_G	-	Nombre de Sherwood du gaz
SF	-	Facteur d'étirement

T	K	Température moyenne de la goutte
T ₀	K	Température initiale de MEA dans la goutte
T _{ext}	K	Température (extérieure) de l'atmosphère gaz
t	s	Temps
t _c	s	Temps de contact
t _c	s	Temps de convection dans la goutte
t _d	s	Temps de diffusion dans la goutte
w	-	Titre massique de MEA
u _g	m.s ⁻¹	Vitesse de la goutte
V _g	m ³	Volume de la goutte
Z	-	Critère Z de transfert de matière

Liste des indices et des molécules

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
ext	Extérieur
g	goutte
G	Gaz
L	Liquide
abs	Absorbé

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
CO ₂	Dioxyde de carbone
MEA	Monoéthanolamine

LISTE DES FIGURES DE LA PARTIE C

Figure C.1. Profil de concentration de soluté transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse selon la théorie du double film lors d'une absorption physique.....	79
Figure C.2. Profil de concentration de soluté transféré de la phase liquide vers la phase gazeuse selon la théorie du double film lors d'une absorption avec réaction chimique	79
Figure C.3. Evolution du nombre adimensionnel X en fonction du diamètre de la goutte pour plusieurs temps de contact gaz liquide	83
Figure C.4. Evolution du nombre adimensionnel X en fonction du diamètre de la goutte pour plusieurs temps de contact gaz liquide (Zoom)	83
Figure C.5. Circulation dans une goutte modélisée pour un faible nombre de Reynolds (source: Kronig et Brink, 1950).....	84
Figure C.6. Schéma du film plan appliqué à la goutte	85
Figure C.7. Evolution du facteur d'accélération en fonction du critère de Ha et de Z en régime rapide (source : Trambouze et Euzen, 2002).....	86
Figure C.8. Evolution du critère de Hatta en fonction de k_L^0	88
Figure C.9. Evolution du rapport Ha/Z avec k_L^0	89
Figure C.10. Evolution du rapport e en fonction de k_L^0 et du diamètre de la goutte	90
Figure C.11. Schéma du renouvellement de surface appliqué à la goutte	91
Figure C.12. Méthode de calcul du flux de CO_2 absorbé	94
Figure C.13. Evolution du flux de CO_2 absorbé en fonction de la température de goutte pour deux valeurs de k_L^0	95
Figure C.14. Hauteur nécessaire pour obtenir la saturation des gouttes pour différents diamètres de gouttes en fonction de la température moyenne des gouttes	96
Figure C.15. Schéma de la goutte	99
Figure C.16. Schéma illustrant la résolution sur COMSOL	101
Figure C.17. Maillage dans la goutte (Ici une goutte de 200 μm de diamètre)	102
Figure C.18. Evolution de la concentration normalisée de MEA en fonction du temps en fonction de la température T_g pour une goutte de 50 μm , contenant initialement une solution à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur.....	104
Figure C.19. Evolution temporelle de la concentration de CO_2 en fonction de la température T_g pour une goutte de 50 μm , initialement à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO_2 pur.....	105

Figure C.20. Evolution temporelle du flux de CO ₂ absorbé en fonction de la température de goutte T _g pour une goutte de 50 µm, initialement à 30% en MEA, dans une atmosphère de CO ₂ pur	106
Figure C.21. Evolution temporelle de la concentration moyenne de MEA en fonction du titre massique initiale de MEA (w) pour une goutte de 50 µm, à T _g = 45 °C, dans une atmosphère de CO ₂ pur	107
Figure C.22. Evolution temporelle de la concentration de CO ₂ en fonction du titre massique initial de MEA (w) pour une goutte de 50 µm, à T _g = 45 °C, dans une atmosphère de CO ₂ pur	108
Figure C.23. Evolution temporelle du flux de CO ₂ absorbé en fonction du pourcentage massique initiale de MEA (w) pour une goutte de 50 µm, à T _g = 45 °C, dans une atmosphère de CO ₂ pur	108
Figure C.24. Evolution temporelle de la concentration de MEA en fonction de différents diamètres de goutte d _g à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO ₂ pur	109
Figure C.25. Evolution temporelle de la concentration de CO ₂ en fonction du diamètre de goutte d _g pour une goutte à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO ₂ pur ...	110
Figure C.26. Evolution temporelle du flux de CO ₂ absorbé en fonction du diamètre de goutte d _g pour une goutte à 45 °C, initialement composée de 30% MEA, dans une atmosphère de CO ₂ pur	110
Figure C.27. Evolution temporelle de la concentration normalisée de MEA au cours du temps en fonction de la pression partielle de CO ₂ pour une goutte de 50 µm à 45 °C initialement titrée à 30 % en MEA	112
Figure C.28. Evolution temporelle de la concentration de CO ₂ au cours du temps en fonction de la pression partielle de CO ₂ pour une goutte de 50 µm à 45 °C initialement titrée à 30 % en MEA	112
Figure C.29. Evolution temporelle du flux de CO ₂ absorbé en fonction de la composition en CO ₂ dans la phase gaz pour une goutte de 50 µm à 30 °C initialement composée de MEA à 30% (w,w)	113
Figure C.30. Schéma de la goutte dans l'atmosphère gaz	114
Figure C.31. Evolution temporelle de la concentration normalisée de MEA dans la goutte pour plusieurs températures de gaz T _{ext} (T ₀ =20 °C)	117
Figure C.32. Evolution temporelle de la température moyenne dans la goutte pour plusieurs températures de gaz T _{ext} (T ₀ =20 °C)	118
Figure C.33. Evolution temporelle du flux de CO ₂ absorbé pour plusieurs températures de gaz T _{ext} (T ₀ =20 °C)	119
Figure C.34. Evolution de la concentration de MEA moyenne dans la goutte en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte (T _{ext} = 15 °C)	120
Figure C.35. Evolution de la température dans la goutte en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte (T _{ext} = 15 °C)	121
Figure C.36. Evolution du flux absorbé en fonction du temps pour plusieurs températures initiales de goutte (T _{ext} = 15 °C)	121

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE C

Tableau C.1. Récapitulatif des différents régimes de transfert lors d'une absorption avec réaction chimique (source : Trambouze et Euzen, 2002, $N_2 = Z$)	87
Tableau C.2. Paramètres opératoires de l'absorption	88
Tableau C.3. Evolution du rapport t_d/t_c pour plusieurs diamètres de goutte et de vitesses de chute u_g ..	91
Tableau C.4. Comparaison du facteur d'accélération issu des trois théories en fonction de k_L^0	93
Tableau C.5. Comparaison du facteur d'accélération issu des trois théories en fonction de la concentration de MEA au sein du liquide	93

**D. CARACTERISATION DU TRANSFERT DE MATIERE
DANS LES GOUTTES D'UN SPRAY REACTIF PAR
REFRACTOMETRIE ARC EN CIEL GLOBALE**

INTRODUCTION DE LA PARTIE D

Cette partie est consacrée à la caractérisation du transfert de matière de gouttes dans un spray de MEA lors du captage du CO_2 . L'objectif principal est d'accéder localement à la quantité de CO_2 absorbé par des gouttes d'un spray initialement composées de MEA à 30 % massique dans une atmosphère gazeuse composée de CO_2 .

L'absorption du CO_2 étant accompagnée d'une réaction chimique, un changement des propriétés des gouttes est observé lors du captage du CO_2 par un spray. En effet, un changement de composition et/ou de température dans les gouttes résulte en un changement de masse volumique, qui a pour conséquence une variation de l'indice de réfraction.

Une façon de mesurer ce changement et d'accéder à l'évolution du transfert de matière dans les gouttes est de mesurer l'évolution de l'indice de réfraction des gouttes. Pour cela, une technique optique non intrusive est utilisée : la réfractométrie arc en ciel globale ou GRT (Global Rainbow Technique).

Cette technique permet donc indirectement de suivre l'évolution de la concentration du CO_2 absorbé dans les gouttes à travers une mesure d'indice de réfraction et une mesure de température. Afin d'accéder à la concentration de CO_2 absorbé avec ces deux grandeurs mesurées, il est indispensable d'avoir une calibration. Cette dernière a été effectuée avec un réfractomètre standard et indiquée dans la partie B.

La réfractométrie arc en ciel, longtemps utilisée pour les mesures de température de goutte, est pour la première fois, dans le cadre de cette étude, appliquée au suivi d'un système réactif, lors de l'absorption du CO_2 par la MEA.

Pour suivre cette évolution, une cellule de captage est mise en place utilisant un contacteur à pulvérisation et fonctionnant en continu. Le spray, généré par un atomiseur piézoélectrique, est plongé dans une atmosphère composée de CO_2 . Un banc optique de mesure GRT est mis en place et couplé à la cellule de captage.

De plus, afin de caractériser indépendamment la taille et la vitesse des gouttes, des expériences d'anémométrie phase Doppler (PDA) sont réalisées.

Le premier chapitre décrit la réfractométrie arc en ciel standard (SRT), qui donna naissance à la réfractométrie arc en ciel globale (GRT). Le phénomène d'arc en ciel généré par une goutte ou un nuage de gouttes ainsi que les différentes théories de description de la lumière autour de l'angle d'arc en ciel sont expliquées. De plus, des études ayant utilisé ces deux techniques sont présentées.

Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental mis en place, composé d'une cellule de captage et d'un banc optique pour les mesures GRT. Pour la mesure des distributions de taille et de vitesse par PDA, un dispositif commercial est utilisé (Dantec Dynamics).

Enfin, le troisième chapitre présente les résultats obtenus par PDA et par GRT de la concentration de CO_2 absorbé par les gouttes du spray en fonction de la hauteur de chute.

Les résultats GRT présentés sont effectués dans une atmosphère de CO_2 pur afin de pouvoir négliger la résistance au transfert côté gaz et de comparer les résultats expérimentaux à ceux modélisés dans la partie C.

I. La réfractométrie arc en ciel

La réfractométrie arc en ciel est une technique optique non intrusive basée sur les propriétés de diffusion élastique de la lumière. La réfractométrie standard s'applique à une seule goutte ou une ligne de gouttes identiques tandis que la réfractométrie globale étudie l'arc en ciel résultant de la contribution de plusieurs gouttes dans un spray.

1. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension qui caractérise le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu donné. Il dépend de la longueur d'onde incidente et de la masse volumique du milieu.

L'indice de réfraction peut être expliqué par la conséquence de la polarisation des atomes constituant le milieu sous l'effet de l'onde électromagnétique incidente et peut être exprimé avec la permittivité du milieu. Cependant, l'expression la plus courante de l'indice de réfraction est celle qui le lie à la célérité de la lumière C et la vitesse de la phase de l'onde dans le milieu v :

$$n = \frac{C}{v} \quad (D.1)$$

L'indice de réfraction des milieux naturels est supérieur à 1, valeur dans le vide, mais peut être inférieur à 1 (ultraréfraction) et même négatif (réfraction négative) pour des matériaux composites artificiels dits métamatériaux (observé en micro-ondes) ou des cristaux photoniques.

En ce qui concerne les milieux absorbant, l'indice de réfraction est composé d'une partie réelle décrivant la diffusion de la lumière et d'une partie imaginaire décrivant l'absorption de la lumière. Enfin, l'indice de réfraction de certains milieux dépend non seulement de la longueur d'onde mais aussi de sa direction de propagation et de sa polarisation, c'est le cas des matériaux biréfringent.

Dans le reste de l'étude, l'indice de réfraction est considéré isotrope et réel.

L'indice de réfraction dépend des paramètres caractéristiques du milieu, comme la température, la pression et la composition du milieu. Dans le cadre de cette étude, les mesures d'indices de réfraction sont effectuées à pression atmosphérique constante, d'où sa dépendance uniquement avec la température et la composition, comme cela a été noté dans la Partie B.

D'autre part, l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde électromagnétique incidente, ce phénomène permet d'expliquer l'arc en ciel naturel, la dispersion chromatique dans les fibres optiques et les aberrations chromatiques des lentilles.

Dans les mesures par GRT, l'indice de réfraction obtenu est donc propre à la longueur d'onde utilisée. Afin de lier l'indice de réfraction à une température (dans le cadre de la thermométrie par GRT), la calibration utilisée devra être effectuée avec un réfractomètre utilisant la même longueur d'onde que le laser pour la GRT (ou SRT).

La figure D.1 représente la variation d'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour l'eau dans le visible (NIST, Thormahlen et al. 1985) à deux températures : 20 et 40 °C.

L'écart d'indice de réfraction entre 532 nm (vert) et 589 nm (jaune) par exemple est d'environ 0,0032. Cette erreur correspond à un écart de température d'environ 25 °C pour l'eau (NIST, Thormahlen et al. 1985).

L'utilisation d'une formule de dispersion pour l'eau, disponible dans la littérature, est donc indispensable pour comparer des indices de réfraction à différentes longueurs d'onde.

Toutefois, la dispersion étant caractéristique du milieu, il n'existe pas de relation entre l'indice de réfraction et la longueur d'onde universelle. Ainsi, la dispersion de l'eau, donnée présente dans la littérature, ne peut être appliquée à un autre liquide comme la MEA, dont les données de dispersion sont inexistantes.

La dispersion est représentée par un coefficient de dispersion appelé nombre d'Abbe ou constringence qui est propre à chaque milieu. L'utilisation d'une constringence disponible pour l'eau pour les solutions de MEA mène à une imprécision non négligeable pour les mesures de GRT.

Afin de pallier à ce problème dans le cadre de cette étude, les mesures par réfractométrie arc en ciel et par réfractométrie standard sont effectuées avec un laser à la radiation monochromatique de référence : 589 nm de longueur d'onde.

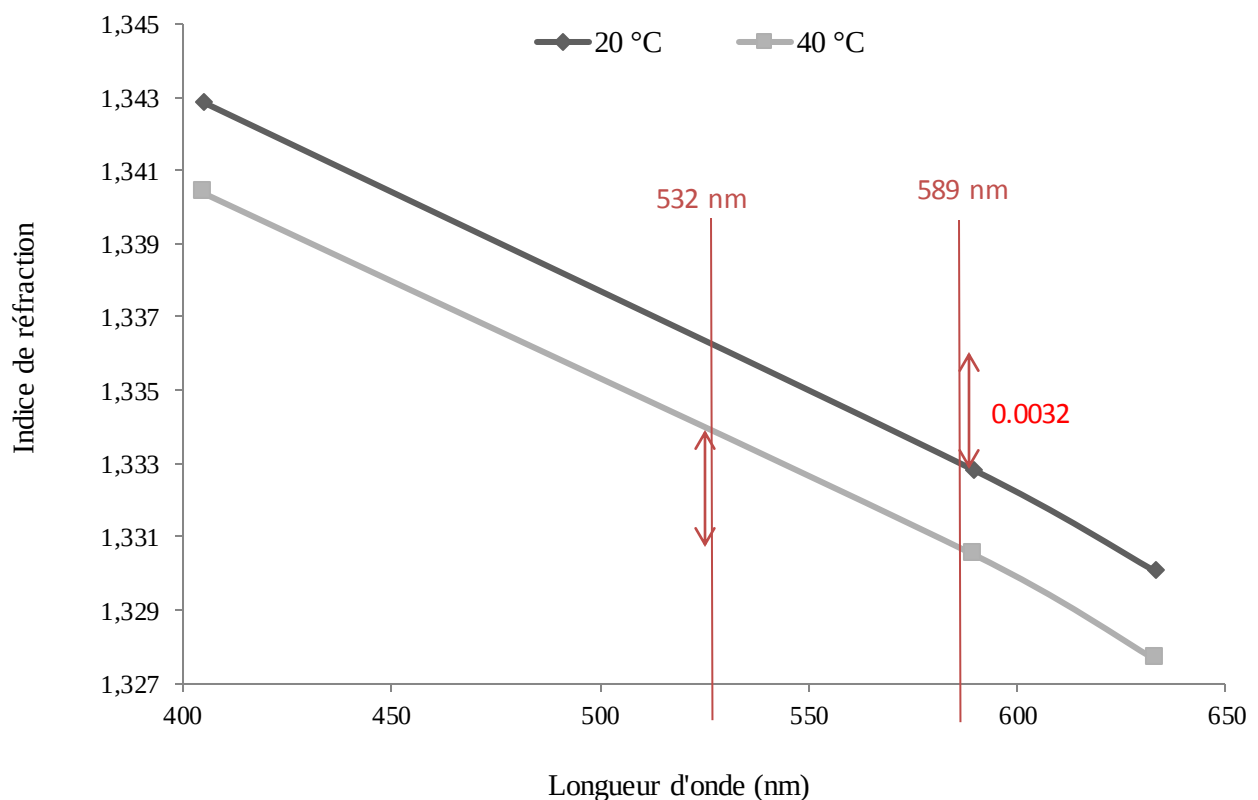


Figure D.1. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de la température (eau, 1 bar, NIST - Thormahlen et al. 1985)

2. La réfractométrie arc en ciel standard [Roth et al. 1991, Van Beeck 1997, Hom et al. 2002, Saengkaew 2006]

2.1.Principe

La réfractométrie arc-en-ciel standard (SRT pour Standard Rainbow Technique) est une technique optique non intrusive de mesure de la partie réelle de l'indice de réfraction d'une goutte. Elle permet d'obtenir des informations sur sa composition, sa température et sa taille.

La technique repose sur le fait que la position angulaire d'un arc-en-ciel n'est fonction que de l'indice de réfraction. La mesure de l'indice de réfraction est basée sur l'analyse de l'arc-en-ciel primaire créée par les interférences entre les rayons réfléchis à l'intérieur de la goutte.

Cette analyse de la position de l'arc en ciel primaire a été proposée par Roth en 1990 pour la mesure de température de goutte.

La figure D.2 représente une image d'arc en ciel typique créée par une goutte ou une ligne de goutte monodisperse. L'image est constituée de l'arc en ciel primaire (1) et d'arcs surnuméraires (2). L'arc en ciel primaire présente un pic d'intensité.

Un signal de hautes fréquences spatiales, appelé structure de Ripple, est superposé à l'arc en ciel primaire et aux pics surnuméraires (bandes lumineuses). L'origine de ces structures oscillantes de basse et haute fréquences provient des interférences des ondes lumineuses et sera expliquée par la suite.

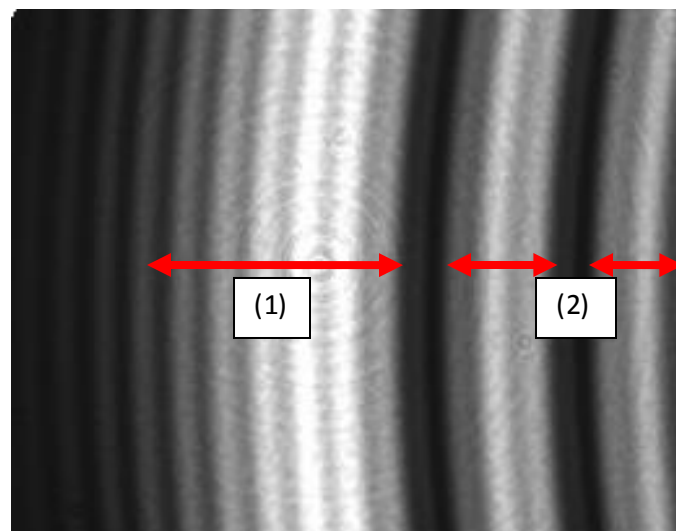


Figure D.2. Arc en ciel typique créé par une goutte

Lorsque qu'un faisceau laser est focalisé sur une goutte, la lumière monochromatique est diffusée dans toutes les directions de l'espace mais de façon hétérogène. Un réseau d'interférence est formé en diffusion avant.

En rétrodiffusion se forme l'arc en ciel primaire, et dans certains cas l'arc en ciel secondaire, comme le montre la figure D.3. L'intensité lumineuse de l'arc en ciel primaire est la plus importante.

L'arc-en-ciel présente un minimum de déviation (Adams 2002) avec un pic d'intensité.

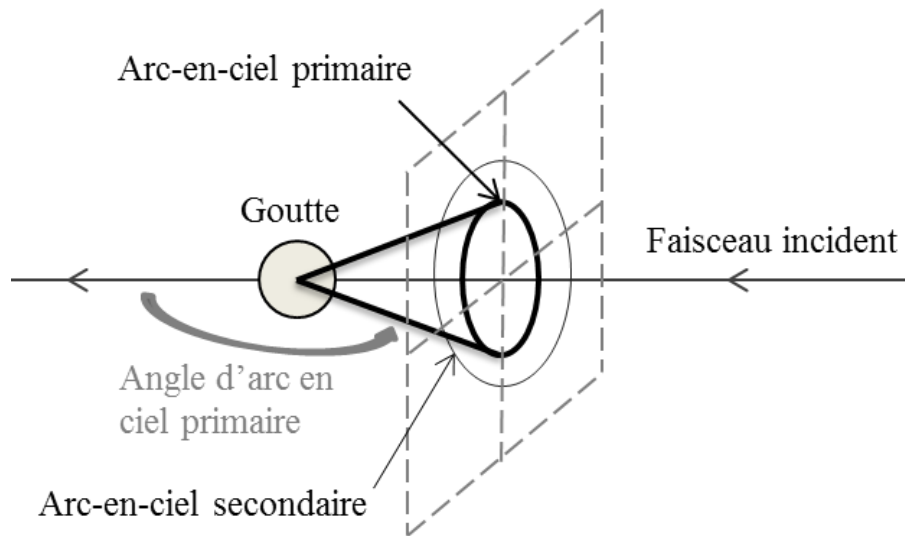


Figure D.3. Rétrodiffusion de la lumière par une goutte sphérique

La figure D.4 explique par l'optique géométrique la formation de l'arc en ciel primaire. Lorsque le faisceau laser est dirigé vers la goutte (rayon incident), une réflexion a lieu à l'extérieur de la goutte. Ce rayon réfléchi est d'ordre $p=0$.

Une partie du rayon incident est réfracté à l'intérieur de la goutte une première fois à l'entrée, puis une deuxième fois à la sortie avant de quitter la goutte. Ce rayon réfracté deux fois est d'ordre 1.

Avant de quitter la goutte, une partie du rayon réfracté une fois est réfléchi à l'intérieur de la goutte, puis réfracté une deuxième fois avant de quitter la goutte. Ce rayon réfracté deux fois et réfléchi une seule fois est d'ordre 2. Plus généralement, un rayon réfracté deux fois et réfléchi $p-1$ fois est d'ordre p .

Chaque extremum de déviation de rayons d'ordre p (strictement positif) quittant la goutte forme avec la tangente au rayon incident un angle d'arc en ciel d'ordre $p-1$ avec un angle de θ^{p-1} . Ainsi, l'arc en ciel primaire ou θ^1 est créé par les rayons d'ordre 2.

La description de la lumière autour de l'angle d'arc en ciel dépend de l'indice de réfraction de la goutte et du facteur de taille α proportionnel au rapport du diamètre de la goutte d_g et de la longueur d'onde du faisceau incident λ :

$$\alpha = \frac{\pi d_g}{\lambda} \quad (D.2)$$

Pour un facteur de taille très grand devant l'unité, la distribution de l'intensité lumineuse peut-être décrite par l'optique géométrique ou la théorie d'Airy. Ceci suppose des diamètres de gouttes relativement grands car pour les petites gouttes, l'optique géométrique et la théorie d'Airy ne fournissent qu'un ordre de grandeur.

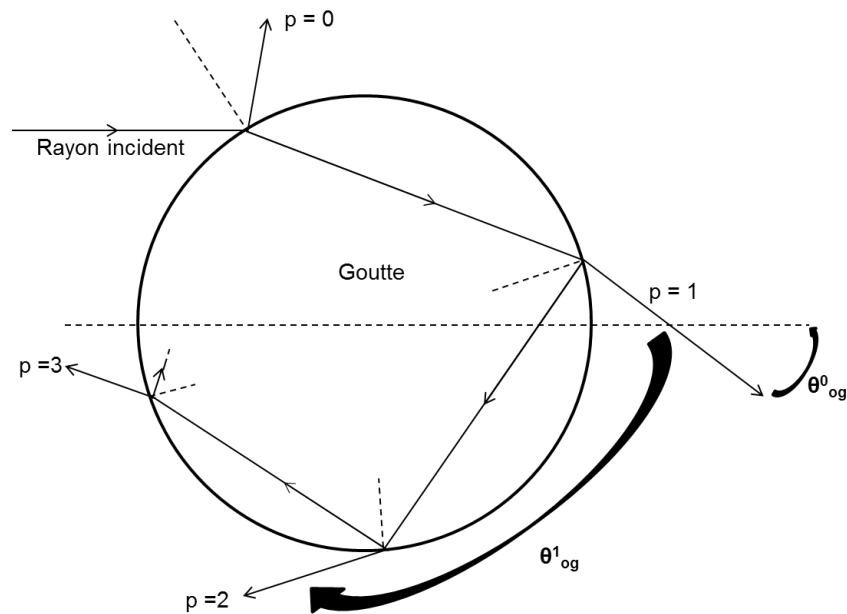


Figure D.4. Schéma explicatif des ordres $p=0$ à 3

2.2. L'angle arc en ciel par l'optique géométrique

Descartes fut le premier à prédire la position de l'arc en ciel primaire en se basant sur les lois de l'optique géométrique. Cette position est donnée par l'angle de déviation minimum des rayons d'ordre 2 (figure D.5).

L'intensité est la plus importante au voisinage de cet angle alors qu'elle diminue quand l'ordre augmente. Dans la nature, l'arc en ciel secondaire peut être aperçu si les conditions s'y prêtent.

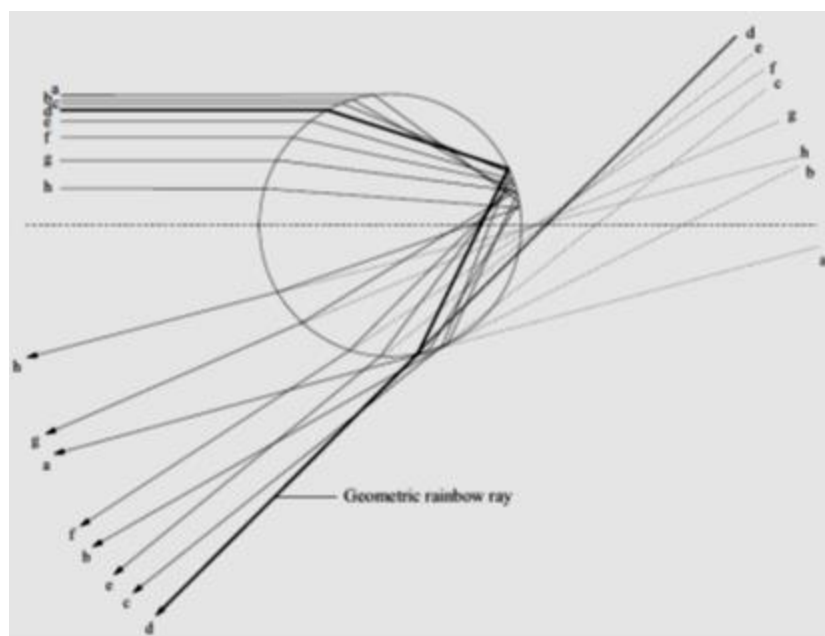


Figure D.5. Schéma explicatif du minimum de déviation
(source : thèse Van Beeck 1997)

Dans ce qui suit, la particule est supposée parfaitement sphérique de diamètre très supérieur à la longueur d'onde du faisceau incident. La goutte est homogène d'indice de réfraction n .

La figure D.6 représente un faisceau incident sur une goutte avec un angle i . Le rayon représenté a subi deux réfractions (en entrée et en sortie de la goutte) et une réflexion interne.

L'ordre du rayon en sortie de la goutte est de 2. L'angle i est défini comme étant l'angle entre le rayon incident et la tangente à la goutte, tandis que r est l'angle entre le rayon réfracté et la tangente à la goutte.

Une réfraction crée une déviation de $(r-i)$, soit une déviation de $2(r-i)$ pour les deux réfractions en entrée et en sortie de la goutte. D'autre part, chaque réflexion interne crée une déviation de $2r$.

Ainsi, pour un arc en ciel d'ordre $p-1$, le rayon a subi (p) réflexion. La déviation totale est donc :

$$\theta^{p-1}_{og} = 2pr - 2i \quad (p > 0) \quad (D.3)$$

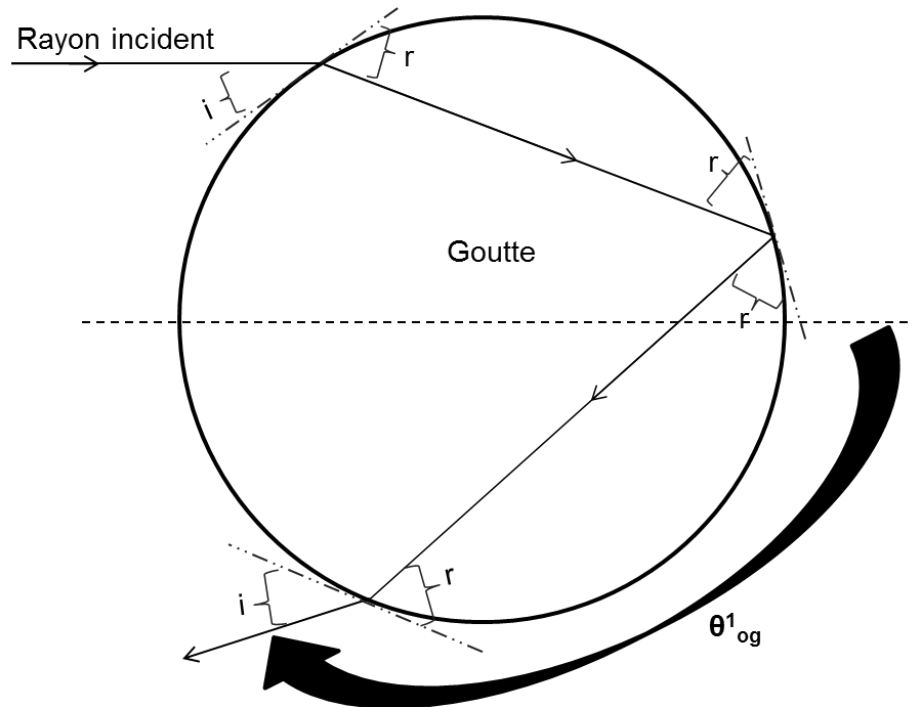


Figure D.6. Schéma explicatif

Selon Descartes, la position angulaire du premier arc-en-ciel est donnée par l'angle de diffusion minimum des rayons $p=2$.

L'arc-en-ciel secondaire peut être observé avec les rayons d'ordre 3. Plus généralement, l'angle de diffusion correspondant à l'arc en ciel d'ordre p est le minimum de déviation des rayons d'ordre $p+1$. Ainsi :

$$\frac{d\theta}{di} = 0 \quad (D.4)$$

D'autre part, l'indice de réfraction relie les angles i et r selon la loi de Descartes en prenant l'indice de réfraction de l'air égal à l'unité :

$$\sin(i) = n \sin(r) \quad (D.5)$$

A partir des équations D.3, D.4 et D.5, l'angle de diffusion de l'arc en ciel d'ordre $p-1$ est obtenu :

$$\theta^{p-1}_{og} = 2 p \tan^{-1} \left\{ \sqrt{\frac{p^2(n^2-1)}{p^2-n^2}} \right\} - 2 \tan^{-1} \left\{ \sqrt{\frac{n^2-1}{p^2-n^2}} \right\} \quad (D.6)$$

Avec un angle d'incidence correspondant à θ^{p-1}_{og} qui s'exprime :

$$i_{og} = \sin^{-1} \left\{ \sqrt{\frac{n^2-1}{p^2-1}} \right\} \quad (D.7)$$

La figure D.7 représente la variation de l'angle de diffusion de l'arc en ciel primaire selon l'optique géométrique en fonction de l'indice de réfraction de la goutte.

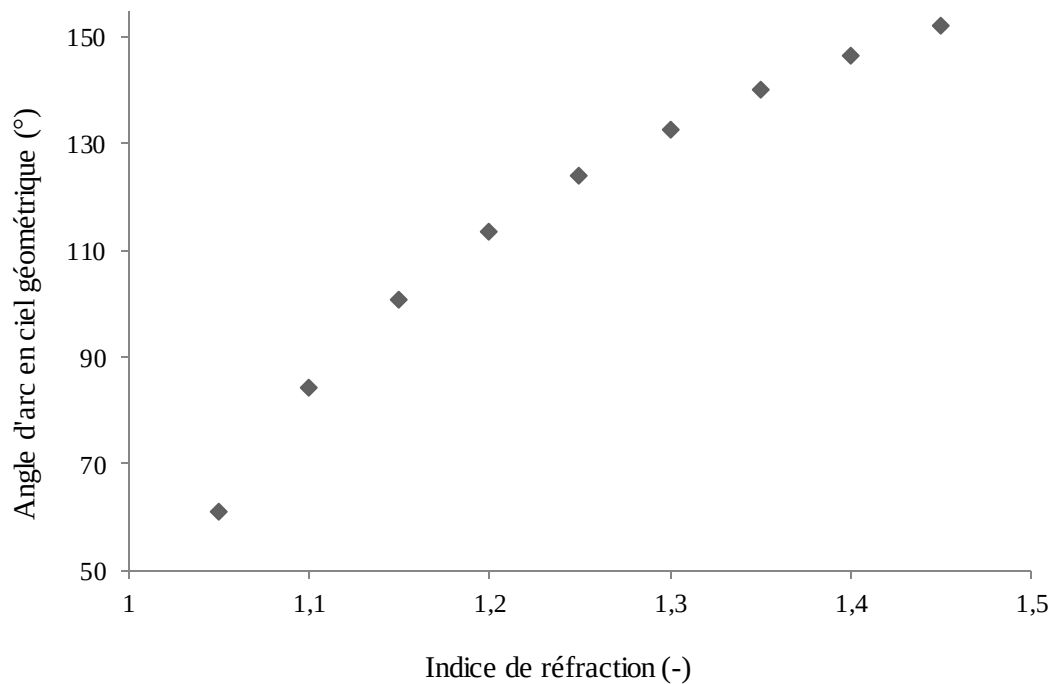


Figure D.7. Evolution de l'angle d'arc en ciel en fonction de l'indice de réfraction de la goutte selon l'optique géométrique

L'angle d'arc en ciel augmente avec l'indice de réfraction. Ainsi, il est possible de suivre l'évolution d'indice durant un changement des propriétés de la goutte. L'indice de réfraction étant principalement lié à la masse volumique de la goutte, tout changement de température ou de composition aura pour résultat une déviation de l'arc en ciel.

Par conséquent, une augmentation de la température de la goutte entraîne une diminution de l'angle arc en ciel tandis que la production par réaction chimique de composants plus denses entraîne une augmentation de l'angle arc en ciel.

D'autre part, les expériences de réfractométrie « arc en ciel » visent à mesurer l'angle d'arc en ciel primaire pour en extraire l'indice de réfraction : ce calcul est appelé inversion.

Toutefois, comme le montre l'équation D.2, la taille de goutte n'est pas prise en compte dans l'optique géométrique. Ce paramètre influence grandement la distribution de l'intensité autour de l'angle d'arc en ciel.

Contrairement à l'approche géométrique, la théorie d'Airy prend en compte le paramètre taille et explique la présence de pics surnuméraires (franges d'interférence sur la figure D.2), phénomène que l'optique géométrique ne permet pas d'expliquer.

2.3. La théorie d'Airy-Walker

La théorie d'Airy-Walker repose sur le principe de Huygens-Fresnel, qui stipule que chaque front d'onde peut être considéré comme une source secondaire. Ainsi, la connaissance de la distribution d'amplitude de l'onde sur le front d'onde permet de connaître la distribution d'amplitude en tout point.

C'est une théorie scalaire qui décrit la lumière diffusée dans la région angulaire proche de l'arc-en-ciel. Elle suppose une goutte parfaitement sphérique et de diamètre relativement important.

La distribution d'amplitude initiale proposée par Airy est celle d'une surface d'onde orthogonale à tous les rayons. A l'intersection de cette surface d'onde (orthogonalement) avec l'arc-en-ciel principal, elle présente une inflexion.

Van Beeck (1997) a mis en place une méthode d'inversion utilisant la théorie d'Airy qui part du principe que l'écart angulaire entre les maximums d'intensité des pics d'Airy $\theta^{\max 1}$ est constant quel que soit l'indice de réfraction. En effet, celui-ci permet d'accéder à la taille de la goutte. Une fois le diamètre de goutte connu, l'angle d'arc en ciel géométrique peut être calculé selon la méthode proposée par Van Beeck :

$$\theta^{p-1}_{og} = \theta^{\max 1} - 46,18 \left(\frac{\lambda}{1016,2 \lambda (\theta^{\max 2} - \theta^{\max 1})} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (D.8)$$

Ainsi, la connaissance du diamètre de goutte et de l'indice de réfraction permet de calculer un angle d'arc en ciel selon la théorie d'Airy-Walker.

Ce terme correctif apporté à l'angle arc en ciel par l'optique géométrique mène à une plus grande précision même pour des petites gouttes à condition de conserver un facteur de taille α très grand devant l'unité. La limite de taille se situerait aux alentours de 100 μm selon Wang et van Hulst (1991).

Inversement, en mesurant une distribution de l'intensité lumineuse aux alentours de l'arc en ciel, il est possible en connaissant la taille d'accéder à l'indice de réfraction. Toutefois, la taille est en général une inconnue. Une méthode d'inversion a été proposée par Van Beeck (1997) afin de prédire la taille avec la théorie d'Airy.

Toutefois la structure de Ripple n'est pas prise en compte. Or, la présence d'un signal haute fréquence « brouille » la localisation des maximums d'intensité, ce qui conduit à un biais non négligeable sur la mesure d'indice.

Des techniques de « lissage » du signal produit par une goutte ou une ligne de goutte monodisperse peuvent être utilisées en filtrant le signal de ses hautes fréquences par décomposition de Fourier (Saengkaew et al. 2010). Le signal « lisse » est ensuite fitté à un signal « lisse » modélisé avec la théorie d'Airy.

La limite de l'utilisation de cette théorie est la taille de goutte car le lissage devient difficile dans le cas d'arcs en ciel générés par une goutte ou par des gouttes identiques de faibles diamètres. En effet, la fréquence Ripple augmente avec la taille de la goutte. Ainsi, pour les très petites gouttes, la fréquence de Ripple diminue jusqu'à s'approcher de la fréquence des pics d'Airy rendant la technique de filtrage imprécise.

2.4. La théorie de Lorenz-Mie

La théorie de Lorenz-Mie est l'approche la plus rigoureuse pour décrire l'interaction entre une onde plane et une particule mais aussi la plus longue en temps de calcul. Le modèle repose sur la résolution analytique des équations de Maxwell. La résolution prend en compte tous les ordres p et exprime les champs électriques avec les fonctions de Legendre et les coefficients de diffusion de Mie. La solution est sous forme de série infinie où les contributions sont liées. Les temps de calculs augmentent avec le diamètre de goutte.

Les figures D.8 et D.9 sont des arcs en ciel modélisés avec la théorie de Lorenz-Mie par Van Beeck (1997).

Ces figures montrent l'existence de plusieurs pics. Le premier situé approximativement entre 138° et 139° est l'arc en ciel primaire. C'est le pic le plus intense.

A des angles de diffusion moins importants est créé l'arc en ciel secondaire, séparé de l'arc en ciel primaire par la bande sombre d'Alexander. Les pics d'intensité à droite de l'arc en ciel primaire correspondent aux franges d'Airy.

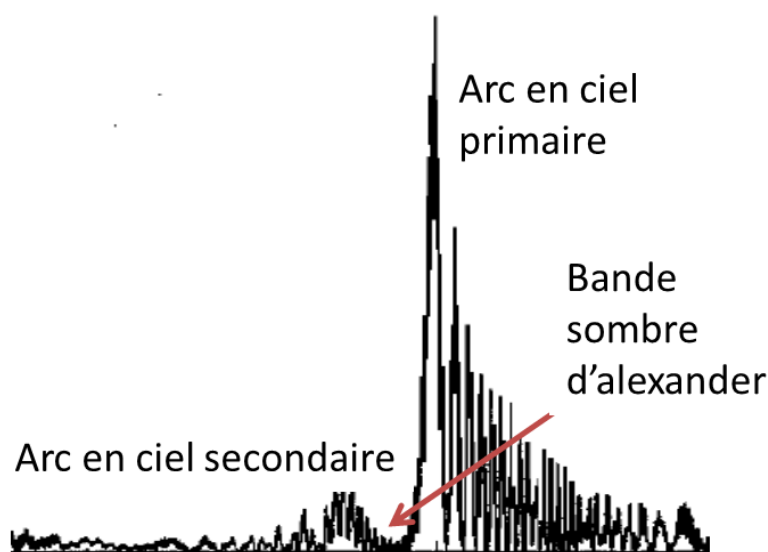


Figure D.8. Arc en ciel modélisé avec la théorie de Lorenz-Mie

L'arc en ciel primaire est créé par les rayons d'ordre 2 (deux réfractions et une réflexion interne) tandis que le deuxième arc-en-ciel est créé par les interférences des rayons d'ordre 3 (deux réfractions et deux réflexions).

La structure de Ripple correspond aux interférences des rayons réfléchis à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte (ordre 0 et 2). Il en résulte un signal de haute fréquence qui se superpose au signal de basse fréquence.

Ce signal est problématique pour les gouttes de diamètres inférieurs à 100 μm selon Wang et van Hulst (1991) car la fréquence du Ripple est proche de celle des pics d'arc en ciel.

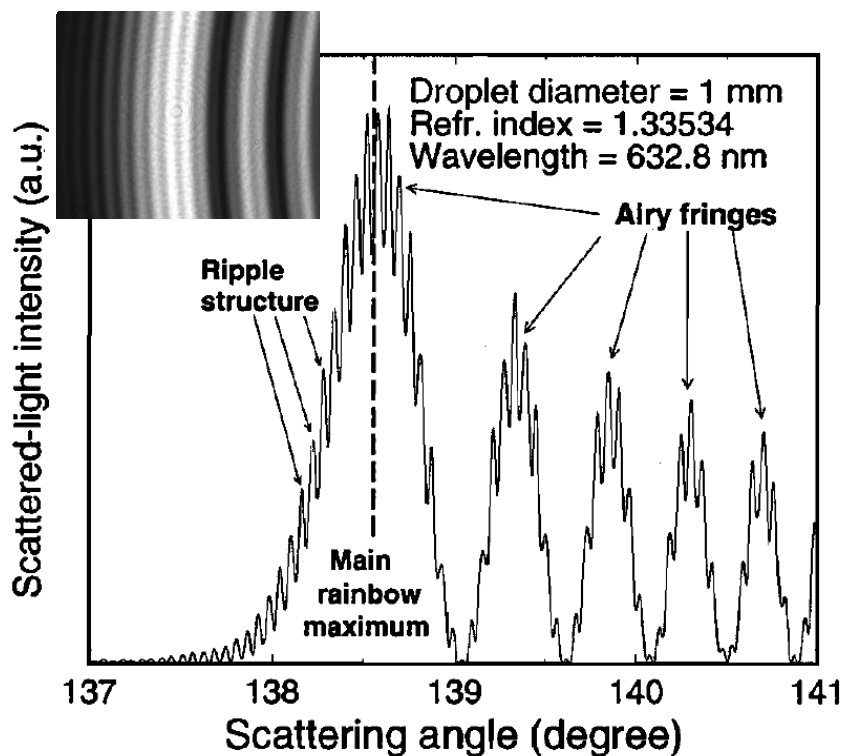


Figure D.9. Zoom sur l'arc en ciel primaire pour une goutte de 1 mm de diamètre et de 1,33534 d'indice de réfraction à la longueur d'onde de 632,8 nm (Source : thèse de Van Beeck 1997)

2.5. La théorie de Nussenzveig

La théorie des moments angulaires complexes (CAM) est basée sur la théorie de Debye en transformant les séries en intégrales pouvant être calculées analytiquement avec des approximations dépendant du type de rayon et de l'angle d'obstruction.

Cette théorie a un temps de calcul comparable à la théorie d'Airy et a l'avantage de prendre en compte la structure de Ripple.

Un code d'inversion permettant d'obtenir l'indice de réfraction à partir de l'arc en ciel, développé par Saengkaew et Gréhan (2006), est utilisé dans ces travaux de thèse.

Dans ce code de calcul, seules les interférences entre les rayons d'ordre 0, 1 et 2 sont prises en compte. Saengkaew et al. (2006) ont démontré que la précision atteinte avec la théorie de Nussenzveig est proche de celle de Debye.

Par conséquent, la théorie de Nussenzveig est la plus adaptée puisqu'elle permet un bon compromis entre précision et rapidité des calculs.

Le tableau D.1 récapitule les avantages et les inconvénients de chaque théorie utilisée pour décrire la lumière autour de l'angle arc en ciel.

	Géométrique	Airy	Nussenzveig	Debye	Lorentz-Mie
Temps de calcul	Court	Court	Court	Long	Long
Précision (5 : plus précis)	1	2	3	4	5
Prise en compte de la taille	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Prise en compte de Ripple	Non	Non	Oui	Oui	Oui

Tableau D.1. Comparaison des différentes théories de description de la lumière autour de l'angle arc en ciel

La SRT a été appliquée à l'évaporation de gouttes et au suivi de l'évolution de la température dans le temps et dans l'espace. Roth et al. (1991) ont mesuré la température et la taille d'une ligne de gouttes composées d'isooctane chauffées avec un serpentin situé sur le générateur de goutte. D'autre part, Wilms et al. (2007) ont mesuré la température de gouttes en utilisant un générateur sur demande « drop-on-demand generator » avec dans un premier temps du 1-hexadecene et dans un deuxième temps un mélange binaire de n-dodecane et de 1-hexadecene.

