

# Mesure du taux d'avancement de la capture du CO<sub>2</sub> par un spray polydispersé de gouttes de Monoéthanolamine (MEA).

S. Saengkaew<sup>2</sup>, M. Ouboukhli<sup>1</sup>, L. Estel<sup>1</sup> et G. Gréhan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LSPC, INSA de Rouen. Avenue de l'université Saint Etienne du Rouvray, 76801 France

<sup>2</sup>UMR CNRS 6614/CORIA. Avenue de l'université Saint Etienne du Rouvray 76801 France

**Résumé :** Pour les applications fondamentales, ainsi qu'industrielles, la compréhension des propriétés thermo-chimiques des aérosols est un défi qui nécessite de maîtriser modélisation physique, simulations numériques et approches expérimentales. L'étude expérimentale nécessite de mesurer la variation de la température et de la composition des gouttelettes de Monoéthanolamine (MEA) injectées dans une atmosphère chargée en CO<sub>2</sub>. Lorsque les gouttelettes MEA réagissent avec le CO<sub>2</sub>, la variation de la température des gouttelettes et de leur composition (MEA + CO<sub>2</sub> ⇒ chaleur + carbamate), entraînent un changement de la valeur de l'indice de réfraction des gouttelettes. Pour être en mesure d'optimiser le captage du CO<sub>2</sub> par un jet de MEA, l'efficacité de la réaction chimique par classe de taille doit être mesurée. Dans cet article, nous montrons qu'une telle mesure peut être réalisée en couplant des mesures arc-en-ciel globales et phase Doppler (PDA). Ensuite, la technique est appliquée pour mesurer l'avancement de la réaction chimique de capture du CO<sub>2</sub> par des gouttelettes de MEA afin de déterminer la taille des gouttelettes la plus efficace pour optimiser le processus de capture du CO<sub>2</sub>.

## 1) Introduction

De nos jours, afin de limiter l'effet de serre, un défi important consiste à réduire la quantité de CO<sub>2</sub> rejeté dans l'atmosphère. La réduction de la quantité de CO<sub>2</sub> injecté peut être obtenue en combinant les différentes stratégies: la source d'énergie favorisant l'utilisation d'éoliennes ou de turbines hydrauliques, des centrales nucléaires, l'utilisation de combustibles renouvelables, l'amélioration de l'efficacité de la combustion de combustibles fossiles. Chacune de ces approches a ses avantages et désavantages. Néanmoins, comme toutes les combustions produisent du CO<sub>2</sub>, la capture du CO<sub>2</sub> après la combustion est critique. La capture de CO<sub>2</sub> peut être effectuée en utilisant des technologies différentes [1]. Le captage du CO<sub>2</sub> par la MEA est souvent réalisé en injectant le gaz à traiter à contrecourant d'un écoulement de MEA [2]. Pour augmenter l'efficacité, une solution possible est d'augmenter la surface d'échange entre la phase liquide et la phase gazeuse [3]. Cette augmentation peut être facilement obtenue par l'injection d'un brouillard de gouttelettes MEA dans le gaz [4]. Cependant, pour optimiser le processus, la taille des gouttelettes optimale doit être connue. Pendant le processus de capture du CO<sub>2</sub>, l'indice de réfraction des gouttelettes évoluera en fonction de deux phénomènes:

- Le chauffage de la gouttelette par la réaction exothermique engage une diminution de l'indice de réfraction des gouttelettes
- La transformation de la MEA en carbamate en déclenche une augmentation de l'indice de réfraction des gouttelettes

Ainsi la valeur de l'indice de réfraction est un indicateur potentiel pour quantifier l'évolution de la réaction chimique entre la MEA et le CO<sub>2</sub>. Lorsque la relation entre l'indice de réfraction, la température et la composition chimique des gouttelettes est connue, le défi consiste à mesurer l'indice de réfraction in situ dans le nuage de gouttelettes.

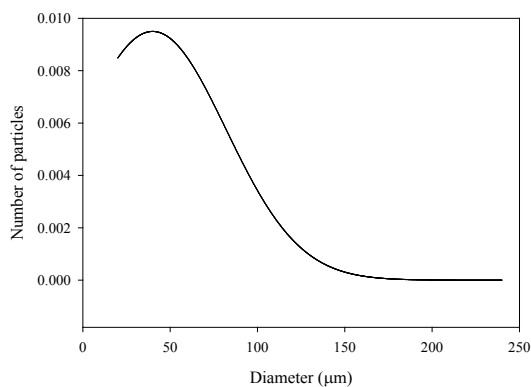
Pour mesurer l'indice de réfraction des gouttelettes, une approche élégante consiste à mesurer la lumière diffusée autour de l'angle d'arc-en-ciel qui code à la fois l'indice de réfraction des gouttelettes et la taille des gouttelettes [5]. Cependant, pour des gouttelettes individuelles, la réfractométrie arc-en-ciel est difficile à utiliser dans un écoulement réel, car le signal est extrêmement sensible à toute modification de la taille des particules, de l'indice de réfraction et de la forme des gouttes. Une configuration plus robuste doit être utilisée, qui est connue comme Global Rainbow Technique (GRT). La technique d'arc-en-ciel global a été introduite par van Beeck et al [6]. Le principe de base de cette approche consiste à enregistrer la lumière diffusée aux alentours de l'angle d'arc-en-ciel par un assez grand nombre de gouttelettes, comme dans la nature. La répartition de la lumière qui en résulte est toujours dépendante de la valeur de l'indice de réfraction et de la distribution de la taille. Puis à l'aide d'un traitement du signal approprié, la distribution de taille et la valeur moyenne de l'indice de réfraction sont obtenues avec une sensibilité réduite à la forme des gouttes [7,8].