3. La réfractométrie arc-en-ciel globale (GRT) [Van Beck 1997, Saengkaew 2006]

3.1. De la SRT à la GRT

Van Beek (1999), a introduit une extension à la SRT : la réfractométrie d'arc-en-ciel globale ou GRT pour « Global Rainbow Technique ».

Cette technique mesure l'indice de réfraction moyen d'un nuage de gouttes polydisperses. En envoyant un faisceau laser sur un spray, les arcs en ciel créés par les gouttes dans le volume de mesure s'additionnent.

Cette sommation des contributions de toutes les gouttes forme un arc en ciel qui se distingue par l'absence de la structure de Ripple. En effet, Van Beeck et al. (1999) montrent que la superposition des différentes contributions « lisse » la haute fréquence, à cause des interférences entre rayon d'ordre 0 et 2. Cet aspect résout les difficultés liées au filtrage du signal et permet une plus grande précision même en présence de très petites gouttes.

D'autre part, Van Beeck 1997 et Saengkaew et al. 2009 ont démontré que la GRT est robuste à la non-sphéricité des gouttes puisque leurs contributions créent un bruit de fond uniforme.

Appliqué en premier à la mesure de température, la GRT permet d'obtenir une précision de quelques degrés sur la température (Van Beeck et al. 2001).

Yildiz et al. (2002) ont appliqué la GRT pour la mesure de la température d'un jet diphasique (two-phase flashing jet) et ont comparé les résultats avec des mesures de température par thermocouple. Kamoun et al. (2013) ont eux aussi mesuré la température dans un « flashing » jet et ont comparé leurs profils à des mesures de températures effectuées par thermographie infra-rouge différentielle. La technique a aussi été appliquée à la mesure de la distribution spatiale de la température dans une flamme diphasique de n-heptane (Letty et al. 2013). Enfin, la technique GRT a été utilisée pour la mesure de température dans un spray dans des conditions thermo-hydrauliques proches de celles rencontrées lors d'un accident grave dans un réacteur nucléaire (Lemaître et al. 2006).

D'autre part, Wu et al. (2012) ont mesuré par GRT la composition et la concentration d'un mélange d'un spray d'eau avec un spray d'éthanol. Wu et al. (2014) ont mis en place une extension à la GRT : l'ORT (One dimensional Rainbow Technique). Cette nouvelle technique, bien qu'en cours de développement, permettrait de suivre l'évolution de l'indice de réfraction en une seule mesure grâce à une nappe laser.

Enfin, bien que robuste à la non sphéricité des gouttes et dépourvue de Ripple, la GRT est sensible aux gradients dans la goutte. En effet, Brockman et al. (1977) montrent par l'optique géométrique que l'angle d'arc en ciel est translaté dans le cas de gouttes non homogène. Vetrano et al. (2005 et 2006) ont étudié le cas d'un gradient parabolique avec la théorie d'Airy (code ASTRE).

Dans le cadre de cette étude, les gouttes sont supposées homogènes. En effet, dans la partie C, il a été démontré que la convection à l'intérieur de la goutte prenait place très tôt et que la circulation interne modélisée par plusieurs auteurs laisse penser l'existence d'un réacteur agité dans la goutte. Ainsi, la goutte peut être assimilée à un réacteur parfaitement agité.

3.2. Description de la lumière : le code utilisé

Le calcul d'inversion utilisé pour extraire l'indice de réfraction à partir de la distribution d'intensité à chaque angle de diffusion aux alentours de l'arc en ciel pour cette étude est basé sur la théorie de Nussenzveig.

Cette théorie a été choisie car elle fournit le meilleur compromis entre précision (par rapport à la théorie d'Airy) et temps de calcul (par rapport aux théories de Lorenz-Mie et de Debye).

Un code a été réalisé au CORIA en 2006 par Saengkaew et Gréhan : GRIC. Ce code est utilisé pour la totalité des calculs et des inversions faits dans cette étude et possède une précision théorique de 10^{-4} sur l'indice de réfraction.

L'algorithme est basé sur la simulation d'un arc en ciel avec la théorie de Nussenzveig combinée à la NNLS (Non-Negative Least Square) qui permet de rechercher la meilleure distribution de taille. Pour cela, le profil d'arc en ciel simulé est comparé au profil de l'arc en ciel mesuré afin de minimiser l'écart entre les deux courbes.

La figure D.10 compare l'arc en ciel global modélisé pour des gouttes d'eau ayant un indice de réfraction égal à 1,3330 à une longueur d'onde de 589 nm.

Le diamètre arithmétique moyen pour cette modélisation est de 50 μm tandis que la variance est de 50 μm^2 . La distribution de taille générée est présentée dans la figure D.11.

La théorie de Nussenzveig, dont la théorie d'Airy est un cas limite, présente une meilleure précision.

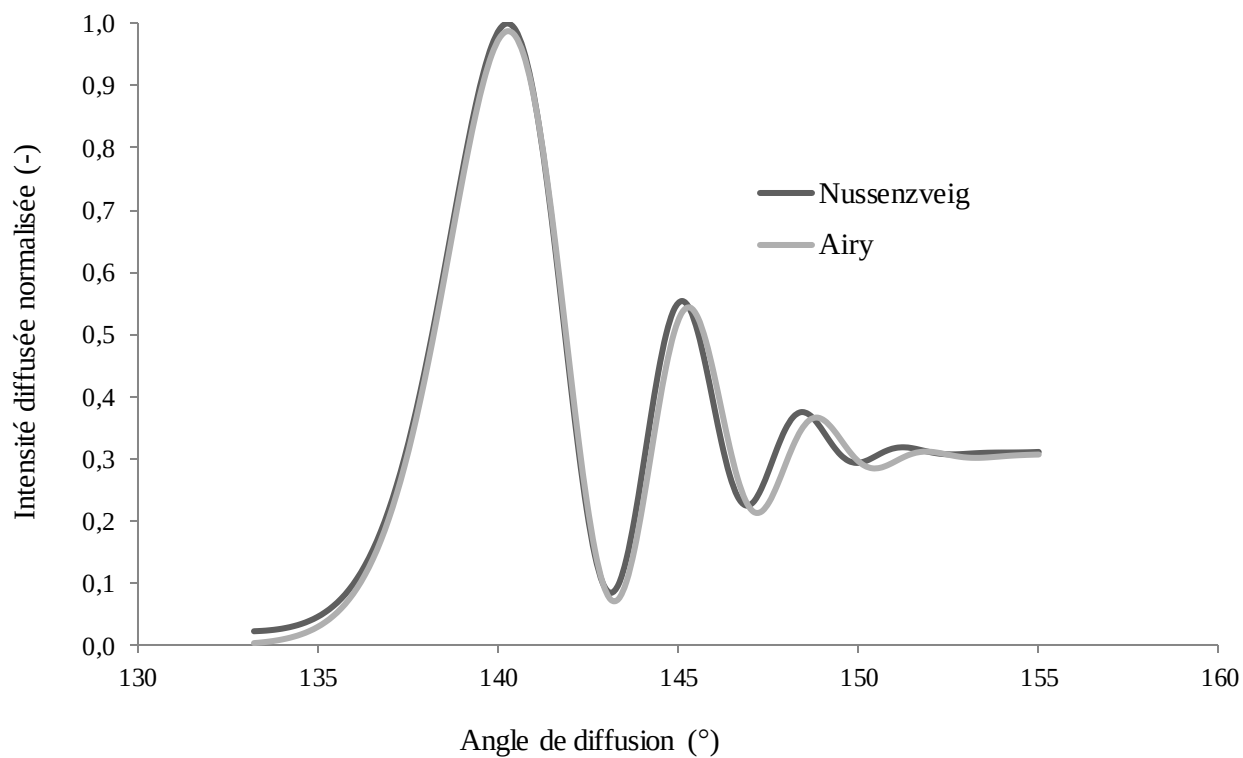


Figure D.10. Arc en ciel global de gouttes d'eau à 589 nm selon la distribution de taille présentée dans la figure 11

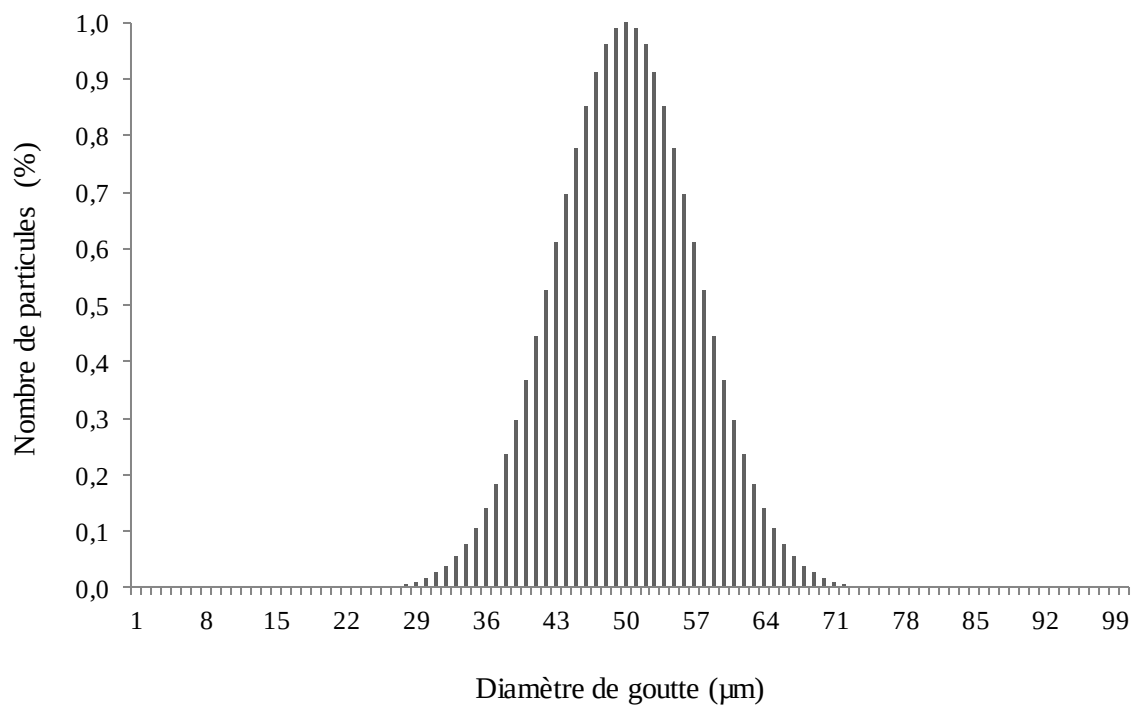


Figure D.11. Distribution de taille de diamètre moyen arithmétique de 50 μm et de variance de 100 μm

3.3.L'influence de l'indice de réfraction et de la taille sur l'arc en ciel

La figure D.12 montre les arcs en ciel globaux modélisés avec la théorie de Nussenzweig pour des gouttes composées : d'eau, de MEA et de MEA saturée. Les courbes sont calculées à la longueur d'onde de 589 nm.

Les gouttes ont un diamètre moyen arithmétique de $50\text{ }\mu\text{m}$ et une variance de $50\text{ }\mu\text{m}^2$, comme indiqué dans la figure D.11.

La première courbe correspond à l'arc en ciel global généré par des gouttes d'eau ayant un indice de réfraction moyen de 1,3330 tandis que la deuxième courbe correspond à l'arc en ciel global généré par des gouttes de MEA titrée à 30% massique (MEA propre), ayant un indice de réfraction de 1,3710.

Enfin, la dernière courbe correspond à l'arc en ciel global généré par des gouttes de MEA saturée en CO_2 , c'est à dire à des gouttes de MEA (deuxième courbe) ayant réagi jusqu'à saturation avec le CO_2 , ayant un indice de réfraction de 1,3970.

Cette figure illustre la translation de la position de l'arc en ciel avec l'indice de réfraction. Par conséquent, l'angle arc en ciel augmente avec le chargement de la goutte en CO_2 .

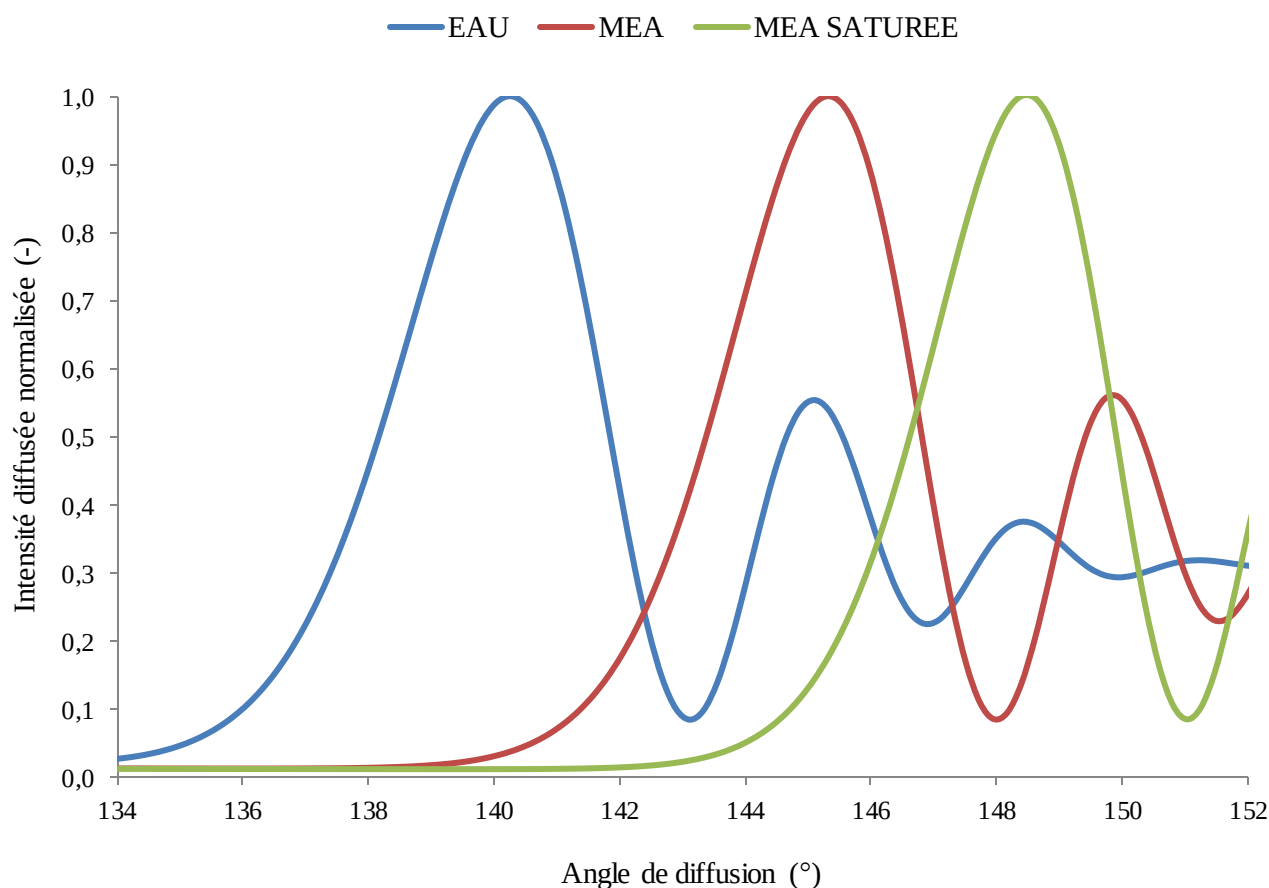


Figure D.12. Arcs en ciel globaux modélisés par la théorie de Nussenzweig pour des gouttes de $50\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre moyen et à 589 nm de longueur d'onde pour l'eau, la MEA et la MEA saturée

D'autre part, la figure D.13 montre les arcs en ciel globaux modélisés avec la théorie de Nussenzveig pour des gouttes d'eau de diamètres moyens de 50, 75, 100 et 150 μm (variance de 50 μm^2).

Comme observé dans la figure D.13, la taille a une influence sur la forme de l'arc en ciel. Ainsi, l'arc en ciel de petites gouttes sera plus « étalé » que celui des plus grosses gouttes.

Toutefois, la position de l'arc en ciel reste inchangée pour différents diamètres, ce qui implique que la position de l'arc en ciel ne dépend que de l'indice de réfraction.

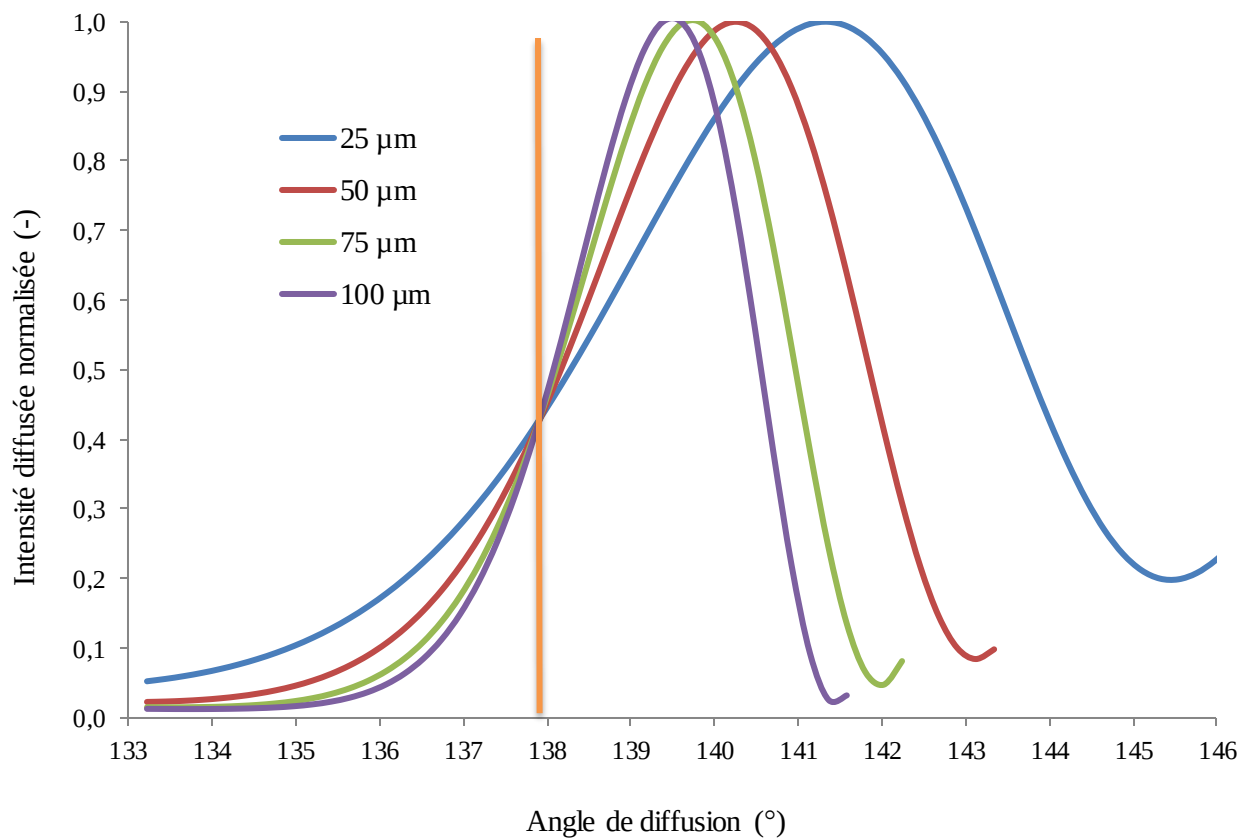


Figure D.13. Arcs en ciel globaux modélisés par la théorie de Nussenzveig pour des gouttes d'eau de différents diamètres moyen : 50, 75, 100 et 150 μm .

II. Matériel et méthode

Cette partie est une description du dispositif expérimental mis en place durant cette étude et qui comporte :

- Une cellule de captage du CO₂
- Un banc optique pour la GRT

1. L'installation de captage

1.1. Description

L'installation est schématisée sur la figure D.14 et la figure D.15 représente une vue d'ensemble.

L'installation est principalement constituée d'une cellule de captage du CO₂ composée d'une colonne fixée sur une chambre. La colonne est fabriquée en acier inoxydable et a un diamètre de 20 cm. Un couvercle coulissant verticalement à l'intérieur de la colonne est mis en place afin de fixer le générateur de gouttes et de procéder à des mesures à différentes hauteurs. La colonne est fixée sur une chambre fabriquée en polycarbonate (PC) avec des dimensions de 30 x 30 x 20 cm. Une face de la chambre est dotée d'une fenêtre optique de dimensions 20 x 10 x 1 cm permettant les mesures GRT.

Le générateur de gouttes utilisé est un atomiseur piézoélectrique fourni par Granuloshop ®. Il est connecté à un générateur de signal Sonics Vibra-cell® qui fonctionne à une puissance de 130 W et une fréquence de 40 kHz. Le générateur convertit le courant électrique en énergie électrique haute fréquence. Celle-ci est transmise aux cristaux piézo-électriques du générateur où elle est convertie en vibrations mécaniques. Les vibrations ultrasoniques sont intensifiées par la sonde et focalisées à la pointe où a lieu l'atomisation par la désintégration du liquide en microgouttelettes.

Le générateur de goutte est fixé sur le couvercle coulissant de la colonne d'absorption et est alimenté en continu par le liquide provenant d'une cuve sous pression. Le débit de liquide est contrôlé par un débitmètre à flotteur (Brooks, modèle GT1350 2-65b). La température du spray est mesurée (après les mesures GRT) grâce à un piquage situé sur la chambre avec un thermocouple relié à un afficheur.

La chambre possède une entrée gazeuse de chaque côté dont la composition et le débit sont contrôlés par des débitmètres à flotteurs (Brooks, Modèle GT1355 R-6-15-A et R-2-15-A). Le CO₂, contenu dans une bouteille, possède une pureté supérieure à 99%. La sortie gazeuse est située sur le couvercle de la colonne où deux orifices de la même taille que ceux de l'entrée ont été effectués afin d'éviter toute surpression au sein de la cellule de captage, tout en garantissant une alimentation symétrique en gaz.

LEGENDE FIGURE D.14

- | | |
|--|--|
| (1) Prise d'azote | (9) Spray généré |
| (2) Détendeurs | (10) Colonne en inox |
| (3) Cuve d'alimentation de liquide sous pression | (11) Fenêtre optique |
| (4) Soupape de sécurité | (12) Cellule en PC |
| (5) Vanne quart de tour | (13) Réceptacle pour la sortie liquide |
| (6) Débitmètre liquide | (14) Bouteille de CO ₂ |
| (7) Couvercle coulissant | (15) Débitmètres gaz |
| (8) Atomiseur piézoélectrique | (16) Sortie gaz vers l'extracteur |

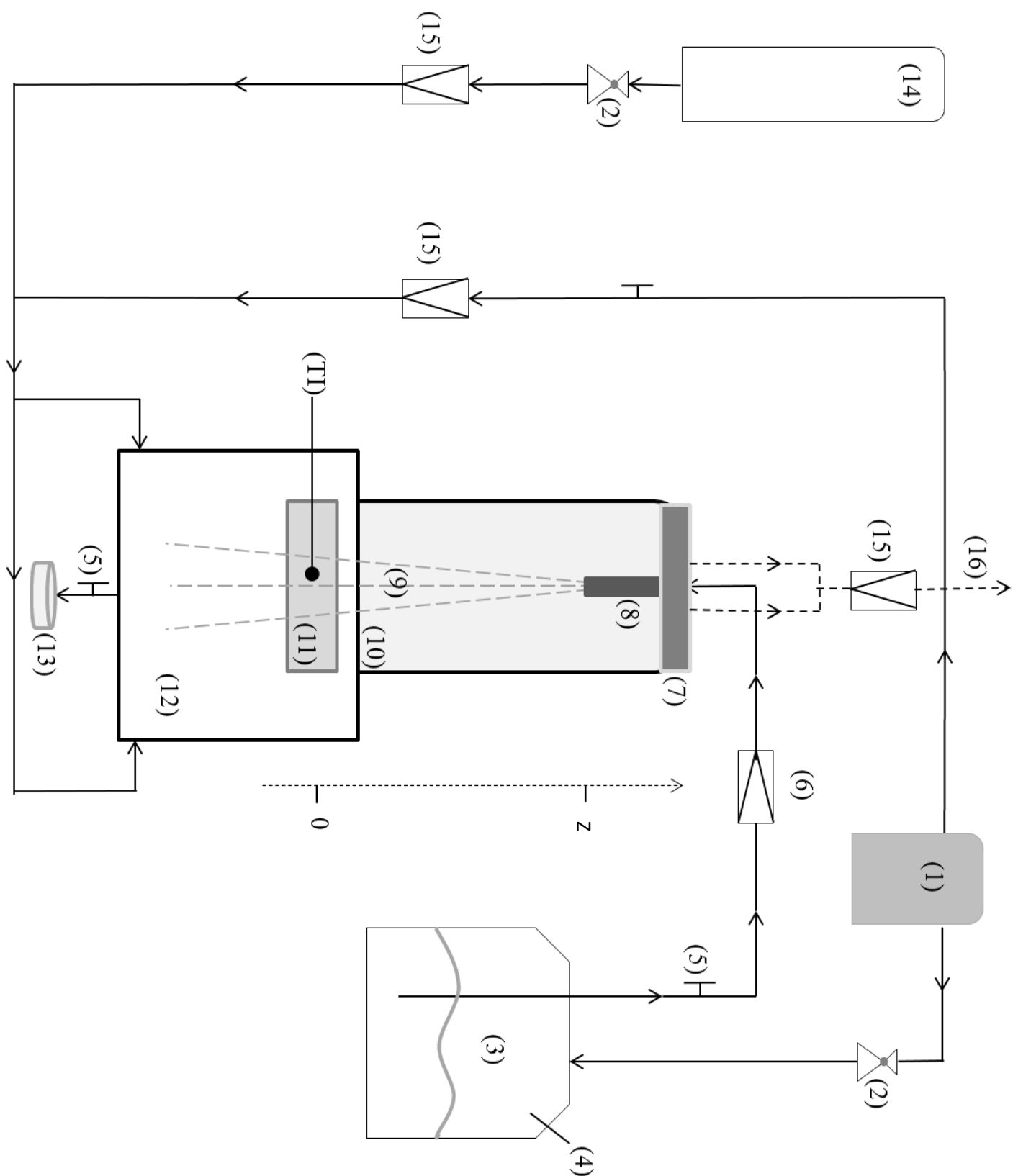


Figure D.14. Schéma de l'installation de captage du CO₂ destinée aux mesures GRT

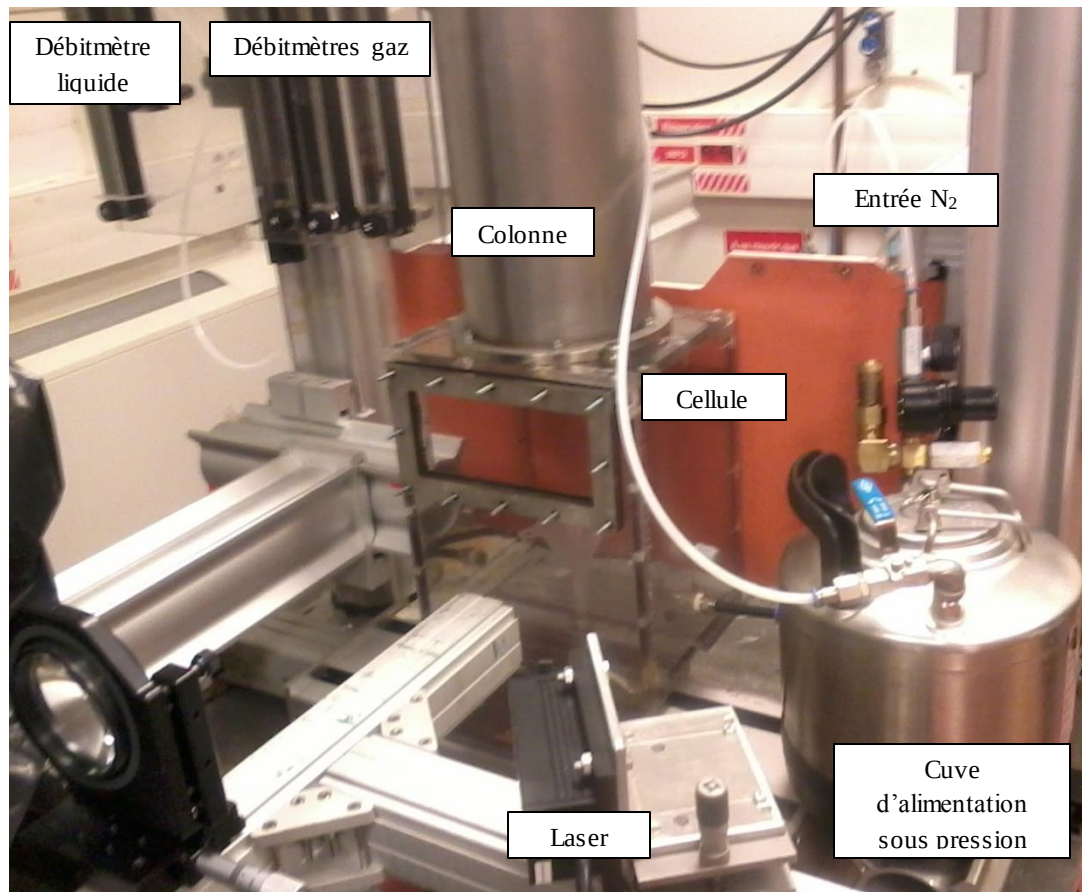


Figure D.15. Vue d'ensemble du dispositif expérimental mis en place

La cuve d'alimentation, d'une capacité d'environ 5 L, possède une entrée de diazote afin de créer une surpression légèrement supérieure à la pression de la cellule, qui est à pression atmosphérique. La cuve est en acier inoxydable et est munie d'un manomètre et d'une soupape de sécurité.

Afin de faire suivre l'évolution du transfert de matière sur la hauteur de chute des gouttes, le couvercle de la colonne coulisse sur l'axe (Oz) grâce à un système de joint (figure D.16).



Figure D.16. Vue du haut de la colonne et du couvercle coulissant

1.2. La méthode d'absorption

L'absorption commence par un balayage de diazote au sein de la cellule afin de chasser l'oxygène présent. Ensuite, le couvercle coulissant de la colonne est ajusté afin de faire une mesure à la hauteur désirée.

Une légère surpression est générée dans la cuve d'alimentation, permettant l'écoulement du liquide à débit contrôlé par l'atomiseur. Le spray est ensuite généré en envoyant un signal électrique d'une fréquence de 40 kHz.

Le gaz, de débit contrôlé, entre en bas de la colonne et rencontre le spray à contre-courant. Le gaz lavé ressort par le haut de la colonne tandis que le solvant chargé est récupéré dans un réceptacle en bas de la chambre puis éliminé pour recyclage. La réaction entre le CO_2 et la MEA a lieu tout au long de la cellule.

Les mesures GRT se font à travers la fenêtre optique (figure D.17) avant et pendant l'absorption. En effet, l'indice de réfraction de la solution de MEA est mesuré d'abord avant l'absorption dans une atmosphère de diazote. Ensuite, un flux de CO_2 est généré dans la cellule et l'indice de réfraction des gouttes pendant l'absorption est mesuré en régime permanent. Toutes les mesures sont centrées dans le spray. Enfin, après chaque mesure GRT, la température du volume de mesure est déterminée afin de connaître la température moyenne des gouttes.



Figure D.17. Vue de côté de la cellule de captage pendant une mesure

1.3. La génération du spray

Un générateur piézoélectrique (figure D.18) est choisi pour répondre à deux contraintes expérimentales. Premièrement, afin de mesurer la quantité de CO_2 absorbé par les gouttes du spray, un indice de réfraction moyen de toutes les gouttes constituant le volume de mesure est obtenu. Pour que cette moyenne soit représentative de toutes les gouttes dans le spray, celles-ci devraient être en contact avec la même quantité de gaz. Ainsi, la première contrainte est de générer un spray peu dense où les gouttes seront soumises à la même pression partielle de CO_2 .

Cet aspect particulier fourni par l'atomiseur piézoélectrique permet de mesurer un indice de réfraction moyen dont la distribution d'indices de réfraction n'est pas étalée.

Deuxièmement, une faible taille de goutte permet d'obtenir des gouttes relativement sphériques puisque les distorsions et oscillations de gouttes augmentent avec le diamètre de celles-ci. Bien que la GRT soit robuste à la non-sphéricité de goutte, l'utilisation de l'atomiseur piézoélectrique permet de diminuer le bruit de fond dû à la sommation des contributions des gouttes non-sphériques.

Il est possible d'obtenir une faible distribution de taille avec un atomiseur à pression (moins onéreux), toutefois il faudrait appliquer une très forte pression dans la cuve d'alimentation afin de générer des petites gouttes. La haute pression diminuera fortement le temps de séjour des gouttes dans la cellule, menant à l'ajout d'unité de transfert en augmentant la hauteur de colonne.

Pour ces raisons, l'utilisation de l'atomiseur piézoélectrique pour les mesures GRT est la plus appropriée. Le spray généré est peu dense avec une forme faiblement conique à cylindrique visible à l'œil nu.

Il est caractérisé par une faible vitesse d'écoulement selon (Oz) et par une instabilité de l'écoulement qui devient de plus en plus importante lorsque la distance à l'orifice augmente. Ceci peut être expliqué d'une part par l'influence des vibrations de l'atomiseur et d'autre part par les forces exercées par l'atmosphère gazeuse sur les gouttes de faibles diamètres.

L'étendue effective du spray (diamètre du « cône ») est environ de 5 cm, toutefois, dans le but d'éviter tout ruissellement au cours des expériences, le diamètre de la colonne de la cellule est pris 4 fois supérieur au diamètre du « cône ». En effet, les fines gouttes déposées à l'intérieur de la colonne forment de grosses gouttes par ruissellement brouillant le signal arc en ciel et menant à la diminution de la répétabilité de la mesure GRT.

Le générateur de spray piézoélectrique fonctionne à 40 kHz. L'amplitude conseillée par le fournisseur pour son fonctionnement est de 40% à 50% selon la viscosité et le débit du liquide atomisé. Très peu de données sur la distribution de taille ont été fournies avec l'atomiseur piézoélectrique, c'est pour cela que les mesures par PDA sont nécessaires pour une bonne caractérisation du spray.



Figure D.18. Vue de face du spray généré par l'atomiseur piézoélectrique
(source : Granuloshop)

2. Le banc optique pour la mesure GRT

2.1. Description du banc optique

Le banc mis en place pour les expériences sur le spray lors du captage du CO_2 est constitué principalement d'un laser, de deux lentilles convergentes, d'un diaphragme et d'une caméra. La figure D.19 représenté une vue de haut du banc optique.

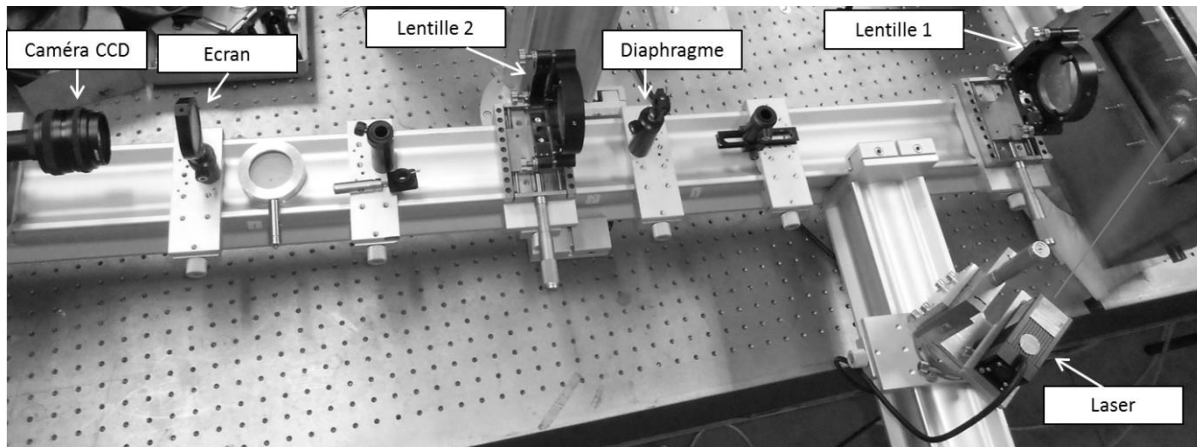


Figure D.19. Vue du dessus du banc optique GRT

La partie émettrice est une diode laser fournie par Shanghai Dream Lasers, modèle SDL-589-050T. La diode émet un faisceau polarisé de 589 nm de longueur d'onde (jaune) et une puissance de 61 mW. Le diamètre du faisceau est d'environ 1 mm avec une divergence inférieure à 1,3 mrad. La première lentille convergente possède un diamètre de 8 cm et une distance focale de 15 cm tandis que la deuxième a un diamètre de 10 cm pour 20 cm de distance focale. Le diaphragme est un filtre spatial de 2 mm de diamètre d'orifice. Enfin, la caméra CCD est fournie par Kappa, modèle DX 2 HC-FW.

Trois schémas simplifiés expliquant l'alignement optique et le parcours géométrique de la lumière sont représentés dans les figures D.20, D.21 et D.22.

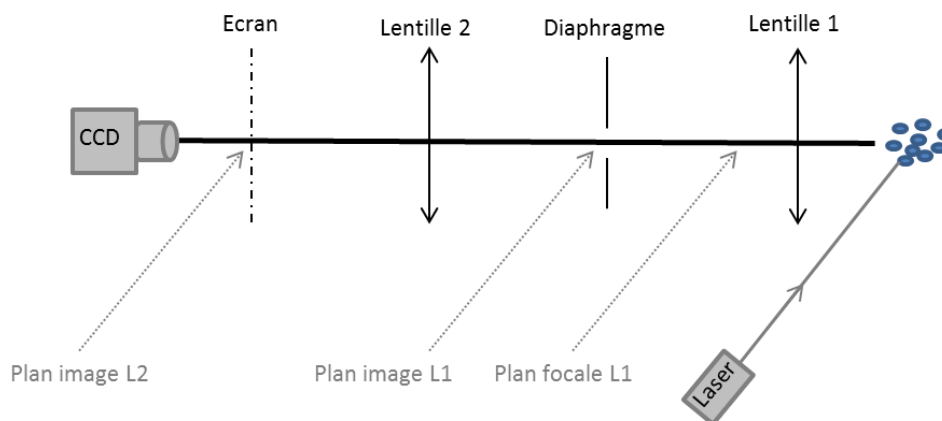


Figure D.20. Schéma 2D de l'alignement du banc optique (vue du dessus)

Quand le laser est dirigé vers le nuage de gouttes, un anneau monochromatique est formé en rétrodiffusion en trois dimensions dont une partie (arc) est récoltée par la lentille convergente L1 (figure D.21).

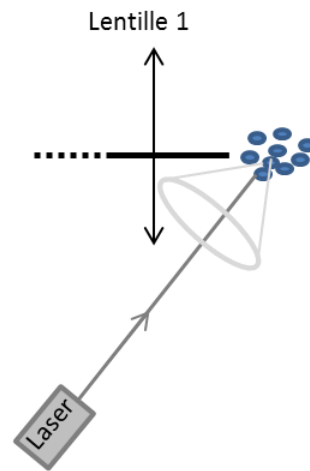


Figure D.21. Formation de l'arc en ciel récolté par une lentille convergente (vue de haut)

Comme le montre la figure D.20, un diaphragme est placé derrière la lentille L1, et plus précisément dans son plan image. Ainsi, l'image par L1 du volume de mesure se forme au niveau du diaphragme. Une deuxième lentille L2 est placée après le diaphragme afin de créer l'image du plan focal de la lentille L1 sur un écran. L'écran est donc placé sur le plan image de L1. Enfin, la caméra CCD enregistre l'image obtenue sur l'écran en niveau de gris et sa netteté est réglée sur l'écran avec un papier millimétré.

Le diaphragme, qui est un filtre spatial, sert à définir un volume de mesure d'environ 10 mm^3 environ dans le spray. La figure D.22 explique son utilité. Le positionnement du diaphragme dans le plan image de la lentille L1 permet de collecter uniquement la lumière diffusée du volume de mesure et de bloquer le reste de la lumière indésirable afin de ne pas brouiller le signal.

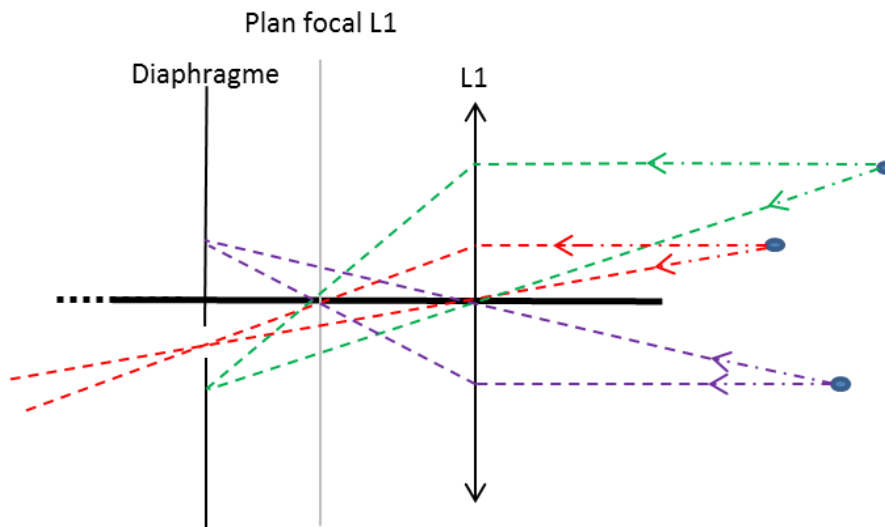


Figure D.22. Utilité du filtre spatial (vue de haut)

2.2. Alignement des composants et méthode de mesure

L'alignement du banc optique est effectué avant chaque expérience en commençant par ajuster le laser de sorte que le faisceau soit parallèle au banc de mesure et perpendiculaire au jet. Pour cela, un niveau électronique est utilisé.

L'angle formé par le faisceau laser et le banc optique est choisi de sorte que l'arc en ciel formé par les gouttes de MEA propre soit centré sur la lentille L1. Ceci est réalisé à l'aide d'un miroir placé sur un goniomètre.

Ce dernier est aussi utilisé pour centrer les lentilles et l'orifice du diaphragme. Le diaphragme est ensuite placé sur le plan image de L1 soit par calcul (relation de conjugaison) soit en trouvant l'image nette d'un objet placé sur le volume de mesure éclairé par une lumière blanche. La lentille L2 est placée juste après le diaphragme et l'écran est situé dans le plan image de L2.

La caméra est connectée à un ordinateur permettant l'enregistrement des images. Tous les composants sont alignés de sorte que l'arc en ciel généré par les gouttes du volume de mesure du spray soit centré sur les images enregistrées. De plus, les réglages se font de sorte que le volume de mesure soit au centre du spray.

Après que le spray soit généré, environ 200 images sont prises avec un temps d'intégration de la caméra avoisinant les 100 ms.

Une fois les mesures finies, une calibration angulaire est effectuée afin de relier chaque pixel de la caméra à l'angle de diffusion correspondant. En effet, la GRT est une mesure de la location exacte de la distribution d'intensité autour de l'angle d'arc en ciel.

Quand la relation pixel/angle est connue, une distribution d'indice de réfraction peut être calculée à partir des 200 images d'arcs en ciel global enregistrées. Pour cela, un code basé sur la théorie de Nussenzveig et développé au CORIA (Saengkaew et Gréhan, 2006) est utilisé. Ce code est présenté par la suite.

2.3. La calibration angulaire

Les figures D.23 et D.24 sont respectivement une photo et un schéma de la calibration angulaire. Elle consiste en l'ajout d'un miroir monté sur un goniomètre placé dans le volume de mesure sans toucher aux réglages précédemment effectués.

Le laser est envoyé sur le miroir et un point lumineux (atténué par un filtre) est collecté par la caméra (figure D.25). La lecture de l'angle sur le goniomètre (après une mise à référence) permet de lier la position de chaque point sur la caméra avec un angle de diffusion donné dans une plage d'angle d'environ 12 ° selon la configuration utilisée.

$$\text{Angle de diffusion} = \pi - 2 \times (\text{Angle lu} - \text{Angle de référence}) \quad (\text{D.9})$$

La calibration comprend sept points ou plus dont les pixels respectifs sont déterminés autour de l'angle d'arc en ciel. L'exemple montre une calibration pour des arcs en ciel générés entre 138° et 148°.

La variation des pixels avec les angles de diffusion est linéaire. La figure D.25 montre la régression linéaire de la calibration.