Cet article est organisé comme suit. Dans la section suivante, l'extension de la GRT à la mesure de l'indice de réfraction par classe de taille est introduite. Section 3, la relation entre l'indice de réfraction, l'avancement de la réaction chimique et la température est décrite. Le dispositif expérimental (y compris la chambre de réaction) est décrit. Des résultats préliminaires sont rapportés. La section 4 est une conclusion.

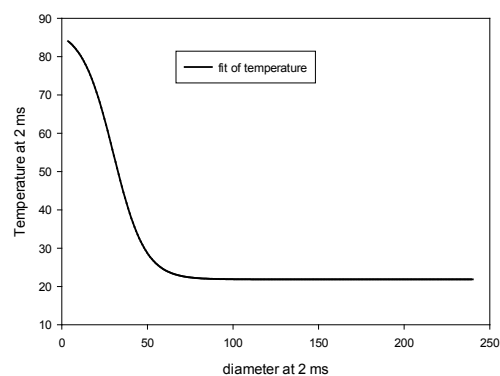
## 2) Méthodes numériques et expérimentales

### 2.1) Extension de la technique arc-en-ciel global à la mesure de l'indice de réfraction par classe de taille: Etude numérique.

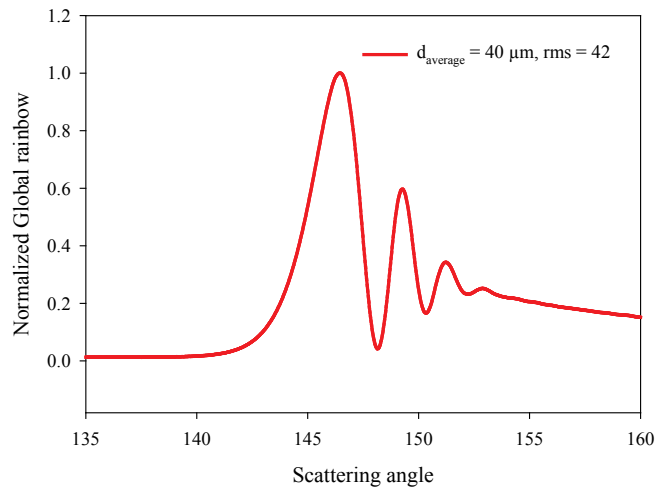
Pour valider la procédure proposée pour étendre la GRT à mesure de l'indice de réfraction par classe de taille, une simulation numérique est utilisée. La figure 1 montre une distribution de taille supposée. La figure 2 illustre la relation entre la taille supposée et de la température qui correspond à une relation entre l'indice de réfraction, et la taille. La température et l'indice de réfraction sont liés par une relation linéaire. De ces deux informations l'arc-en-ciel synthétique global peut être calculé directement en utilisant la théorie de Lorenz-Mie comme le montre la figure 3.



**Figure 1** La distribution de taille.



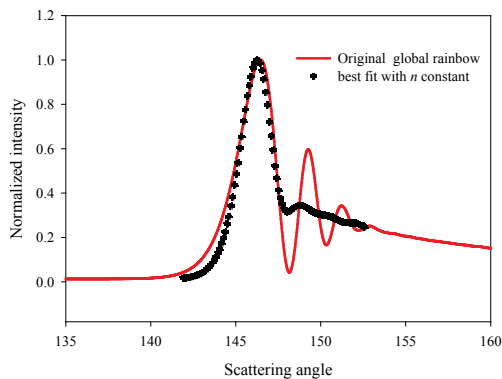
**Figure 2** La relation entre température (indice de réfraction) et la taille.