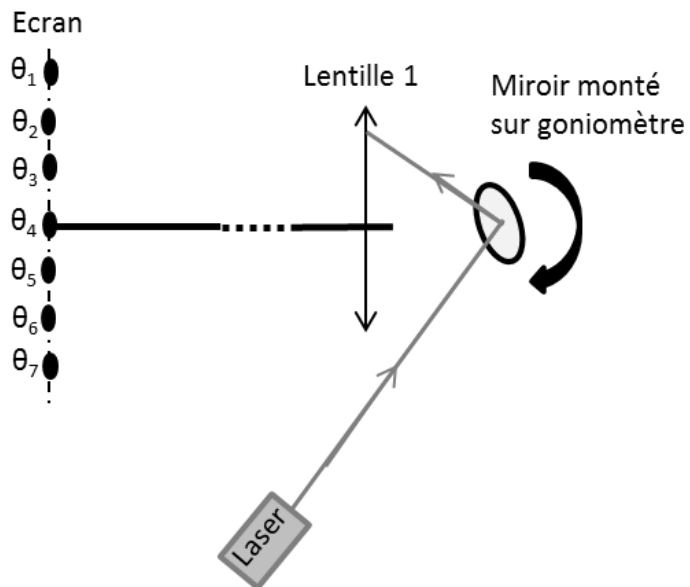


Figure D.24. Schéma de la calibration angulaire

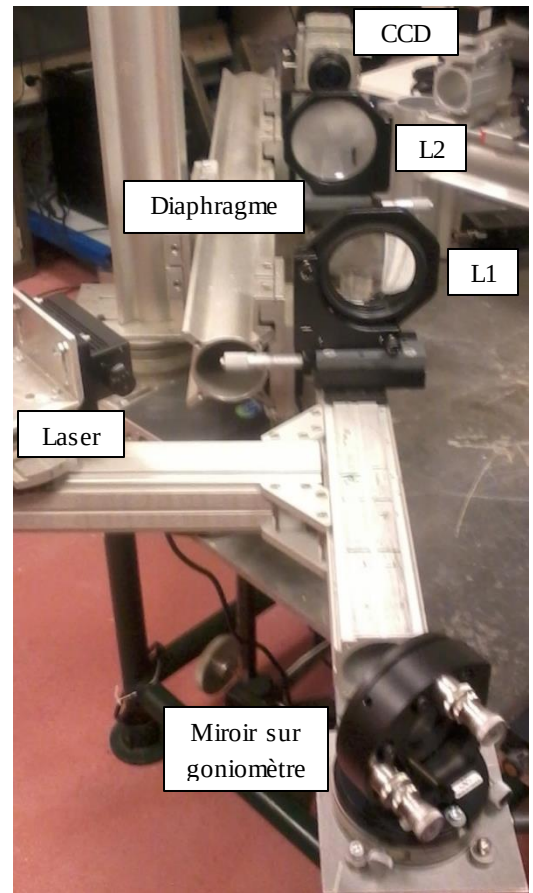


Figure D.23. Vue de dessus de la calibration angulaire

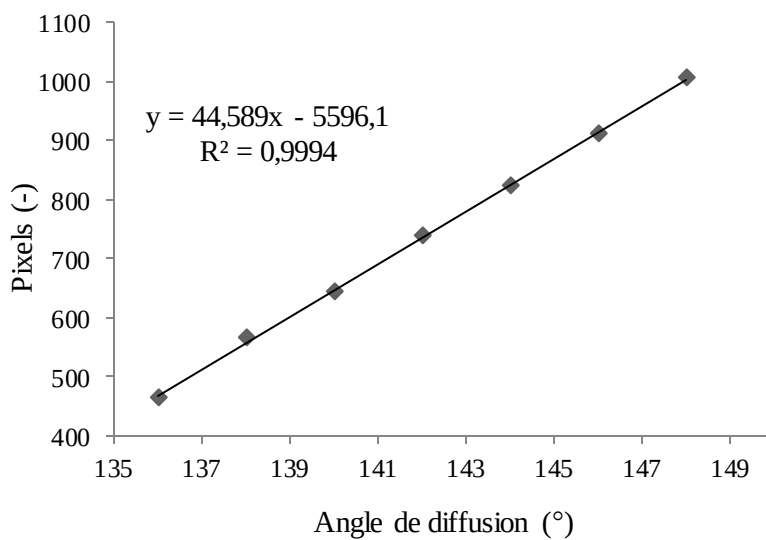
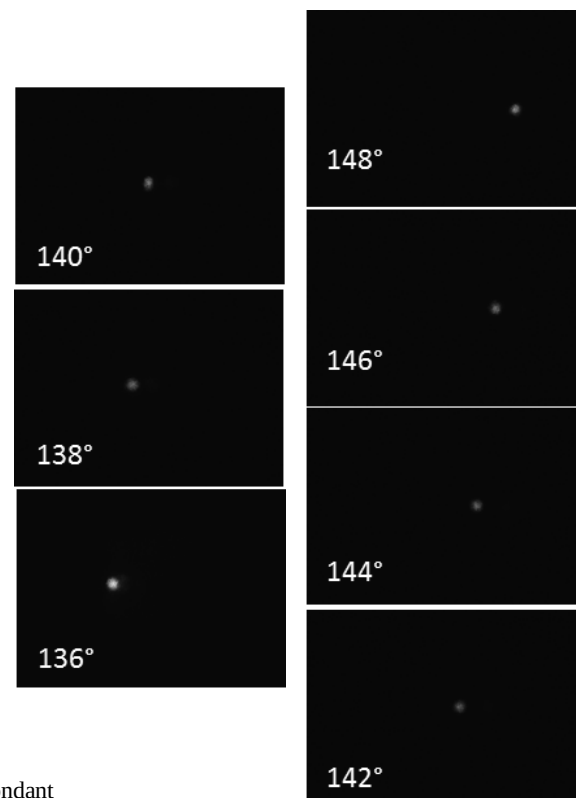


Figure D.25. Exemple d'une calibration angulaire
à droite: Points de calibration avec les angles lus correspondant
à gauche : Régression linéaire correspondante aux images à gauche



3. Le banc optique pour la mesure PDA

Le PDA, développé en 1975 par Durst et Zaré, est une extension de la LDA (laser doppler anemometry) qui permet de mesurer les tailles et les vitesses de particules dans un écoulement ensemencé.

Les gouttes diffusent un signal lumineux interférentiel dont la fréquence permet d'accéder à la vitesse des particules. De plus, la différence de phase entre les signaux permet d'accéder à la taille des particules. Ainsi, la PDA permet d'obtenir les vitesses de gouttes et leurs tailles.

3.1. Description du banc

Le banc de PDPA utilisé pour la caractérisation de la distribution de taille et de vitesse est fourni par Dantec Dynamics® et est constitué d'une partie émettrice, d'une partie réceptrice et d'un processeur de signal.

La figure D.26 est un schéma simplifié du banc.

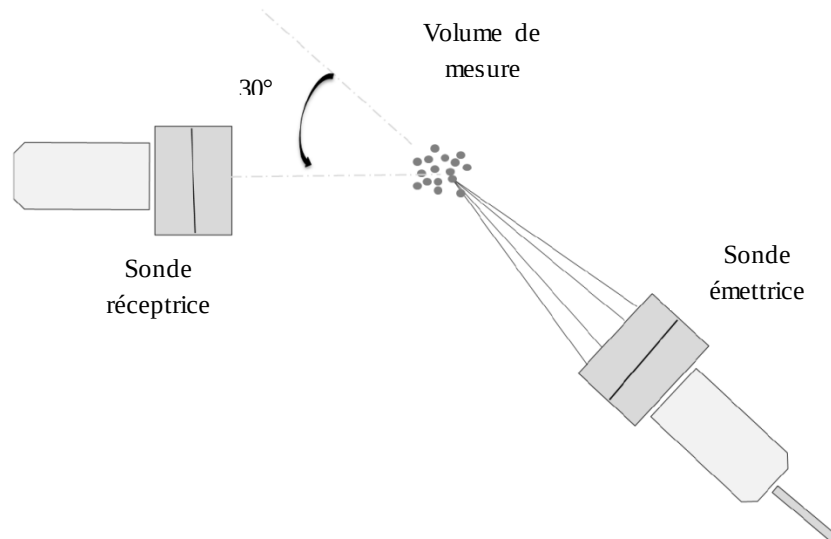


Figure D.26. Schéma du banc PDPA

La partie émettrice comprend un système de deux diodes laser d'une puissance de 1W de la marque Coherent (modèle Genesis MX 488-1000 SLM et Genesis MX 532-1000 SLM). Les lasers émettent à 488 nm et 532 nm avec un diamètre de faisceau égal à 2,2 mm et un espacement entre faisceaux de 40 mm. Le système de combinaison des faisceaux est fourni par Dantec Dynamics®.

Un capteur à fibre optique 2D de 85 mm de diamètre (Dantec Dynamics 60X 83) est utilisé pour créer le volume de mesure. Le couplage laser est réalisé par un système optique Dantec FiberFlow. La distance focale de la partie émettrice est de 350 mm.

La partie de réception représente un collecteur de signal situé en avant et formant avec la sonde émettrice un angle de 30°. Cette partie est une sonde Dual PDA d'un diamètre de 112 mm. Sa longueur focale est de 310 mm.

La gamme des diamètres mesurables avec cette configuration est comprise entre environ 5 à 225 µm.

Le signal recueilli est transmis par la fibre optique au détecteur et est traité par le processeur BSA P80.

La précision de la mesure de vitesse annoncée est d'environ 5%, tandis que la précision de la mesure de la taille est de 10 à 20 % sur la valeur mesurée. La figure D.27 montre une photo d'ensemble de l'installation.

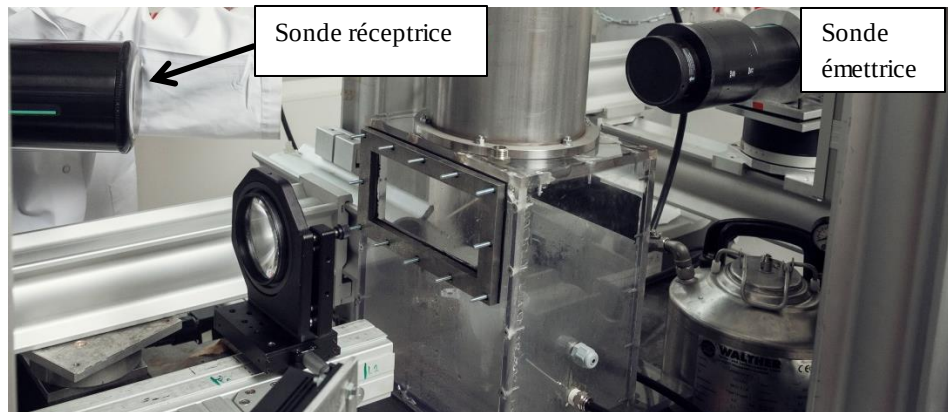


Figure D.27. Vue de face du banc PPA couplé au banc GRT

3.2. La méthode de mesure

Pour les mesures PDA, seul le générateur de goutte à l'air libre est utilisé. En effet, à cause des réflexions des différents faisceaux sur les fenêtres, la qualité du signal baisse drastiquement quand les mesures sont faites dans la cellule.

Pour pallier à ce problème, le générateur de gouttes est fixé hors de la cellule et de l'eau est utilisée à la place de la solution de MEA. Puisque la solution de MEA est composée de 70 % d'eau, les propriétés des deux liquides sont très proches et la distribution de taille générée est supposée être la même.

Le générateur de gouttes est fixé à une barre rétractable, elle-même fixée sur une traverse de marque ISEL pilotée par une télécommande. La traverse possède une précision de 0,02 mm.

La figure D.28 est un schéma du système. Ce montage permet des mesures de taille et de vitesse (selon O_x et O_z) à différentes hauteurs de chute (ou distances de l'injecteur) z allant de 0,5 à 25 cm. De plus, pour chaque z , plusieurs mesures selon l'axe (O_x) sont faites, comme indiqué dans la figure D.28.

A chaque hauteur de chute (z fixé), la plage Δx à mesurer est centrée dans le spray et est déterminée à partir du nombre de particules. En effet, la mesure PDA permet de connaître le nombre de particules dans le volume de mesure.

Pour cela, une fois les faisceaux laser envoyés sur le spray, la traverse est activée pour déplacer le spray vers les extrémités $x_{\min}$ et $x_{\max}$. Ces derniers sont localisés avec un nombre de particules inférieur à 100. Une fois les extrémités denses connues, et donc la plage Δx , celle-ci est divisée en 7 mesures en moyenne.

Chaque mesure (z, x) est effectuée pour une validation sphérique minimum de 70 %. De plus, afin de garantir la bonne précision des mesures, un très grand nombre de particules est mesuré allant de 6000 dans les zones peu denses à 20 000 dans les zones les plus denses (Annexe D).

En effet, dans les zones peu denses, telles qu'à d'importantes hauteurs de chute et aux bords du volume de mesure, le nombre de particule diminue à environ 6000 à $z = 25$ cm.

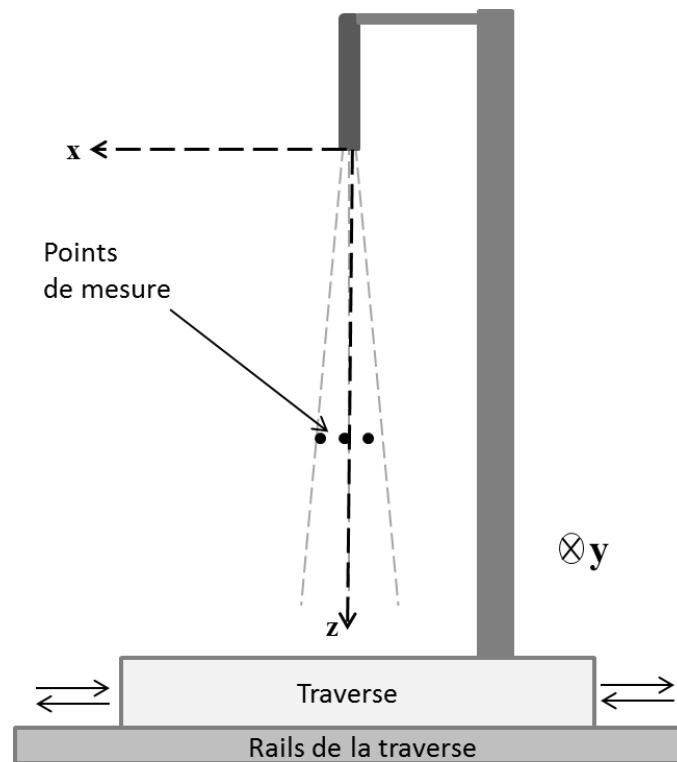


Figure D.28. Schéma des mesures par PDA

Le tableau D.2 récapitule les paramètres opératoires pour les mesures PDA.

Liquide atomisé	Eau
Atmosphère	Air (hors cellule)
Température	20 °C
Débit de liquide	45 mL.min ⁻¹
Nombre de mesure sur z	5
Nombre de mesure sur x à z fixé	7 en moyenne

Tableau D.2. Conditions opératoires des mesures par PDA

Le prochain chapitre (III.) présente les résultats obtenus lors des mesures par PDA avec les conditions opératoires indiquées dans le tableau D.2.

Les distributions de taille et de vitesse sont mesurées à différentes hauteurs de chute z : 5, 10, 15, 20 et 25 cm et en plusieurs points (z,x) dans une gamme centrée dans le spray de 20 mm.

III. Résultats: Caractérisation de la distribution de taille et de vitesse par PDA

Ce paragraphe présente deux résultats majeurs : la distribution de taille et la distribution de vitesse du spray généré par un atomiseur piézoélectrique.

Les résultats des mesures, obtenues par PDA, sont tracés en fonction de la hauteur de chute z . Celle-ci est définie comme étant la distance entre le volume de mesure et la sortie de l'injecteur. Les mesures sont effectuées avec de l'eau à la température de 20 °C en dehors de la cellule de captage, comme indiqué au tableau D.2.

Toutes les mesures PDA sont centrées sur le spray (aux alentours de $x = 0$ mm), de même que les mesures GRT. Le centre du spray, comme volume de mesure, est choisi car c'est celui qui présente le plus de stabilité dans le spray. De plus, pour les mesures GRT, la mesure de température n'est significative que quand un assez grand nombre de gouttes est en contact avec le thermocouple, ce critère n'est rempli qu'au centre du spray où la densité de gouttes est la plus grande.

1. La distribution de taille

Pour chaque hauteur de chute (z fixé), la distribution de taille est mesurée en plusieurs points. Ainsi, pour chaque point de mesure de coordonnées (z,x), environ 20000 particules sont mesurées avec un critère dit de sphéricité minimum de 70 %.

La figure D.29 montre un exemple de distribution de taille proche de l'injecteur, à $z = 10$ cm et $x = 0$ mm.

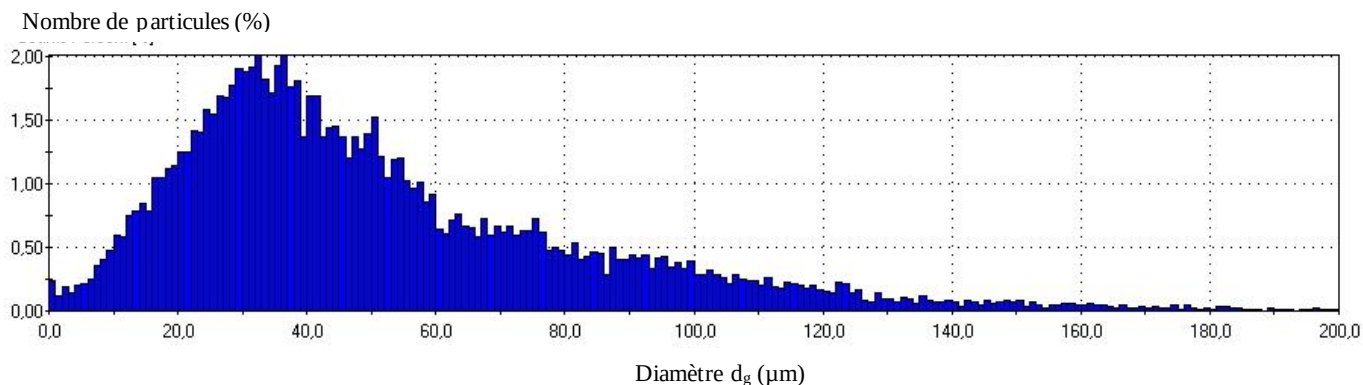


Figure D.29. Distribution de taille à $z = 10$ cm et $x = 0$ mm

Quel que soit z et x , les distributions de taille, mesurées entre 0 et 200 μm , sont très similaires et présentent une loi normale avec un diamètre moyen arithmétique aux alentours de 50 μm .

La mesure possède une précision de 10 à 20 % sur le diamètre mesuré, annoncée par le fournisseur. Chaque mesure dans une classe de taille nécessite un nombre suffisant de particules pour être significative, c'est pour cela qu'un grand nombre de particules est choisi pour la mesure (20 000).

L'annexe D1 montre le nombre de points de mesure par hauteur, et le nombre de particules mesuré par point (z,x).

La figure D.30 montre l'évolution du diamètre moyen arithmétique, noté d_{10} , sur l'axe (Ox) pour plusieurs hauteurs de chute z . La plage de mesure Δx est d'environ 20 mm car la mesure PDA, comme la mesure GRT, est centrée dans le spray. En effet, à cause des instabilités du jet, c'est la partie du spray qui est la moins « turbulente » et qui contient le plus de gouttes. Aussi, ceci permet de comparer et d'utiliser les valeurs issues des mesures par GRT, puisque celles-ci sont également centrées dans le spray.

Les résultats montrent que les diamètres moyens arithmétiques à chaque hauteur sont très proches sauf pour $z = 25$ cm. De plus, une variation de $10 \mu\text{m}$ est observée dans la plage Δx mais ne suit pas la tendance attendue (parabole). Cette déviation est dans l'incertitude de la mesure (20 %) mais peut aussi révéler l'instabilité du jet, même avec une mesure centrée dans le spray.

Les valeurs élevées obtenues à la hauteur de chute $z = 25$ cm laissent penser à une coalescence de goutte loin du générateur, toutefois les mesures sont effectuées avec une validation sphérique d'environ 70 % afin de ne pas prendre en compte les gouttes déformées. Ces valeurs à $z = 25$ cm sont donc dues à l'incertitude de la mesure mais aussi au plus faible nombre de particules mesurées à cette hauteur de chute (Annexe D1). En effet, dans les zones peu denses, il est difficile de faire une mesure sur un grand nombre de particules. Par conséquent, la mesure au niveau de cette zone instable et peu dense est statistiquement moins significative que les autres et pourrait ne pas être prise en compte.

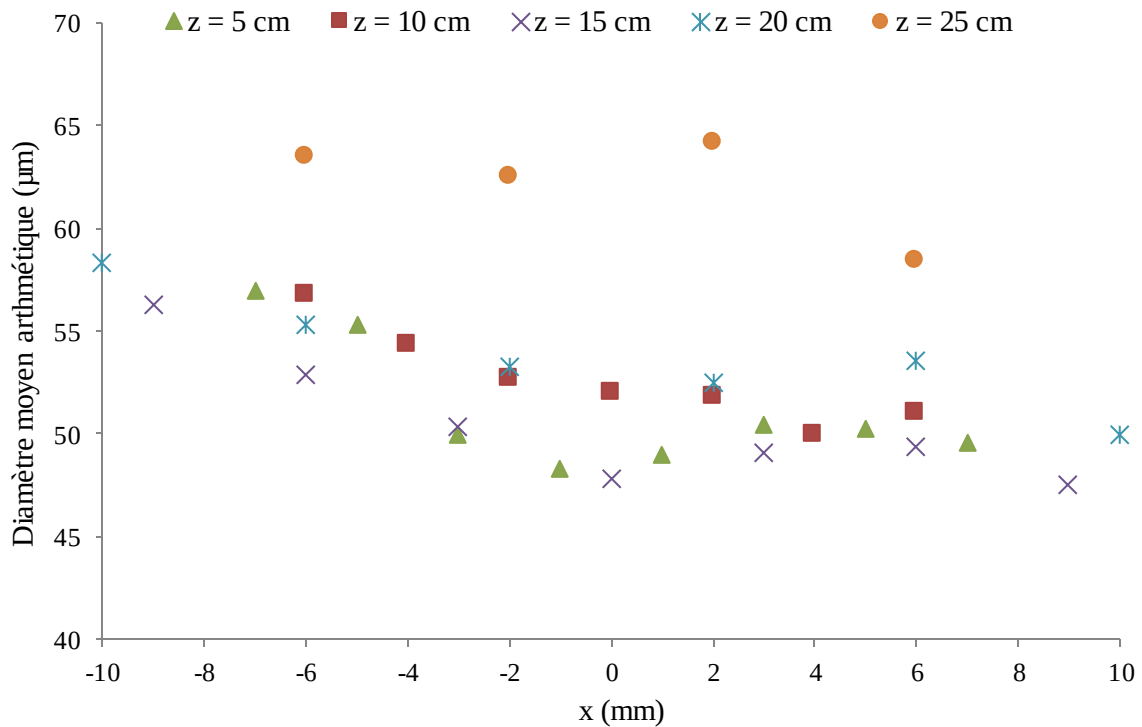


Figure D.30. Evolution de d_{10} en fonction de x et de z

La figure D.31 présente les résultats des moyennes sur le diamètre $d_{pq} = D [p,q]$ en fonction de la hauteur de chute selon la définition :

$$d_{pq} = \sqrt[p-q]{\frac{\sum_i n_i d_i^p}{\sum_i n_i d_i^q}} \quad (D.10)$$

Ainsi, le diamètre d_{10} ou $D [1,0]$ correspond à la moyenne arithmétique de la distribution de diamètre présentée dans la figure D.29. L'incertitude de la mesure de d_{10} est la même que la mesure de diamètre par PDA. Les résultats montrent que $d [p,q]$ augmente légèrement pour les plus grandes hauteurs de chute. Ainsi, le d_{10} augmente de $10 \mu\text{m}$ entre 5 et 25 cm.

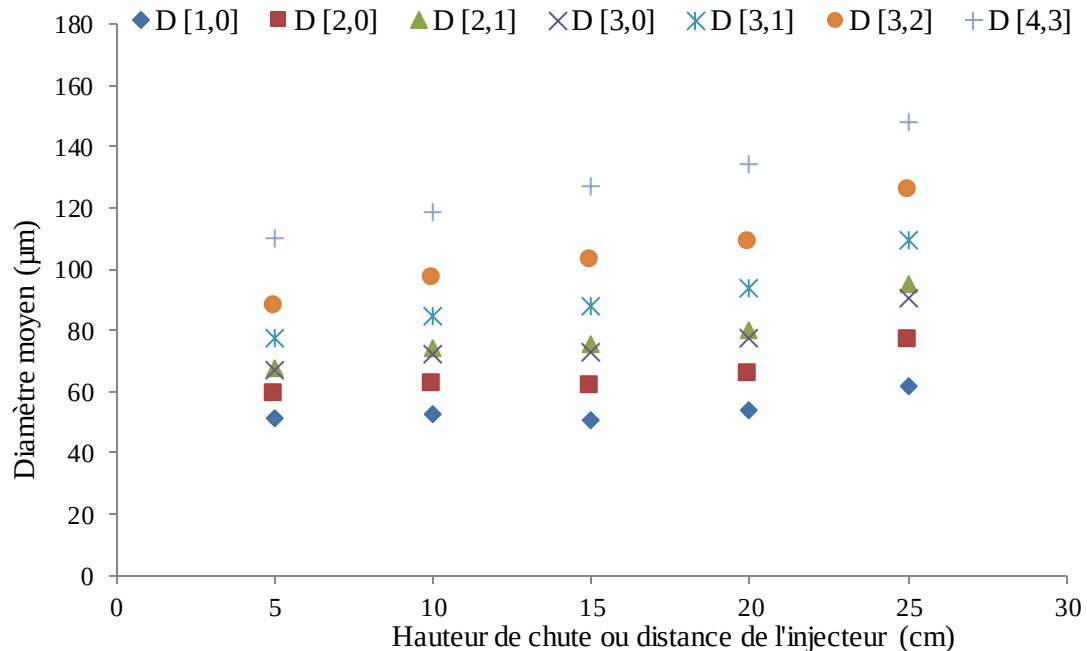


Figure D.31. Evolution des $D [p,q]$ en fonction de la hauteur z

2. La distribution de vitesse

Pour chaque hauteur (z fixé), les distributions de vitesse sur les axes (Oz) et (Ox) sont mesurées simultanément avec la distribution de taille aux mêmes points (annexe D1). L'incertitude sur la mesure de vitesse est de 5 % de la valeur mesurée.

Les figures D.32 et D.33 montrent un exemple de distribution de vitesses selon l'axe (Oz) et (Ox) respectivement, pour un point de mesure proche de l'injecteur, à $z = 10 \text{ cm}$ et $x = 0 \text{ mm}$.

Les résultats de la figure D.32 montrent que la distribution de vitesse sur l'axe (Oz) ou vitesse de chute décrit une gaussienne aux alentours de $1,2 \text{ m.s}^{-1}$.

La figure D.33 montre que le jet est stable puisque la vitesse V_x est quasi-nulle pour $x = 0 \text{ mm}$. Pour un autre point de mesure, à la même hauteur, mais 2 mm plus loin en (Ox), c'est-à-dire pour le point $(z ; x) = (10 \text{ cm} ; -2 \text{ mm})$, la vitesse axiale V_x devient légèrement plus importante illustrant l'instabilité du jet. (Figure D.34).

Les moyennes arithmétiques des vitesses V_x et V_z , respectivement notées U_x et U_z , sont tracées en fonction de la hauteur de chute z dans la figure D.35. Les résultats montrent que la vitesse axiale U_x peut être négligeable devant la vitesse de chute U_z . Toutefois son existence révèle une forme légèrement conique du jet mais aussi l'instabilité de l'écoulement suivant l'axe (Ox).

Nombre de particules (%)

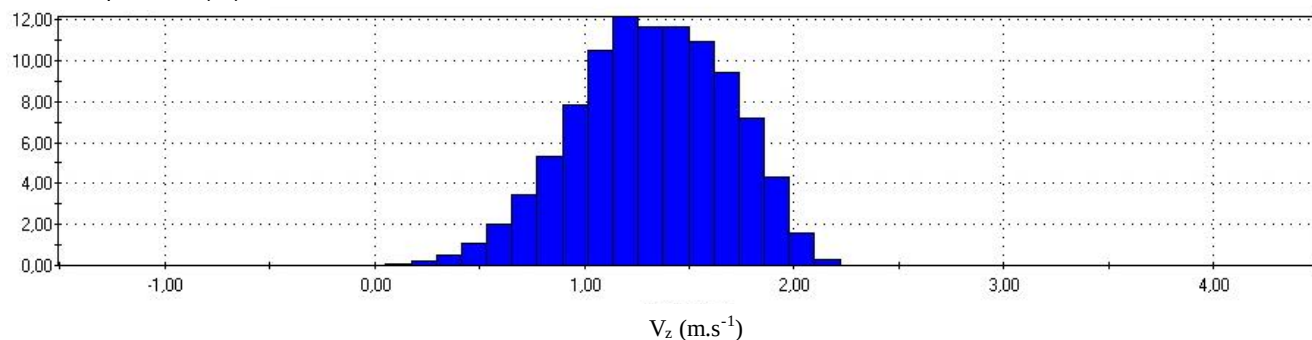


Figure D.32. Distribution de la vitesse de chute V_z ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)

Nombre de particules (%)

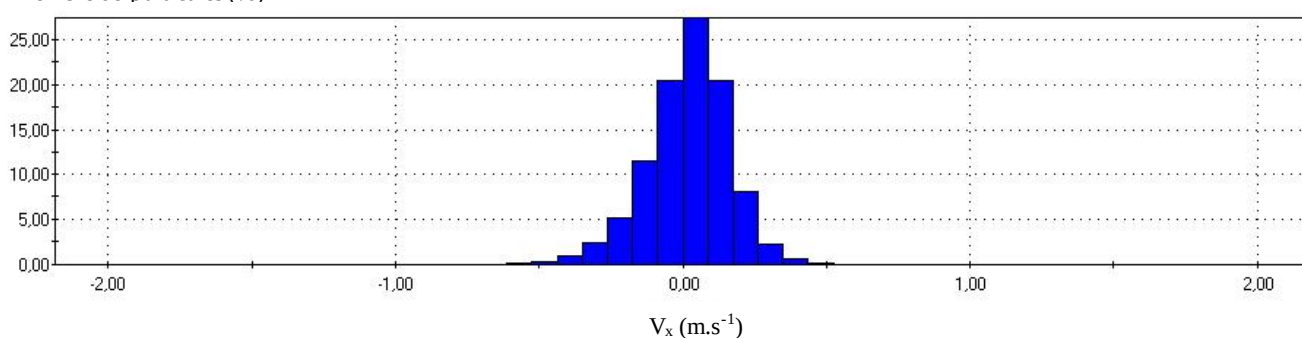


Figure D.33. Distribution de la vitesse axiale V_x ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)

Nombre de particules (%)

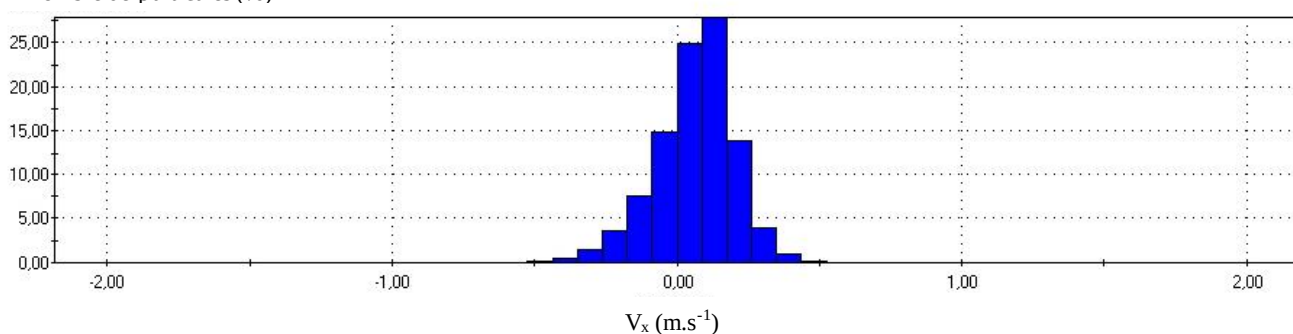


Figure D.34. Distribution de la vitesse axiale V_x ($z = 10$ cm, $x = 2$ mm)

Enfin, les figures D.36 et D.37 présentent respectivement un histogramme des vitesses de chute V_z et axiale V_x de chaque particule mesurée en fonction de son diamètre. Les valeurs correspondent à une hauteur de chute de $z = 10$ cm centrée à $x = 0$ mm.

Les résultats montrent un plus grand étalement de la vitesse axiale selon (Ox) pour les gouttes de faibles diamètres. Ceci veut dire que les plus petites gouttes ont un écoulement plus instable que les autres gouttes.

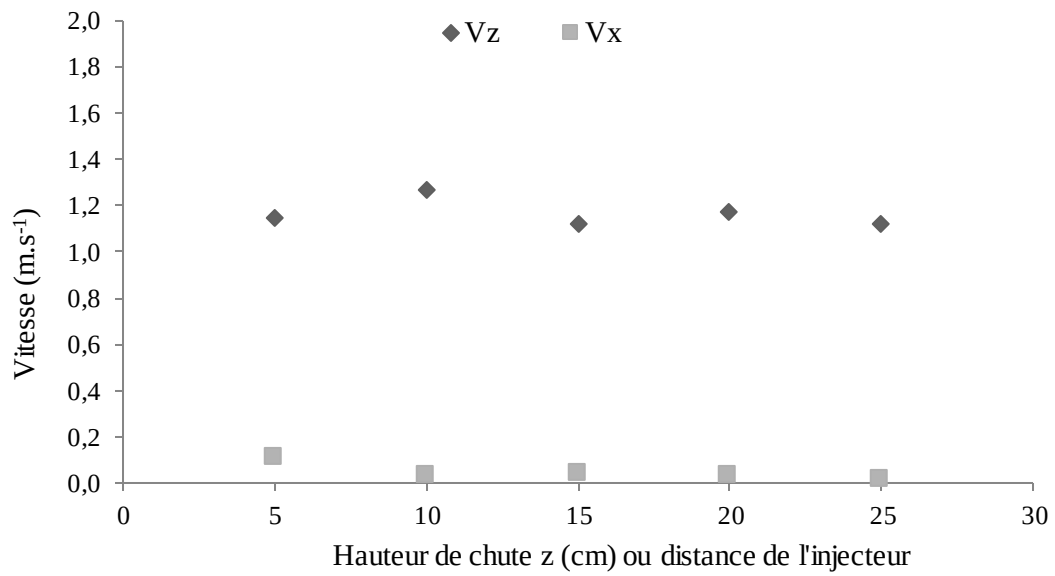


Figure D.35. Evolution de la vitesse selon (Oz) et (Ox) en fonction de la hauteur de chute

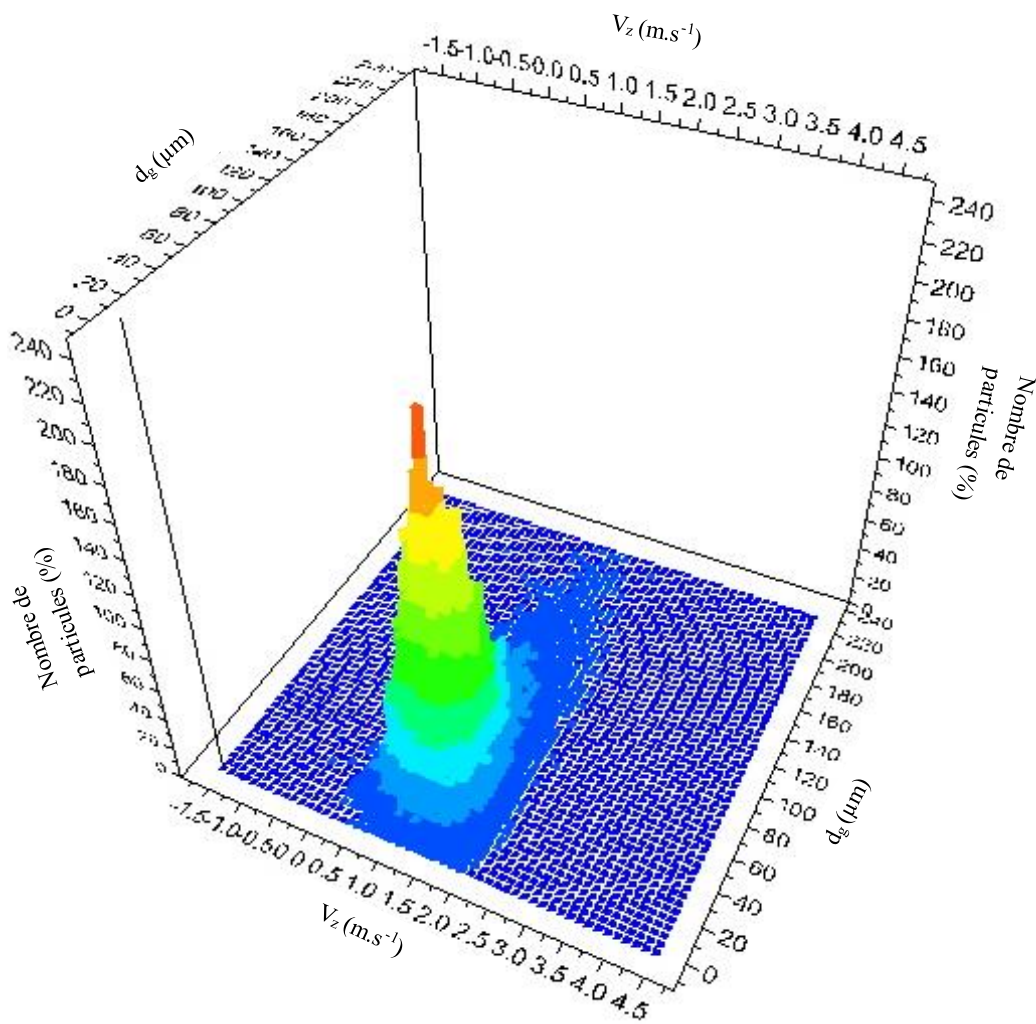


Figure D.36. Evolution de la vitesse de chute V_z des particules en fonction de leurs diamètres ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)

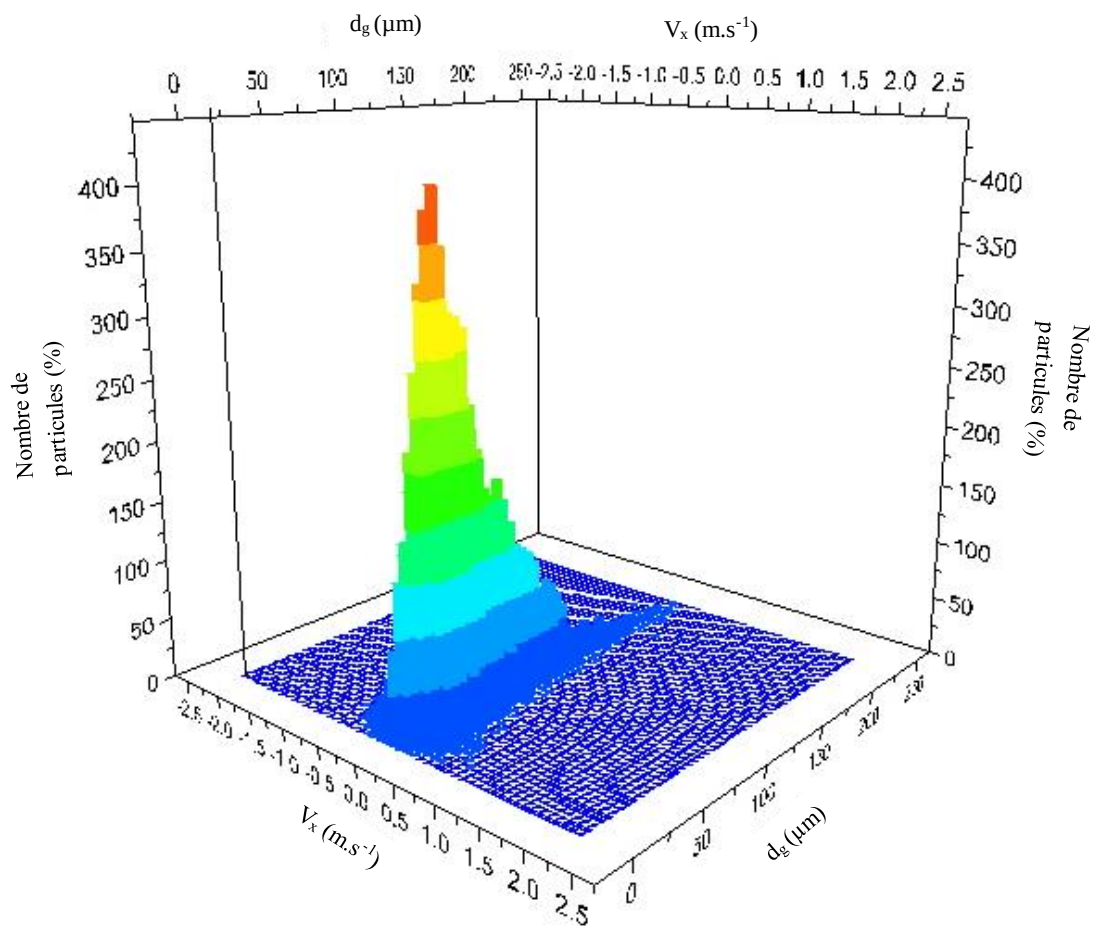


Figure D.37. Evolution de la vitesse axiale V_x des particules en fonction de leurs diamètres ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)

IV. Résultats : Mesure de transfert de matière lors de l'absorption chimique du CO₂

1. Résultats préliminaires : Mesure de l'indice de réfraction d'un spray non réactif

Les résultats préliminaires présentés dans ce chapitre concernent des mesures effectuées dans les mêmes conditions que celles énoncées dans le tableau D.2. Ainsi, l'indice de réfraction d'un spray d'eau est mesuré par GRT dans les mêmes conditions que celle des mesures PDA : L'eau, à température de 20 °C, est atomisée à l'aide du générateur piézoélectrique en dehors de la cellule de captage. Pour ces mesures, une hauteur de chute de 5 cm est choisie.

En plus de la distribution d'indice de réfraction, les mesures GRT permettent d'accéder à la distribution de taille. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par PDA.

Ce paragraphe montre aussi en détail la méthode utilisée pour mesurer l'indice de réfraction.

Toutes les mesures effectuées par GRT durant cette étude concernent le centre du spray $x \approx 0$ mm car c'est là où le jet est le plus stable. De plus, la mesure de température par thermocouple est plus significative au centre du spray car la densité de gouttes y est la plus importante. Enfin, les gouttes au centre du spray sont celles qui décrivent le mieux une trajectoire rectiligne permettant d'obtenir un temps de contact à partir de la hauteur de chute et de la vitesse moyenne des gouttes.

1.1.L'incertitude sur la mesure d'indice de réfraction

L'incertitude sur la mesure de l'indice de réfraction provient de :

- L'incertitude de la calibration angulaire
- L'incertitude de la caméra
- L'incertitude du code

L'incertitude de la calibration provient de l'incertitude du goniomètre et de la régression linéaire permettant de relier les pixels aux angles de diffusion. La précision du goniomètre est de 0,01 ° tandis que l'erreur provenant de la régression linéaire est de moins de 0,02 °.

L'incertitude de la calibration est donc de 0,03 °. L'incertitude sur la caméra est de un pixel, ce qui correspond à une incertitude sur l'angle de diffusion de 0,01 ° obtenue avec la calibration angulaire. Ce qui amène à une incertitude (caméra et calibration) de 0,04 °. Cet écart d'angle correspond à une incertitude de 0,0003 sur l'indice de réfraction. Enfin, l'incertitude théorique du code utilisé est de 0,0001 sur l'indice de réfraction (Saengkaew 2006). L'incertitude globale d'une mesure par GRT dans les conditions expérimentales mises en place dans cette étude est de 0,0004 sur l'indice de réfraction.

1.2.L'indice de réfraction

Grâce au banc optique mis en place et présenté dans (II.2.), environ 200 photos d'arcs en ciel sont prises durant l'expérience. La figure D.38 montre un exemple d'arc en ciel généré par des gouttes d'eau à 20 °C et à $z = 5$ cm.

Chaque arc en ciel individuel créé par une goutte dans le volume de mesure situé dans le spray est le résultat des interférences entre les rayons d'ordre $p=2$ ayant subi une réflexion interne dans cette goutte. L'arc en ciel global est créé par la sommation de tous les arcs en ciel individuels créés par chaque particule située dans le volume de mesure.

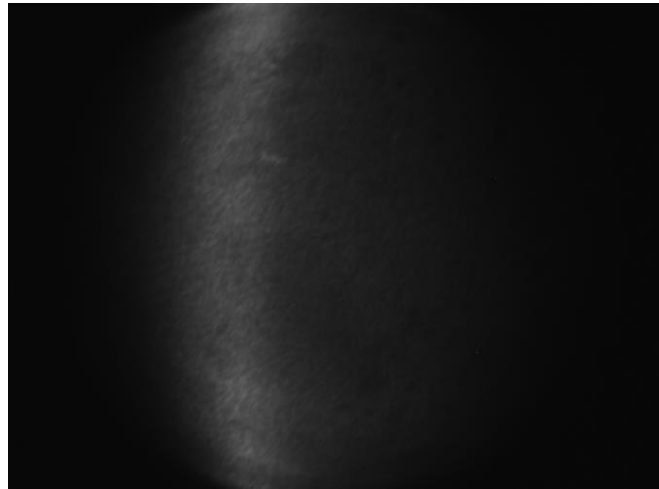


Figure D.38. Arc en ciel généré par des gouttes d'eau à 20 °C

Grâce à la calibration angulaire reliant chaque pixel à un angle de diffusion, l'intensité lumineuse normalisée autour de l'angle de l'arc en ciel est tracée en fonction de l'angle de diffusion dans la figure D.39, à gauche.

Cette figure est une visualisation de l'interface du code développé par Saengkaew et Gréhan (2006) afin d'extraire l'indice de réfraction à partir de l'intensité lumineuse et les angles de diffusion correspondant.