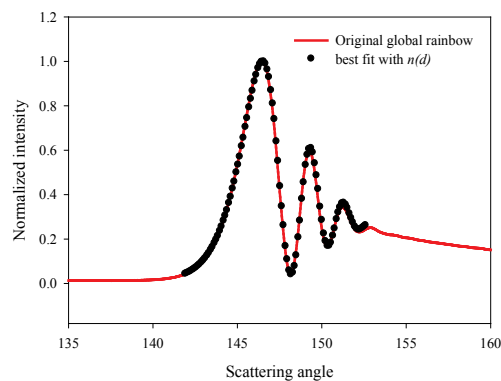
**Figure 3** Arc-en-ciel synthétique calculé à partir des données de la figure 2

Dans une première étape, cet arc-en-ciel global synthétique est inversé par minimisation, en supposant que la distribution de taille est connue comme la figure 1 et que l'indice de réfraction a une valeur constante. Un indice de réfraction moyen est obtenu lorsque les profils d'arcs-en-ciel initiaux et recalculés sont les plus proches. Le meilleur accord est tracé en points noirs et est comparé à l'arc en ciel globale originale tracée en trait continu rouge sur la figure 4.

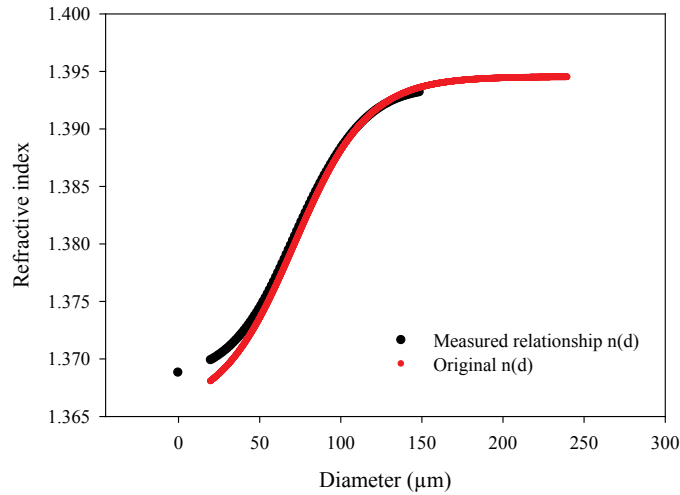
Figure 4 trois régions du diagramme de diffusion sont identifiables: La région du pic principal d'arc-en-ciel, entre 145 147° où l'accord entre l'arc-en-ciel global initial et celui recalculé est bon. La région au-dessous de 145°, où l'arc-en-ciel recalculé sous-estime l'original et la région des angles de diffusion supérieure à 147°, où l'arc-en-ciel recalculé en lisse les oscillations de l'arc-en-ciel original. Dans une deuxième étape, à partir de la valeur constante de l'indice de réfraction extraite dans la première étape, la valeur de la réfraction est modifiée selon la classe de taille. Les nouvelles valeurs sont sélectionnées en augmentant la minimisation entre l'arc-en-ciel d'origine et l'arc-en-ciel recalculé. Les valeurs d'indice de réfraction associé à de petites gouttes agissent sur le pied de l'arc-en-ciel alors que les valeurs d'indice de réfraction associé à de grosses gouttes agissent sur la queue de l'arc-en-ciel. Le meilleur ajustement est tracé sur la figure 5 comme des points noirs. L'accord entre l'arc-en-ciel global initial et celui recalculé est très bon. Figure 6 représente la relation mesurée entre l'indice de réfraction et la taille des particules comme des points noirs. La relation mesurée correspond à celle d'origine (tracée sous forme de points rouges), sauf pour les plus petits diamètres.



**Figure 4** Comparaison entre l'arc-en-ciel original et l'arc-en-ciel recalculé pour un indice de réfraction constant.



**Figure 5** Comparaison entre l'arc-en-ciel original et l'arc-en-ciel recalculé pour un indice variable.



**Figure 6** Comparaison entre les indices de réfraction mesuré (en noir) et initiaux (en rouge).

Cette section montre que lorsque la distribution de taille est connue, la relation entre l'indice de réfraction et la taille peut être extraite d'un arc-en-ciel global. Nous devons choisir une méthode optique qui peut être considéré comme indépendant de la valeur de l'indice de réfraction en comparaison avec la technique arc-en-ciel, comme : l'holographie, l'imagerie, PDA, etc.,. Le PDA est utilisé dans cet article.

Par conséquent, le paragraphe suivant est consacré à quantifier la sensibilité des mesures PDA pour les valeurs d'indice de réfraction.