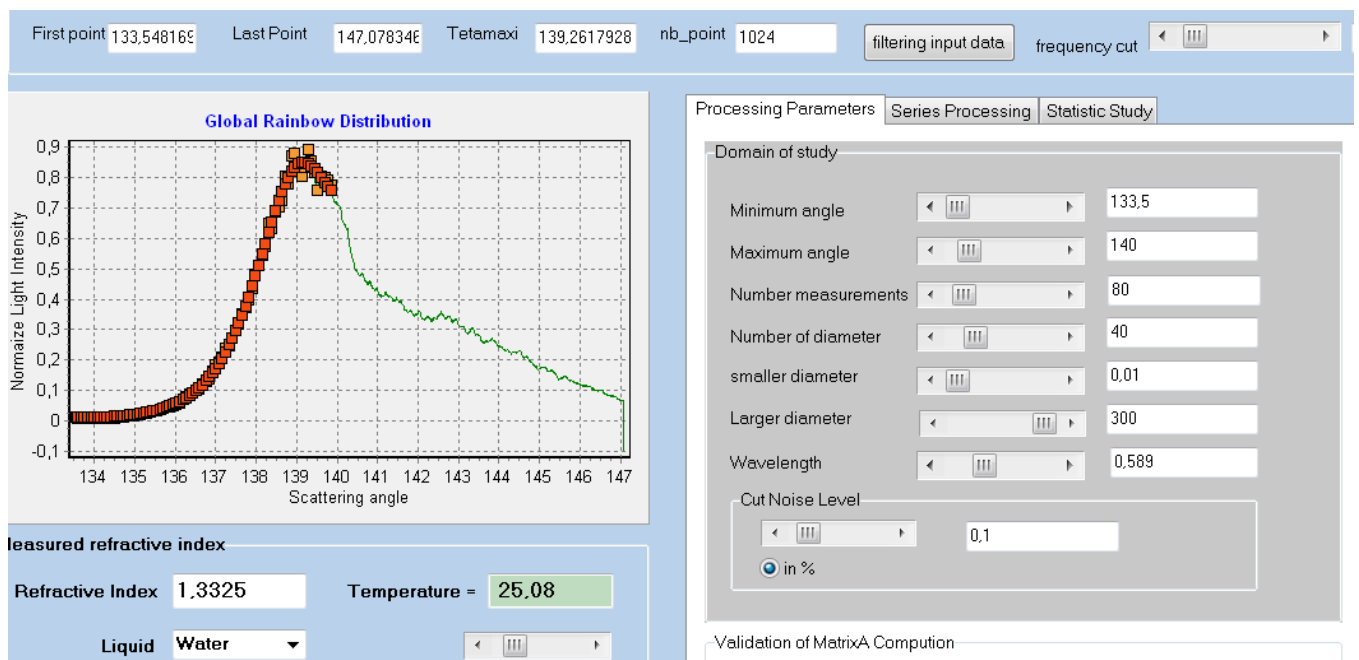


Figure D.39. Interface du code mesurant l'indice de réfraction selon la théorie de Nussenzveig

Comme expliqué précédemment, le code d'inversion appliquant la théorie de Nussenzveig est utilisé dans cette étude et un indice de réfraction est extrait par image à partir de l'intensité diffusée normalisée et l'angle de diffusion.

Le code estime d'abord une première valeur de l'indice de réfraction à partir de la position globale de l'arc par l'optique géométrique.

Avec cet indice de réfraction géométrique, une matrice est ensuite calculée en utilisant la théorie de Nussenzveig. Chaque ligne de la matrice correspond à l'intensité de diffusion dans une direction donnée et chaque colonne est associée à l'intensité diffusée pour un diamètre donné.

Une distribution de taille est calculée en utilisant la méthode des moindres carrés (NNLS, pour Non-Negative Least Square).

La matrice arc-en-ciel est ensuite inversée pour réduire au minimum la distance entre l'arc global mesuré et celui simulé par la théorie de Nussenzveig, et ce afin d'obtenir les meilleures valeurs pour l'indice de réfraction et la distribution de taille.

Cette procédure est effectuée pour chaque image prise lors des expériences (environ 200 images) et la distribution d'indice de réfraction est obtenue (figure D.40).

Une fois la distribution d'indice de réfraction extraite, un indice de réfraction moyen peut être calculé : 1,3332 avec un écart type de 0,0004 sur l'indice de réfraction.

L'écart type de 0,0004 de cette distribution est dans l'incertitude de la mesure d'indice de réfraction, présentée dans le précédent paragraphe.

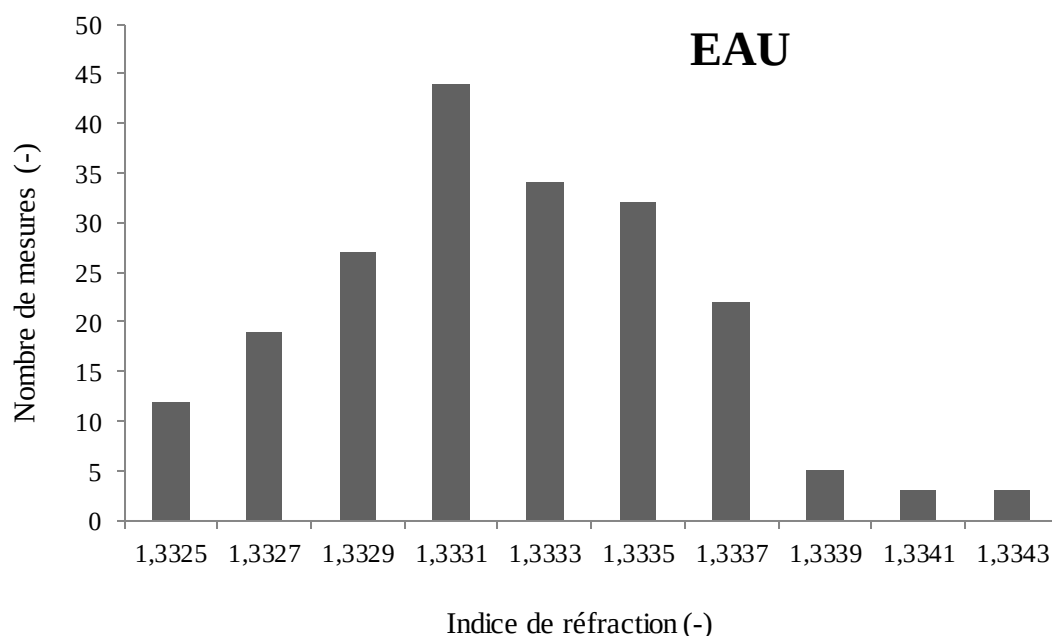


Figure D.40. Distribution de l'indice de réfraction (eau, $z = 5$ cm, 20°C)

1.3. La distribution de taille par GRT

Comme expliqué précédemment, en plus de l'indice de réfraction, la GRT fournit des informations sur la taille des gouttes. La figure D.41 présente les résultats de la distribution de taille mesurée pour un spray d'eau à 20 °C dans les conditions indiquées dans le tableau D.2. Cette distribution de taille correspond à la distribution d'indice de réfraction de la figure D.40.

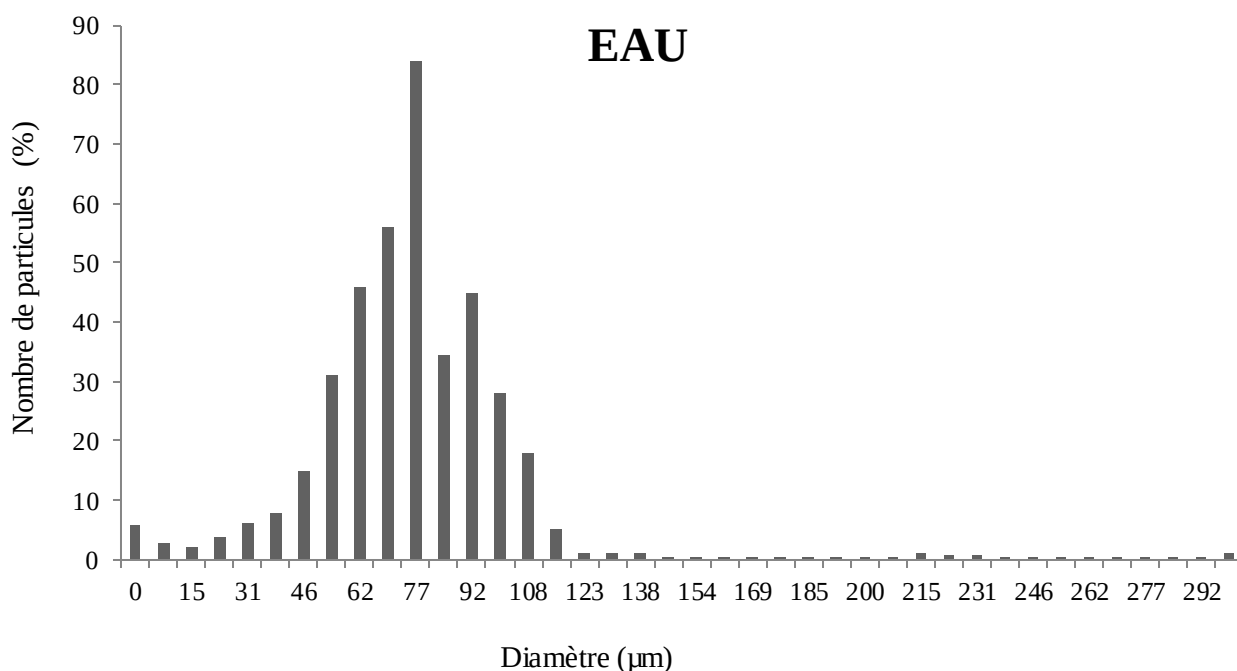


Figure D.41. Distribution de taille mesurée par GRT (eau, $z = 5$ cm, 20 °C)

La distribution décrit une gaussienne de diamètre moyen arithmétique égal à 76,7 µm. Son écart type est de 30,7 µm.

1.4. Discussion et conclusion

Des expériences préliminaires ont été conduites sur un spray généré par un atomiseur piézoélectrique dont les conditions opératoires sont rappelées dans le tableau D.2. Ces expériences consistent à utiliser simultanément les techniques PDA et GRT pour mesurer les distributions de taille, de vitesse et d'indice de réfraction du volume de mesure centré au centre d'un spray non réactif.

Les résultats par PDA montrent que la distribution de taille est plutôt constante sur l'axe (Ox) permettant de faire une moyenne par hauteur de chute. L'évolution des diamètres moyens selon la hauteur de chute (Axe Oz) montre que ceux-ci augmentent légèrement pour les plus grandes hauteurs de chute, toutefois la déviation est principalement dans l'incertitude de la mesure du diamètre par PDA.

Les expériences GRT sont conduites dans les mêmes conditions que le PDA et permettent de comparer, à la hauteur de chute de 5 cm, les résultats obtenus par les deux techniques. Le diamètre moyen arithmétique $D [1,0]$ à $z = 5$ cm obtenu par PDA est de 51,2 µm tandis que celui obtenu par GRT est de 76,7 µm.

Ainsi, le diamètre moyen arithmétique obtenu par GRT se situe entre le diamètre moyen arithmétique et le diamètre de Sauter obtenus par PDA.

Une observation similaire a été faite par Van Beeck et al. (2003), en comparant les mesures par PDA et par GRT sur un spray plat (flat fan spray) d'eau. L'écart entre les deux valeurs peut être expliqué par la présence de gouttes non sphériques, influençant la distribution de taille GRT.

Des expériences d'ombroscopie sont effectuées afin de visualiser la forme des gouttes. Cette technique consiste à prendre des photos des particules avec une caméra. Le montage est constitué d'une source lumineuse, d'un spray et d'une caméra CCD.

L'image ombrée des particules dans le volume de mesure est projetée sur la surface de la caméra et les tailles des particules sont déterminées par la relation pixels/taille obtenue avec une mire placée dans le plan d'acquisition des particules.

Les figures D.42 et D.43 montrent des exemples de gouttes d'eau générées dans les conditions listées dans le tableau D. 2, à $z = 2,5$ cm et $z = 10$ cm respectivement. Ces images proviennent du centre du spray ($x = 0$ mm) et sont des exemples de l'existence de gouttes non sphériques générées par l'atomiseur piézoélectrique.

De plus, la figure D.44 est une image prise dans les mêmes conditions, à $z = 10$ cm et $x = 0$ mm, montrant la coalescence de deux gouttes.

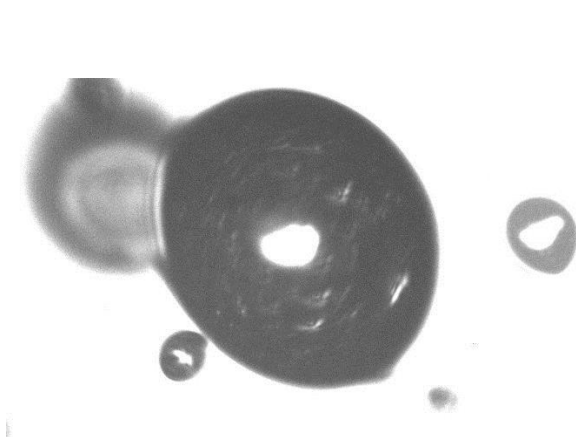


Figure D.42. Exemple de gouttes non sphériques observées par ombroscopie ($z = 10$ cm et $x = 0$ mm)

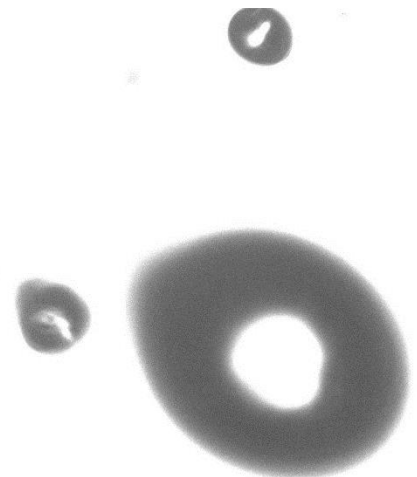


Figure D.43. Exemple de gouttes non sphériques observées par ombroscopie ($z = 2,5$ cm et $x = 0$ mm)

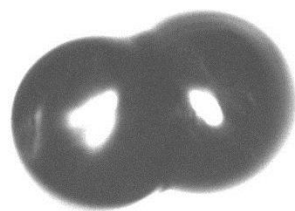
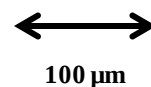


Figure D.44. Exemple de gouttes coalescentes observées par ombroscopie ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)



2. Mesure du transfert de matière lors de l'absorption du CO₂

2.1.Objectifs

L'objectif de cette étude est de mesurer la concentration de CO₂ absorbé dans un spray réactif lors du captage du CO₂ par des gouttes de MEA en fonction de la hauteur de chute (distance de l'orifice du générateur). Les gouttes initialement titrées à 30 % en MEA sont plongées dans une atmosphère de CO₂ pur afin de négliger la résistance au transfert côté gaz.

Ainsi, l'étude s'intéresse au transfert de matière côté liquide afin de valider l'utilisation de la réfractométrie GRT pour la mesure du transfert de matière. Pour ceci, trois étapes sont indispensables pour l'obtention du suivi de matière.

Dans un premier temps, l'arc en ciel généré par des gouttes de MEA 30 % avant l'absorption (MEA propre) et l'arc en ciel généré par des gouttes de MEA pendant l'absorption chimique en présence de CO₂ pur permettent de visualiser le déplacement de l'angle d'arc en ciel. En effet, ce déplacement permet la validation de l'utilisation de la réfractométrie GRT pour le suivi du transfert de matière.

Dans un second temps, la distribution d'indice de réfraction pour chaque hauteur de chute est d'abord obtenue avant l'absorption et après l'absorption à cinq hauteurs de chute : 5, 10, 15, 20 et 25 cm. L'indice de réfraction est calculé à l'aide du code présenté dans le premier chapitre (paragraphe 1.2.). Une moyenne d'indice de réfraction de la distribution obtenue dans le volume de mesure permet de tracer l'évolution de l'indice de réfraction moyen en fonction de la hauteur de chute.

Enfin, en mesurant la température moyenne dans le spray à chaque hauteur, l'évolution de la concentration de CO₂ absorbé est tracée en fonction de la hauteur de chute. Ceci est obtenu grâce à la calibration reliant l'indice de réfraction et la température à la concentration de CO₂ absorbé présentée dans la partie B.

2.2.Le déplacement de l'arc en ciel

Cette partie présente un résultat permettant de valider l'utilisation de la GRT pour mesurer l'évolution du transfert de matière.

Pour chaque expérience à une hauteur de chute définie, plus de 200 images d'arc en ciel sont prises. Ceci permet d'obtenir une bonne répétabilité des mesures et un indice de réfraction moyen représentatif du volume de mesure.

La figure D.45 (a) montre les images obtenues pour un arc en ciel de gouttes titrées à 30% massique en MEA avant et après réaction chimique avec le CO₂.

L'arc en ciel global est translaté vers la droite après absorption du CO₂. Ceci veut dire que l'indice de réfraction a changé puisque la position de l'arc en ciel global est une fonction de l'indice de réfraction des gouttes.

A l'aide de la calibration angulaire, l'évolution de l'intensité lumineuse autour de l'angle d'arc en ciel est obtenue en fonction de l'angle de diffusion. L'arc en ciel global est caractérisé par un pic d'intensité comme le montre la figure D.45 (b). Ce pic d'intensité est translaté vers de plus grands angles de diffusion.

En effet, l'angle d'arc en ciel, situé aux alentours de l'inclinaison de la courbe augmente après l'absorption. Etant donné que l'angle d'arc en ciel augmente avec l'indice de réfraction et que l'indice de réfraction augmente avec la quantité de CO_2 absorbé mais diminue avec la température, deux conclusions peuvent être tirées.

Premièrement, l'indice de réfraction après absorption est supérieur à celui avant l'absorption. Deuxièmement, puisque cette translation d'arc en ciel résulte d'une augmentation de la concentration de CO_2 absorbé et/ou d'une diminution de la température et que la réaction entre le CO_2 et la MEA est exothermique, la translation de l'arc en ciel permet de dire que la concentration de CO_2 absorbé augmente et que l'absorption chimique a lieu.

La compétition entre ces deux phénomènes, dont l'un tend à augmenter l'indice de réfraction et l'autre à le diminuer, nécessite une mesure de la température moyenne du spray à chaque hauteur afin de pouvoir obtenir la concentration de CO_2 absorbé. Cette mesure, à chaque hauteur de chute, est effectuée grâce à un thermocouple au centre du spray afin d'avoir une mesure significative.

Il est cependant intéressant de noter que l'impact de la concentration de CO_2 absorbé sur l'indice de réfraction est bien supérieur à celui de la température, comme indiqué dans la Partie B.

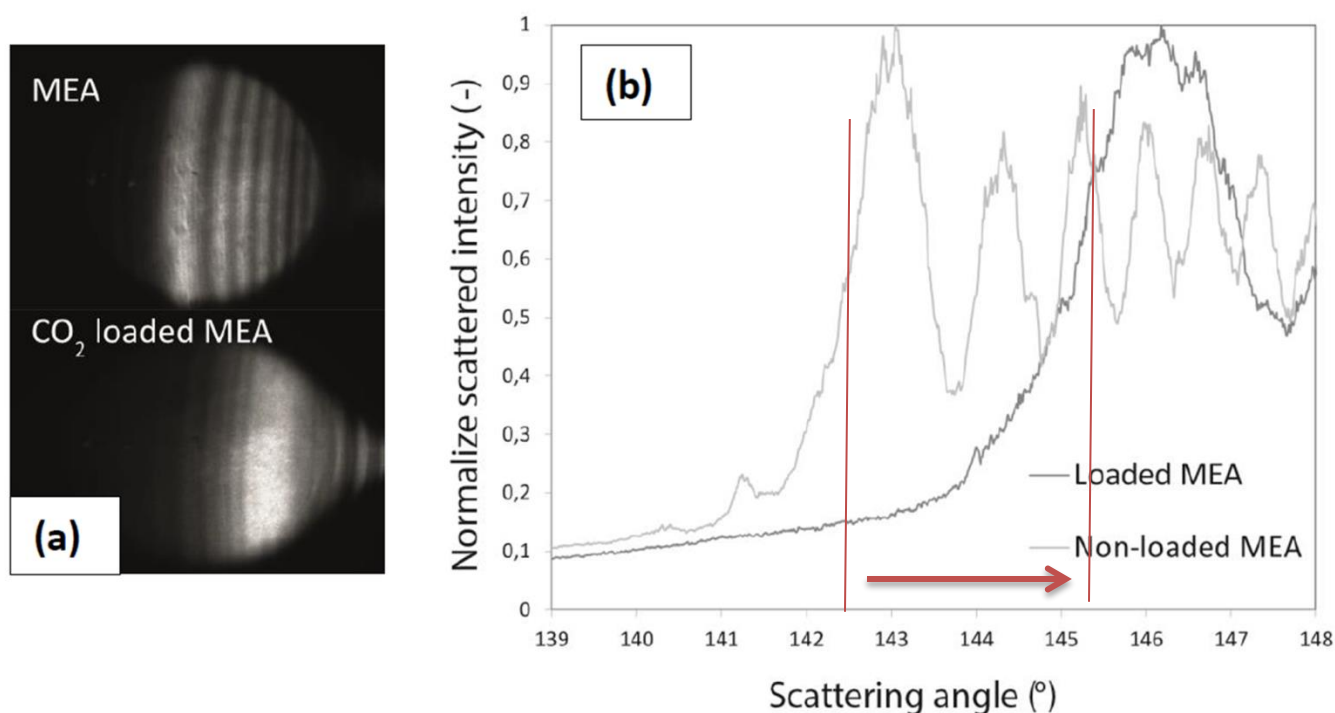


Figure D.45. Déplacement de l'arc en ciel

- (a) Images de l'arc en ciel généré par des gouttes de MEA 30 % avant l'absorption (haut) et pendant l'absorption (bas)
- (b) Intensité lumineuse normalisée en fonction de l'angle de diffusion correspondant aux images de la figure D.45(a)

2.3.L'évolution de l'indice de réfraction avec la hauteur de chute

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont effectués dans la cellule de captage décrite dans II.1 couplée au banc optique GRT décrit dans le paragraphe II.2. Toutes les mesures sont effectuées au centre du spray quel que soit la hauteur de chute considérée ($x \approx 0$ mm).

2.3.1. La distribution de l'indice de réfraction de la MEA propre

Dans un premier temps, la distribution d'indice de réfraction des gouttes de solution de MEA titrée à 30 % avant l'absorption est mesurée. La mesure est effectuée au milieu du spray après un balayage d'azote. Les résultats sont exposés à la figure D.46.

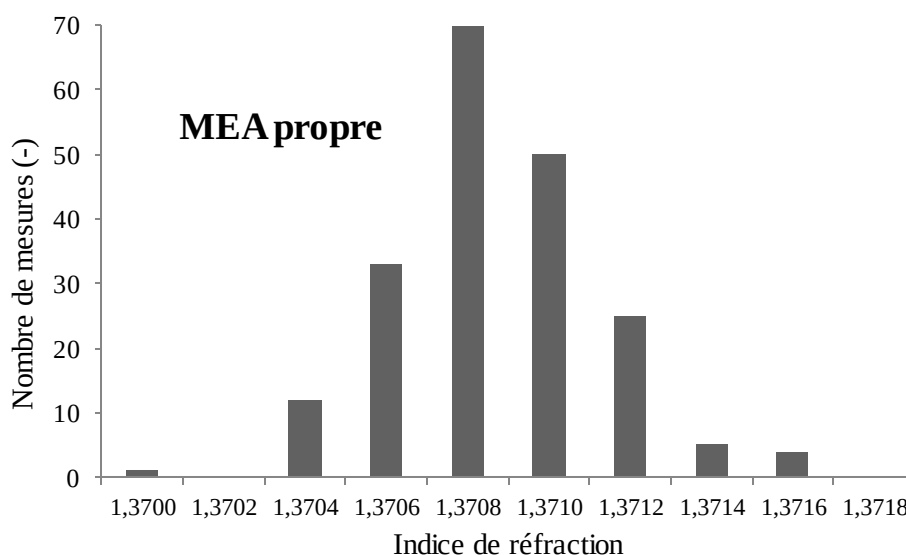


Figure D.46. Distribution de l'indice de réfraction pour de la MEA 30 % avant réaction (MEA propre) et une hauteur de 5 cm

La distribution d'indice décrit une gaussienne dont l'écart type est de 0,0003. L'indice de réfraction moyen est de 1,3709, ce qui correspond à une température de 18,5 °C. La température mesurée par le thermocouple est de 20 °C ce qui correspond à un indice de réfraction de 1,3707.

Les deux résultats sont en accord puisque cet écart entre les deux indices de réfraction se trouve dans l'incertitude de la mesure (paragraphe IV. 1.2.).

La distribution de taille obtenue par GRT est présentée dans la figure D.47.

Le diamètre moyen arithmétique de cette distribution est de 72,4 μm .

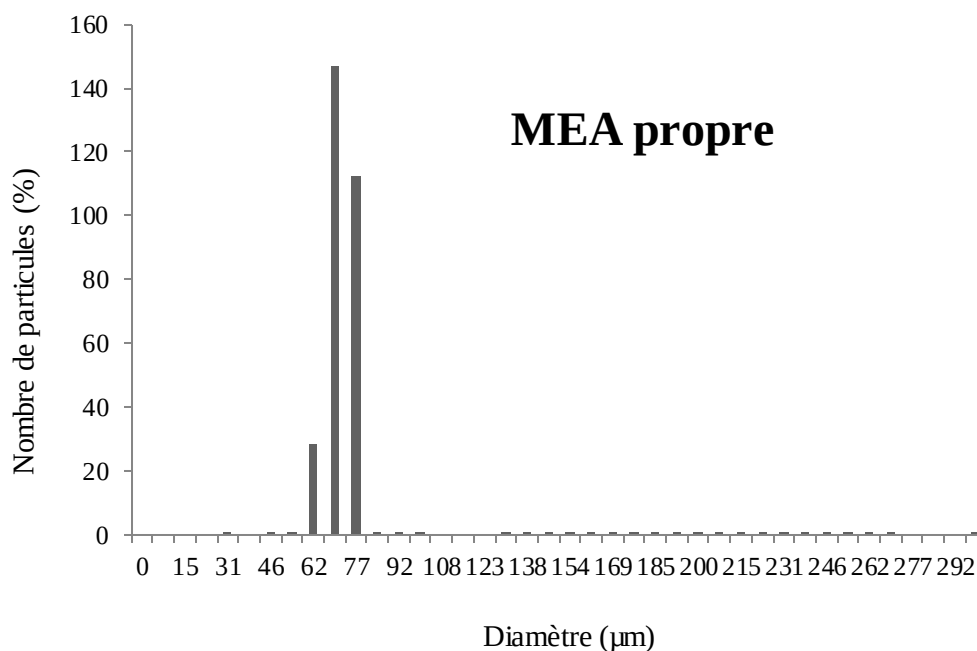


Figure D.47. Distribution de taille obtenue pour des gouttes de MEA 30 % à une hauteur de chute de 5 cm

2.3.2. L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la hauteur de chute

Les histogrammes des distributions de l'indice de réfraction après l'absorption du CO_2 par des gouttes de MEA à 30 % initialement sont présentés dans les figures D.48, D.49, D.50, D.51 et D.52 pour les hauteurs de chute de 5, 10, 15, 20 et 25 cm respectivement.

La distribution d'indice de réfraction (ou l'indice de réfraction moyen) des gouttes composées de MEA propre, présentée dans la figure D.46, est nettement inférieure aux distributions d'indices de réfraction après absorption du CO_2 (figures D.48 à D.52). Ainsi, l'indice de réfraction moyen augmente avec la hauteur de chute.

Le tableau D.3 indique l'indice de réfraction moyen arithmétique et l'écart type correspondant à la distribution à chaque hauteur z .

Les résultats montrent que l'indice de réfraction moyen augmente avec la distance entre le point de mesure et la sortie de l'injecteur. L'écart type sur la distribution est plus important pour les grandes hauteurs. Ceci est dû à l'instabilité de l'écoulement quand on s'éloigne de l'injecteur.

En effet, les mouvements de va et vient du jet changent le temps de séjour des gouttes à leur arrivée dans le faisceau laser. Par conséquent, les photos d'arc en ciel correspondent à des volumes de mesures dans le spray ayant des temps de séjour différents, et donc des indices de réfraction légèrement différents.

L'évolution de l'indice de réfraction moyen est tracée en fonction de z dans la figure D.53.

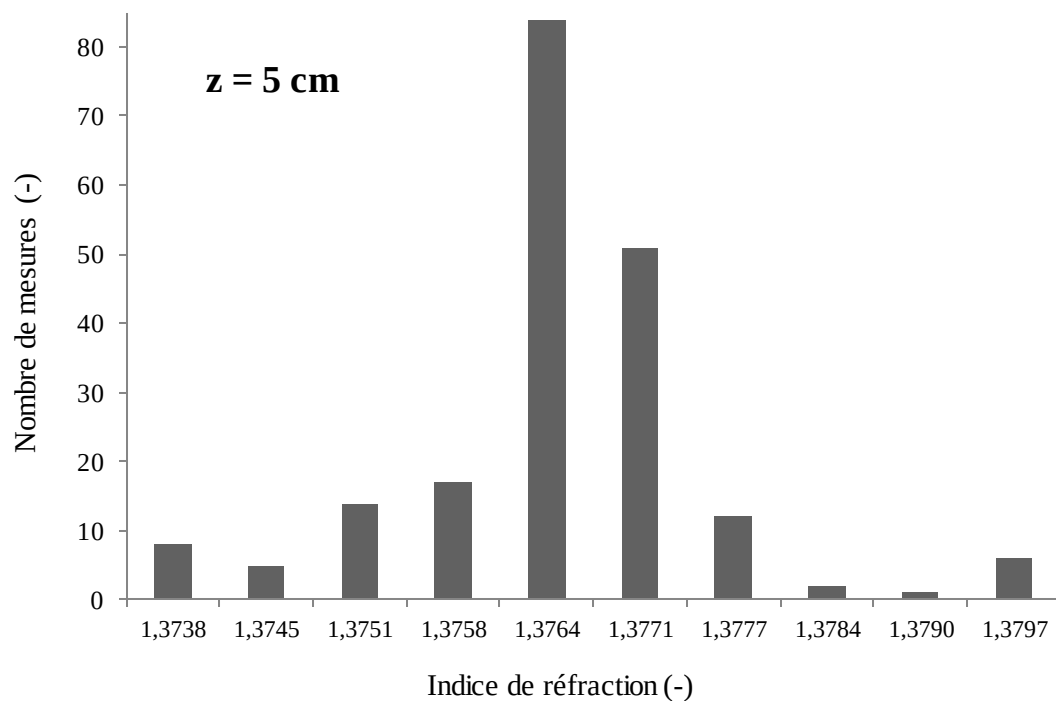


Figure D.48. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO₂ pur à une hauteur de chute de 5 cm

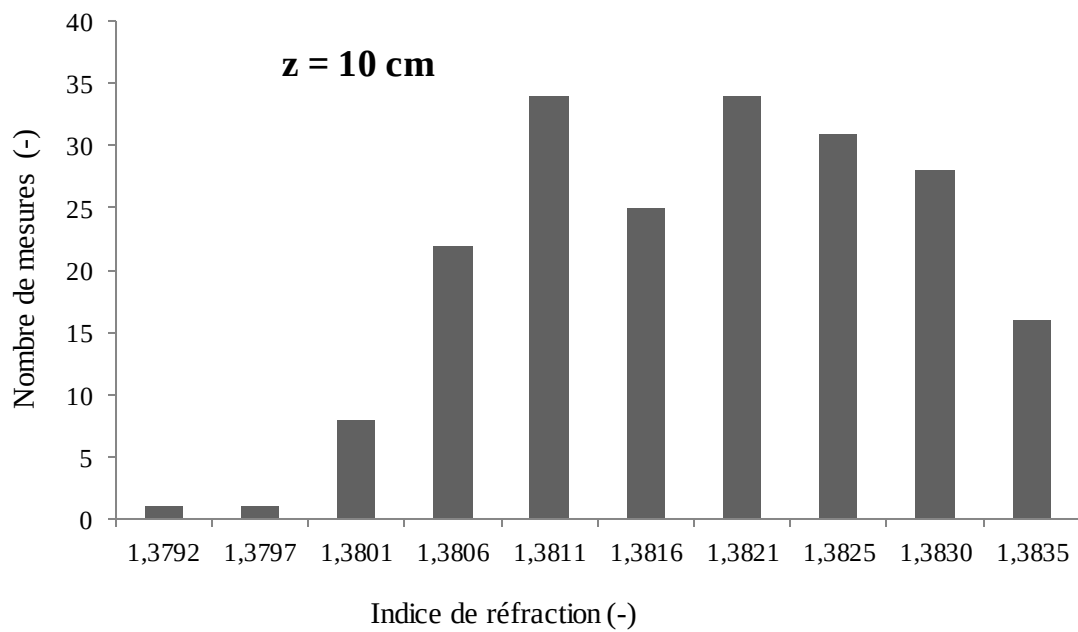


Figure D.49. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO₂ pur à une hauteur de chute de 10 cm

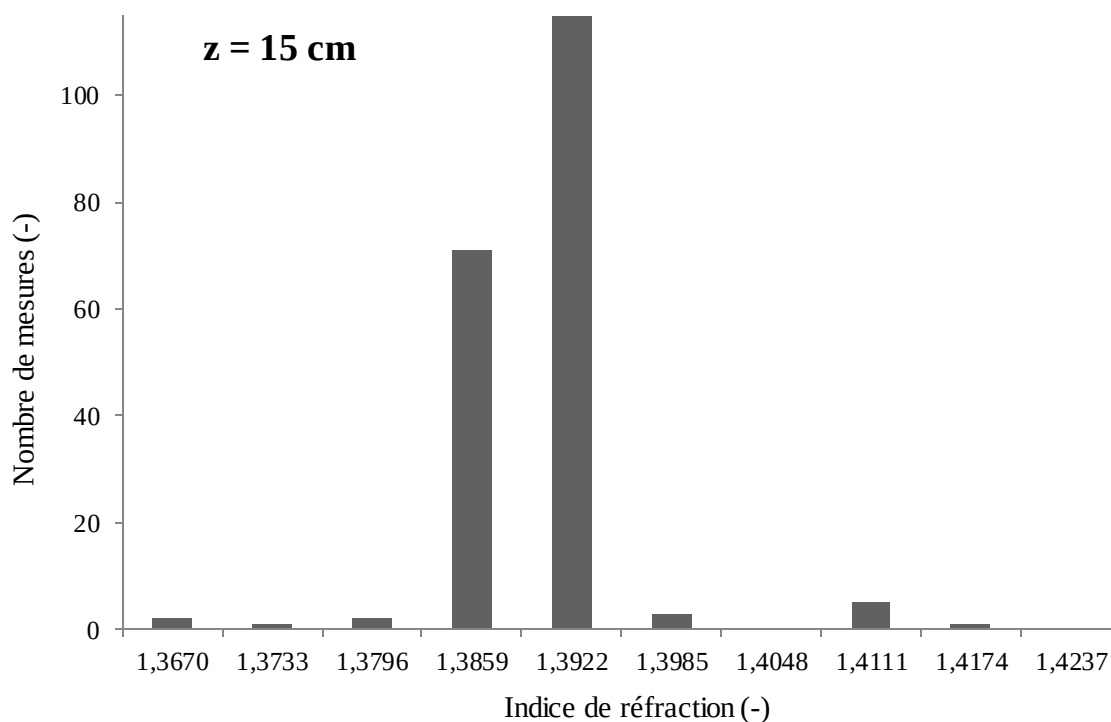


Figure D.50. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO_2 pur à une hauteur de chute de 15 cm

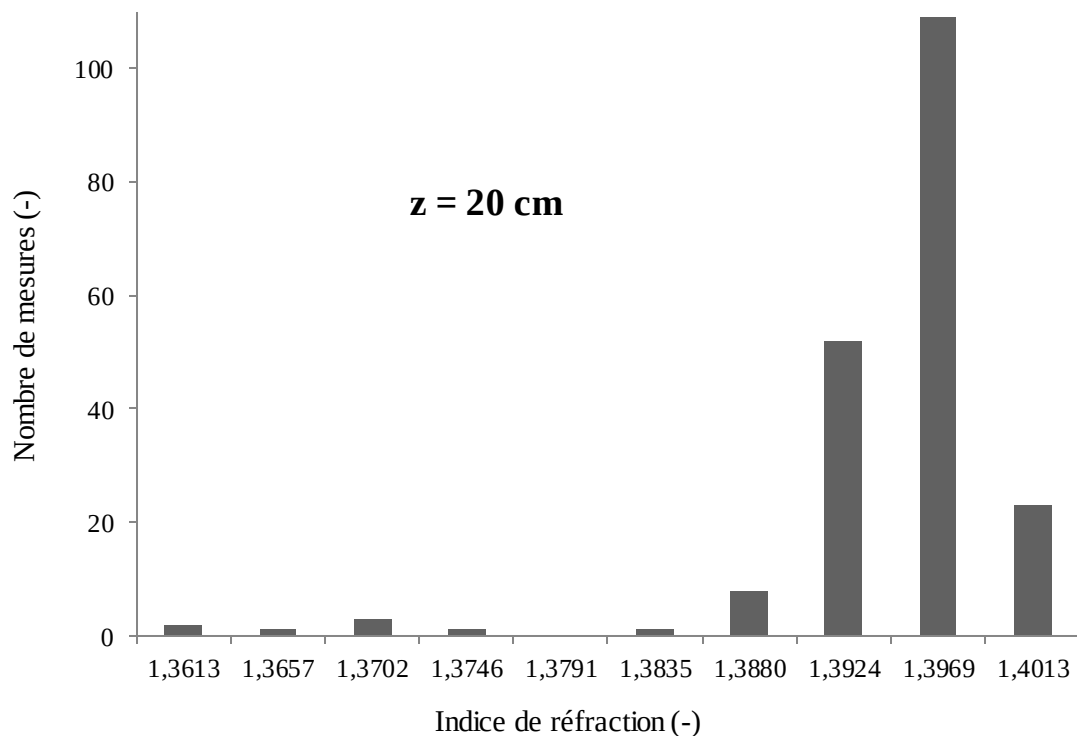


Figure D.51. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO_2 pur à une hauteur de chute de 20 cm

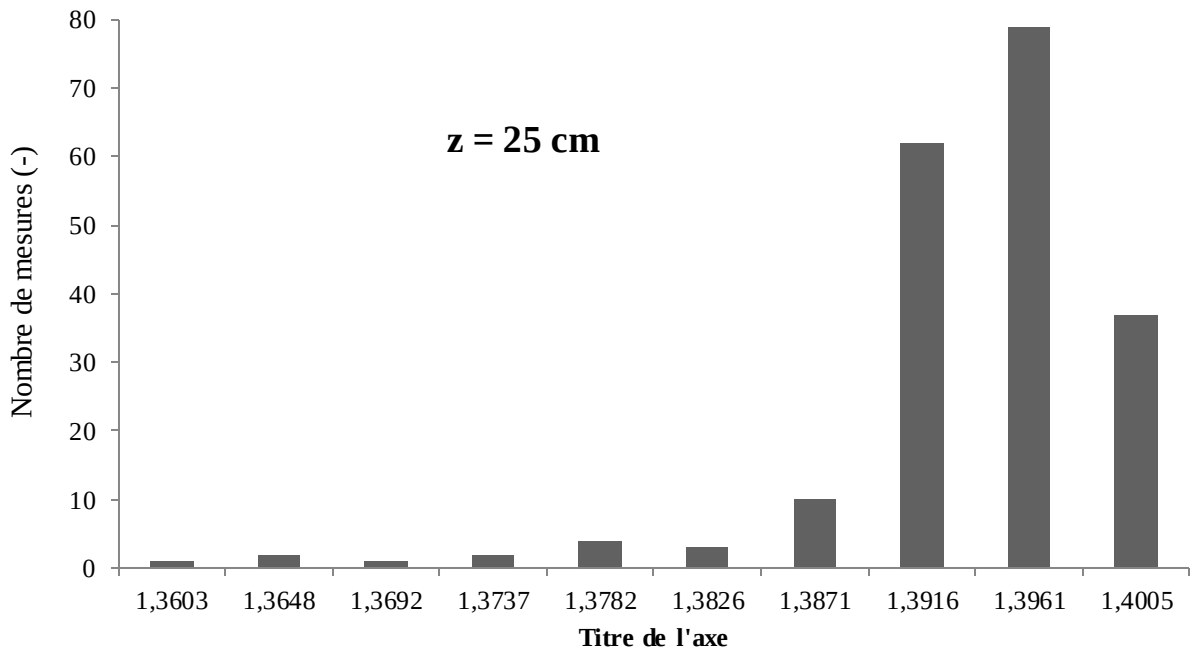


Figure D.52. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO₂ pur à une hauteur de chute de 25 cm

Mesures	Hauteur de chute z (cm)	Indice de réfraction moyen (-)	Ecart type de la distribution (-)
MEA propre (avant absorption)	5	1,3709	0,0003
MEA dans une atmosphère de CO ₂	5	1,3762	0,0011
MEA dans une atmosphère de CO ₂	10	1,3817	0,0010
MEA dans une atmosphère de CO ₂	15	1,3872	0,0062
MEA dans une atmosphère de CO ₂	20	1,3926	0,0061
MEA dans une atmosphère de CO ₂	25	1,3914	0,0065

Tableau D.3. Evolution de l'indice de réfraction moyen et de l'écart type de gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO₂ pur en fonction de la hauteur de chute

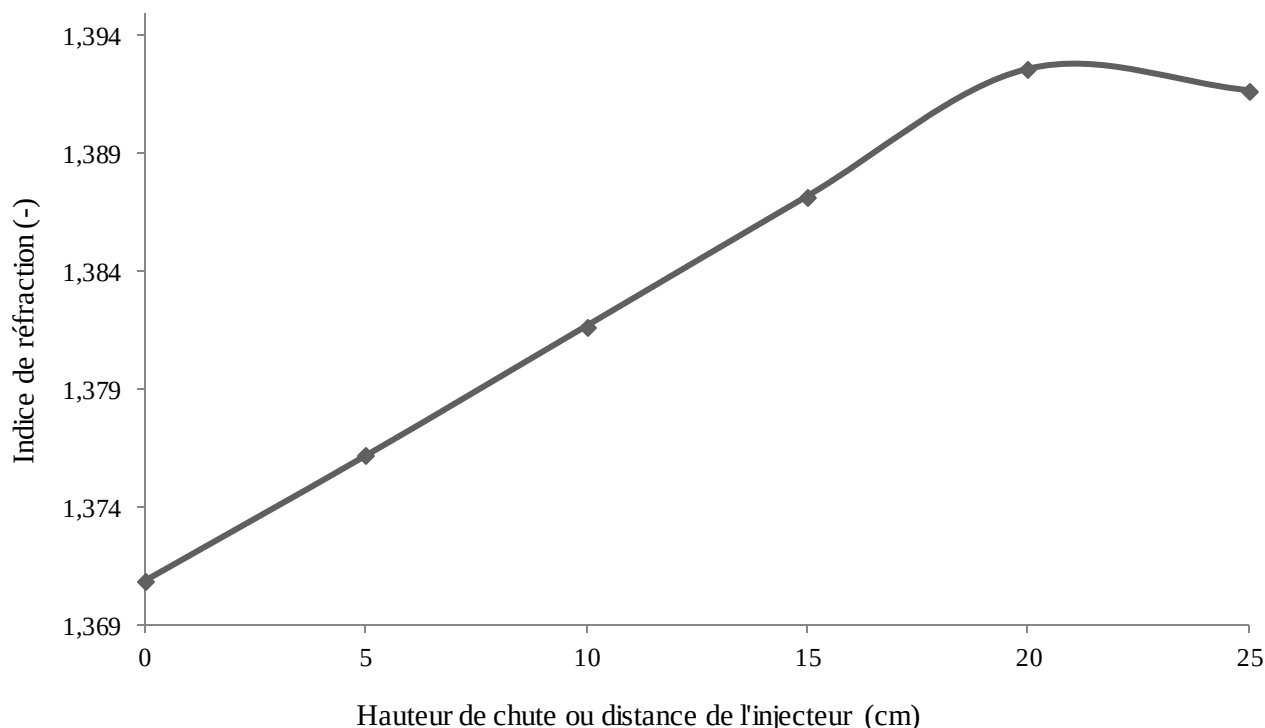


Figure D.53. Evolution de l'indice de réfraction moyen de gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO₂ pur en fonction de la hauteur de chute

2.4. L'évolution de la concentration de CO₂ absorbé

Pour connaître la concentration de CO₂ absorbé correspondant à chaque indice de réfraction tracé dans la figure D.53, une relation liant celui-ci à la température et l'indice de réfraction est nécessaire.

Des prises d'échantillons à chaque concentration de CO₂ absorbé ont été effectuées et leurs indices de réfraction mesurés avec un réfractomètre standard (Anton Paar, modèle Abbemat 300) à différentes températures allant de 10 ° C à 60 ° C. Une régression linéaire est ensuite effectuée servant de calibration GRT (voir partie B). L'incertitude de la calibration est de 0,06 mol.L⁻¹.

A l'aide de cette calibration et de la température mesurée dans le volume de mesure GRT grâce au thermocouple, un profil la concentration de CO₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute est obtenu.

Le tableau D.4 présente les résultats de la concentration de CO₂ absorbé [CO₂]_{abs} correspondant aux indices de réfraction et aux températures mesurées tandis que la figure D.54 montre l'évolution de la concentration de CO₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute z.

Mesures	Hauteur de chute z (cm)	Température du volume de mesure (°C)	[CO ₂] _{abs} (mol.L ⁻¹)
MEA propre (avant absorption)	0	18,5	0,00
MEA dans une atmosphère de CO ₂	5	44	0,77
MEA dans une atmosphère de CO ₂	10	44	1,30
MEA dans une atmosphère de CO ₂	15	46	1,96
MEA dans une atmosphère de CO ₂	20	44	2,56
MEA dans une atmosphère de CO ₂	25	45	2,48

Tableau D.4. Evolution de la concentration de CO₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute

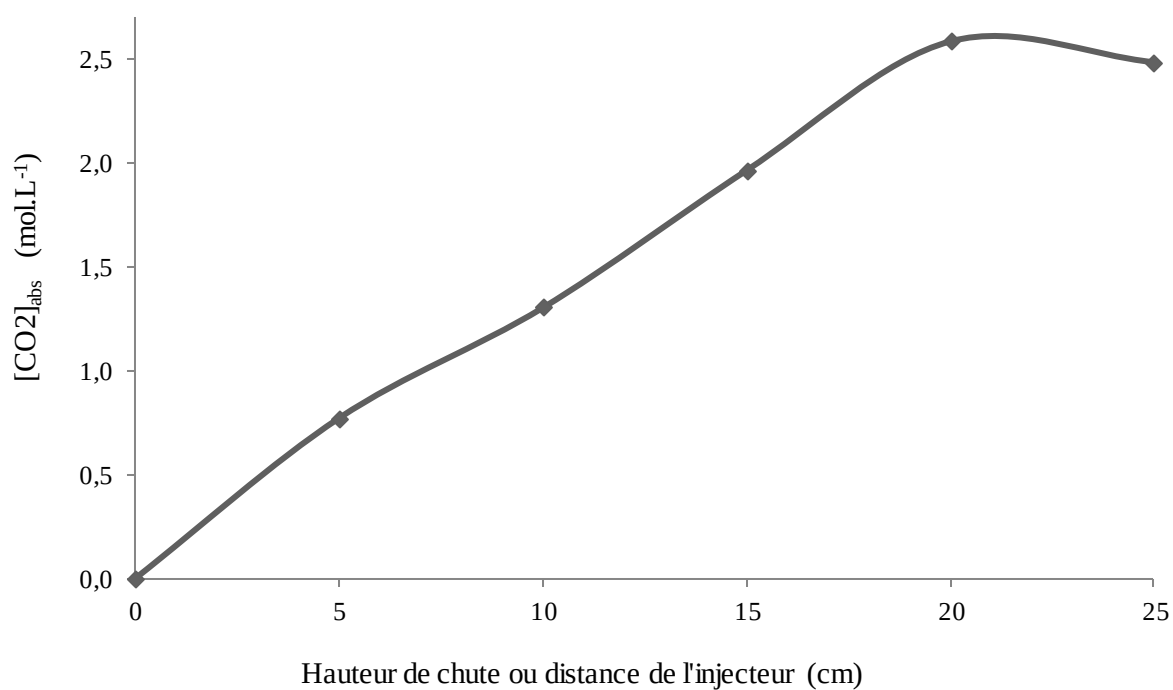


Figure D.54. Evolution de la concentration de CO₂ absorbé pour des gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO₂ pur en fonction de la hauteur de chute

Les résultats montrent que la concentration de CO₂ absorbé augmente avec la hauteur de chute jusqu'à saturation à 20 cm puis diminue à 25 cm. Cette diminution, bien que suggérant une désorption du CO₂, tombe dans l'incertitude de la mesure. En effet, l'incertitude sur la concentration de CO₂ absorbé mesurée est de 0,1 mol.L⁻¹ et provient de :

- L'incertitude de la calibration dans le réacteur agité (voir partie B) : 0,06 mol.L⁻¹
- L'incertitude de la mesure d'indice de réfraction par GRT : 0,0004
- L'incertitude sur la mesure de température par thermocouple : 0,1 °C

L'incertitude de la calibration est de 0,06 mol.L⁻¹ sur la concentration de CO₂ absorbé. D'autre part, l'incertitude sur la mesure d'indice de réfraction, de 0,0004, correspond à une incertitude sur la concentration de CO₂ absorbé de 0,04 mol.L⁻¹. Ce qui revient à une incertitude globale de la mesure par GRT (avec calibration) de 0,1 mol.L⁻¹.

2.5. Le flux de CO₂

Il est possible de calculer un flux de CO₂ absorbé N_{CO_2} à partir de la variation de la concentration de CO₂ absorbé durant un temps de contact t_c entre les phases gazeuse et liquide en fonction du volume V_g et de la surface S_g d'une particule équivalente ayant un diamètre moyen arithmétique de la distribution de goutte dans le volume de mesure :

$$N_{CO_2} = \frac{\Delta[CO_2]_{abs} V_g}{S_g t_c} \quad (D.11)$$

Le temps de contact entre les deux phases est donné par la variation de hauteur de chute de la goutte Δz , en connaissant la vitesse moyenne de chute des gouttes U_z . La vitesse axiale U_x est négligée.

L'équation D.11 devient :

$$N_{CO_2} = \frac{\Delta[CO_2]_{abs} U_z V_g}{S_g \Delta z} = \frac{\Delta[CO_2]_{abs} U_z d_{10}}{6 \Delta z} \quad (D.12)$$

Les mesures PDA fournissent une vitesse moyenne arithmétique et un diamètre moyen arithmétique des gouttes U_z par hauteur de chute z qui sont utilisés respectivement pour calculer le temps de contact gaz liquide et le volume et la surface de la goutte.

Le tableau D.5 montre l'évolution du flux de CO₂ absorbé à travers la surface des gouttes du volume de mesure en fonction de la hauteur de chute des points de mesures. L'incertitude sur la mesure du flux est d'environ 30 % sur la valeur mesurée.

Composition	z (cm)	U _g (m.s ⁻¹)	Diamètre moyen (μm)	[CO ₂] _{abs} (mol.L ⁻¹)	Δ[CO ₂] _{abs} (mol.L ⁻¹)	N _{CO2} (mol.m ⁻² .s ⁻¹)
MEA + CO ₂	5	1,15	51,2	0,77	0,77	0,151
MEA + CO ₂	10	1,27	52,6	1,30	0,53	0,118
MEA + CO ₂	15	1,12	50,5	1,96	0,66	0,125
MEA + CO ₂	20	1,17	53,8	2,56	0,60	0,126
MEA + CO ₂	25	1,12	62,2	2,48	-0,08	-0,019

Tableau D.5. Evolution du flux de CO₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute

3. Comparaison avec les résultats de la simulation numérique

La figure D.55 montre l'évolution du flux de CO₂ en fonction du temps de contact obtenu à l'aide des mesures GRT et PDA. Le temps de contact entre les phases gazeuses et liquide est obtenu avec la vitesse de chute des gouttes en négligeant la vitesse axiale. Le flux expérimental est comparé aux du flux numérique obtenu lors de la modélisation présentée dans la partie C.

Ce dernier est simulé pour les paramètres opératoires expérimentaux, à savoir pour une solution aqueuse de MEA à 30 % massique, une atmosphère de CO₂ pure, une température du volume de mesure égale à 45 °C et enfin un diamètre moyen de goutte de 50 $\mu\text{m} \pm 20\%$.

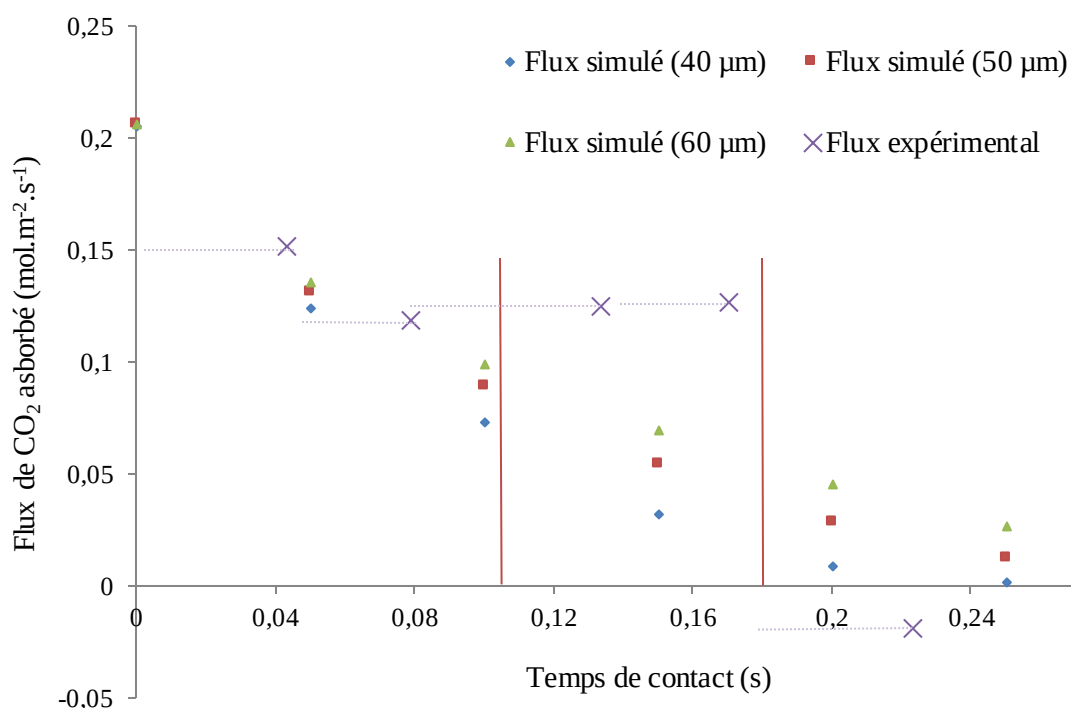


Figure D.55. Comparaison du flux de CO₂ absorbé expérimental et modélisé sous COMSOL

Les résultats montrent l'existence de trois zones. La première, entre 0 et environ 0,1 seconde, montre que le flux de CO₂ absorbé est plus proche du flux simulé à un diamètre de goutte de 60 μm . Les résultats expérimentaux sont en accord avec les résultats numériques.

Dans la deuxième zone, de 0,1 seconde à environ 0,18 seconde, le flux de CO₂ mesuré est supérieur à celui obtenu par simulation numérique. Toutefois, aucune conclusion ne peut être faite car la déviation est dans l'incertitude de la mesure.

Enfin, la troisième zone correspond à la saturation des gouttes. Les résultats expérimentaux montrent une saturation entre 15 et 20 cm de hauteur correspondant à un temps de contact entre 0,16 seconde et 0,22 seconde. La saturation chimique obtenue expérimentalement est en accord avec celle obtenue numériquement.

CONCLUSION DE LA PARTIE D

Dans ce chapitre, la technique d'arc en ciel globale (GRT) a été appliquée avec succès et pour la première fois sur un spray réactif lors d'une absorption accompagnée d'une réaction chimique.

Cette application au captage du CO_2 a permis de valider l'utilisation de cette méthode pour suivre l'évolution du transfert de matière selon la hauteur de chute (ou au cours du temps). La méthode décrite dans ce chapitre peut être utilisée pour d'autres systèmes chimiques d'intérêt.

Dans un premier temps, le spray généré par un atomiseur piézoélectrique a été caractérisé en termes de granulométrie et de cinétique. En effet, puisqu'aucune donnée n'est disponible pour ce type de spray, une mesure des distributions de taille et de vitesse est nécessaire pour la suite de l'étude. Ainsi, un banc commercial d'anémométrie phase Doppler (PDA) a été utilisé pour mesurer les diamètres et vitesses d'un grand nombre de gouttes au centre du spray.

Dans un second temps, la technique GRT est utilisée lors de l'absorption du CO_2 par des gouttes de solution aqueuse de MEA. Ainsi, une cellule de captage munie d'un générateur piézoélectrique a été mise en place. Cette cellule fonctionne comme une colonne à pulvérisation à contre-courant. Le solvant est atomisé en haut de colonne à partir d'une solution aqueuse de MEA à 30% massique tandis que la phase gazeuse, constituée uniquement de CO_2 , est injectée en bas de colonne. Ceci permet l'absorption chimique du CO_2 par les gouttes de solvant tout au long de la colonne placée sur la cellule. Le système est couplé à un banc optique mis en place pour la mesure GRT.

Le banc est réglé de façon à mesurer l'indice de réfraction des gouttes d'un volume de mesure centré dans le spray.

Une première étape a été de valider le déplacement de l'arc en ciel généré par des gouttes de MEA dans une atmosphère de CO_2 , preuve que la GRT permet de suivre l'évolution de l'indice de réfraction et donc du transfert de matière.

Une deuxième étape a été de mesurer l'indice de réfraction de l'eau et d'une solution aqueuse de MEA sans présence de CO_2 afin de parfaire les réglages du banc optique GRT et de s'assurer de l'écart de l'indice mesuré par rapport à la réalité.

Afin d'obtenir l'indice de réfraction du volume de mesure de chaque liquide avec une bonne répétabilité, plus de 200 mesures ont été faites et une moyenne arithmétique de la distribution d'indice de réfraction est obtenue.

Les résultats de cette étape ont été validés puisque l'indice de réfraction (ou température) mesuré par GRT est en accord avec l'indice de réfraction réel des solutions. De plus, la distribution de taille obtenue par GRT est comparée à celle obtenue par PDA. Les résultats ont montré un écart non négligeable entre les diamètres arithmétiques moyens obtenus par PDA et par GRT, expliqué par la présence de gouttes non sphériques influençant la mesure de taille par GRT.

Comme indiqué dans la partie B, une calibration a été obtenue grâce à des expériences dans un réacteur semi-fermé et agité reliant l'indice de réfraction, à la température et à la concentration de CO_2 absorbé. Cette dernière grandeur correspond à la quantité de CO_2 absorbé par le solvant ramené au volume du liquide mesuré. Cette corrélation est donc indirectement une analyse chimique, à travers une mesure d'indice de réfraction, de la concentration de CO_2 ayant été absorbé par le liquide à une température donnée.

L'étape suivante a été de mesurer l'indice de réfraction de gouttes de MEA en présence d'une atmosphère de CO_2 pur à une première hauteur de chute de $z = 5$ cm. La température moyenne des gouttes dans le volume de mesure est mesurée à l'aide d'un thermocouple. Ainsi, la concentration de CO_2 absorbé est indirectement mesurée par GRT grâce à la calibration précédemment évoquée avec une incertitude de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Puisque la concentration de CO_2 absorbé à $z = 5$ cm était loin de la concentration de saturation, une dernière étape a été de faire coulisser le générateur de goutte tout au long de la colonne afin de changer de hauteur de chute. Ainsi, des mesures ont été faites jusqu'à atteindre 25 cm, où les gouttes étaient saturées en CO_2 . Grâce à ces mesures, le temps de contact a été prolongé entre les deux phases gazeuse et liquide permettant un suivi de transfert de matière au cours du temps. En effet, les résultats ont montré que les gouttes au centre du spray absorbent petit à petit le CO_2 jusqu'à atteindre la saturation des gouttes en CO_2 ayant lieu entre 15 et 20 cm.

Ayant mesuré la vitesse moyenne et le diamètre moyen des gouttes dans le volume de mesure par PDA, il a été possible de calculer un flux de transfert de CO_2 de la phase gazeuse vers la phase liquide avec une incertitude de 30 % sur la valeur mesurée. Afin de confronter ce flux expérimental à la théorie, une comparaison avec les flux simulés sous COMSOL a été effectuée. Les résultats montrent que le flux expérimental s'approche d'un flux simulé pour des gouttes de diamètre de $60 \mu\text{m}$ et que la saturation des gouttes est en accord avec la simulation numérique avec un écart dans l'incertitude de la mesure du flux.

NOTATIONS UTILISEES DANS LA PARTIE D

<u>Symbole</u>	<u>Unité S.I.</u>	<u>Signification</u>
α	-	Facteur de taille de la goutte
c	m.s^{-1}	Célérité de la lumière
$[\text{CO}_2]_{\text{abs}}$	mol.m^{-3}	Concentration de CO_2 absorbé
d_g	m	Diamètre de la goutte
d_{pq} ou $D [p,q]$	m	Diamètre moyen du spray d'ordre pq
i	°	Angle incident
λ	m	Longueur d'onde
n	-	Indice de réfraction
p	-	Ordre du rayon
N_{CO_2}	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Flux de CO_2 absorbé
P	Pa	Pression opératoire
r	°	Angle réfracté
S_g	m^2	Surface de la goutte
θ_{og}^{p-1}	°	Angle arc en ciel par l'optique géométrique d'ordre p-1
$\theta_{\text{max } i}$	°	Angles du maximum d'intensité du $i^{\text{ème}}$ pic d'Airy
T	K	Température
U_x	m.s^{-1}	Vitesse moyenne arithmétique de la distribution des vitesses axiales V_x
U_z	m.s^{-1}	Vitesse moyenne arithmétique de la distribution des vitesses chute V_z
V_g	m^3	Volume de la goutte
V_x	m.s^{-1}	Vitesse axiale ou vitesse selon l'axe (Ox) de goutte
V_z	m.s^{-1}	Vitesse de chute ou vitesse selon l'axe (Oz) de goutte
x	m	Coordonnée du point de mesure GRT ou PDA selon l'axe horizontal (Ox)
z	m	Coordonnée du point de mesure GRT ou PDA selon l'axe vertical (Oz)

Liste des indices et des molécules

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
og	Optique géométrique
aw	Airy Walker
max	Maximum
abs	Absorbé

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
CO_2	Dioxyde de carbone
MEA	Monoéthanolamine

LISTE DES FIGURES DE LA PARTIE D

Figure D.1. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et de la température (eau, 1 bar, NIST - Thormahlen et al. 1985)	132
Figure D.2. Arc en ciel typique créé par une goutte	133
Figure D.3. Rétrodiffusion de la lumière par une goutte sphérique	134
Figure D.4. Schéma explicatif des ordres $p=0$ à 3	135
Figure D.5. Schéma explicatif du minimum de déviation (source : thèse Van Beeck 1997).....	135
Figure D.6. Schéma explicatif	136
Figure D.7. Evolution de l'angle d'arc en ciel en fonction de l'indice de réfraction de la goutte selon l'optique géométrique	137
Figure D.8. Arc en ciel modélisé avec la théorie de Lorenz-Mie	139
Figure D.9. Zoom sur l'arc en ciel primaire pour une goutte de 1 mm de diamètre et de 1,33534 d'indice de réfraction à la longueur d'onde de 632,8 nm (Source : thèse de Van Beeck 1997).....	140
Figure D.10. Arc en ciel global de gouttes d'eau à 589 nm selon la distribution de taille présentée dans la figure 11	143
Figure D.11. Distribution de taille de diamètre moyen arithmétique de 50 μm et de variance de 100 μm	143
Figure D.12. Arcs en ciel globaux modélisés par la théorie de Nussenzweig pour des gouttes de 50 μm de diamètre moyen et à 589 nm de longueur d'onde pour l'eau, la MEA et la MEA saturée	144
Figure D.13. Arcs en ciel globaux modélisés par la théorie de Nussenzweig pour des gouttes d'eau de différents diamètres moyen : 50, 75, 100 et 150 μm	145
Figure D.14. Schéma de l'installation de captage du CO_2 destinée aux mesures GRT	147
Figure D.15. Vue d'ensemble du dispositif expérimental mis en place.....	148
Figure D.16. Vue du haut de la colonne et du couvercle coulissant	148
Figure D.17. Vue de côté de la cellule de captage pendant une mesure.....	149
Figure D.18. Vue de face du spray généré par l'atomiseur piézoélectrique (source : Granuloshop) ...	150
Figure D.19. Vue du dessus du banc optique GRT	151
Figure D.20. Schéma 2D de l'alignement du banc optique (vue du dessus)	151
Figure D.21. Formation de l'arc en ciel récolé par une lentille convergente (vue de haut)	152

Figure D.22. Utilité du filtre spatial (vue de haut).....	152
Figure D.23. Vue de dessus de la calibration angulaire	154
Figure D.24. Schéma de la calibration angulaire	154
Figure D.25. Exemple d'une calibration angulaire à droite: Points de calibration avec les angles lus correspondant à gauche : Régression linéaire correspondante aux images à gauche.....	154
Figure D.26. Schéma du banc PDPA.....	155
Figure D.27. Vue de face du banc PPA couplé au banc GRT.....	156
Figure D.28. Schéma des mesures par PDA	157
Figure D.29. Distribution de taille à $z = 10$ cm et $x = 0$ mm	158
Figure D.30. Evolution de d_{10} en fonction de x et de z	159
Figure D.31. Evolution des $D [p,q]$ en fonction de la hauteur z	160
Figure D.32. Distribution de la vitesse de chute V_z ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)	161
Figure D.33. Distribution de la vitesse axiale V_x ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)	161
Figure D.34. Distribution de la vitesse axiale V_x ($z = 10$ cm, $x = 2$ mm)	161
Figure D.35. Evolution de la vitesse selon (Oz) et (Ox) en fonction de la hauteur de chute.....	162
Figure D.36. Evolution de la vitesse de chute V_z des particules en fonction de leurs diamètres ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)	162
Figure D.37. Evolution de la vitesse axiale V_x des particules en fonction de leurs diamètres ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)	163
Figure D.38. Arc en ciel généré par des gouttes d'eau à 20°C	165
Figure D.39. Interface du code mesurant l'indice de réfraction selon la théorie de Nussenzveig	165
Figure D.40. Distribution de l'indice de réfraction (eau, $z = 5$ cm, 20°C).....	166
Figure D.41. Distribution de taille mesurée par GRT (eau, $z = 5$ cm, 20°C).....	167
Figure D.42. Exemple de gouttes non sphériques observées par ombroscopie ($z = 10$ cm et $x = 0$ mm)	168
Figure D.43. Exemple de gouttes non sphériques observées par ombroscopie ($z = 2.5$ cm et $x = 0$ mm)	168
Figure D.44. Exemple de gouttes coalescentes observées par ombroscopie ($z = 10$ cm, $x = 0$ mm)...	168

Figure D.45. Déplacement de l'arc en ciel (a) Images de l'arc en ciel généré par des gouttes de MEA 30 % avant l'absorption (haut) et pendant l'absorption (bas) (b) Intensité lumineuse normalisée en fonction de l'angle de diffusion correspondant aux images de la figure D.45(a).....	170
Figure D.46. Distribution de l'indice de réfraction pour de la MEA 30 % avant réaction (MEA propre) et une hauteur de 5 cm.....	171
Figure D.47. Distribution de taille obtenue pour des gouttes de MEA 30 % à une hauteur de chute de 5 cm.....	172
Figure D.48. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO ₂ pur à une hauteur de chute de 5 cm.....	173
Figure D.49. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO ₂ pur à une hauteur de chute de 10 cm.....	173
Figure D.50. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO ₂ pur à une hauteur de chute de 15 cm.....	174
Figure D.51. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO ₂ pur à une hauteur de chute de 20 cm.....	174
Figure D.52. Distribution de l'indice de réfraction de gouttes de MEA initialement titrées à 30% massique après l'absorption dans une atmosphère de CO ₂ pur à une hauteur de chute de 25 cm.....	175
Figure D.53. Evolution de l'indice de réfraction moyen de gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO ₂ pur en fonction de la hauteur de chute...	176
Figure D.54. Evolution de la concentration de CO ₂ absorbé pour des gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO ₂ pur en fonction de la hauteur de chute	177
Figure D.55. Comparaison du flux de CO ₂ absorbé expérimental et modélisé sous COMSOL	179

LISTE DES TABLEAUX DE LA PARTIE D

Tableau D.1. Comparaison des différentes théories de description de la lumière autour de l'angle arc en ciel.....	141
Tableau D.2. Conditions opératoires des mesures par PDA	157
Tableau D.3. Evolution de l'indice de réfraction moyen et de l'écart type de gouttes initialement composées de MEA lors de l'absorption chimique dans une atmosphère de CO ₂ pur en fonction de la hauteur de chute.....	175
Tableau D.4. Evolution de la concentration de CO ₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute	177
Tableau D.5. Evolution du flux de CO ₂ absorbé en fonction de la hauteur de chute.....	178

E. CARACTERISATION DU TRANSFERT DE MATIERE DANS LA PHASE GAZ

INTRODUCTION DE LA PARTIE E

L'objectif principal de cette partie est d'étudier le transfert de matière dans la phase gazeuse du contacteur.

En effet, contrairement à la partie D où le transfert de matière est mesuré dans les gouttes du spray, dans cette partie c'est la phase gazeuse qui est l'objet de mesure. Ainsi, le titre volumique de CO_2 dans la phase gazeuse est mesuré par spectrométrie infra-rouge dans une colonne d'absorption. Les mesures sont faites en fonction de plusieurs paramètres opératoires tels que les débits volumiques de gaz et de liquide à l'entrée. L'objectif étant de calculer, à partir des mesures expérimentales, l'efficacité du captage de CO_2 d'une part et le coefficient de transfert côté gaz d'autre part, et ce en utilisant la MEA comme solvant dans une colonne à pulvérisation

Les études portant sur les colonnes à spray pour le captage du CO_2 disponibles dans la littérature sont peu nombreuses, et il n'y en a qu'une seule utilisant la MEA comme solvant. De plus, toutes ces études mesurent une efficacité ou un coefficient de transfert global côté gaz en sortie de colonne seulement, sans se pencher sur une éventuelle variation du titre le long de la colonne d'absorption.

Dans un premier temps, le chapitre I. traite de généralités de transfert de matière et présente les études ayant porté sur le captage du CO_2 et utilisant des colonnes à spray.

Dans un second temps, le dispositif expérimental mis en place et la méthode d'analyse utilisée sont décrits.

Enfin, les résultats sont présentés dans les deux derniers chapitres.

I. Préliminaires

Lors du captage du CO_2 par absorption avec réaction chimique, le flux de matière de CO_2 absorbé est directement proportionnel au gradient de concentration. Ce coefficient de proportionnalité représente une conductance au transfert de matière et s'exprime sous différentes formes selon la nature du contacteur.

1. Le coefficient de transfert de matière côté gaz

Comme il a été expliqué dans la partie C, le flux de CO_2 absorbé dépend du gradient de concentration ou de pression dans la phase gazeuse. La différence de pression se situe entre la phase gazeuse (dans le bulk) et l'interface gaz liquide. Le rapport entre le flux absorbé et le gradient de pression donne une conductance appelée coefficient de transfert côté gaz k_G :

$$N_{\text{CO}_2} = k_G (P_{\text{CO}_2\text{G}} - P_{\text{CO}_2\text{i}}) = k_L ([\text{CO}_2]_{\text{i}} - [\text{CO}_2]_{\text{b}}) \quad (\text{E.1})$$

Le coefficient de transfert côté gaz dépend de la géométrie du contacteur, de l'hydrodynamisme de la phase gazeuse et bien entendu du couple (soluté, solvant) à travers le coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution aqueuse de MEA.

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le coefficient de transfert de matière côté gaz. Contrairement au coefficient de transfert de matière côté liquide k_L , ils existent plusieurs corrélations pour prédire k_G en passant par les nombres adimensionnels de Reynolds, Sherwood et Schmidt. Quant à la détermination de k_L , la difficulté réside en la modélisation précise des champs de vitesse à l'intérieur de la goutte. Les nombres de Reynolds de la goutte, de Sherwood et de Schmidt du gaz sont définis respectivement comme suit :

$$\text{Re}_g = \frac{u_g d_g \rho_G}{\mu_G} \quad (\text{E.2})$$

$$\text{Sh}_G = \frac{k_G d_g}{D_{\text{CO}_2, \text{G}}} \quad (\text{E.3})$$

$$\text{Sc}_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{\text{CO}_2, \text{G}}} \quad (\text{E.4})$$

Frossling (1938) a proposé une corrélation reliant les nombres de Sherwood, Schmidt et Reynolds pour prédire le coefficient de transfert k_G au sein de la phase gazeuse en contact avec une goutte.

$$\text{Sh}_G = 2 + 0,552 \text{Re}_g^{\frac{1}{2}} \text{Sc}_G^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E.5})$$

Beard et Pruppacher (1971), quant à eux, ont proposé une corrélation similaire à celle de Frossling mais avec différents exposants :

$$\text{Sh}_G = 1,61 + 0,718 \text{Re}_g^{\frac{1}{2}} \text{Sc}_G^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E.6})$$

Enfin, Ramachandran (1985) a relié le nombre de Sherwood à la vitesse de la goutte, son diamètre et le coefficient de diffusion du soluté dans la phase gaz selon :

$$\text{Sh}_G = 0,913 \sqrt{\frac{U_g d_g}{D_{\text{CO}_2, \text{G}}}} \quad (\text{E.7})$$

D'un autre côté, il est difficile de mesurer une pression, ou une concentration, à l'interface gaz liquide. Si la résistance au transfert n'est pas négligée, il est plus pratique d'exprimer le flux de transfert avec des coefficients de transfert globaux K_G' et K_L' (m.s^{-1}) :

$$N_{\text{CO}_2} = K_L' a \left(\frac{P_{\text{CO}_2\text{G}}}{H_{\text{CO}_2}} - [\text{CO}_2]_b \right) = K_G' a (P_{\text{CO}_2\text{G}} - H_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2]_b) \quad (\text{E.8})$$

Les coefficients de transfert locaux sont liés aux coefficients de transferts globaux selon les équations E.9 et E.10.

$$\frac{1}{K_G'} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_{\text{CO}_2} RT}{k_L} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_{\text{CO}_2} RT}{E k_L^0} \quad (\text{E.9})$$

$$\frac{1}{K_L'} = \frac{1}{E k_L^0} + \frac{1}{H_{\text{CO}_2} RT k_G} \quad (\text{E.10})$$

Le coefficient global de transfert de matière côté gaz peut être exprimé sous une autre forme notée ici K_G ($\text{mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) en divisant K_G' par RT . Ce paramètre K_G multiplié par l'aire interfaciale a (m^{-1}) du contacteur est un critère très utilisé pour la caractérisation du transfert de matière dans un contacteur gaz liquide.

En pratique, $K_G a$ ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est obtenu expérimentalement en analysant le soluté dans la phase gaz à la sortie du contacteur.

2. L'expression de $K_G a$

En considérant une section de colonne dZ (figure E.1), le flux global de CO_2 transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide ($\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$) est obtenu en faisant un bilan de matière sur le CO_2 dans la phase gaz :

$$\Phi_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{entrée}} - \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{sortie}}}{V_{\text{colonne}}} = \frac{d\dot{n}_{\text{CO}_2}}{S_{\text{colonne}} dZ} \quad (\text{E.11})$$

La variation du débit molaire de CO_2 rapportée à la surface du contacteur, ou flux surfacique s'écrivent :

$$\frac{d\dot{n}_{\text{CO}_2}}{S_{\text{colonne}}} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{dn_{\text{inerte}}} N_{\text{inerte}} = d\left(\frac{1-y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}_2}}\right) N_{\text{inerte}} \quad (\text{E.12})$$

Y est le rapport molaire de CO_2 dans la phase gazeuse et est défini par :

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{inerte}}} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{1-y_{\text{CO}_2}} \quad (\text{E.13})$$

Les équations E.12 et E.13 donnent :

$$\Phi_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{inerte}}}{dZ} d\left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{1-y_{\text{CO}_2}}\right) = N_{\text{inerte}} \frac{dY_{\text{CO}_2}}{dZ} \quad (\text{E.14})$$

Or le flux global de CO_2 absorbé ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) est une fonction du gradient de pression entre la phase gazeuse et l'interface gaz liquide, et fait apparaître le coefficient global de transfert de matière :

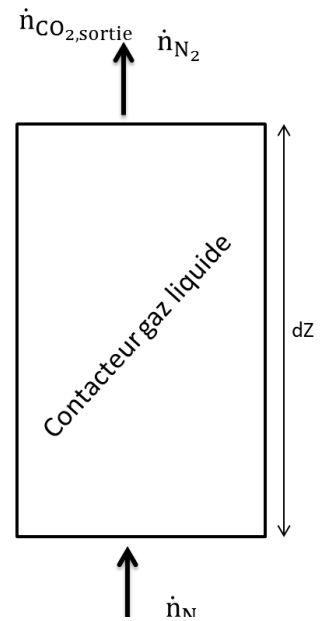


Figure E.1. Schéma explicatif

$$\Phi_{CO_2} = K_G a P (y_{CO_2} - y_{CO_2,i}) \quad (E.15)$$

D'après les deux équations E.14 et E.15, le coefficient global de matière côté gaz est donné par l'expression suivante :

$$K_G a = \frac{N_{inerte}}{P (y_{CO_2} - y_{CO_2,i})} \left(\frac{dy_{CO_2}}{dz} \right) \quad (E.16)$$

La concentration de CO_2 dans le bulk de la phase gazeuse, c'est à dire loin de l'interface, est très grande par rapport à la concentration de CO_2 à l'interface.

En effet, à cause de la réaction, le régime de transfert dans la phase liquide est très rapide. La quantité de CO_2 disponible au niveau de l'interface est donc fortement consommée par la réaction.

Aussi, le CO_2 réagit très vite dans le film liquide, et par conséquent sa concentration dans le liquide est négligeable devant celle au sein de la phase gazeuse. Ainsi :

$$y_{CO_2} - y_{CO_2,i} \approx y_{CO_2} \quad (E.17)$$

En exprimant le titre molaire en fonction du rapport molaire, l'expression de $K_G a$ devient :

$$K_G a = \frac{N_{inerte} \left(\frac{1 + y_{CO_2}}{y_{CO_2}} \right)}{P} \left(\frac{dy_{CO_2}}{dz} \right) \quad (E.18)$$

En intégrant l'équation E.18 :

$$K_G a = \frac{N_{inerte}}{P Z} \left(\ln \left[\frac{y_{CO_2,e}}{y_{CO_2,s}} \right] + (y_{CO_2,e} - y_{CO_2,s}) \right) \quad (E.19)$$

3. Etudes de transfert gaz liquide à travers $K_G a$

Plusieurs auteurs ont étudié le transfert de matière côté gaz lors de l'absorption chimique du CO_2 utilisant un contacteur à pulvérisation (spray à cône plein) en termes de $K_G a$. Leurs résultats sont reportés dans le tableau E.1.

Mehta et Sharma (1970) ont étudié l'absorption du SO_2 dans de l'eau avec un contacteur à spray fonctionnant à contre-courant. Ils ont utilisé plusieurs diamètres de colonne allant de 7,9 à 38,5 cm pour des hauteurs allant de 123 cm à 283 cm.

A travers une mesure de coefficient global de transfert de matière côté gaz, les auteurs ont corrélié l'aire interfaciale du spray généré avec le débit de liquide, la vitesse du gaz dans la colonne et la hauteur de la colonne. Les mesures ont été faites avec plusieurs atomiseurs à cône plein dont les diamètres d'orifice vont de 4,36 mm à 8,35 mm. L'évolution du $K_G a$ avec l'augmentation du débit liquide est linéaire et croissante.

Pinilla et al. (1984) ont mesuré le transfert de matière du SO_2 dans une solution aqueuse de NaOH dans un contacteur à pulvérisation à contre-courant. Le contacteur se compose de deux parties. La première est une colonne de 45 cm de diamètre et 95 cm de hauteur et la seconde possède un diamètre de 30 cm pour 50 cm de hauteur. Les auteurs, en plus d'étudier la dispersion axiale de leur atomiseur à cône plein, ont constaté que l'évolution du $K_G a$ qui augmente avec le débit de gaz et de liquide.

Chakma et al. (1990) ont étudié l'absorption du CO_2 avec un spray de diéthanolamine (DEA) dans une colonne fonctionnant à co-courant. Le gaz en sortie de colonne a été analysé par chromatographie afin de calculer un taux de charge correspondant au nombre de moles de CO_2 absorbé rapporté au nombre de moles de DEA initiale.

Les auteurs ont obtenu l'évolution du taux de charge en fonction de plusieurs paramètres opératoires. Ils ont ainsi pu vérifier que le taux de charge augmente avec l'augmentation du débit de gaz en entrée et de la concentration de DEA en entrée de colonne mais diminue avec l'augmentation du débit de liquide à l'entrée de la colonne. Ils ont aussi tracé l'évolution de K_{Ga} : il augmente avec le débit de gaz mais diminue avec la pression partielle de CO_2 à l'entrée. En ce qui concerne le débit liquide, K_{Ga} augmente jusqu'à atteindre un maximum puis diminue nettement.

L'absorption du CO_2 par un spray de MEA a été étudiée par Kuntz et al. (2009). Ils ont calculé un coefficient de transfert de matière côté gaz à partir du titre molaire de CO_2 . Celui-ci est mesuré par spectroscopie infra-rouge à l'entrée et à la sortie de la colonne.

L'absorption du CO_2 , mélangé avec de l'azote, a été effectuée avec une solution aqueuse à 30% massique en MEA, dans un contacteur à contre-courant. Le contacteur mesurait 55 cm de hauteur pour un diamètre de 10 cm. Les auteurs ont fait varier pendant leur expérience le débit de liquide, le débit de gaz et la pression partielle de CO_2 à l'entrée de la colonne.

Les résultats montrent une nette diminution de K_{Ga} avec la pression partielle de CO_2 à l'entrée alors qu'une augmentation des débits de gaz et de liquide à l'entrée de la colonne ont pour conséquence l'augmentation de K_{Ga} , et donc une amélioration du transfert de matière.

Toutefois, Kuntz et al. (2009) ont pu mettre en l'évidence l'existence d'un seuil de débit gaz à partir duquel K_{Ga} reste constant. Ils ont aussi utilisé des solutions pulvérisées préalablement chargée en CO_2 à l'entrée de la colonne, et ont ainsi pu démontrer que K_{Ga} diminue quand la solution est de plus en plus chargée.

Enfin, les performances de la colonne à spray en termes de K_{Ga} ont été comparées à celles d'une colonne à garnissage de même diamètre (10 cm) mais d'une hauteur de 80 cm. Les auteurs ont obtenu un K_{Ga} supérieur pour la colonne à spray par rapport à la colonne à garnissage.

Ma et al. (2013) ont effectué l'absorption du CO_2 avec une colonne à spray en utilisant l'ammoniaque comme solvant. Le contacteur, de 35 cm de hauteur et de 5,5 cm de diamètre, fonctionne à contre-courant. Les auteurs ont étudié le transfert de matière en mesurant la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse à l'aide d'un analyseur de CO_2 avant de calculer un coefficient de transfert de matière global côté gaz.

Les résultats montrent que K_{Ga} augmente avec le rapport entre le débit de gaz et débit de liquide à l'entrée de colonne (Q_L/Q_G), avec la concentration d'ammoniaque et avec le débit de gaz en entrée de colonne. D'autre part, K_{Ga} diminue très peu avec l'augmentation de la pression partielle en CO_2 . Ils ont aussi démontré que K_{Ga} croît avec la température dans la colonne jusqu'à atteindre un maximum pour une température proche de 40°C avant de décroître.

Auteurs (Année)	Mehta et al. (1970)	Pinilla et al. (1984)	Chakma et al. (1990)	Kuntz et al. (2009)	Ma et al. (2013)
Soluté	SO ₂	SO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Solvant	Eau	NaOH	DEA	MEA	NH ₃
Hauteur de la colonne (cm)	123	95	100	55	35
Diamètre de la colonne (cm)	20,5	45	9,5	10	5,5
Gamme débit de liquide	1,2 – 2,5 (10 ⁻⁴ kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	9,5 – 14,3 (L.min ⁻¹)	0,065 (L.min ⁻¹)	14 – 80 (L.min ⁻¹)	3 (L.min ⁻¹)
Gamme débit de gaz	30 (cm.sec ⁻¹)	9 – 14,5 10 ⁻² (m.s ⁻¹)	20 – 70 (L.min ⁻¹)	0 – 100 (L.min ⁻¹)	3,3 – 6,7 (L.min ⁻¹)
Gamme K _{Ga}	1,3 – 2,6 10 ⁻⁶ (gmol/m ³ /atm/s)	0,8 – 15 10 ⁻⁴ (kmol/s/m ³ /kPa)	2 10 ⁻⁹ – 9,7 10 ⁻⁷ (kmol/s/m ³ /kPa)	0,8 – 6 (kmol/h/m ³ /kPa)	2,2 10 ⁻⁹ – 3,810 ⁻⁹ (kmol/s/m ³ /kPa)

Tableau E.1. Bilan récapitulatif des études menées sur K_{Ga} avec une colonne à spray

4. Etude de transfert gaz liquide en termes d'efficacité de captage

Plusieurs études se sont intéressées au transfert de matière dans un spray en termes d'efficacité de captage. Elles sont répertoriées dans le tableau E.2.

L'efficacité de la colonne est définie par rapport au titre volumique de CO₂ dans la phase gazeuse supposée être un gaz parfait :

$$\xi = \frac{y_{\text{CO}_2}(\text{entrée}) - y_{\text{CO}_2}(\text{sortie})}{y_{\text{CO}_2}(\text{entrée})} \quad (\text{E.20})$$

Turpin et al. (2008) ont étudié l'efficacité du captage de H₂S par un spray d'hypochlorite de sodium pour la désodorisation de gaz. L'efficacité diminue avec l'augmentation de la vitesse de la phase gazeuse dans la colonne tandis que la quantité de CO₂ transféré augmente.

Yincheng et al. (2011) ont étudié le transfert de matière dans une colonne à spray en utilisant l'ammoniaque et la soude pour absorber le CO₂. Leur contacteur fonctionne à contre-courant. Il a une hauteur de 1,3 m pour un diamètre de 12 cm.

Les concentrations de CO₂ dans la phase gazeuse ont été mesurées à l'entrée et à la sortie de la colonne à l'aide d'un analyseur à infra-rouge afin de calculer une efficacité de captage. Les résultats ont montré que l'efficacité augmente quand le débit de liquide augmente mais diminue quand le débit de gaz augmente.

Ils ont aussi démontrés qu'en utilisant la soude, l'efficacité est plus grande qu'avec un spray d'ammoniaque. Cette efficacité de captage est supérieur à 90%. De plus, il semblerait que l'évolution de la température au sein de la colonne influe peu sur K_{Ga}.

Auteurs (Année)	Turpin et al. (2008)	ZhenQi et al. (2010)	Yincheng et al. (2011)	Qing et al. (2011)	Lim et al. (2013)
Soluté	H ₂ S	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Solvant	NaClO	NH ₃	NaOH et NH ₃	NH ₃	NH ₃
Hauteur de colonne (cm)	100	130	130	50	100
Diamètre de colonne (cm)	15	12	12	10	10, 20 et 30
Gamme débit liquide (ou vitesse liquide)	1,2 – 4,6 10 ⁻⁴ (m.s ⁻¹)	0,12 – 0,2 (L.min ⁻¹)	0,12 – 0,2 (L.min ⁻¹)	0,13 – 0,4 (L.min ⁻¹)	0,2 – 0,65 (L.min ⁻¹)
Gamme débit gaz (ou vitesse gaz)	0,01 – 0,027 (m.s ⁻¹)	7,6 – 24,7 (L.min ⁻¹)	7,6 – 24,7 (L.min ⁻¹)	10 – 28 (L.min ⁻¹)	25 – 150 (L.min ⁻¹)
Titre de CO ₂ en entrée de colonne	8 – 12 (ppmv)	7 – 15 (%)	7 – 15 (%)	5 – 15 (%)	6,6 – 37,5 (%)

Tableau E.2. Bilan récapitulatif des études menées sur l'efficacité de captage avec une colonne à spray

Qing et al. (2011) ont conduit leurs expériences dans une colonne à spray fonctionnant à contre-courant en utilisant l'ammoniaque comme solvant. Le contacteur a une hauteur de 50 cm et un diamètre de 10 cm. La concentration de CO₂ est mesurée par spectroscopie infra-rouge à l'entrée et à la sortie de la colonne.

L'objectif de leur étude, similaire à celle de Yincheng et al. 2011, est de mesurer l'évolution de l'efficacité de captage en fonction de plusieurs paramètres opératoires.

Les évolutions de l'efficacité rejoignent celles de la précédente étude. De plus, les auteurs ont comparé l'efficacité de la colonne à spray à l'efficacité d'une colonne à garnissage, d'une hauteur de 40 cm et un diamètre de 8 cm. L'étude a montré que la colonne à garnissage est plus efficace que la colonne à spray.

Lim et al. (2013) ont conduit des expériences similaires avec le même solvant, mais avec un contacteur de 1m de hauteur et des diamètres de colonne allant de 10 cm à 30 cm. Les résultats montrent que l'efficacité de captage de CO₂ décroît avec le débit de gaz à l'entrée de la colonne et la pression partielle de CO₂, mais augmente avec le débit de liquide à l'entrée et la concentration d'ammoniaque.

Les auteurs ont aussi montré que la diminution de l'efficacité de captage, quand le débit de gaz à l'entrée de colonne augmente, est plus marquée pour une colonne de 10 cm de diamètre que pour celles de 20 et 30 cm.

II. Dispositif expérimental et méthode d'analyse

Dans le cadre de ce travail, un pilote muni d'une colonne d'absorption, a été mis en place. La colonne d'absorption du CO₂ est une colonne à pulvérisation fonctionnant à contre-courant.

Dans un premier temps, l'installation, la génération du flux gazeux ainsi que la génération du spray sont décrits.

Puis, la méthode de mesure du CO₂ dans la phase gazeuse : la spectroscopie infra-rouge est présentée.

Enfin, le 3^{ème} paragraphe décrit la procédure de mesure.

1. Description du dispositif expérimental

L'installation est munie d'une colonne d'absorption reliée à un analyseur infra-rouge. La colonne est en verre d'une hauteur d'un mètre et d'un diamètre intérieur de 30 cm. Le flux gazeux chargé en CO₂ entre par le bas de la colonne tandis que le spray est généré en haut de colonne. Les deux phases sont ainsi en contact tout au long de la colonne, à contre-courant. Le flux gazeux est un mélange de CO₂ et de N₂, dont la composition est contrôlée par des débitmètres massiques. Le spray est généré par un atomiseur à pression en aval de cuve sous pression.

Tout au long de la colonne, des piquages sont réalisés afin de faire des prélèvements de gaz, qui sont envoyés vers un analyseur de CO₂. Le gaz traité est ensuite envoyé vers un extracteur. Le solvant chargé est récupéré dans un réceptacle de 25 L (éliminé pour recyclage) après passage dans un siphon. L'objectif de la mise en place du siphon est d'empêcher le passage du gaz par le bas de la colonne en cas de légère surpression. La colonne opère à pression atmosphérique et à une température moyenne pendant l'absorption de 30 °C. La tuyauterie pour l'alimentation liquide est en PFA (Perfluoroalkoxy) pour sa résistance chimique à la MEA (solvant corrosif) tandis que celle pour le gaz est en PA (polyamide).