## 2.2) Sensibilité du PDA à la valeur d'indice de réfraction

Dans le cadre de l'optique géométrique, vers l'avant, la lumière diffusée est dominée par le mode de réfraction, ce qui conduit à la relation suivante entre la différence de phase  $\Phi$  et le diamètre des particules, pour un PDA en configuration classique:

$$\Phi = C_1 D \quad (1)$$

Le facteur de conversion de phase  $C_1$  s'écrit:

$$C_1 = 4\pi \left\{ \left[ 1 + m^2 - \sqrt{2}m \left( 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \Psi + \cos \frac{\theta}{2} \cos \Psi \cos \varphi \right)^{1/2} \right]^{1/2} - \left[ 1 + m^2 - \sqrt{2}m \left( 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \Psi + \cos \frac{\theta}{2} \cos \Psi \cos \varphi \right)^{1/2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

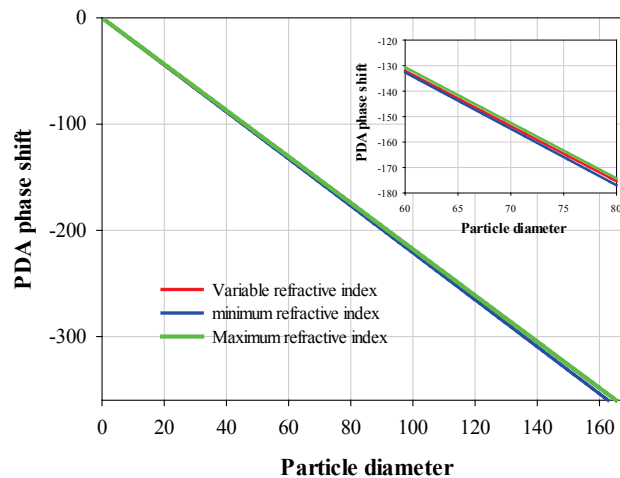
où  $\theta$  est l'angle entre les deux faisceaux laser,  $\varphi$  est l'angle de diffusion,  $\psi$  l'angle d'élévation et  $m$  l'indice de réfraction des particules.

En utilisant cette relation, il est possible de calculer la réponse d'une configuration typique en supposant que:

- L'indice de réfraction est constant et égal à la valeur d'indice de réfraction le plus petit pour le cas du chauffage ( $m = 1,370$ )
- L'indice de réfraction est constant et égal à la valeur de l'indice de réfraction le plus grand dans le cas du chauffage ( $m = 1,394$ )

- L'indice de réfraction est variable. Il prend la valeur donnée dans la figure 2 en fonction de la valeur de diamètre.

Le décalage de phase par rapport au diamètre est représentée figure 7 pour ces trois cas, pour les paramètres suivants: longueur d'onde incidente  $0,532 \mu\text{m}$ , angle entre les deux faisceaux  $\theta = 4^\circ$ , un angle de diffusion  $\varphi = 45^\circ$  et un angle d'élévation  $\psi = 4^\circ$ .

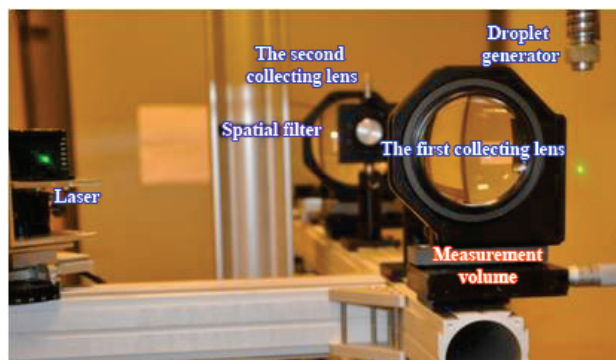


**Figure 7** Relation entre la phase et le diamètre. Le paramètre d'étude est la valeur de l'indice de réfraction.

Ces trois courbes sont très proches, la plus grande différence entre les mesures est inférieure à  $2 \mu\text{m}$ , en supposant la plus petite ou la plus grande valeur d'indice de réfraction. Ce résultat confirme que, au moins pour cette configuration, les mesures PDA peuvent être supposée indépendantes de la valeur de l'indice de réfraction des gouttelettes.

### 2.3) Configuration arc-en-ciel globale

La configuration arc-en-ciel globale utilisée est illustré figure 8. Le système se compose de 1) une source laser continue de Dream Laser SDL-532-100T (longueur d'onde:  $0,532 \mu\text{m}$ , puissance: 200 mW) 2) une première optique de collection (diamètre: 80 mm, longueur focale: 160 mm) qui crée l'image du volume de mesure sur un filtre spatial 3) une seconde lentille (diamètre: 80 mm, longueur focale: 200 mm) qui crée une image du plan focal image de la première lentille sur le détecteur. Ce dispositif optique permet de ne collecter que la lumière diffusée par les particules situées dans le volume de mesure ( $1 \text{ mm}^3$ ) et organisé par l'angle de diffusion 4) d'une caméra CCD (Jai, 2048x2048 pixels, numérisation sur 12 niveaux).