La figure E.2 est un schéma détaillé de l'installation.

LEGENDE FIGURE E.2

- | | |
|---|--|
| (1) Prise d'air | (8) Système de centralisation des piquages avec fiole de garde |
| (2) Générateur d'azote | (9) Fiole de condensation |
| (3) Détendeurs | (10) Analyseur CO ₂ |
| (4) Cuve d'alimentation liquide sous pression | (11) Pompe à vide |
| (5) Bouteille de CO ₂ | (12) Siphon vers poubelle liquide |
| (6) Colonne à pulvérisation | (13) Vanne |
| (7) Sortie gaz vers l'extracteur | |
| (FIC 1 à 3) Affichage et contrôle du débit | (TI 1 à 3) Mesure de la température |

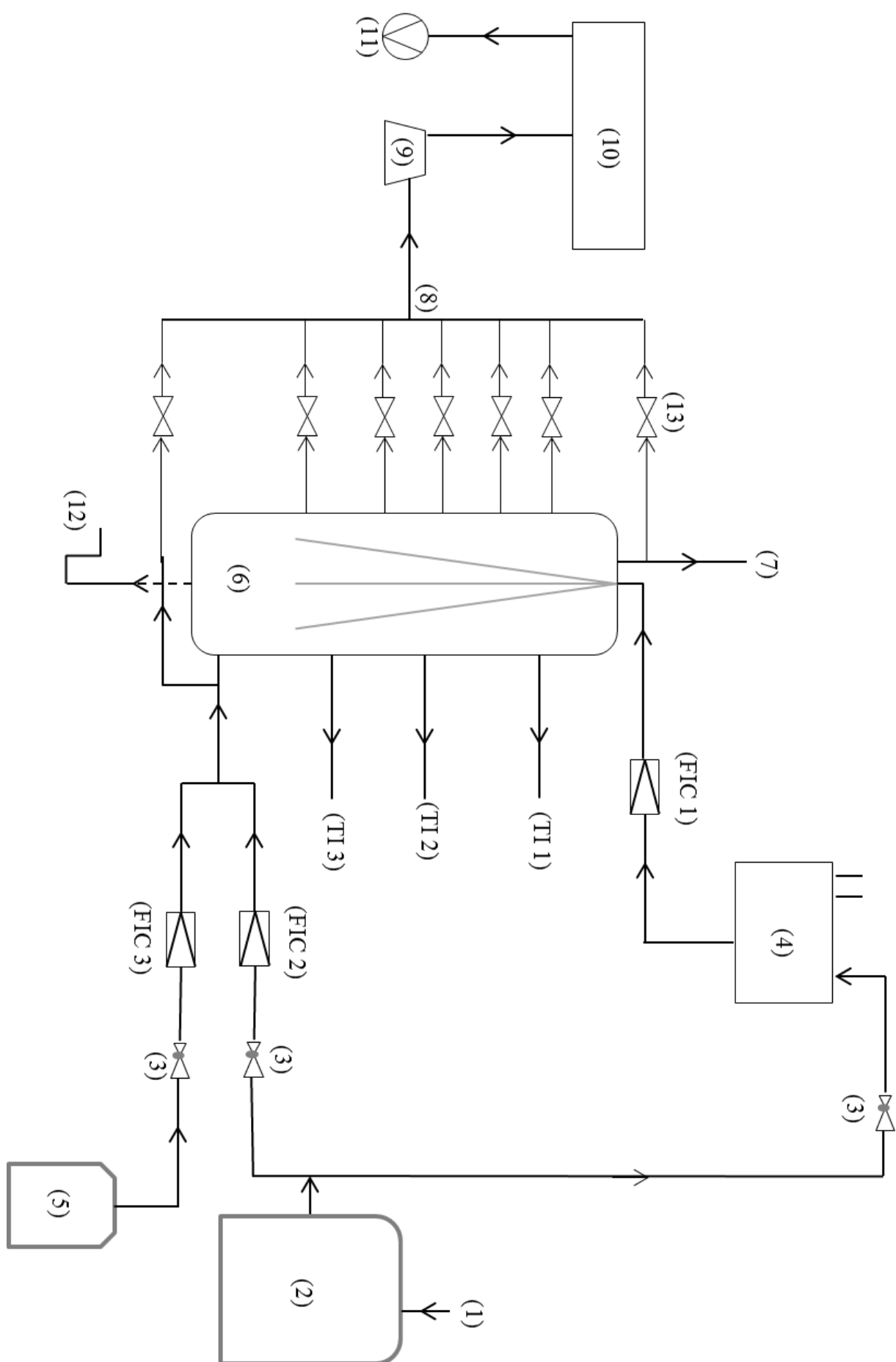


Figure E.2. Schéma de l'installation

1.1. La génération du spray

Le spray est généré par une buse de pulvérisation à cône plein fourni par Lechler®, modèle 460.403.17.CA. Ce type de buse possède un cône plein avec une alimentation axiale (figure E.3). Ce modèle d'atomiseur a été sélectionné car il offre une excellente répartition spatiale du spray. La précision de cette répartition est obtenue par l'alimentation du flux orientée vers le centre de la chambre de mélange de la buse. De plus, l'hélice en X assure une grande fiabilité de fonctionnement. L'atomiseur est fabriqué en inox avec un diamètre de perçage (noté B, figure E.3) de 1,2 mm et un diamètre de passage minimum de 0,85 mm. Il génère un spray à cône plein avec un angle de jet de 45°.

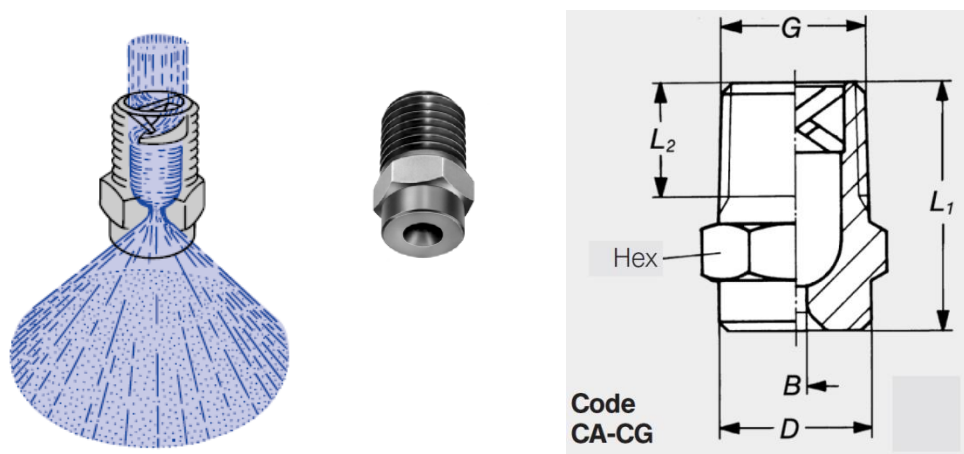


Figure E.3. Schéma et photo de l'atomiseur utilisé (source Lechler®)
($L_1 = 18\text{ mm}$; $L_2 = 6,5\text{ mm}$; $D = 10,0\text{ mm}$, $H_{\text{ex}} = 11\text{ mm}$ et $B = 1,2\text{ mm}$)

A un débit de $0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une pression en amont de 2 bars, des mesures préliminaires qualitatives ont montré que le cône généré par ce type de buse atteint un diamètre de 20 cm environ à une hauteur de 20 cm et un diamètre de 40 cm environ à une hauteur de 50 cm.

Le solvant est fourni à la buse d'atomisation à partir de deux cuves sous pression d'un volume effectif de 25 L (figure E.4). Les cuves sont en inox et sont équipées d'une arrivée d'azote afin de créer une surpression d'environ 2 bars dans les cuves. Cette surpression permet au solvant d'être pulvérisé à travers l'orifice de l'atomiseur. Le débit liquide est contrôlé avec un débitmètre d'une précision de 1% sur le débit indiqué, dans une gamme allant de 0 à 1 L/min.



Figure E.4. Vue des cuves d'alimentation sous pression

1.2. La génération du flux gazeux

L'alimentation en diazote est délivrée par un générateur d'azote de marque Parker Dominick Hunter Maxigas® (figure E.5), qui est produit à partir d'air comprimé (séparation de l'air par tamis moléculaire). Le générateur est équipé de deux tampons utilisés pour le stockage et délivre un gaz à un débit maximum de 100 L.min⁻¹. Une mesure du taux d'oxygène dans le flux généré indique une pureté de plus de 99% en diazote.

Le débit du diazote est contrôlé par un débitmètre massique Brooks® de modèle 5853S (figure E.6). Le débitmètre pour le diazote est étalonné pour une gamme allant de 0 à 100 L.min⁻¹ avec une incertitude d'étalonnage de 0,94% du débit indiqué.



Figure E.5. Vue de face du générateur de diazote



Figure E.6. Vue de face de l'armoire à gaz

L'alimentation en CO₂ provient de bouteilles de pureté supérieure à 99,9%, fournies par Air Liquide®. Le débit en CO₂ est contrôlé par un débitmètre massique Brooks de modèle 5851S (figure E.6). Le débitmètre est étalonné pour une gamme allant de 0 à 20 L.min⁻¹ avec une incertitude maximale de 0,134% du débit indiqué.

1.3. Le système de prélèvement

La colonne est équipée de piquages (figure E.7 - E.9) permettant d'effectuer des prélèvements dans la phase gazeuse avec un tube en PP (polypropylène). Sept piquages sont destinés à la mesure de la concentration de CO₂ dans la phase gazeuse par spectrométrie IR et trois autres sont destinés à la mesure de température dans la colonne.

L'ensemble des piquages pour l'analyse du gaz sont orientés vers le bas afin d'éviter le passage de liquide dans le prélèvement, et sont connectés à un système de vannes afin de sélectionner celui à analyser. Le système de vannes central (figure E.10) est équipé d'une fiole de garde afin de récolter le liquide ayant pu être aspiré dans les tubes en PP.

En plus de la fiole de garde, le prélèvement passe par une fiole de condensation remplie de glace. En effet, l'analyseur IR est très sensible à la présence de molécules d'eau dans le prélèvement gazeux, et par conséquent produit des résultats erronés en plus de l'altération de ses composants, notamment les fenêtres KBr, à moyen et long terme.



Figure E.7. Vue générale de la colonne

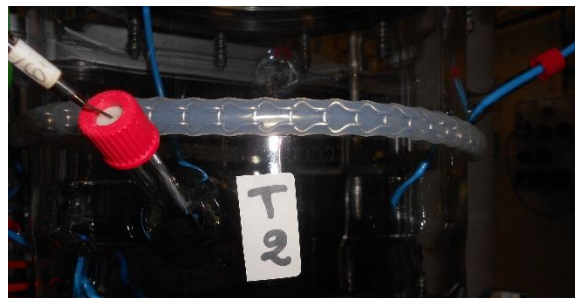


Figure E.8. Vue des piquages de gaz (droite) et de température (gauche)



Figure E.10. Vue de la centrale de piquage

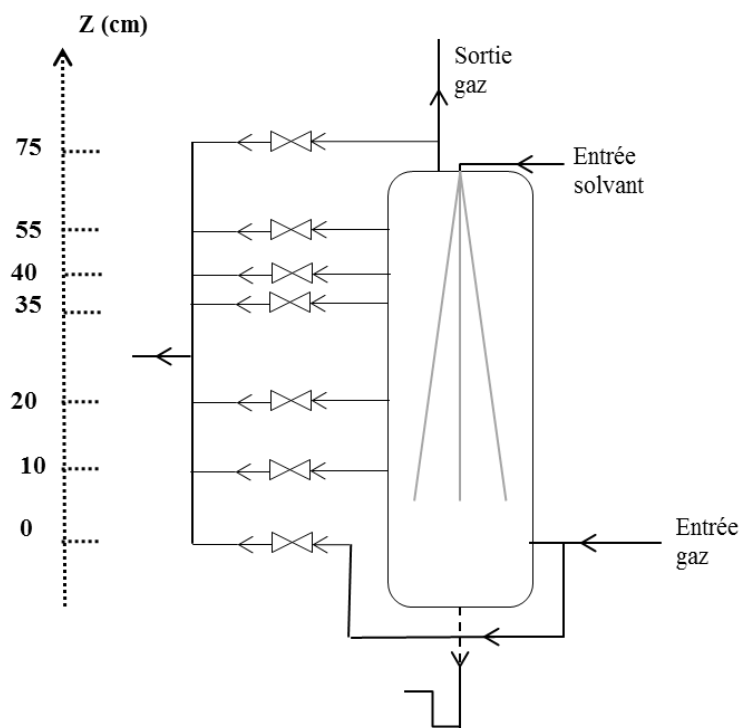


Figure E.9. Schéma indiquant la position des points de piquages

2. L'analyse par spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle est un moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur la conformation d'une molécule et leurs éventuelles interactions. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde d'un centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présentes dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée. Chaque fonction chimique est sensible à différente longueur d'onde.

Dans le spectromètre (figure E.11), le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

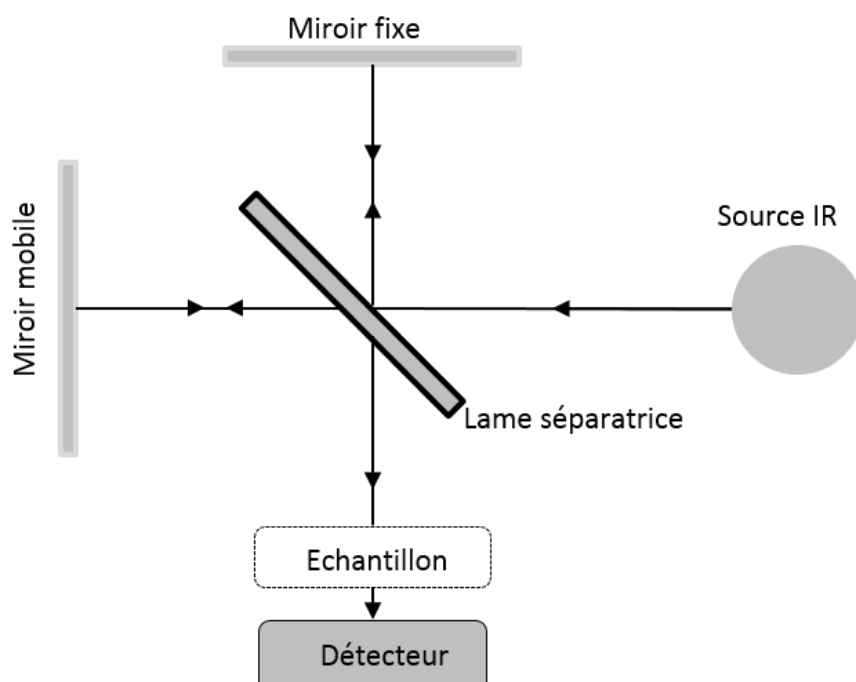


Figure E.11. Schéma explicatif du fonctionnement du spectromètre IR

L'analyseur de CO_2 utilisé est un système FT-IR Bruker Tensor 27. Il est équipé d'un détecteur DTGS (de type pyroélectrique, utilisant le sulfate de triglycine), d'une source infrarouge ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) et d'un séparateur de faisceau KBr (bromure de potassium). La résolution maximale est de 1 cm^{-1} et l'incertitude de mesure est de 0,5% sur le titre de CO_2 (donnée fournie par Bruker).

Le choix des fenêtres KBr est un bon compromis entre la qualité de la transmission dans l'infra-rouge et le prix. Cependant, le matériau étant fortement hygroscopique, l'humidité présente dans le spectromètre doit être contrôlée. La mesure est donc très sensible à l'humidité.

Pour cela, quand les échantillons quittent la colonne d'absorption, ils sont soumis à une première déshumidification en passant par une fiole de garde et une fiole de condensation. Une pompe à vide (Vacuumbrand, modèle MV2NT Vario) est branchée au spectromètre et permet d'aspirer les échantillons gazeux depuis la colonne. De plus, la tuyauterie du spectromètre est équipée d'un cordon chauffant pour éliminer toute trace d'humidité dans l'échantillon. D'autre part, de l'azote liquide est introduit dans le système afin de condenser l'eau présente dans le prélèvement. Enfin, un balayage d'azote dans le spectromètre pendant les analyses permet de dégager l'humidité présente à l'intérieur.

La figure E.12 est une vue de dessus du spectromètre IR.



Figure E.12. Vue du haut de l'ensemble du banc de mesure

Le spectromètre est relié à un ordinateur disposant du logiciel OPUS, pour l'acquisition et le traitement des données. Chaque mesure comporte une trentaine de scan et le résultat est une absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) (figure E.13). Une prise de référence ou mise à blanc est nécessaire avant et durant chaque campagne de mesures afin de garantir une bonne répétabilité des résultats.

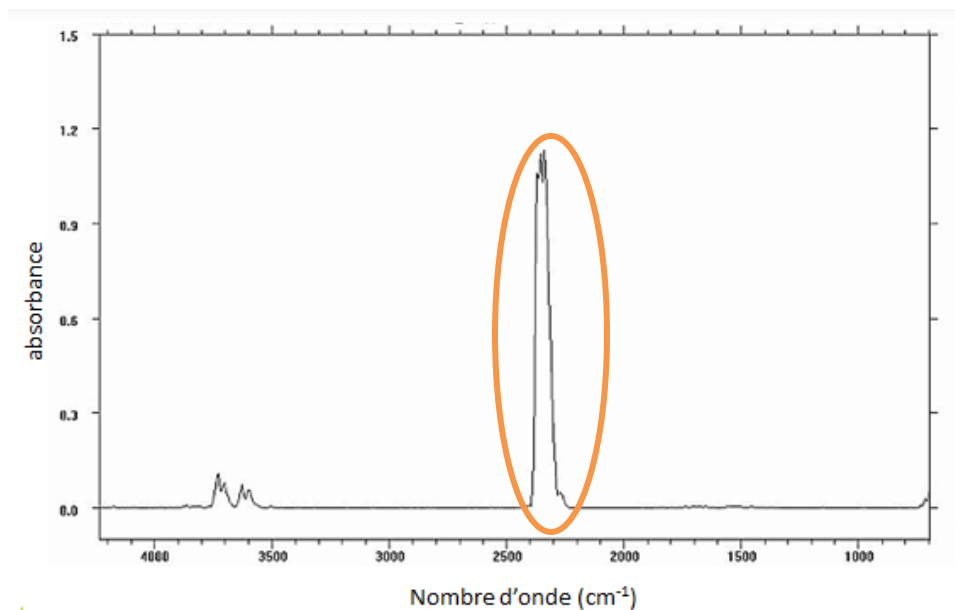


Figure E.13. Graphique représentatif de l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour le CO₂

L'absorbance présente un pic dans une gamme bien précise en fonction de la molécule. Pour le CO₂, celui-ci se présente entre 2200 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹. Le pic est ensuite intégré dans cette gamme et l'aire résultante est reliée à un titre volumique de CO₂ calculé à partir des débits volumiques du CO₂ et de l'inerte (figure E.14).

Chaque point de mesure représente une moyenne de trois mesures, de 32 scans chacune, en régime permanent. Un étalonnage est réalisé avant chaque campagne d'expériences afin de garantir la bonne précision des résultats.

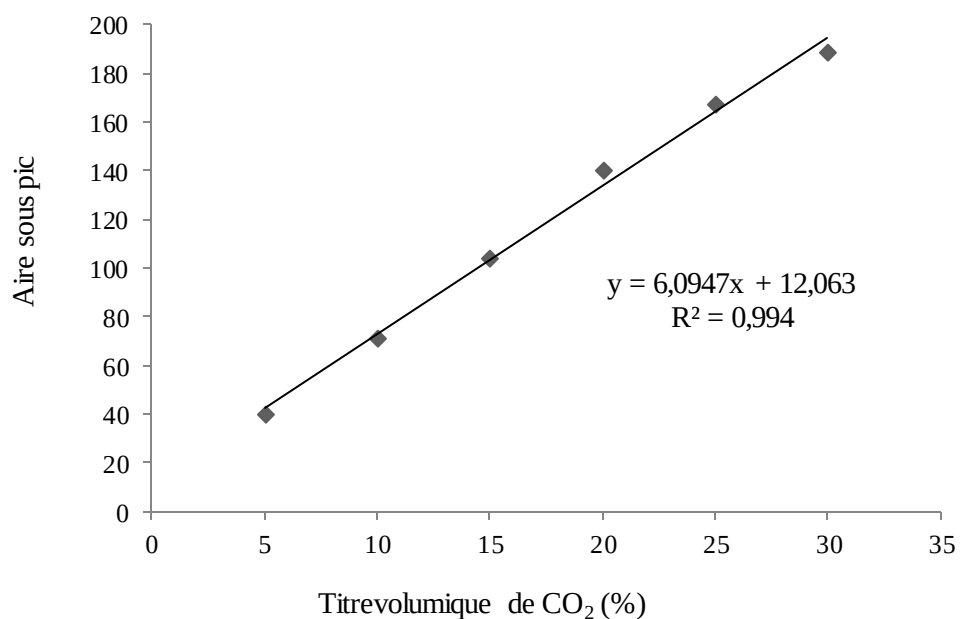


Figure E.14. Courbe d'étalonnage du spectromètre IR

3. La description des expériences

Les expériences sur la colonne à spray commencent par la préparation de la solution de titre massique désiré à l'aide d'une balance (Mettler Toledo, modèle PM16) d'une précision de 0,1 g. Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée et de la MEA pure à 99,86 % fournie par Fischer Scientific.

Le mélange est ensuite introduit dans les cuves d'alimentation à l'aide d'un entonnoir muni d'un filtre. Le filtre est utilisé pour éviter le passage dans l'atomiseur de particule pouvant le boucher.

Une fois le solvant dans les cuves, une surpression d'azote de 2 bars est imposée dans les cuves afin de permettre la génération du spray.

Avant la génération du spray, le flux gazeux qui est un mélange d'azote et de CO₂, est introduit par le bas de la colonne au titre de CO₂ désiré grâce aux débitmètres massiques gazeux.

La concentration en CO₂ dans la phase gazeuse est ensuite mesurée à l'entrée et à la sortie de la colonne afin de s'assurer du bon remplissage de celle-ci. Une fois la concentration en CO₂ de la phase gazeuse dans la colonne uniforme, le spray est généré au débit désiré et récupéré dans un réceptacle en bas de colonne en aval d'un siphon.

Pendant l'absorption, une des vannes située sur la centrale de piquage et correspondant à une hauteur de colonne donnée est ouverte. L'aspiration de l'échantillon dans la phase gazeuse est ensuite mise en route à l'aide de la pompe à vide.

La concentration de CO₂ est alors mesurée à la hauteur de colonne désirée. Celle-ci est mesurée plusieurs fois jusqu'à atteindre un palier correspondant au régime permanent. Ce palier représente la stabilisation des concentrations dans la phase gazeuse et se met en place à environ 10 minutes en moyenne après la génération du spray.

Chaque point de mesure est une moyenne de trois mesures effectuées en régime permanent, et chaque mesure correspond à 32 scans dans l'analyseur IR. Ceci permet d'évaluer la répétabilité des mesures.

Le tableau E.3 présente les conditions opératoires fixes et variables dans la colonne d'absorption.

Solvants	MEA
Température moyenne du gaz dans la colonne (°C)	25
Pression dans la colonne (atm)	1
Gamme de débit de liquide (L.min ⁻¹)	0,1 à 0,6
Gamme de débit de gaz (L.min ⁻¹)	40 à 100
Gamme du titre volumique de CO ₂ en entrée (%)	5 à 25
Nombre de piquages pour analyse IR	7

Tableau E.3. Conditions opératoires utilisées dans la colonne

III. Résultats : L'efficacité de captage du CO₂

Cette partie présente les résultats des mesures de titre de CO₂ obtenus avec les paramètres opératoires mentionnés dans le tableau E.3. L'efficacité du captage est évaluée en faisant varier le titre volumique de CO₂, le débit de liquide et le débit volumique gazeux à l'entrée de la colonne d'absorption.

Les mesures sont effectuées très proche du haut de la colonne, à une distance de l'entrée de gaz Z égale à 55 cm. Cette distance est choisie car le spray est efficace à partir de 20 cm après l'injecteur et la partie vide du cône n'est pas comptabilisée.

En effet, cette partie creuse correspond à une zone morte de la colonne et compte tenu de la faible capacité d'alimentation, le temps de l'établissement du régime permanent est beaucoup plus long.

Les résultats sont exprimés à travers une efficacité de captage. L'annexe E1 présente les résultats obtenus du pourcentage volumique de CO₂ dans la phase gazeuse.

Comme annoncé précédemment, l'incertitude de la mesure du titre volumique de CO₂ correspond à l'erreur du spectromètre IR, qui est de 0,05. Ainsi, l'incertitude de l'efficacité, calculée à partir de l'équation E.20, est de 5 %.

1. L'influence du débit de liquide sur l'efficacité

Le titre volumique de CO₂ dans la phase gazeuse est mesuré en fonction du débit de liquide d'une solution aqueuse de MEA à 30 %, pour plusieurs titres volumiques de CO₂ à l'entrée : 5% et 10%. Le débit de gaz total pour cette expérience est de 40 L.min⁻¹.

L'efficacité de captage et K_{Ga} sont calculés selon les équations E.20 et E.19 et représentés dans les figures E.15 et E.16 respectivement.

Les résultats montrent que le débit de liquide a une grande influence sur l'efficacité de captage. L'influence de Q_L a été mesurée dans une plage de 0,12 L.min⁻¹ à 0,6 L.min⁻¹ pour un débit volumique de gaz constant. En effet, l'efficacité du captage augmente avec l'augmentation du débit volumique liquide (figure E.15).

Cette tendance est en accord avec la littérature présentée dans le tableau E.2. De même K_{Ga} augmente avec le débit de liquide, comme le montre la figure E.16.

Lorsque le débit de liquide augmente, le diamètre de goutte augmente. Ceci mène à une plus faible aire interfaciale et donc à un transfert de matière plus faible conduisant à une baisse de K_{Ga}.

Cependant, à plus haut débit, la quantité de MEA disponible pour réagir avec les molécules de CO₂ augmente. Ceci résulte en un flux de transfert de matière côté liquide (k_L) plus important car le facteur d'accélération augmente. Par conséquent, un plus grand flux de matière, à force motrice (différence de pression) constante, tend à augmenter K_{Ga} (équation E.1).

De plus, à plus haut débit, le spray conique s'élargit et est mieux distribué dans la colonne. Cette meilleure distribution permet d'éviter les zones mortes souvent situées dans les parois de la colonne et dans le creux du cône du spray situé en haut de la colonne. Toutefois, il est indispensable de se méfier des très grands débits qui provoquent un ruissellement sur les parois de la colonne et donc une baisse significative de la surface d'échange gaz liquide ou de l'aire interfaciale.

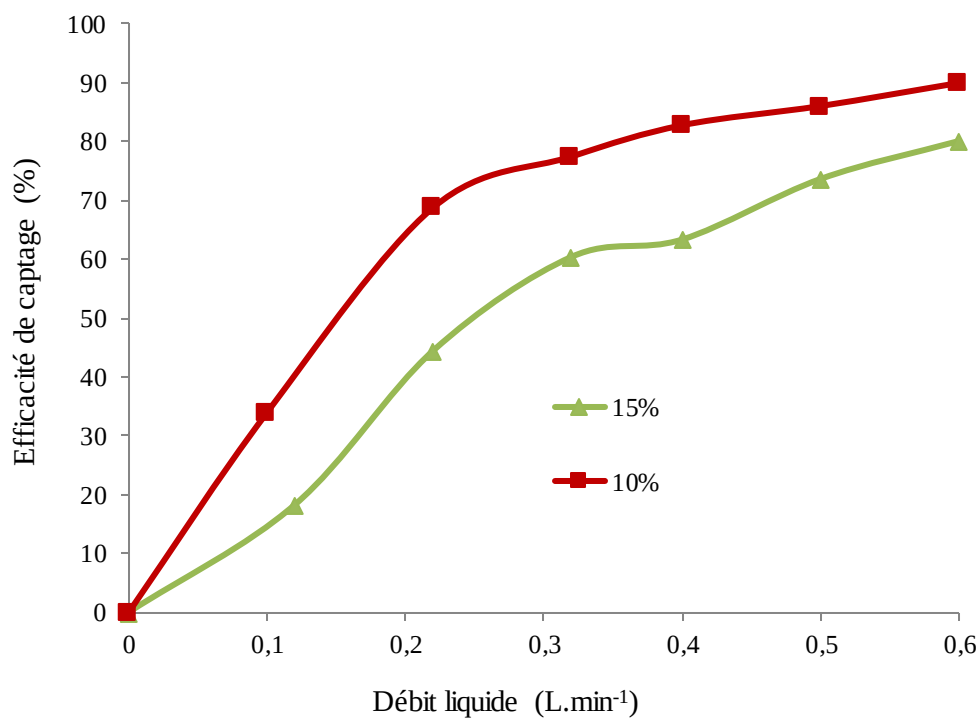


Figure E.15. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de liquide pour plusieurs titres volumiques de CO₂ en entrée (MEA 30% (w,w), Z = 55 cm, Q_G = 40 L.min⁻¹)

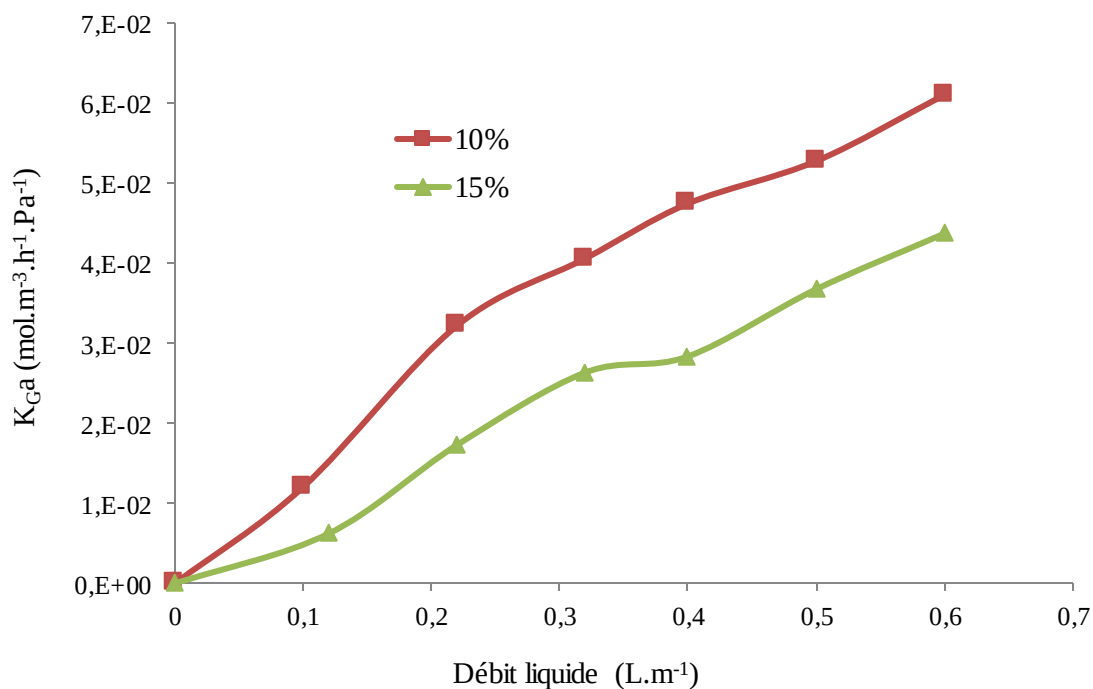


Figure E.16. Evolution de K_{Ga} en fonction du débit de liquide pour plusieurs titres volumiques de CO₂ en entrée (MEA 30% (w,w), Z = 55 cm, Q_G = 40 L.min⁻¹)

2. L'influence du titre volumique de CO₂ à l'entrée

Dans une colonne d'absorption en général, la pression partielle en CO₂ change tout au long de la colonne, ce qui veut dire que le CO₂ est capté petit à petit à partir de l'entrée des fumées de combustion. Il est donc intéressant de connaître l'évolution de l'efficacité de captage selon le titre en CO₂ (ou pression partielle) de la phase gazeuse.

Pour cela, des expériences sont effectuées en mesurant le titre volumique de CO₂ dans la phase gazeuse en fonction de plusieurs titres volumique de CO₂ en entrée de colonne. Les résultats sont présentés en termes d'efficacité dans la figure E.17.

Le débit gazeux total pour cette expérience est de 40 L.min⁻¹ et le débit de liquide de 0,4 L.min⁻¹.

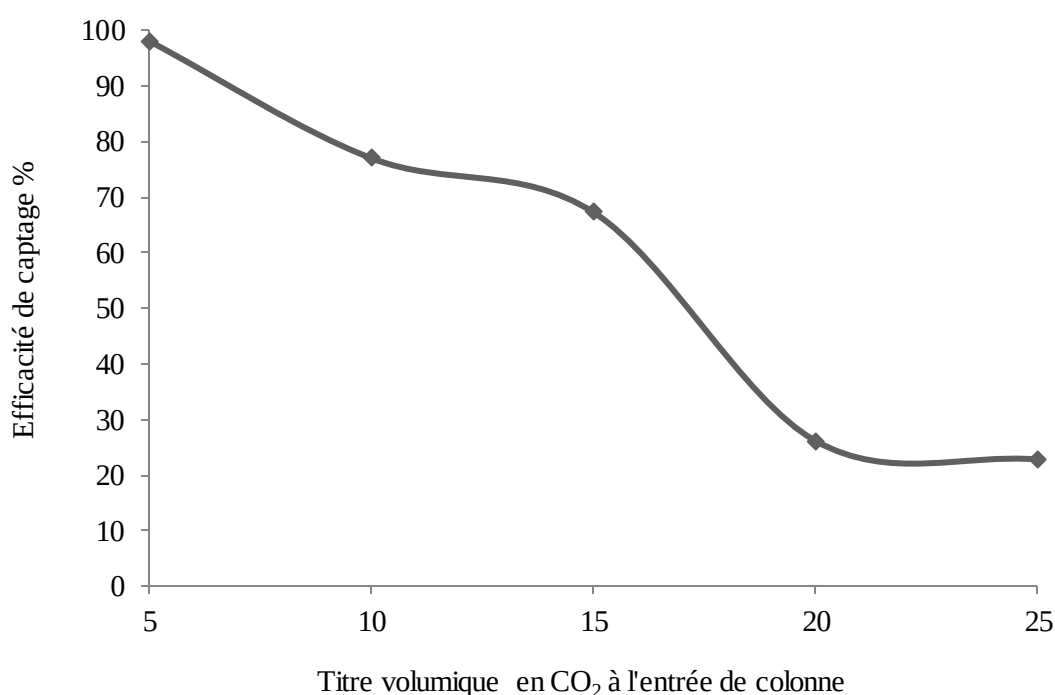


Figure E.17. Evolution de l'efficacité de captage avec le titre de CO₂ en entrée
(MEA 30% (w,w), Q_G = 40 L.min⁻¹, Z = 55 cm, Q_L = 0,4 L.min⁻¹)

Les résultats montrent que l'efficacité de captage est fortement affectée par le titre volumique de CO₂ à l'entrée de la colonne. Celle-ci diminue quand la pression partielle en CO₂ augmente, à débits de liquide et de gaz constants et est en accord avec la littérature présentée dans le tableau E.2.

Ceci veut dire que l'efficacité du captage de CO₂ est décélérée du haut vers le bas d'une colonne d'absorption. Ce phénomène est d'autant plus accentué par l'effet du taux de charge en CO₂ des gouttes qui diminue aussi l'efficacité (Kuntz et al. 2009).

Cette différence de titre, qui augmente jusqu'à 15 % puis diminue, correspond à la quantité de CO₂ absorbé par les gouttes.

De même, K_Ga diminue fortement avec l'augmentation de la teneur en CO₂ de la phase gazeuse (figure E.18), ce résultat est aussi en accord avec la littérature.

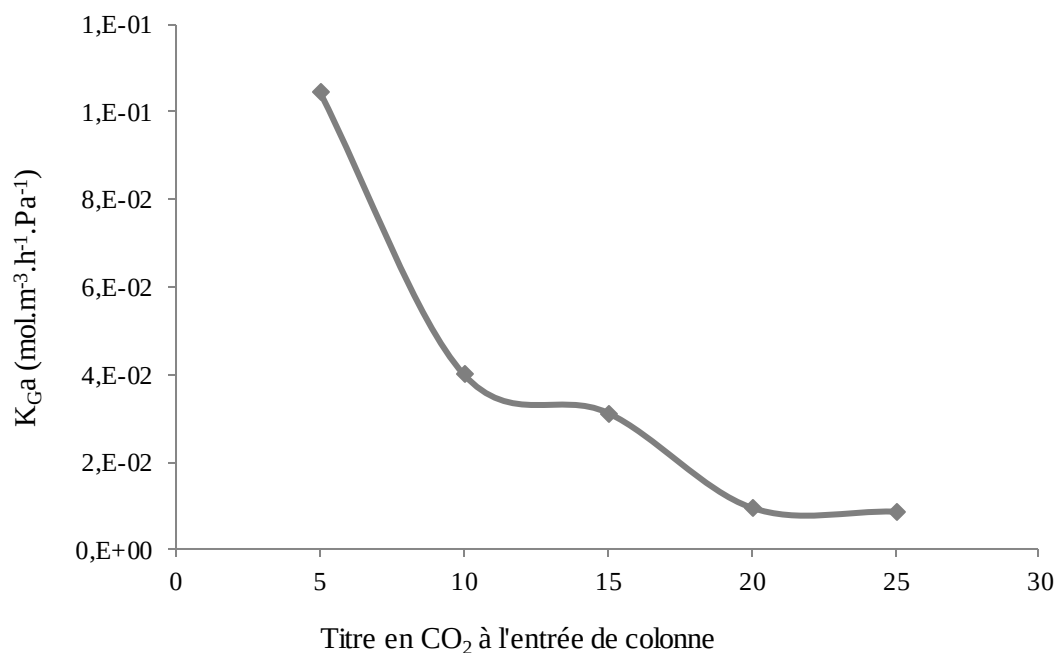


Figure E.18. Evolution de K_{Ga} avec le titre de CO_2 en entrée
(MEA 30% (w,w), $Q_G = 40 \text{ L.min}^{-1}$, $Z = 55 \text{ cm}$, $Q_L = 0,4 \text{ L.min}^{-1}$)

Quand le titre volumique de CO_2 augmente dans la phase gazeuse, la quantité de CO_2 absorbé devrait augmenter puisque plus de molécules de CO_2 sont amenées vers l'interface des gouttes. En effet, la force motrice qui est la différence de pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et à l'interface, augmente avec l'augmentation du titre de CO_2 dans la phase gazeuse.

Toutefois, même si cette force motrice augmente, elle augmente à moindre mesure devant le flux de CO_2 absorbé. En effet, lors de l'absorption chimique du CO_2 par la MEA, la résistance au transfert de matière est localisée dans la phase liquide, c'est-à-dire que le coefficient de transfert de matière côté liquide est très inférieur à celui côté gaz.

Ainsi, le flux de CO_2 absorbé est limité par la diffusion des molécules de CO_2 et de MEA, provoquant une baisse de K_{Ga} quand la force motrice côté gaz augmente comme le montre l'équation E.1.

3. L'influence du débit de gaz

Le titre volumique de CO_2 dans la phase gazeuse est mesuré en fonction du débit total de gaz à plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée. Le débit de liquide pour cette expérience est compris entre de 0,1 et 0,4 L.min^{-1} . Les figures E.19, E.20 et E.21 représentent l'efficacité de captage de CO_2 en fonction du débit de gaz à des débits liquide de 0,2 ; 0,4 et 0,1 L.min^{-1} respectivement.

Les résultats montrent que l'efficacité de captage diminue puis augmente avec l'augmentation du débit de gaz à concentration de CO_2 en entrée constante et à débit liquide constant. Quand le débit gazeux total augmente, le nombre de moles de CO_2 disponible pour l'absorption augmente, ce qui suggère un plus grand transfert de matière jusqu'à saturation. De plus, en augmentant la vitesse du gaz, le temps de contact entre le liquide et le gaz diminue suggérant une baisse du transfert de matière.

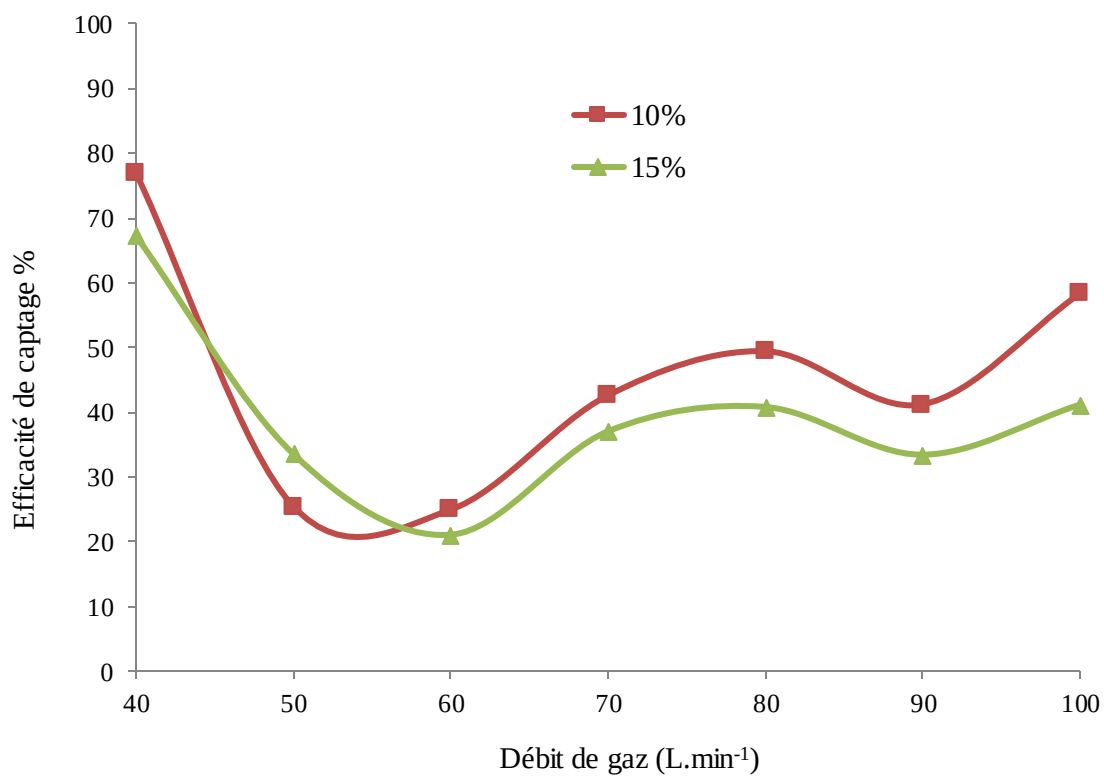


Figure E.19. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO₂ en entrée (MEA 30% (w,w), Z = 55 cm, Q_L = 0,2 L.min⁻¹)

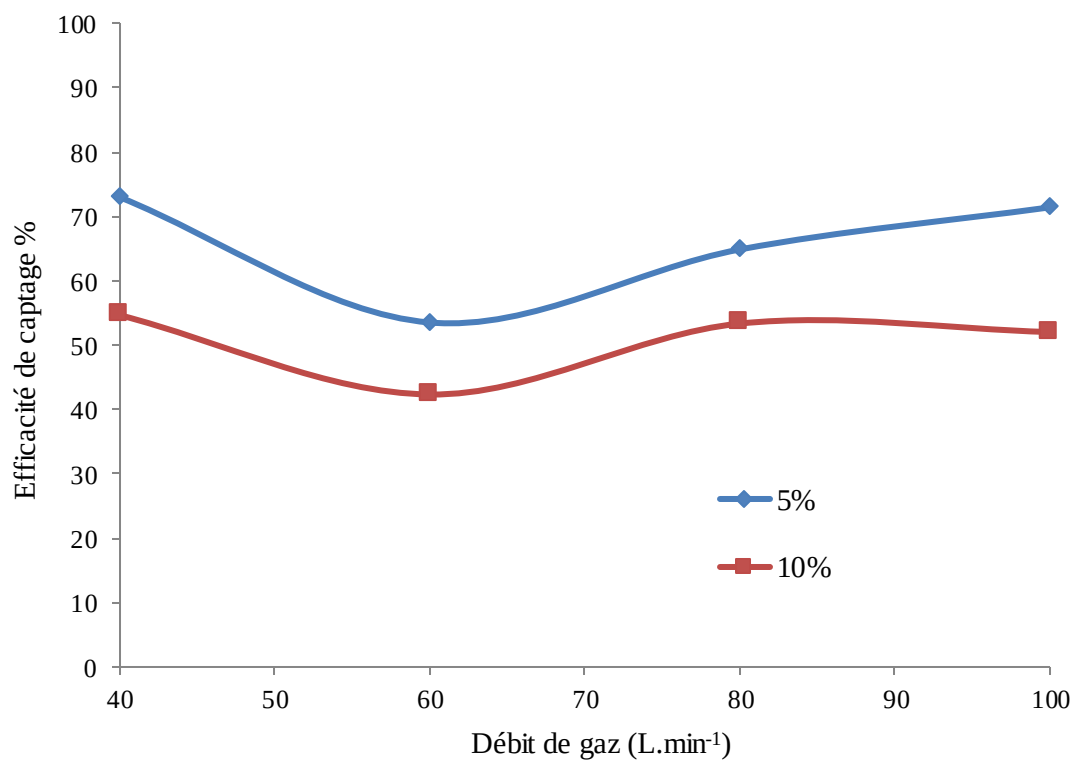


Figure E.20. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO₂ en entrée (MEA 30% (w,w), Z = 55 cm, Q_L = 0,4 L.min⁻¹)

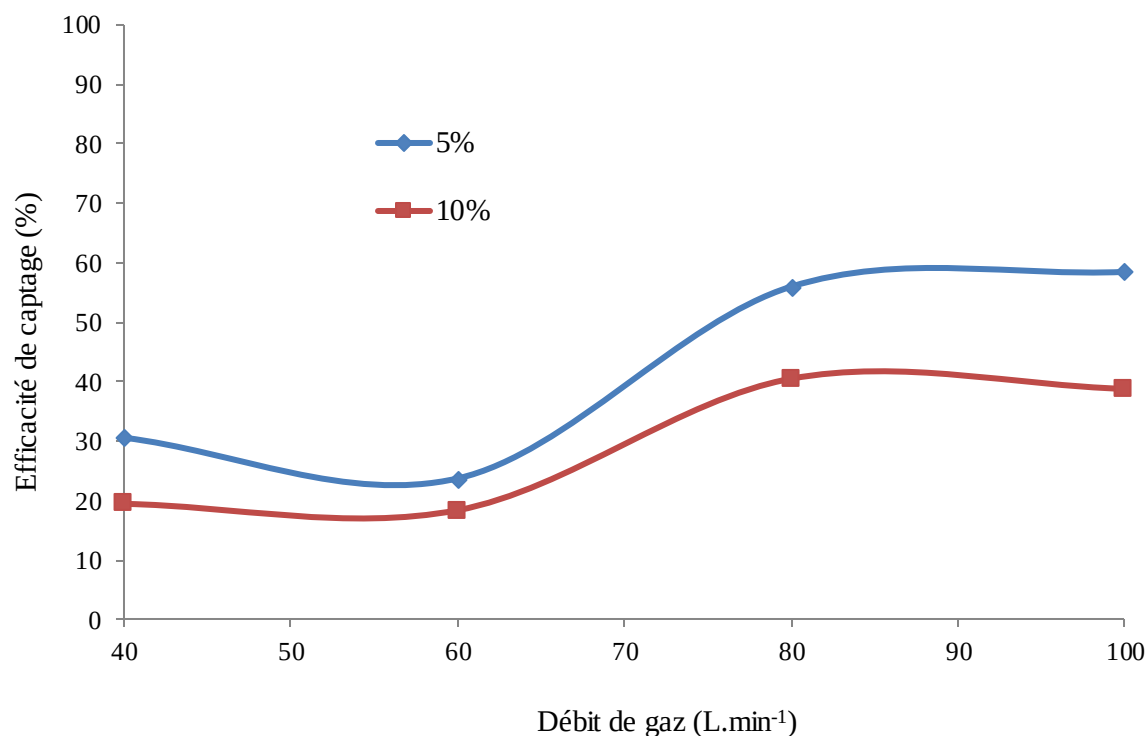


Figure E.21. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO₂ en entrée (MEA 30% (w,w), Z = 55 cm, Q_L = 0,1 L.min⁻¹)

4. L'influence de la hauteur de chute

Dans cette section, le titre de CO₂ dans la phase gazeuse est mesuré non seulement à la sortie de la colonne d'absorption mais aussi à plusieurs points de piquages. Les résultats de ces mesures en fonction de la hauteur de chute permettent de suivre le transfert de CO₂ tout au long de la colonne.

La figure E.22 présente l'évolution de l'efficacité de CO₂ dans la phase gazeuse en fonction de la hauteur du point de piquage dans la colonne par rapport à l'entrée de gaz.

Les résultats montrent que la teneur en CO₂ diminue en s'éloignant de l'entrée du flux gazeux de la colonne.

Le gaz est, comme attendu, progressivement traité au fur et à mesure de sa progression dans la colonne. De même, les valeurs de K_{Ga} sont tracées dans la figure E.23 en fonction de la distance de l'entrée gaz.

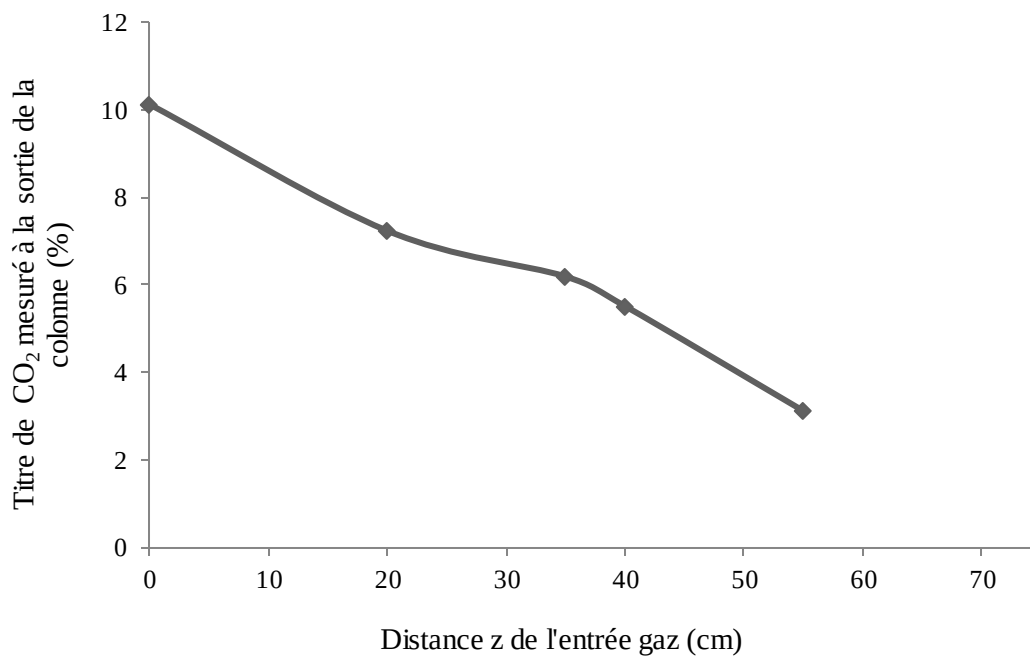


Figure E.22. Evolution du titre volumique de CO₂ dans la phase gazeuse après absorption en fonction de la distance z par rapport à l'entrée gaz (MEA 30%, 10 % CO₂ en entrée, $Q_L = 0,2 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_G = 40 \text{ L.min}^{-1}$)

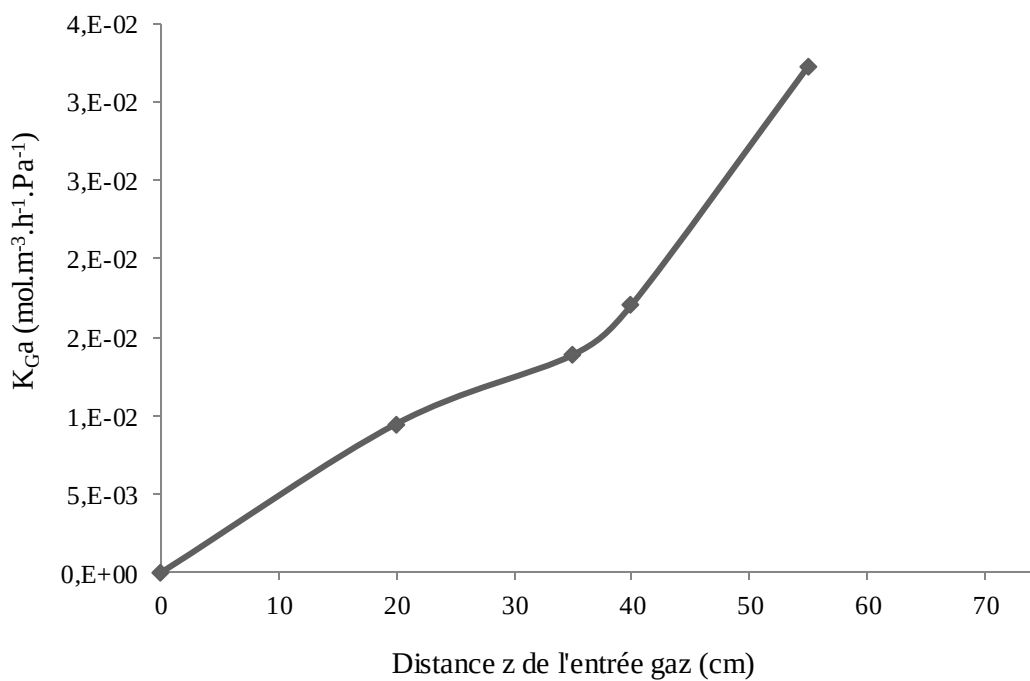


Figure E.23. Evolution de K_{Ga} en fonction de la distance z par rapport à l'entrée de gaz (MEA 30%, 10 % CO₂ en entrée, $Q_L = 0,2 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_G = 40 \text{ L.min}^{-1}$)

CONCLUSION DE LA PARTIE E

L'étude du transfert de matière côté gaz est une étape importante à la compréhension du système utilisé dans cette thèse (CO_2/MEA) et spécialement à son application industriellement de la colonne à pulvérisation. En effet, ce type de contacteur est très utilisé pour la désulfurisation des fumées de combustion mais pas assez dans le captage du CO_2 .

Toutefois, plusieurs études se sont penchées sur la viabilité de la colonne à pulvérisation dans le captage de polluant et spécialement du CO_2 . Ces études, pourtant très peu nombreuses, utilisent des solvants de captage divers et variés et seulement une seule utilise la MEA (Kuntz et al. 2009).

D'un autre côté, les mesures réalisées par ces études sont réalisées en sortie de colonne afin de calculer une efficacité de captage ou K_{Ga} . Cependant, il est intéressant, en plus de connaître l'influence des paramètres opératoires, de faire des mesures tout au long de la colonne.

Pour cela, un pilote de captage de CO_2 est mis en place à échelle du laboratoire. La colonne d'absorption utilise un contacteur à pulvérisation grâce à une buse à pression de type swirl.

La colonne d'absorption est équipée de piquages tout au long de l'absorbeur permettant une analyse de la teneur en CO_2 par spectrométrie infra-rouge.

La mesure du titre volumique du CO_2 est effectuée pour plusieurs paramètres opératoires tels que les débits de liquide, de gaz et le titre de CO_2 en entrée de colonne. Les résultats sont tracés en termes d'efficacité de captage du CO_2 et de K_{Ga} .

Les résultats montrent que ces deux variables augmentent avec le débit de liquide, diminuent avec le titre volumique de CO_2 et qu'elles sont peu influencées par le débit gazeux.

Enfin, les hautes efficacités de captage obtenues dans la configuration actuelle (type d'injecteur, dimensions colonnes, rapport L/G, ..) montrent que l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse de MEA à l'aide d'une colonne à pulvérisation est une solution intéressante pour le captage du CO_2 en postcombustion.

NOTATIONS UTILISEES DANS LA PARTIE E

<u>Symbole</u>	<u>Unité S.I.</u>	<u>Signification</u>
a	m^{-1}	Aire interfaciale (rapport surface sur volume)
$[CO_2]_i$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 à l'interface gaz liquide
$[CO_2]_b$	$mol.m^{-3}$	Concentration de CO_2 au sein du liquide (bulk)
$D_{CO_2, G}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gaz
$D_{CO_2, MEA}$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion du CO_2 dans une solution de MEA
D_{MEA}	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de la MEA dans une solution de MEA
d_g	m	Diamètre de la goutte
$d_{orifice}$	m	Diamètre de l'orifice de l'injecteur
$d_{colonne}$	m	Diamètre de la colonne d'absorption
E	-	Facteur d'accélération
Φ_{CO_2}	$mol.m^{-3}.s^{-1}$	Flux global de CO_2 absorbé
ξ	-	Efficacité de captage
He_{CO_2}	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$	Coefficient de Henry du CO_2 dans le solvant
k_g	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière local côté gaz
k_L^0	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière local côté liquide pour une absorption physique
k_L	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière local côté liquide pour une absorption chimique
K_G	$mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$	Coefficient de transfert global de matière côté gaz
k	$m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	Constante cinétique CO_2/MEA
M_i	$kg.mol^{-1}$	Masse molaire du composé i
μ_i	$Pa.s$	Viscosité dynamique de i
ν_i	$m^2.s^{-1}$	Viscosité cinématique de i
N_{CO_2}	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Flux de CO_2 absorbé
n_i	mol	Nombre de moles de i
N_{N_2}	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Flux d'inerte dans la colonne
P	Pa	Pression totale dans la colonne
$P_{CO_2, G}$	Pa	Pression partielle du CO_2 dans la phase gaz
$P_{CO_2, i}$	Pa	Pression partielle du CO_2 à l'interface gaz liquide
Q_G	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique gazeux à l'entrée de la colonne
Q_L	$m^3.s^{-1}$	Débit volumique liquide à l'entrée de la colonne
ρ_i	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de i
Re_g	-	Nombre de Reynolds de la goutte
Sc_G	-	Nombre de Schmidt du gaz
Sh_G	-	Nombre de Sherwood du gaz
$S_{colonne}$	m^2	Surface de la colonne
T	K	Température
u_g	$m.s^{-1}$	Vitesse de goutte
$V_{colonne}$	m^3	Volume de la colonne
w	-	Titre massique de MEA
Y_{CO_2}	-	Fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse
dY_{CO_2}	-	Variation de la fraction molaire de CO_2 dans dz
y_{CO_2}	-	Titre molaire de CO_2 dans la phase gaz
y_{CO_2i}	-	Titre molaire de CO_2 à l'interface gaz liquide
Z	m	Distance entre le point de mesure et l'entrée gaz
dZ	m	Variation élémentaire de la distance z

Liste des indices et des molécules

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
e	entrée
s	sortie
L	Liquide
G	Gaz

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
CO ₂	Dioxyde de carbone
N ₂	Diazote
MEA	Monoéthanolamine

LISTE DE FIGURES DE LA PARTIE E

Figure E.1. Schéma explicatif	190
Figure E.2. Schéma de l'installation	196
Figure E.3. Schéma et photo de l'atomiseur utilisé (source Lechler®) ($L_1 = 18\text{ mm}$; $L_2 = 6,5\text{ mm}$; $D = 10,0\text{ mm}$, $H_{\text{ex}} = 11\text{ mm}$ et $B = 1,2\text{ mm}$)	197
Figure E.4. Vue des cuves d'alimentation sous pression	197
Figure E.5. Vue de face du générateur de diazote	198
Figure E.6. Vue de face de l'armoire à gaz.....	198
Figure E.7. Vue générale de la colonne	199
Figure E.8. Vue des piquages de gaz (droite) et de température (gauche).....	199
Figure E.9. Schéma indiquant la position de points de piquage	199
Figure E.10. Vue de la centrale de piquage	199
Figure E.11. Schéma explicatif du fonctionnement du spectromètre IR.....	200
Figure E.12. Vue du haut de l'ensemble du banc de mesure.....	201
Figure E.13. Graphe représentatif de l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour le CO_2	202
Figure E.14. Courbe d'étalonnage du spectromètre IR	202
Figure E.15. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de liquide pour plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Z = 55\text{ cm}$, $Q_G = 40\text{ L.min}^{-1}$)	205
Figure E.16. Evolution de K_{Ga} en fonction du débit de liquide pour plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Z = 55\text{ cm}$, $Q_G = 40\text{ L.min}^{-1}$)	205
Figure E.17. Evolution de l'efficacité de captage avec le titre de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Q_G = 40\text{ L.min}^{-1}$, $Z = 55\text{ cm}$, $Q_L = 0,4\text{ L.min}^{-1}$)	206
Figure E.18. Evolution de K_{Ga} avec le titre de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Q_G = 40\text{ L.min}^{-1}$, $Z = 55\text{ cm}$, $Q_L = 0,4\text{ L.min}^{-1}$).....	207
Figure E.19. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Z = 55\text{ cm}$, $Q_L = 0,2\text{ L.min}^{-1}$)	208
Figure E.20. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Z = 55\text{ cm}$, $Q_L = 0,4\text{ L.min}^{-1}$)	208
Figure E.21. Evolution de l'efficacité de captage en fonction du débit de gaz pour plusieurs titres volumiques de CO_2 en entrée (MEA 30% (w,w), $Z = 55\text{ cm}$, $Q_L = 0,1\text{ L.min}^{-1}$)	209

Figure E.22. Evolution du titre de CO_2 dans la phase gaz après absorption en fonction de la distance z par rapport à l'entrée gaz (MEA 30%, 10 % CO_2 en entrée, $Q_L = 0,2 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_G = 40 \text{ L.min}^{-1}$)..... 210

Figure E.23. Evolution de K_{Ga} en fonction de la distance z par rapport à l'entrée gaz (MEA 30%, 10 % CO_2 en entrée, $Q_L = 0,2 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_G = 40 \text{ L.min}^{-1}$)..... 210

LISTE DES TABLES DE LA PARTIE E

Tableau E.1. Bilan récapitulatif des études menées sur K_{Ga} avec une colonne à spray..... 193

Tableau E.2. Bilan récapitulatif des études menées sur l'efficacité de captage avec une colonne à spray 194

Tableau E.3. Conditions opératoires utilisées dans la colonne..... 203

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les travaux de recherche de ce mémoire s'inscrivent dans une étude des phénomènes de transfert de matière gaz liquide et sont appliqués au captage du CO_2 par des gouttes de solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA).

Dans l'optique de l'optimisation du procédé de captage de CO_2 par absorption / désorption en utilisant la MEA comme solvant, l'utilisation des colonnes à pulvérisation peut s'avérer une solution intéressante. En effet, ce type de colonne permet d'avoir une grande surface d'échange entre les deux phases gazeuse et liquide et de réduire les coûts de maintenance associés aux colonnes à garnissage.

L'objectif principal de la thèse est de démontrer l'utilisation de la réfractométrie arc en ciel globale pour le suivi de l'évolution de CO_2 absorbé à partir de la phase gazeuse vers la goutte à travers son interface. La GRT est une technique non intrusive de mesure d'indice de réfraction. Grâce au suivi de ce paramètre, il est possible de remonter à la quantité de CO_2 absorbé dans la goutte.

L'originalité de cette nouvelle application est le caractère local et non intrusif des mesures de transfert de matière effectuées. Dans ces travaux, la GRT est pour la première fois appliquée au suivi du transfert de matière lors d'une absorption gaz liquide avec réaction chimique.

Pour cela, un dispositif expérimental pour la mesure GRT a été mise au point au cours de cette thèse et a nécessité :

- La mise en place d'une installation de captage de CO_2 fonctionnant avec un générateur de spray piézoélectrique
- La mise en place d'un banc optique GRT couplé à la cellule de captage permettant le suivi de l'indice de réfraction

Dans un premier temps, une étude visant à l'optimisation du dispositif expérimental pour les mesures GRT a été effectuée avec la mise en place de plusieurs cellules de captage de CO_2 ayant conduit à celle présentée dans ce manuscrit.

Des mesures préliminaires dans cette cellule ont été effectuées afin de visualiser le déplacement de l'arc en ciel avant et pendant l'absorption du CO_2 . Ceci a permis de valider l'utilisation de la GRT dans le cas de l'absorption du CO_2 par des gouttes de MEA.

Afin de relier l'évolution de l'indice de réfraction à la quantité de CO_2 absorbé par la goutte, une calibration a été effectuée et a nécessité :

- L'utilisation d'un réacteur agité semi-fermé permettant de préparer des solutions de MEA à différents taux de charge en CO_2
- L'utilisation d'un réfractomètre à effet Peltier permettant de mesurer l'indice de réfraction de ces solutions à plusieurs températures

Ainsi, une solution aqueuse de MEA a été chargée en CO_2 à plusieurs concentrations de CO_2 absorbé et des prélèvements ont été effectués. Ces derniers ont fait objet de mesure d'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre standard à plusieurs températures et une calibration a été obtenue et présentée dans la partie B.

Par conséquent, en mesurant la température moyenne des gouttes constituant le volume de mesure, de l'ordre de quelques mm^3 au centre du spray, la quantité de CO_2 absorbé par unité de volume (concentration de CO_2 absorbé) est obtenue grâce à la mesure d'indice de réfraction par GRT.

Ainsi la GRT a été appliquée avec succès et pour la première fois lors d'une absorption gaz liquide dans un spray réactif. Grâce au dispositif expérimental et à la méthode mise en place, la concentration de CO₂ absorbé est mesurée avec une incertitude de 0,1 mol.L⁻¹ (Ouboukhlik et al. 2015 b).

Les résultats présentés dans la partie D sont des mesures effectuées par GRT au centre du spray et à différentes distances de l'injecteur. Ceci permet de suivre l'évolution du flux de CO₂ absorbé à différentes hauteurs du spray. Les résultats ont montré une saturation des gouttes entre 15 et 20 cm à partir de leur sortie de l'injecteur.

La caractérisation de la granulométrie et de la cinétique du centre du spray a permis de connaître la distribution de taille des gouttes au centre du spray ainsi que la distribution de vitesse de chute et de la vitesse axiale. Cette étude a nécessité :

- L'utilisation d'un banc PDA pour la mesure de la distribution de taille et de vitesse des gouttes au centre du spray et à plusieurs distances de l'injecteur
- L'utilisation d'un banc d'ombroscopie développé à l'université de Brighton pour visualiser la forme des gouttes au centre du spray

Ces résultats ont permis une comparaison du flux de CO₂ obtenu expérimentalement par GRT entre deux hauteurs au flux de CO₂ et celui obtenu par une modélisation de transfert de matière présentée dans la partie C et résolue sous COMSOL Multiphysics.

Les mesures effectuées par GRT et présentées dans la partie D ont démontré l'application de la réfractométrie arc en ciel à un spray réactif dans le cadre du captage du CO₂. Une atmosphère pure en CO₂ a été choisie afin de négliger la résistance au transfert de matière côté gaz pour comparer le flux de transfert de matière expérimental à un modèle qui n'utilise pas de coefficient de transfert de matière côté gaz. Néanmoins, des mesures GRT avec des pressions partielles de CO₂ plus faibles dans la phase gazeuse ont été effectuées (Ouboukhlik et al. 2015 a).

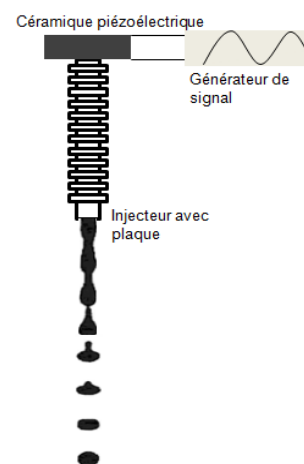
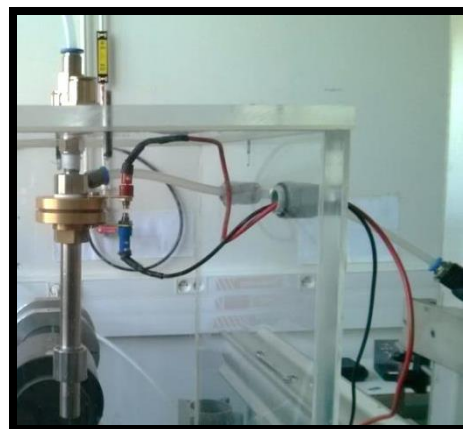
Plusieurs perspectives d'utilisation de la technique arc en ciel sont possibles. D'abord, il est intéressant de l'appliquer à une ligne de gouttes monodisperses constituées de MEA dans une atmosphère de CO₂ pur afin de visualiser l'évolution de la concentration de CO₂ absorbé.

L'utilisation de ce dispositif expérimental permet de s'affranchir de l'instabilité du spray et l'interaction entre les gouttes du spray. En effet, cette configuration permet d'étudier les éventuels gradients de concentration dans la goutte et surtout d'obtenir une distribution d'indices de réfraction de gouttes ayant eu le même parcours et étant en contact avec la même concentration de CO₂ dans la phase gazeuse.

En perspectives, des résultats préliminaires sur une ligne de gouttes mesurant la concentration de CO₂ absorbé à plusieurs hauteurs de chute ont été effectués au cours de cette thèse et ont nécessité :

- La mise en place d'une cellule de captage fonctionnant avec un générateur de ligne de goutte
- La mise en place d'un banc GRT adapté à la ligne de goutte
- La mise en place d'un banc d'ombroscopie standard à lumière blanche afin de régler les paramètres opératoires pour obtenir une ligne de goutte
- L'utilisation d'un banc d'ombroscopie avec Laser pulsé afin de mesurer la vitesse des gouttes (collaboration avec l'université de Brighton)

Les figures ci-dessous illustrent ce système expérimental.



Les résultats préliminaires ont montré que la saturation de la ligne de goutte est beaucoup plus lente que celle du spray. Une explication à ce résultat serait la température moyenne des gouttes.

Due de l'exothermicité de la réaction entre le CO_2 et la MEA, une plus grande quantité de chaleur est libérée dans le spray due à la présence de plus de gouttes et est entretenue par le réchauffement résultant de l'interaction entre les différentes gouttes du spray. En effet, le spray est généré à $45 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ tandis que la ligne de goutte est générée à moins de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le gaz est réchauffé par le nuage de gouttes par transfert convectif, ce qui a pour conséquence un échauffement de la phase continue et donc une diminution de la force motrice du refroidissement convectif des gouttes.

Une étude plus approfondie permettra de valider cette hypothèse en utilisant par exemple un flux de CO_2 en entrée de colonne et une ligne de goutte à une plus haute température que celle utilisée pendant cette étude préliminaire. De plus, la mise en place de ce dispositif expérimental a donné lieu à une nouvelle étude dans le cadre d'une thèse portant sur les gradients dans la goutte (Chiewudomrat et al. 2015).

Une autre perspective est l'application de la GRT avec la méthode développée dans cette étude pour la mesure du transfert de matière appliquée à d'autres couples de polluant/solvant permettant l'utilisation des colonnes à pulvérisation d'une part, et de mieux apprécier le caractère polydisperse du spray en obtenant l'indice de réfraction par classe de taille. Un exemple d'application serait le captage de SO_x ou de NO_x par un spray basique puisque c'est le domaine où les colonnes à spray sont les plus utilisées grâce à leur grande surface d'échange adaptée aux régimes de transfert très rapides.

Concernant la modélisation, une perspective serait de tenir compte de la circulation interne de la goutte, de la volatilité de l'eau et de la MEA ainsi que de la résistance au transfert côté liquide due à la présence de produits de réaction comme le carbamate.

Enfin, ces travaux de ont permis de valider le captage du CO_2 avec un spray de MEA à travers la mesure de l'efficacité de captage et le coefficient de transfert de matière global côté gaz, présentés dans la partie E. Cette étude, d'un caractère global, est focalisée dans la phase gazeuse où la concentration de CO_2 est mesurée par spectrométrie infra-rouge et a nécessité :

- La mise en place d'une colonne d'absorption à échelle laboratoire fonctionnant avec un atomiseur swirl
- L'utilisation d'un banc de spectrométrie infra-rouge pour la mesure de la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse

L'objectif principal de cette section a été d'étudier l'influence de paramètres opératoires comme le débit de liquide ou la teneur en CO_2 du flux entrant dans la colonne sur la concentration de CO_2 en sortie de colonne.

Ceci a permis de montrer que l'efficacité de captage, dans la configuration utilisée, dépend fortement du débit de liquide et de la teneur de CO_2 du flux gazeux en entrée de colonne tandis que le débit gazeux ne semble pas avoir une grande incidence. De plus, des piquages réalisés tout au long de la colonne ont permis d'avoir une évolution de la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse en fonction de la hauteur de chute.

Enfin, les hautes efficacités de captage obtenues dans la configuration développée (type d'injecteur, dimensions colonnes, rapport L/G, ..) montrent que l'absorption du CO_2 par une solution aqueuse de MEA à l'aide d'une colonne à pulvérisation est une solution intéressante pour le captage du CO_2 en postcombustion.

Une perspective intéressante pourrait être de mesurer la distribution de taille et de vitesse dans le spray afin d'accéder à l'aire interfaciale et donc au coefficient de transfert de matière local côté gaz d'une part, et d'autre part de comparer l'évolution du flux de matière avec une modélisation sur une goutte.

Une autre perspective serait d'utiliser d'autres solvants afin de comparer leurs efficacités lors de l'utilisation d'une colonne à pulvérisation pour le captage du CO_2 ou d'ajouter un deuxième polluant, comme le SO_2 , au flux gazeux entrant.

Enfin, d'un point de vue technique, il serait préférable d'ajouter une colonne de désorption et un échangeur de chaleur afin d'une part de ne pas être limité par les capacités de la cuve d'alimentation et d'autre part d'évaluer l'efficacité du captage avec des solvants en entrée légèrement chargées en CO_2 .

Les résultats obtenus dans cette thèse ont été valorisés par des publications et des communications diverses présentées à la fin des références bibliographiques.

REFERENCES

- Aboudheir** A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R., Chemical Engineering Science, 53, 5195, **2003**.
- Adam** J., Physics Report, 356, 229, **2002**.
- Alper** E., Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 1725, **1990**.
- Amundsen** T. G., Lars E. Øi, Dag A. E., Journal of Chemical & Engineering Data, 54, 3096, **2009**.
- Aouini** I., thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, **2012**.
- Aouini** I., Ledoux A., Estel E., Mary S., Oil & Gas Science and Technology – Revue IFP Energies nouvelles, 69 No. 6, 1091, **2014**.
- Aronu** U. E., Hoff K. A., Svendsen H. F., Chemical Engineering Research and Design, 89, 1197, **2011**.
- Ashgriz** N. (Editor), Handbook of atomization and sprays: theory and application, Springer, **2011**.
- Astarita** G., Savage D.W., Bisio A., Gas Treating with Chemical Solvents, Wiley Interscience Publication, **1983**.
- ADEME**, Etat des lieux sur la valorisation chimique du CO₂, quantification des bénéfices énergétiques et environnementaux et évaluation économique de trois voies chimiques, Juillet **2014 a**.
- ADEME**, synthèse publique, C2A2 Project - CO₂ Capture by Advances Amines process, Juin **2014 b**.
- Beard** K. V., Pruppacher H. R., Journal of the Atmospheric Sciences, 28, 1455, **1971**.
- Bird** R.B., Stewart W.E., Lightfoot E. N., Transport phenomena, 2nd edition, Wiley, **2007**.
- Bouillon** P. A., Hennes S., Mathieux C., Energy Procedia, 1, 4015, **2009**.
- Brian**, P. L. T., Hurley, J.F.; Hasseltine, E.H., AIChE Journal, 7, 226, **1961**.
- Brockman** C. L., Alexopoulos N. G., Applied optics, 16, 166, **1977**.
- Broseta** D., Présentation au colloque CO₂: déchet ou molécule valorisable, CNRS Paris, Juillet **2013**.
- Buch** A., Rakib M., Stambouli M., Technique de l'ingénieur, Référence 42326210, **2008**.
- Carson** J. K., Marsh K. N., The Journal of Chemical Thermodynamics, 32, 1285, **2000**.
- Cadours** R., thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, **1998**.
- Chabanon** E., Bounaceur R., Castel C., Rode S., Roizard D., Favre E., Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 91, 7, **2015**.

Chakma A., Chornet E., Overend R. P., Dawson W. H., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 68, 592, **1990**.

Chang S., Rochelle G.T., Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 21, 379, **1982**.

Charpentier J.-C., Chemical Engineering Journal, 11, 161, **1976**.

Charpentier J.-C., Mass transfer rates in Gas-Liquid absorber and reactors, Advances in chemical engineering, Academic press, New York, **1981**.

Chen W.-H., Applied Energy, 111, 731, **2013 a**.

Chen W.-H., Applied Energy, 109, 125, **2013 b**.

Chen W.-H., Atmospheric Environment, 35, 2375, **2001**.

Chiewudomrat S., Ouboukhlik M., Estel L., Gréhan G., Saengkaew S., Leveneur S., ECCE10, Nice, septembre/octobre, **2015**.

Chiu L.-F., Liu H.-F., Li M.-H., Journal of Chemical & Engineering Data, 44, 631, **1999**.

COMSOL. COMSOL Multiphysics 4.2a User's Guide, **2014**.

Crooks J.E., Donnellan J.P., Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 331, **1989**.

Danckwerts P. V., Industrial & Engineering Chemistry, 43, 1960, **1951**.

Danckwerts P. V., Gas liquid reaction, McGraw-Hill Book Co., New York, **1970**.

Danckwerts P.V., Chemical Engineering Science. 34, 443, **1979**.

De Coursey W.J., Chemical Engineering Science, 29, 1967 – 1872, **1974**.

De Coursey W.J., Chemical Engineering Science, 37, 1483 – 1489, **1982**.

de Santiago M., Farina I.H., Chemical Engineering Science, 25, 744, **1970**.

DGEC, Rapport de la Direction Générale de l'Energie et du Climat, L'industrie des énergies décarbonées, **2010**.

DiGuillo R. M., McGregor W. L., Teja A. S., Journal of Chemical & Engineering Data, 37, 242, **1992**.

Dobbins W. E., Biological treatment of sewage and industrial wastes, Reinhold, New York, **1956**.

Durst F., Zaré M., LDA-Symposium, Copenhagen, Denmark, **1975**.

Favre E., Chemical Engineering Journal, 171, 782, **2011**.

Frossling N., Gerlands Beitrage zur Geophysik, 52, 1163, 1938.

Fuchs N. A., Evaporation and droplet growth in gaseous media, Pergamon Press, London, **1959**.

GIEC, Rapport de synthèse du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, **2007**.

GIEC, Rapport de synthèse du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat, **2014**.

Gjernes E. (Gassnova), Présentation à l'école d'été de l'International Energy Agency GreenHouse Gas, Université de Nottingham, Juillet **2013**.

Glasscock D. A., thèse de doctorat, Université de Texas, Austin, **1990**.

Goff G. S., Rochelle G. T., Industrial and Engineering Chemistry Research, 43, 6400, **2004**.

Hadamard J., CRAS, 152, 1735, **1911**.

Handlos A. E., Baron T., AIChE Journal, 3, 127, **1957**.

Hartridge H., Roughton F. J. W., Proceedings of the Royal Society of London, 104, 376, **1923**.

Higbie R., . AIChE Transactions, 35, 365, **1935**.

Hikita H., Asai S., International Journal of Chemical Engineering, 4, 332, **1964**.

Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda M., Chemical Engineering Journal, 14, 27, **1977**.

Hom J., Chigier N., Applied optics, 41, 1899, **2002**.

Horng S., Li M., Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 257, **2002**.

IFP : ifpenergiesnouvelles.fr

Javed K.H., Mahmud T., Purba E., Chemical Engineering Journal, 162, 448, **2010**.

Kamoun H., Lamanna G., Weigand B., Saengkaew S., Gréhan G., Steelant J., 25th European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Chania, **2013**.

Khol A. L., Nielsen R., Gas Purification, 5th Edition, Gulf Professional Publishing, **1997**.

Kishinevskii M. K., Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 4, 641, **1971**.

Ko J.-J., Tsai T.-C., Lin C.-Y., Wang H.-M., Li M.-H., Journal of Chemical & Engineering Data, 46, 160, **2001**.

Kronig R., Brink, J.C., Applied Scientific Research Section a-Mechanics Heat Chemical Engineering Mathematical Methods 2, 142-154, **1950**.

Kulprathipanja S., Reactive separation process, Taylor & Francis, UK, **2002**.

Kuntz J., Aroonwilas A., Energy Procedia, 1, 205, **2009**.

La Tribune, Une unité pilote de captage du CO₂ installée à Rouen, Juin **2011**.

La Tribune, Air Liquide pose la première pierre d'une filière hydrogène française, Septembre **2012**.

Le Moyne L., Technique de l'ingénieur, Référence AF3620, **2010**.

Lechler : www.lechler.fr

Lecomte F., Broutin P., Lebas E., Le captage du CO₂, Edition Technip, IFP publications **2010**.

Lefebvre A. H., Atomization and sprays, Taylor and Francis Group, **1989**.

Lemaitre P., Porcheron E., Gréhan G., Bouilloux L., Measurements Science & Technology, 17, 1299, **2006**.

Letty C., Renou B., Reveillon J., Saengkaew S., Gréhan G., Combustion and flame, 160, 1803, **2013**.

Lewis W. K., Whitman G., Industrial & Engineering Chemistry, 16, 1215-1220, **1924**.

Lim Y., Choi M., Han K., Yi M., Lee J., Industrial & Engineering Chemistry Research, 52, 15131, **2013**.

Lorsong J. (2Co Energy), Présentation à l'école d'été de l'International Energy Agency GreenHouse Gas, Université de Nottingham, Juillet **2013**.

Lupion M. (Massachusetts Institute of Technology), Présentation à l'école d'été de l'International Energy Agency GreenHouse Gas, Université de Nottingham, Juillet **2013**.

Ma S., Zang B., Song H., Chen G., Yang J., International Journal of Heat & Mass transfer, 67, 696, **2013**.

Maceiras R., Alvarez E., Cancela M. A., Chemical Engineering Journal, 138, 295, **2008**.

Mathonat C., Majer A. E., Grolier J.-P. E., Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, 4136, **1998**.

Mehta K. C., **Sharma M. M.**, British Chemical Engineering, 15, 1440, **1970**.

Molina, C.T., Bouallou, C., Journal of Cleaner Production, in press, **2014**.

NIST (National Institute of Standards and Technology): www.nist.gov.

Observatoire Climat Air Energie - Haute Normandie. (climats-energies.hautenormandie.fr), version **2012**.

Ouboukhlik M., rapport de Master, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, **2011**.

Ouboukhlik M., Saengkaew S., Fournier-Salaün M.-C., Estel L., Gréhan G., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 93, 419, **2015 a**.

Ouboukhlik M., Godard G., Saengkaew S., Fournier-Salaün M.-C., Estel L., Gréhan G., Chemical Engineering & Technology, (in press), **2015 b**.

Pagé M., Huot J.-Y., Jolicoeur C., Canadian Journal of Chemistry, 71, 1064, **1993**.

Peng Y., Zhao B., Li L., Energy Procedia, 14, 1515, **2012**.

Penny D. E., Ritter T. J., Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 79, 2103, **1983**.

Pentilla A., Dell'Era C., Uusi-Kyyny P., Alopaeus V., Fluid Phase Equilibria, 311, 59, **2011**.

Pigford R. L., Pyle C., Engineering & Process development, 43, 1649, **1951**.

Pinilla E. A., Diaz J. M., Coca J., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 62, 617, **1984.**

Pouryousefi F., Idem R. O., Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 1268, **2008.**

Qing Z., Yincheng G., Zhenqi N., Energy Procedia, 4, 519, **2011.**

Radcliffe A., Fuel Injection, High Speed Aerodynamics and Jet Propulsion, X1, Sect. D, Pinceton University Press, Princeton, N. J., **1960.**

Ramachandran R., PhD thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, New York, **1985.**

Rochelle G. T., Current Opinion in Chemical Engineering, 1, 183, **2012.**

Roth N., Anders K., Frohn A., Journal of Laser Applications, 2, 37, **1990.**

Roth N., Anders K., Frohn A., Applied optics, 30, 4960, **1991.**

Roustan M., Transfert gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, Editions Tech&Doc, **2003.**

Sada E., Kumazawa H., Butt M. A., Journal of Chemical & Engineering Data, 23,161, **1978.**

Saengkaew S., thèse de doctorat, Université de Rouen, France, **2006.**

Saengkaew S., Charinpanitkul T., Vanisri H., Tanthapanichakoon W., Mees L., Gouesbet G., Gréhan G., Optics Communications, 259,7, **2006.**

Saengkaew S., Godard G., Blaisot J.-B., Grehan G., Experiments in Fluids, 47, 839, **2009.**

Saengkaew S., Charinpanitkul T., Laurent C., Biscos Y., Lavergne G., Gouesbet G., Gréhan G., Experiments in Fluids, 48, 111, **2010.**

Sankar S. V., Buermann D. H., Bachalo W. D., Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 119, 573, **1997.**

Sayari A., Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R., Chemical Engineering Journal, 171, 760, **2011.**

Seine-Maritime.gouv.fr, La Région et la Communauté de communes Caux Vallée de Seine investissent dans les énergies de demain (Rapport), 27 Juin **2012.**

Service de l'observatoire et des statistiques, Repères Chiffres clés du climat France et Monde, Edition **2013.**

Skelland A. H. P., Tedder D. W., Handbook of separation process technology, édité par Rousseau R. W., Wiley, **1987.**

Snijder E. D., te Riele M. J. M., Versteeg G. F., van Swaaij W. P. M., Journal of Chemical and Engineering Data, 38, 475, **1993.**

Thormahlen I., Satraub J., Grigull U., NIST, Journal of Physical & Chemical Reference Data, 14, 933, **1985.**

Toor H. L., Marchello J. M., A. I. Chemical Engineering Journal, 4, 97, **1958.**

Toro-Molina C., Bouallou, C., Energy Procedia, 63, 550, **2014**.

Trambouze P., Euzen J.-P. ; Les réacteurs chimiques, Editions Technip, **2002**.

Tseng Y.-M., Thompson A. R., Journal of Chemical & Engineering Data, 9, 264, **1964**.

Turpin A., Couvert A., Laplanche A., Paillier A., Chemical Engineering & Processing 47, 886, **2008**.

Van Beeck J., PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, **1997**.

Van Beeck J., Giannoulis D., Zimmer L., Riethmuller M., Optics Letters, 24, 1696, **1999**.

Van Beeck J., Zimmer L., Riethmuller, Particle & Particle Systems Characterization, 18, 196, **2001**.

Van Beeck J., Groges T., De Giorgi M. G., Applied optics, 42, 4016, **2003**.

Van Krevelen D. W., Hoftijzer P. J., kinetics of gas-liquid reactions. Part I : General theory. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 67, 569, **1948**.

Vazquez G., Alvarez E., Navaza J. M., Rendo R., Romero E., Journal of Chemical & Engineering Data, 42, 57, **1997**.

Versteeg G. F., van Swaaij W. P. M., Journal of Chemical & Engineering Data, 33, 29, **1988**.

Vetrano M. R., Van Beeck J., Riethmuller M. L., Applied optics, 44, 7275, **2005**.

Vetrano M. R., Gauthier S., Van Beeck J., Boulet P., Buchlin J.-M., Experiments in Fluids, 40, 15, **2006**.

Wang M. H., Ledoux A., Estel L., Procedia Engineering, 42, 437, **2012**.

Wang M. H., thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, **2013**.

Wang R. T., van Hulst H. C., Applied optics, 30, 106, **1991**.

Wang Y. W., Xu S., Otto F. D., Mather A. E., Chemical Engineering Journal, 48, 31, **1992**.

Weiland R. H., Dingman J. C., Cronin D. B., Journal of Chemical & Engineering Data, 42, 1004, **1997**.

Whitman W. G., Chemical and Metallurgical Engineering, 29, 146, **1923**.

Wilms J., Weigand B., Applied optics 46, 2109, **2007**.

Wu X., Wu Y., Saengkaew S., Meunier-Guttin-Cluzel S., Gréhan G., Chen L., Cen K., Measurement Science and Technology , 23, 1, **2012**.

Wu X., Jiang H., Wu Y., Song J., Gréhan G., Saengkaew S., Chen L., Gao X., Cen K., Optical Society of America, 39, 638, **2014**.

Wylock C., Colinet P., Haut B., Chemical Engineering Journal, 207, 851, **2012**.

Yildirim O., Kiss A. A., Hüser N., Leßmann K., Kenig E. Y., Chemical Engineering Journal, 213, 371, **2012**.

Yildiz D., Van Beeck J. P. A. J., Riethmuller M. L., 11th International symposia on Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon, 2002.

Yincheng G., Zhenqi N., Wenyi L., Energy Procedia, 4, 512, **2011**.

Zhenqi N., Yincheng G., Wenyi L., Science China Technological Sciences, 53, 117, **2010**.

VALORISATION DES TRAVAUX DE THÈSE

PUBLICATIONS REFERENCES

- Ouboukhlik M., Saengkaew S., Fournier-Salaün M.-C., Estel L., Gréhan G., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 93, 419, 2015.
- Ouboukhlik M., Godard G., Saengkaew S., Fournier-Salaün M.-C., Estel L., Gréhan G., Chemical Engineering & Technology, 38, 1154, 2015.

COMMUNICATIONS ORALES DANS DES CONGRES INTERNATIONNAUX AVEC SELECTION SUR LE TEXTE

- XI^{ème} Colloque Interuniversitaire Franco-Québécois sur la thermique des systèmes, Reims, juin 2013.
- XXVth European Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, Chania, September 2013.
- XVI^{ème} Congrès de la Société Française du Génie des Procédés, Lyon, octobre 2013.
- XXIst International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, August 2014.
- Xth European Congress of Chemical Engineering, Nice, September 2015.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE APRES SELECTION SUR LE RESUME

- XXIInd International Symposium on Chemical reaction Engineering, Maastricht, September 2012.
- International Congress on Green Process Engineering, Séville, April 2014.

AUTRES COMMUNICATIONS

- Présentations orales aux Journées du Grand Réseau de Recherche MRT de Haute-Normandie.
- Journée Scientifique de la Fédération EPE, CORIA, décembre 2013.
- Présentation orale à un séminaire de recherche individuel, University of Brighton, octobre 2013.

ECHANGE ET FORMATION

- Collaboration avec l'université de Brighton et échanges pour la réalisation de mesures expérimentales par ombroscopie dans le cadre du programme INTERREG E3C3, 2013.
- Participation à l'International Energy Agency Greenhouse Gas Summer School sur le captage du CO₂ à l'université de Nottingham, juillet 2013.

ANNEXES

ANNEXE B1: MESURE DE LA CAPACITE THERMIQUE ET DE L'ENTHALPIE DE REACTION DANS UN REACTEUR CALORIMETRIQUE

L'objectif de cette étude est de connaître l'évolution de l'enthalpie de la réaction entre le CO₂ et la MEA en fonction de la quantité absorbée de CO₂. L'intérêt est de connaître la chaleur fournie de la part du système réactionnel pendant l'absorption avec réactions chimiques.