**Figure 8** Le système expérimental

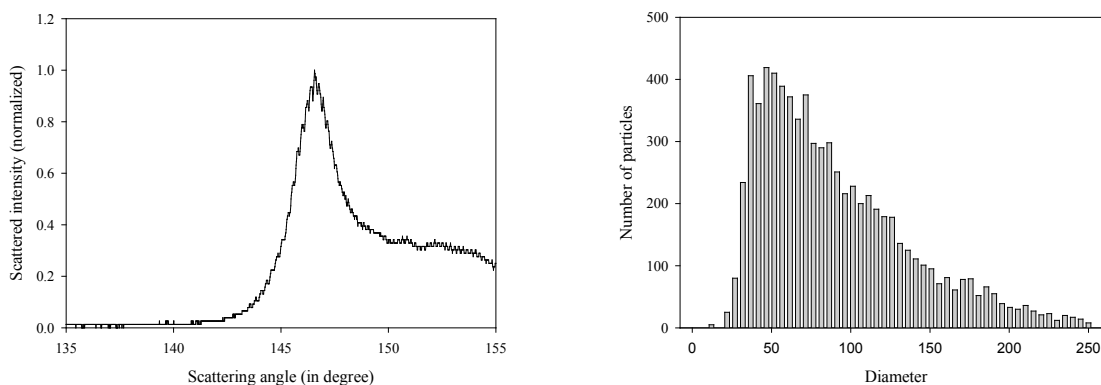
### 3) Résultats et discussion

#### 3.1) Application du GRT et PDA à un jet réel.

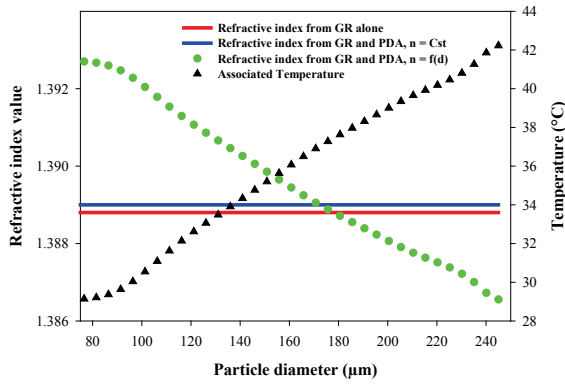
L'étape suivante consiste à appliquer la technique à un signal expérimental réel. Figure 9 représente un signal enregistré par la chaîne GRT et une distribution de taille mesurée par PDA. Tous deux ont été enregistrés à la même position dans un spray. Néanmoins, il faut noter que le volume de mesure du GRT est plus grand ( $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}$ ) que le volume de mesure du PDA ( $200 \times 400 \mu\text{m}^2$ ). La pulvérisation est réalisée par l'injection de gouttelettes de n-octane à  $46,5^\circ \text{C}$  dans un air ambiant à  $26,5^\circ \text{C}$ .

Les résultats des traitements de ces signaux sont représentés dans la figure 10. Plus précisément, sur la figure 10 trois courbes de la valeur de l'indice de réfraction en fonction du diamètre sont tracés. La première, représentée par une ligne continue rouge, correspond à la valeur de l'indice de réfraction extrait du signal GRT seul. La seconde, représentée par une ligne continue bleue, correspondant à la valeur de l'indice de réfraction extrait par minimisation de l'arc-en-ciel global en utilisant la distribution de la taille mesurée par PDA, et en supposant une valeur constante de l'indice de réfraction. Notez que les deux valeurs sont en bon accord. La troisième ligne, tracée en taches vertes, correspond à la valeur de l'indice de réfraction extrait du signal arc-en-ciel global en utilisant la distribution de taille PDA, avec une minimisation de l'indice pour chaque catégorie de taille. Le fait que la valeur de l'indice de réfraction diminue d'environ 1,393 à 1,387, correspond au fait que la température des petites particules diminue plus rapidement que celle des grandes particules. Les taches noires correspondent à la température associée à l'indice de réfraction mesuré.

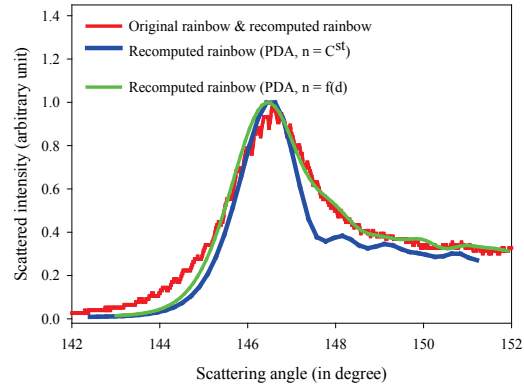
La figure 11 compare l'arc en ciel expérimentalement enregistré mondiale tracée comme une ligne rouge continue à les recom-en-ciel contestée. La ligne continue bleu correspond à l'arc-en-recalculée global pour la valeur de l'indice de réfraction extrait à l'aide de la distribution de taille de PDA en supposant une valeur d'index de réfraction constant, seul le pic principal est monté. La ligne continue correspond à vert recalculée global arc pour un indice de réfraction variable. L'accord avec l'arc en ciel est mesurée augmente, en particulier pour la queue du signal.



**Figure 9** Arc-en-ciel global experimental et distribution de taille PDA associée.



**Figure 10** Indice de réfraction (température) mesuré par classe de taille.



**Figure 11** Comparaison entre les arcs-en-ciel originaux et reconstruits

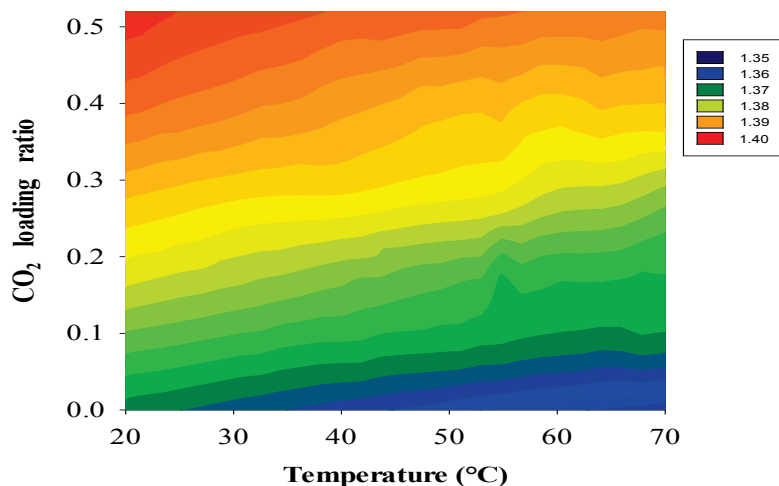
Ces résultats prouvent que la méthode proposée est efficace pour traiter des signaux expérimentaux. L'étape suivante consiste à appliquer la technique arc-en-ciel global à la mesure de la capture du CO<sub>2</sub> par une pulvérisation de MEA.

### 3.2) Relation entre l'indice de réfraction et avancement de la réaction chimique

Pour quantifier la capture du CO<sub>2</sub> par la mesure de l'indice de réfraction, nous devons d'abord trouver une relation entre la valeur de l'indice de réfraction et l'avancement de la réaction chimique. Cette tâche a été réalisée selon le schéma expérimental suivant.

1. Solutions de MEA dans l'eau à 10, 20 30, 40 et 50% ont été préparés.
2. Ces solutions ont été saturées en CO<sub>2</sub>.
3. Le mélange des solutions originales avec des solutions saturées a été réalisé pour simuler divers pourcentages de capture du CO<sub>2</sub>.
4. À l'aide d'un réfractomètre, l'indice de réfraction des solutions a été mesuré entre 20 à 70 ° C.

A titre d'exemple, la figure 12 représente la valeur de l'indice de réfraction par rapport à la température et au pourcentage de CO<sub>2</sub> capturé pour un mélange à 30% de la MEA. Il est clair que l'indice de réfraction dépend de la concentration de CO<sub>2</sub> et de la température. Comme la réaction du CO<sub>2</sub> avec la MEA est exothermique, la valeur de l'indice de réfraction mesurée dépendra à la fois de la concentration de CO<sub>2</sub> et de la température. Néanmoins, la variation de l'indice de réfraction est plus forte avec la variation de CO<sub>2</sub> qu'avec la température.

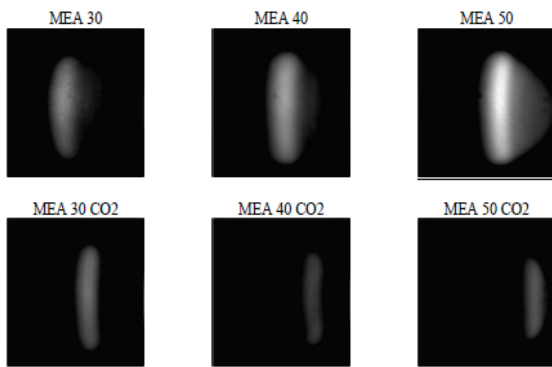


**Figure 12** La valeur de l'indice de réfraction par rapport à la température et la teneur en CO<sub>2</sub> pour des gouttes de MEA à 30% en poids.

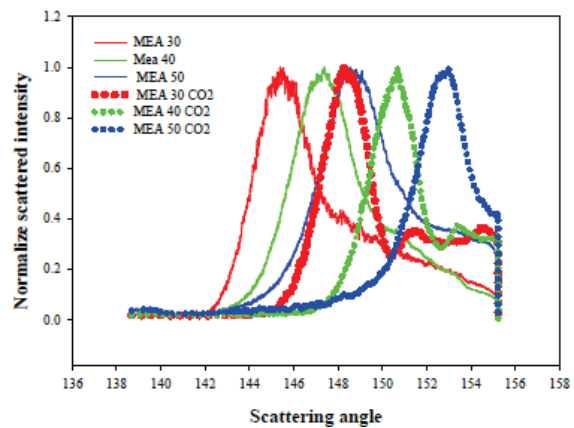
Ces résultats montrent que la mesure de l'indice de réfraction est une mesure du taux de capture du CO<sub>2</sub> avec une précision de  $\pm 0,05$ . Il faut maintenant à mesurer l'indice de réfraction in situ dans le jet. Dans cette contribution, la mesure de l'indice de réfraction sera réalisée en utilisant la technique arc-en-ciel globale.