On dénombre six puissances qui interviennent dans le réacteur représenté dans la figure B1-1 :

- Q_r : Puissance apportée par la réaction pendant l'absorption du CO₂ par la MEA
- Q_c : Puissance de calibration
- Q_{stir} : Puissance apportée par l'agitation
- Q_{acc} : Puissance accumulée par le mélange réactionnel
- Q_f : Puissance échangée avec la double enveloppe
- Q_{dos} : Puissance provenant de l'addition ou du retrait de masse dans le réacteur
- Q_{loss} : Puissance perdue par convection naturelle au-dessus du mélange

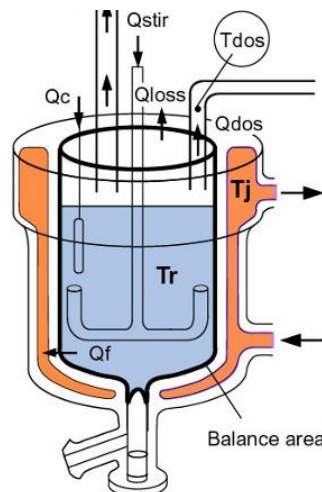


Figure B1-1- Schéma du réacteur avec les flux thermiques mis en jeu (source : Mettler Toledo)

La puissance échangée à travers les parois du réacteur est obtenue à partir de la différence de températures entre le réacteur T_r et le fluide caloporteur dans la double enveloppe T_j :

$$Q_f = U A (T_r - T_j)$$

U : Coefficient de transfert thermique global des parois du réacteur

A : Surface d'échange de chaleur

La puissance d'accumulation est quant à elle obtenue à partir de la dérivée dynamique de la température dans le réacteur :

$$Q_{acc} = m_r C_{p_r} \frac{dT_r}{dt}$$

Où m_r est la masse réactionnelle et C_{p_r} la capacité thermique de la solution dans le réacteur.

La puissance due à un ajout/retrait de masse dans le réacteur est obtenue à partir de la variation de la masse dans le réacteur, cette variation peut être due à un ajout de matière ou bien de prélèvements :

$$Q_{dos} = \frac{dm_r}{dt} C_{p_{dos}} (T_r - T_j)$$

Où m_r est la masse réactionnelle et $C_{p_{dos}}$ la capacité thermique de la masse ajoutée, ou celle de la solution dans le réacteur en cas de prélèvement.

Les puissances dues à la calibration et à l'agitation sont fournies par le constructeur et dépendent de la sonde de calibration et de l'agitateur mécanique utilisés.

Le bilan thermique global sur le système réactionnel est :

$$Q_r + Q_c + Q_{stir} = Q_{acc} + Q_f + Q_{dos}$$

Après avoir introduit la solution dans le réacteur et avant l'injection du CO_2 pour l'absorption, une calibration de puissance Q_c est réalisée. La calibration consiste à envoyer une puissance dans le réacteur avant et après chaque absorption. La chaleur due à la réaction est nulle pendant la calibration car la calibration est faite en l'absence de réaction.

D'autre part, la température et la masse de la solution ne varient pas pendant la calibration et donc les puissances d'accumulation Q_{acc} et de dosage Q_{dos} sont nulles. Le bilan pendant la calibration se simplifie donc :

$$Q_c + Q_{stir} = Q_f$$

Le produit du coefficient de transfert thermique des parois du réacteur et sa surface d'échange peuvent ainsi être calculés:

$$UA = \frac{Q_c + Q_{stir}}{T_r - T_j}$$

Capacité calorifique de la solution

Une fois le facteur UA connu, la capacité calorifique de la solution peut être déterminée en calculant la variation de température dans le réacteur. En tenant compte de l'accumulation dans le bilan précédemment énoncé, la capacité thermique s'exprime donc :

$$C_p = \frac{Q_{stir} - UA(T_r - T_j)}{m_r \frac{dT_r}{dt}}$$

Enthalpie de réaction

Enfin, pour déterminer l'enthalpie de réaction, le bilan global est réalisé pendant l'absorption où toutes les puissances sont connues : celle due à l'agitation, à travers le réacteur (obtenu à partir de la mesure de UA), celle due aux ajouts/retraits et enfin la puissance d'accumulation qui est obtenu à partir des capacités calorifiques mesurées. On obtient donc la puissance de réaction, que l'on intègre entre le début et la fin de l'absorption pour avoir l'enthalpie dégagée lors de la réaction :

$$\Delta H_R = \int Q_r dt$$

ANNEXE B2: RESULTATS DES MESURES D'INDICE DE REFRACTION

Cette annexe présente les valeurs des mesures d'indice de réfraction avec le dispositif expérimental et la méthode présentés dans la partie B.

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,00				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10	1,3725	1,3725	1,3725	0,0000	1,3725
20	1,3708	1,3708	1,3708	0,0000	1,3708
30	1,3690	1,3691	1,3690	0,0000	1,3690
40	1,3676	1,3676	1,3676	0,0000	1,3676
50	1,3657	1,3659	1,3658	0,0001	1,3658
60	1,3648	1,3650	1,3649	0,0001	1,3649

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,44				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10		1,3779	1,3781	0,0001	1,3780
20		1,3763	1,3764	0,0001	1,3764
30		1,3745	1,3746	0,0001	1,3746
40		1,3728	1,3729	0,0001	1,3728
50		1,3720	1,3725	0,0004	1,3722
60		1,3720	1,3723	0,0002	1,3722

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,96				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10	1,3834	1,3837	1,3838	0,0002	1,3836
20	1,3818	1,3821	1,3821	0,0002	1,3820
30	1,3800	1,3803	1,3803	0,0002	1,3802
40	1,3787	1,3789	1,3788	0,0001	1,3788
50	1,3789	1,3791	1,3789	0,0001	1,3789
60	1,3808	1,3812	1,3809	0,0002	1,3810

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	1,51				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10	1,3899	1,3897	1,3895	0,0002	1,3897
20	1,3882	1,3881	1,3879	0,0001	1,3881
30	1,3864	1,3863	1,3861	0,0001	1,3863
40	1,3846	1,3845	1,3846	0,0000	1,3846
50	1,3842	1,3844	1,3848	0,0003	1,3845
60	1,3859	1,3861	1,3866	0,0004	1,3862

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	2,11				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10	1,3940	1,3947	1,3954	0,0007	1,3947
20	1,3915	1,3929	1,3936	0,0011	1,3927
30	1,3897	1,3909	1,3917	0,0010	1,3908
40	1,3879	1,3886	1,3904	0,0013	1,3890
50	1,3882	1,3880	1,3906	0,0014	1,3890
60	1,3904	1,3898	1,3934	0,0020	1,3912

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	2,63				
T [°C]	indice mesure 1 [-]	indice mesure 2 [-]	indice mesure 3 [-]	Ecart type sur n [-]	moyenne sur n [-]
10		1,3986	1,3986	0,0000	1,3986
20		1,3968	1,3969	0,0001	1,3969
30		1,3950	1,3951	0,0001	1,3951
40		1,3931	1,3932	0,0001	1,3931
50		1,3933	1,3936	0,0002	1,3934
60		1,3956	1,3948	0,0006	1,3952

ANNEXE B3: RESULTATS DES MESURES DE MASSES VOLUMIQUES

Cette annexe présente les valeurs des mesures de masse volumique avec le dispositif expérimental et la méthode présentés dans la partie B.

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,00				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,0164	1,0164	1,0163	0,0001	1,0164
20	1,0126	1,0126	1,0125	0,0001	1,0126
30	1,0082	1,0082	1,0081	0,0001	1,0082
40	1,0034	1,0033	1,0031	0,0002	1,0033
50	0,9980	0,9980	0,9979	0,0001	0,9980
60	0,9922	0,9922	0,9921	0,0001	0,9922

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,44				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,0372	1,0374	1,0374	0,0001	1,0373
20	1,0334	1,0336	1,0336	0,0001	1,0335
30	1,0290	1,0293	1,0292	0,0002	1,0292
40	1,0241	1,0244	1,0244	0,0002	1,0243
50	1,0189	1,0192	1,0191	0,0002	1,0191
60		1,0136	1,0137	0,0001	1,0137

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	0,96				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,0599	1,0599	1,0599	0,0000	1,0599
20	1,0560	1,0560	1,0560	0,0000	1,0560
30	1,0517	1,0516	1,0517	0,0001	1,0517
40	1,0469	1,0469	1,0469	0,0000	1,0469
50	1,0417	1,0417	1,0417	0,0000	1,0417
60	1,0361	1,0361	1,0361	0,0000	1,0361

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	1,51				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,0831	1,0830	1,0829	0,0001	1,0830
20	1,0791	1,0790	1,0789	0,0001	1,0790
30	1,0747	1,0746	1,0745	0,0001	1,0746
40	1,0698	1,0698	1,0697	0,0001	1,0698
50	1,0647	1,0646	1,0645	0,0001	1,0646
60	1,0592	1,0591	1,0590	0,0001	1,0591

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	2,11				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,1049	1,1051	1,1056	0,0004	1,1052
20	1,1007	1,1009	1,1014	0,0004	1,1010
30	1,0961	1,0963	1,0967	0,0003	1,0964
40	1,0912	1,0914	1,0918	0,0003	1,0915
50	1,0860	1,0862	1,0866	0,0003	1,0863
60	1,0804	1,0807	1,0811	0,0004	1,0807

$[\text{CO}_2]_{\text{abs}} \text{ mol.L}^{-1}$	2,63				
T [°C]	Masse volumique Mesure 1 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 2 [kg.L⁻¹]	Masse volumique Mesure 3 [kg.L⁻¹]	Ecart type sur ρ [kg.L⁻¹]	moyenne sur ρ [kg.L⁻¹]
10	1,1211		1,1220	0,0006	1,1216
20	1,1167		1,1176	0,0006	1,1172
30	1,1120		1,1129	0,0006	1,1125
40	1,1071		1,1079	0,0006	1,1075
50	1,1018		1,1027	0,0006	1,1023
60	1,0961		1,0970	0,0006	1,0966

ANNEXE B4: REPERCUSSION DE VARIATION ELEMENTAIRE SUR L'INDICE DE REFRACTION

Afin d'évaluer la répercussion d'une variation de température ou de concentration de CO₂ absorbé sur l'indice de réfraction, les dérivées partielles par rapport à la température et à la concentration de CO₂ absorbé de l'indice de réfraction sont obtenues et présentées dans l'annexe B4.

$$\frac{\partial n}{\partial [\text{CO}_2]_{\text{abs}}} = b_1 + b_2 [\text{CO}_2]_{\text{abs}} + b_3 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^2 + b_4 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^3 + b_5 [\text{CO}_2]_{\text{abs}}^4$$

$$\frac{\partial n}{\partial T} = a_1 + a_2 T$$

La figure B4-1 montre la variation (ou erreur) sur l'indice de réfraction avec la concentration de CO₂ absorbé selon le taux de charge en CO₂ de la solution.

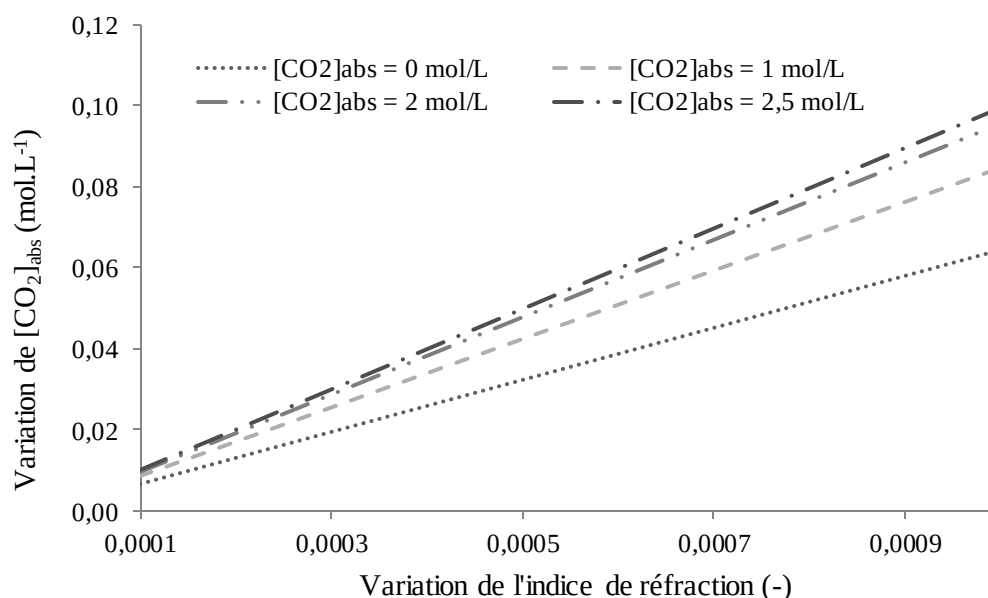


Figure B4-1- Répercussion d'une variation élémentaire sur l'indice de réfraction

En terme d'incertitude, une erreur sur l'indice de réfraction a plus de répercussion sur les taux de charges élevés jusqu'à atteindre une erreur maximale à saturation. Le tableau B4-1 récapitule les deux erreurs maximales de [CO₂]_{abs} (obtenue à saturation) utiles pour le calcul de l'incertitude de la calibration destinée aux mesures GRT (paragraphe B.III.1.5.).

Erreur sur l'indice de réfraction (-)	Erreur maximale sur [CO ₂] _{abs} (mol.L ⁻¹)
0,0001	0,01
0,0003	0,03

Tableau B4-1- Erreur maximale sur la concentration de CO₂ absorbé
en fonction de l'indice de réfraction

En ce qui concerne la température, une erreur maximale est enregistrée à la plus haute température (50 °C) comme le montre la figure B4-2.

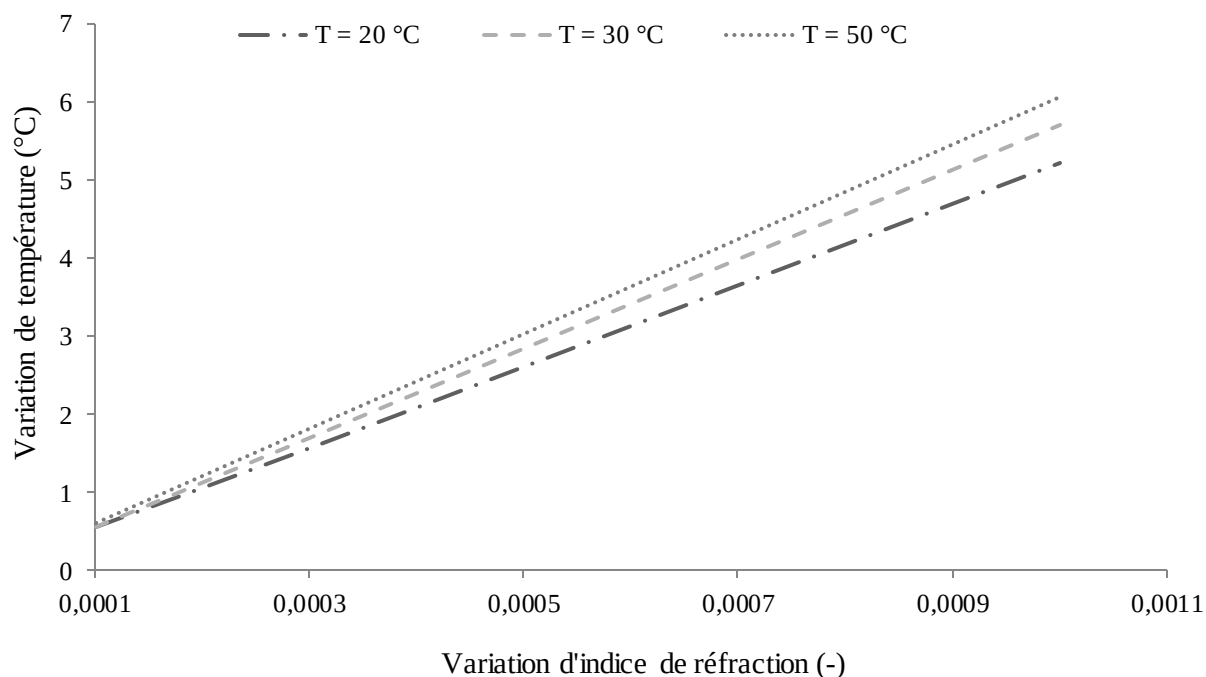


Figure B4-2- Répercussion d'une variation élémentaire sur l'indice de réfraction

Le tableau B4-2 représente l'erreur maximale sur la température (obtenue pour 50 °C) en fonction de l'erreur sur l'indice de réfraction ainsi que l'erreur maximale de $[\text{CO}_2]_{\text{abs}}$ équivalente.

Erreur sur l'indice de réfraction (-)	Erreur maximale sur la température (°C)	Erreur maximale équivalente sur $[\text{CO}_2]_{\text{abs}}$ (mol.L ⁻¹)
0,00002	0,1	0,002
0,00016	1	0,016
0,00083	5	0,083

Tableau B4-2- Erreur maximale sur la concentration de CO_2 absorbé en fonction de l'indice de réfraction

ANNEXE C1 : VALEURS DES FACTEURS D'ACCELERATION EN FONCTION DU RÉGIME DE TRANSFERT

Le tableau de cette annexe présente les facteurs d'accélération calculés à partir de plusieurs expressions explicites et de nombre de Hatta et de Z correspondant à plusieurs régimes de transfert.

Réaction	Ha (-)	Z (-)	Ev (-)	E _H (-)	Ecart de E _H prp à Ev (%)	E _D (-)	Ecart de E _D prp à Ev (%)
Lente	0,1	5	1,003	2,155	114,75	1,005	0,17
		50	1,003	2,057	105,03	1,005	0,17
		500	1,003	2,050	104,29	1,005	0,17
Modérée	3	5	2,532	2,601	2,70	2,651	4,69
		50	2,957	3,052	3,22	3,102	4,89
		500	3,009	3,107	3,25	3,156	4,89
Rapide	10	5	4,833	4,858	0,53	4,866	0,69
		20	8,048	8,085	0,46	8,095	0,59
		50	9,149	9,188	0,42	9,198	0,54
		500	9,911	9,950	0,40	9,960	0,50
Instantanée	100	10	10,783	10,786	0,03	9,913	8,07

En Régime lent, c'est-à-dire quand le nombre de Hatta est strictement inférieur à 0,3, le facteur d'accélération dépend très faiblement du nombre de Hatta et du nombre Z. Dans ce cas, d'autres critères doivent être utilisés pour décrire le transfert de matière comme le critère de Damkohler. D'autre part, les écarts observés entre les facteurs d'accélération fournis par les différents auteurs sont très importants en régime lent. Dans ce cas, la consommation du CO₂ dans le film est négligeable et celui-ci pénètre à l'intérieur de la goutte. Ainsi, quand la vitesse de la réaction est suffisamment lente pour ne pas affecter le transfert de matière, E tend vers l'unité.

En régime modéré, une partie non négligeable est consommée dans le film liquide. Les écarts entre les différents facteurs d'accélération est cependant beaucoup plus faible qu'en régime lent.

En régime rapide, c'est-à-dire quand le nombre de Hatta est supérieur à 5, les écarts entre les différents facteurs d'accélération diminue encore et devient négligeable. Le CO₂ est consommé dans le film liquide et sa concentration dans la goutte est quasiment nulle. Dans le cas de Z = 500, le rapport de Ha et Z est inférieur à 0,1 : c'est le régime du pseudo premier ordre. Le facteur d'accélération devient égal au nombre de Hatta.

En régime instantané, le facteur d'accélération devient égal à sa valeur limite $E_{lim} = Z + 1$.

ANNEXE C2 : STABILITE DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AU MAILLAGE

La figure C2-1 représente la concentration de MEA en fonction du temps pour plusieurs nombre de couche limite dans le maillage rectangulaire.

La stabilité de la solution par rapport au maillage est primordiale pour la précision de la résolution. C'est pourquoi il est important de faire une étude paramétrique sur le nombre de couches limites N_{CL} et le facteur d'étirement de couche limite SF (pour stretching factor).

Les résultats montrent que la stabilité est atteinte pour la couche limite égale à 30. Plus on s'éloigne de cette valeur, plus l'imprécision sur la concentration est grande, jusqu'à atteindre 12 mol.m^{-3} pour un nombre de couche limite de 10.

Pour le reste de l'étude un nombre de couche limite de 30 sera considéré.

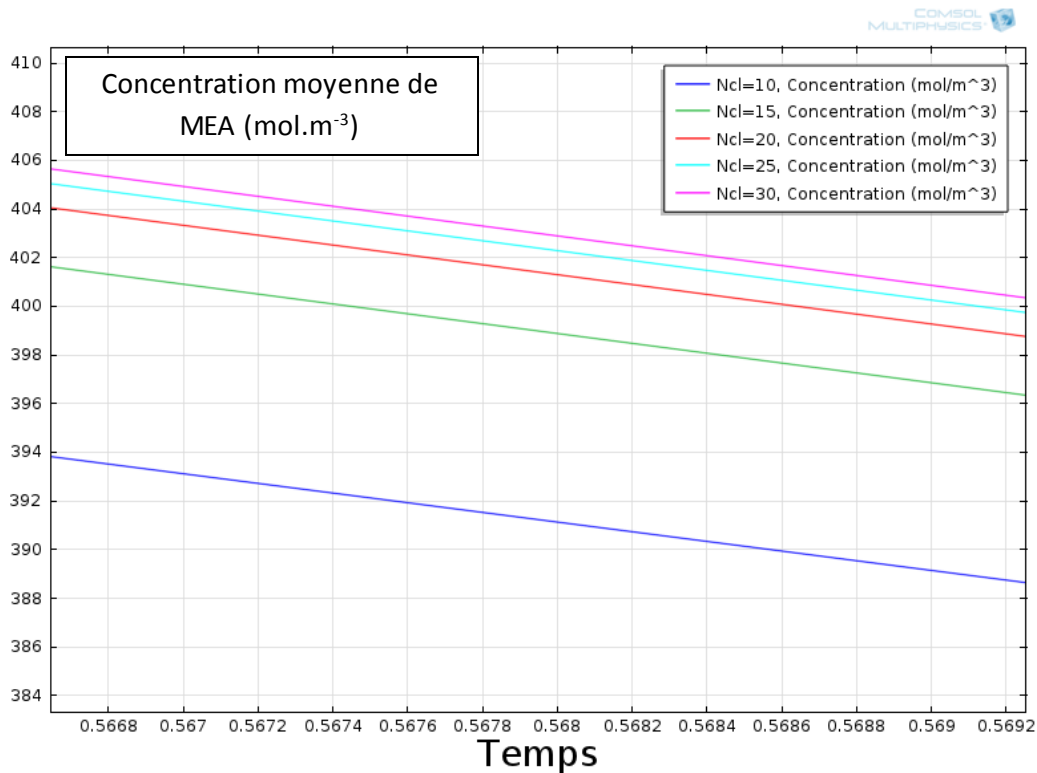


Figure C2-1- Evolution de la concentration moyenne en MEA selon le nombre de couche limite N_{CL} du maillage rectangulaire à l'interface

L'étude de stabilité sur le facteur d'étirement dans la figure C2-2 montre que l'erreur est très faible quand il varie, c'est pourquoi un facteur de 1 sera pris pour le reste de l'étude.

Avec cette configuration, le nombre de rectangle dans la couche limite est de 192, alors que le nombre de triangles au sein de la goutte est de 167. La simulation lors de la stabilité du maillage montre que le maillage triangulaire ne conduit pas à une meilleure précision, c'est pourquoi le maillage présenté représente un bon compromis entre précision et temps de calcul.

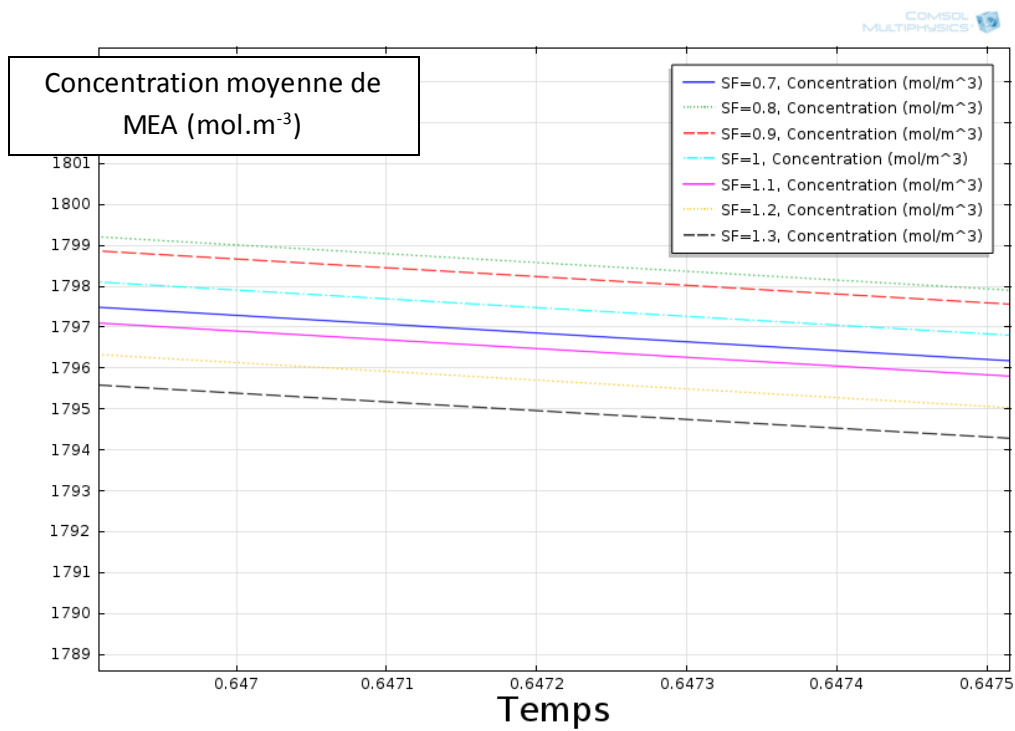


Figure C2-2- Evolution de la concentration moyenne en MEA
selon le facteur d'étirement SF de couche limite du maillage rectangulaire à l'interface

ANNEXE D1 : RESULTATS DES MESURES PDA

Cette annexe présente les coordonnées des points de mesures PDA (z, x) ainsi que le nombre de particules mesurées par points et sa validation sphérique.

z = 5 cm

x (mm)	Nombre particules	Validation sphérique (%)
-7	20000	70,72
-5	20000	73,42
-3	20000	75,37
-1	20000	75,23
1	20000	73,51
3	20000	69,27
5	20000	69,39
7	10632	68,24

z = 10 cm

x (mm)	Nombre particules	Validation sphérique (%)
-6	20000	70,85
-4	20000	73,06
-2	20000	72,11
0	20000	71,78
2	20000	71,51
4	15746	71,61
6	10254	71,05

z = 15 cm

x (mm)	Nombre particules	Validation sphérique (%)
-9	20000	70,96
-6	20000	72,32
-3	20000	73,92
0	20000	74,36
3	18670	72,51
6	13230	71,69
9	10535	71,71

z = 20 cm

x (mm)	Nombre particules	Validation sphérique (%)
-10	20000	72,24
-6	16814	73,59
-2	11125	74,24
2	8897	74,54
6	8571	73,36
10	8066	73,3

z = 25 cm

x (mm)	Nombre particules	Validation sphérique (%)
-6	11527	70,54
-2	8073	70,25
2	7528	72,58
6	5796	73,62

ANNEXE E1 : Résultats des mesures du titre de CO₂ dans la phase gaz

Cette annexe présente l'évolution du titre volumique de CO₂ mesuré dans la phase gazeuse en sortie de colonne (Z = 55 cm) en fonction de plusieurs paramètres opératoires : le débit liquide, la teneur volumique de CO₂ en entrée de colonne et le débit gaz respectivement dans les figures E2-1, E2-2, E2-3 à 5.

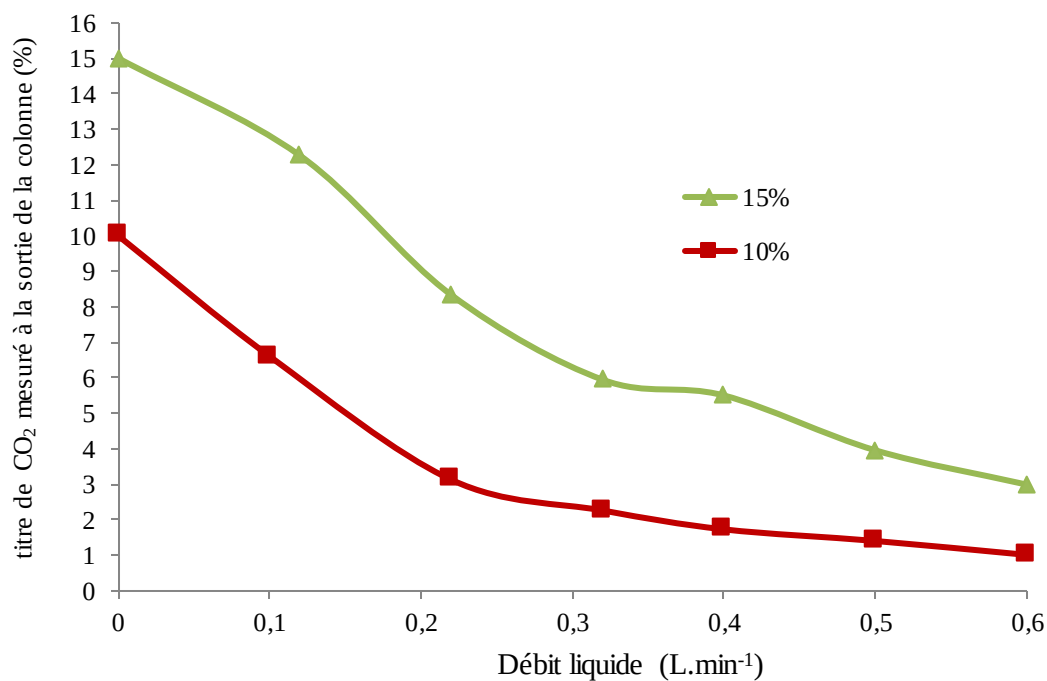


Figure E2-1- Evolution du titre de CO₂ dans la phase gaz en sortie de colonne en fonction du débit liquide pour plusieurs titres de CO₂ en entrée (MEA 30%, Q_G = 40 L.min⁻¹)

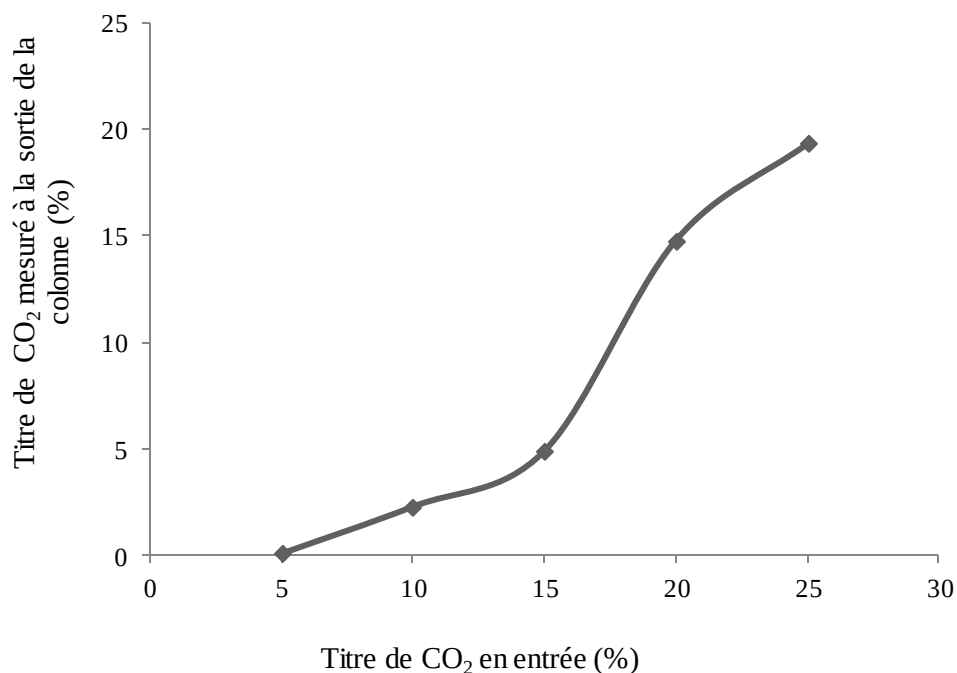


Figure E2-2- Evolution du titre de CO₂ dans la phase gaz en sortie de colonne en fonction titre de CO₂ en entrée (MEA 30%, Q_L = 0,4 L/min-1, Q_G = 40 L.min⁻¹)

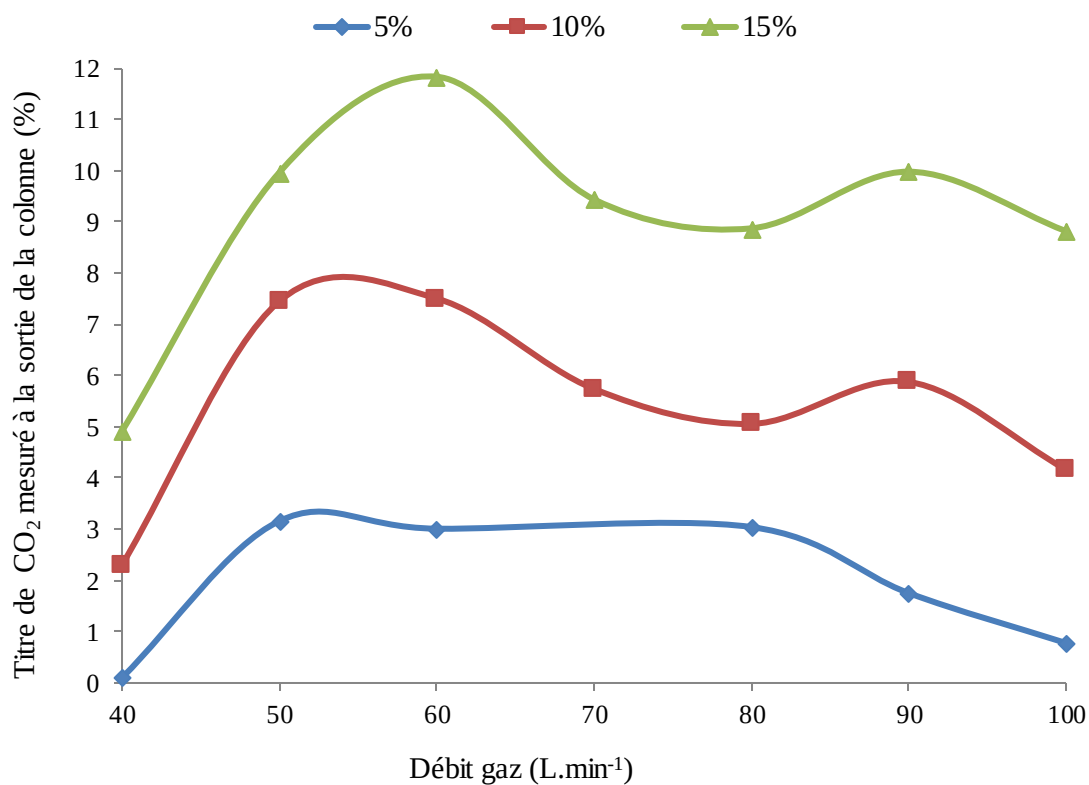


Figure E2-3- Evolution du titre de CO₂ dans la phase gaz en sortie de colonne en fonction du débit gaz
Figure E2-1- pour plusieurs titres de CO₂ à l'entrée (MEA 30%, $Q_L = 0,2 \text{ L.min}^{-1}$)

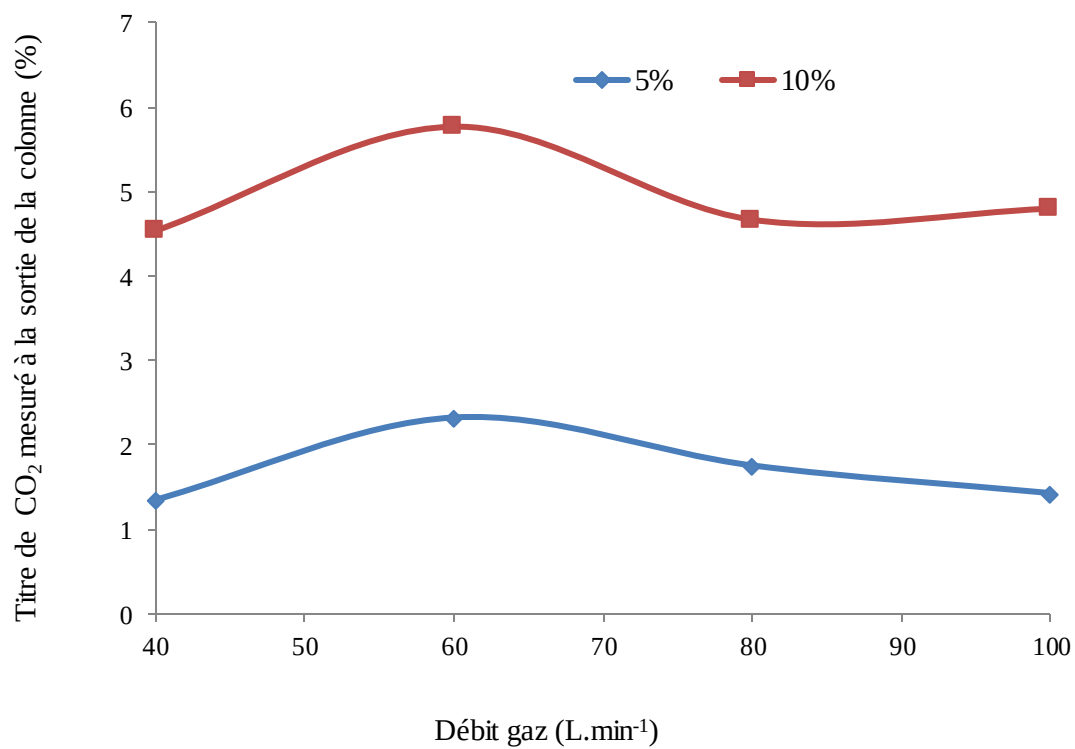


Figure E2-4- Evolution du titre de CO₂ dans la phase gaz en sortie de colonne en fonction du débit gaz
pour plusieurs titres de CO₂ à l'entrée (MEA 30%, $Q_L = 0,4 \text{ L.min}^{-1}$)

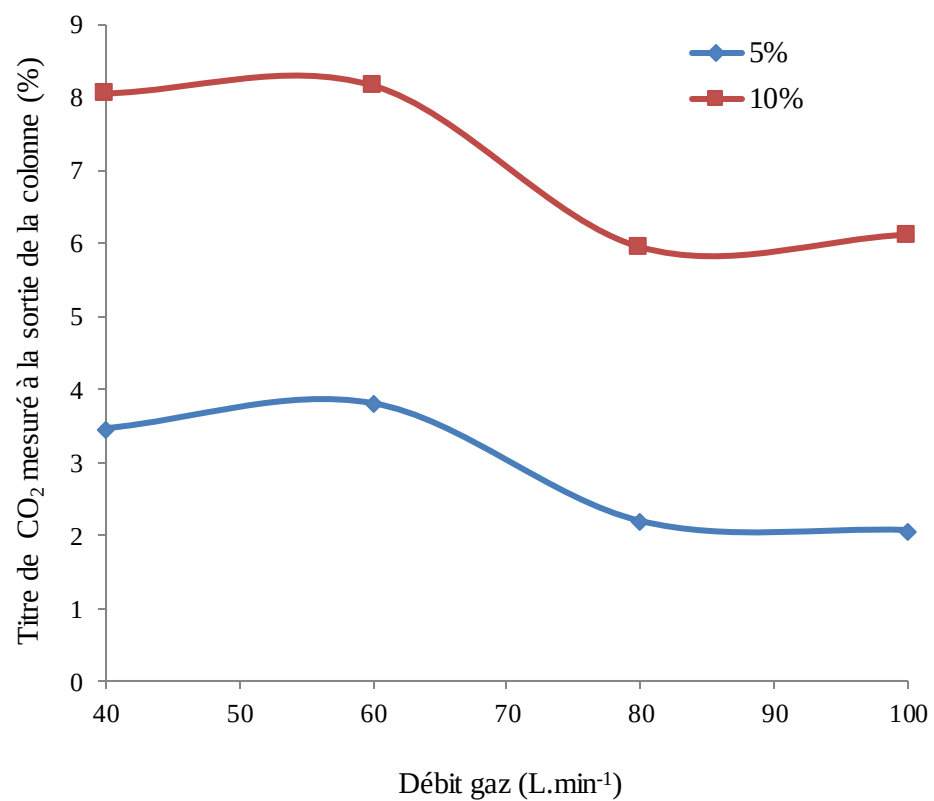


Figure E2-5- Evolution du titre de CO₂ dans la phase gaz en sortie de colonne en fonction du débit gaz pour plusieurs titres de CO₂ à l'entrée (MEA 30%, $Q_L = 0,1 \text{ L.min}^{-1}$)

RESUME

Le captage de polluants des effluents industriels, et plus particulièrement du CO_2 , est un défi majeur à relever.

Le procédé de captage du CO_2 basé sur l'absorption par des solutions aqueuses d'amines est la technique la plus maîtrisée pour le traitement des fumées en postcombustion.

La substitution des colonnes à garnissage par des colonnes à pulvérisation présente un intérêt économique car la surface d'échange entre les phases gazeuse et liquide est très importante réduisant ainsi la taille de la colonne d'absorption. De plus, les pertes de charge côté gaz sont évitées et les coûts de maintenance réduits.

L'objectif de ces travaux de thèse est de caractériser le transfert de matière dans un spray au cours d'une absorption du CO_2 par une solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) en utilisant une nouvelle méthode.

Ainsi, l'étude s'intéresse à la caractérisation locale du transfert de matière entre un spray de MEA à 30% massique et une atmosphère de CO_2 . Pour cela, une technique optique non-intrusive est utilisée : la réfractométrie arc-en-ciel globale (GRT). Cette technique est une mesure de l'indice de réfraction d'un ensemble de gouttes localisé dans une partie du spray. C'est donc une mesure locale dans un volume de l'ordre de quelques millimètres cubes.

L'indice de réfraction d'une solution dépend de sa température et de sa concentration. Ainsi, à l'aide d'un étalonnage préalable dans un réacteur agité, les indices de réfraction des solutions aqueuses de MEA chargées sont reliés à leurs températures et à leurs concentrations de CO_2 absorbé. La mesure d'indice de réfraction permet donc de suivre l'avancement du transfert de matière à travers la concentration de CO_2 absorbé à une température moyenne du volume de mesure.

La GRT est donc utilisée pour la mesure d'indice de réfraction au cours de l'absorption avec réaction chimique et, la quantité de CO_2 captée par unité de volume est mesurée à plusieurs hauteurs de chute. Les mesures sont ensuite comparées aux prédictions d'un modèle de transfert de matière dans une goutte résolu numériquement sous COMSOL Multiphysics.

Dans un deuxième temps, l'étude s'intéresse à la caractérisation du transfert de matière côté gaz en mesurant par spectrométrie infra-rouge la quantité de CO_2 présente dans la phase gaz lors de l'absorption de celui-ci par une solution aqueuse de MEA à 30 % massique. Les résultats sont présentés sous forme d'efficacité de captage et un coefficient de transfert de matière côté gaz est calculé, en fonction de paramètres opératoires tels que les débits gazeux et liquide.

Ces travaux de thèse, appliqués au captage du CO_2 , traite principalement de la mesure de transfert de matière grâce à la GRT pour la première fois utilisée à une absorption avec réaction chimique. La méthode développée permettra son utilisation pour d'autres systèmes chimique.

Mots-clés : Captage du CO_2 , réfractométrie arc en ciel globale, monoéthanolamine, transfert de matière, colonnes à pulvérisation, goutte.

ABSTRACT

Pollutant capture, especially of CO₂, is still a major challenge nowadays.

CO₂ capture based on absorption with chemical reaction by aqueous solutions of amines is the most mature technique for post-combustion gas cleaning.

The substitution of packed columns by spray columns presents an economical interest since the exchange area between both gas and liquid phases is very important, reducing the size of the absorption column. In addition, gas side pressure losses are avoided and maintenance costs are reduced.

The aim of this thesis is to characterize mass transfer in a spray column during a CO₂ absorption by an aqueous solution of monoethanolamine (MEA) by using a new optical technique.

The study focuses on the characterization of the local mass transfer between MEA spray and a CO₂ atmosphere. In order to achieve this, a non-intrusive optical technique is used: Global Rainbow Technique (GRT). This technique measures the refractive index of droplets in a local portion of the spray. Therefore, the measurement is local with a volume of few cubic millimeters.

The refractive index of a solution depends on its temperature and its concentration. Thus, by using a prior calibration in a stirred reactor, the refractive indices of CO₂ loaded MEA solutions are correlated with their temperatures and CO₂ absorbed concentration. Therefore, measuring refractive index is a measurement of mass transfer extent.

GRT is then used during CO₂ absorption with chemical reaction, and the amount of CO₂ captured per volume unit is measured at several column heights. The experimental results are then compared with mass transfer predictions in a droplet with a model numerically solved in COMSOL Multiphysics.

In another hand, gas side mass transfer is characterized by measuring the amount of CO₂ in the gas phase with infrared spectrometry during CO₂ absorption in an aqueous solution of 30 % MEA. The results are presented in term of capture efficiency and a gas-side mass transfer coefficient is calculated as a function of operating parameters such as gas and liquid flow rates.

This work, applied to CO₂ capture, deals with mass transfer measurement with GRT through a first application to absorption with chemical reaction. The developed method in this thesis will allow its use for other chemical systems.

Keywords: CO ₂ capture, Global Rainbow Technique, monoethanolamine, mass transfer, spray columns, droplet.
--