### 3.3) Mesure du taux de charge en CO<sub>2</sub> par GRT dans une pulvérisation de MEA

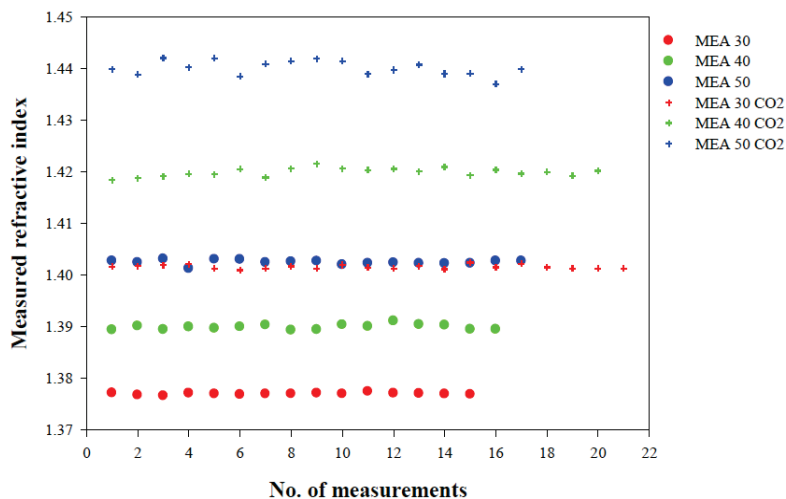
La pulvérisation MEA est créée par une buse à ultrasons (40 kHz) produisant des gouttelettes d'un diamètre moyen égal à 45  $\mu\text{m}$  et une vitesse moyenne égale à environ 1 m/s. Des expériences préliminaires ont été effectuées sur des sprays de monoéthanolamine (MEA) dans de l'eau à 30%, 40% et 50% et pour les mêmes solutions initiales, mais après une réaction avec du CO<sub>2</sub>. Ensuite, les signaux d'arc-en-ciel global sont enregistrés par une caméra CCD et traités. Les images typiques d'arcs-en-ciel globaux enregistrées par la caméra CCD pour des concentrations différentes de MEA, sans et avec 100% de CO<sub>2</sub> sont présentés dans la figure 13. La sensibilité de la position angulaire de l'arc-en-ciel global en fonction de la composition des gouttelettes est clairement visible sur les images enregistrées. La position angulaire de l'arc-en-ciel est déplacée vers les grands angles de diffusion lorsque la concentration en MEA augmente et lorsque le CO<sub>2</sub> est piégé dans les gouttelettes AME. La figure 14 montre les distributions de lumière extraites qui sont traitées pour en extraire la valeur de l'indice de réfraction comme le montre la figure 15.



**Figure 13** Exemples d'arcs-en-ciel expérimentaux. Rangée supérieure pure MEA/eau à 30, 40 and 50%. Rangée inférieures pour des gouttelettes saturées en CO<sub>2</sub>.



**Figure 14** Distributions d'intensité associées aux images de la figure 13.



**Figure 15** Indice de refraction de gouttes mesuré par GRT pour différent sprays de MEA.

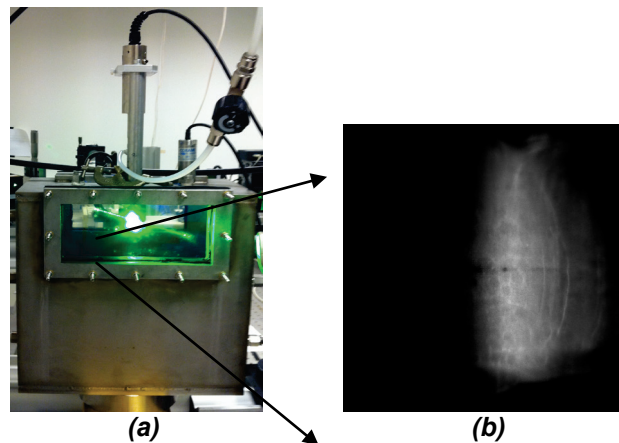


D'après la figure 15, on peut conclure:

- La bonne stabilité des mesures (les six essais sont essentiellement parallèles)
- Le bon accord entre les valeurs d'indice de réfraction mesurées sur les gouttelettes par réfractométrie d'arc-en-ciel global par le réfractométrie classique.

### 3.4) Mesure du taux de capture du CO<sub>2</sub> dans la chambre

Les résultats précédents prouvent que la GRT est bien adapté pour mesurer des pulvérisations MEA/eau en espace libre. En conséquence, pour être en mesure de suivre la dynamique de la capture du CO<sub>2</sub> par la MEA, une chambre sous pression a été développée. La taille de cette chambre est égal à 150 \* 300 \* 300 mm. Les accès optiques sont assurés par deux fenêtres en verre 180\*80 mm permettant d'explorer optiquement la partie supérieure de la chambre. Sur la partie supérieure de la chambre est fixé le générateur de gouttelettes (SONIC Vibra-cell, 40 kHz et 130 Watt). La chambre peut remplie d'un mélange de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>. Une série de capteur permet de mesurer la pression de la chambre, la concentration de CO<sub>2</sub>, et certains autres paramètres. Une première série d'expériences a été réalisée en utilisant seulement la technique arc-en-ciel global. Le point de mesure a été localisé entre 0,2 et 6 cm de l'orifice du générateur de gouttelettes, sur l'axe central. La concentration MEA/eau est de 50%. Figure 16 présente un arc-en-ciel typique enregistré. Cette figure montre également que le dépôt de gouttelettes sur la fenêtre ne perturbe pas vraiment la qualité des mesures globales arc en ciel.



**Figure 16** a) La chambre de pression, b) Signal arc-en-ciel global enregistré, issu d'un spray dans la chambre de pression.

Dans cette série d'expériences, la zone proche de l'orifice de l'injecteur a été explorée. Les résultats montrent que, y compris pour une chambre pleine de CO<sub>2</sub> pur, les gouttelettes AME n'ont pas le temps de réagir avec le CO<sub>2</sub>. La chambre est en cours de modification afin d'augmenter la trajectoire de gouttelettes dans le CO<sub>2</sub>.

## 4) Résumé et conclusions

Dans l'étude des écoulements diphasiques, la compréhension de la corrélation entre la taille des gouttelettes et de la température et/ou la composition est un paramètre clé, comme dans le cas du captage du CO<sub>2</sub> par des pulvérisations de MEA.

Dans cette contribution, une stratégie possible d'extension la technique d'arc-en-ciel global à cette mesure a été introduite. Tout d'abord, nous avons numériquement prouvé que si la distribution de la taille est connue à l'aide d'une autre technique (comme par PDA), le traitement des deux signaux (arc-en-ciel global et la distribution granulométrique PDA) permet d'accéder à l'indice de réfraction par classe de taille. Deuxièmement, la méthode a été appliquée à des signaux expérimentaux enregistrés sur un jet de gouttes de n-octane se refroidissant. L'étape suivante consiste à appliquer la procédure à un jet MEA pour capturer du CO<sub>2</sub>.

## 5) Remerciements

Ce travail a été partiellement soutenu par la Région Haute-Normandie (FRANCE) qui supporte Melle M. Ouboukhil.

## 6) Références:

- [1] R. Steeneveldt, B. Berger and T.A. Torp, CO<sub>2</sub> Capture and storage: closing the knowing-doing Gap, Chemical Engineering Research and design, 2006, 84(A9), 739-763
- [2] I. Aouini, A. Ledoux, L. Estel, S. Mary, J. Grimaud and B. Valognes, Study of carbon dioxide capture from industrial incinerator flue gas on a laboratory scale, Energy Procedia, 4, 2011, 1729-1736
- [3] A. Nuchitprasittichai and S. Cremaschi, Optimization of CO<sub>2</sub> capture process with aqueous amines using response surface methodology, Computers and Chemical Engineering, 2011, 35, 1521-1531
- [4] J. Kuntz, A. Aroonvilas, Mass-transfer efficiency of a spray column for CO<sub>2</sub> capture by MEA, Energy Procedia, 2009, 205-209.
- [5] N. Roth, K. Anders and A. Frohn, Refractive-index measurements for the correction of particle sizing methods, Appl. Opt., 1991, 30, 4960—4965
- [6] J.P.A.J. van Beeck, Giannoulis, L. Zimmer and M.L. Riethmuller, Global rainbow refractometry for droplet temperature measurement, Optics Letters, 1999, 24, 1696-1698
- [7] S. Saengkaew, Development of novel global rainbow technique for characterizing spray generated by ultrasonic nozzle, PhD thesis from University of Chulalongkorn (Bangkok, Thailand) and University of Rouen, 2006
- [8] S. Saengkaew, G. Godard, J.B. Blaisot and G. Grehan, Experimental analysis of global rainbow technique: sensitivity of temperature and size distribution measurements to non-spherical droplets, Experiments in Fluids, 2009, 47, 839-848