



**HAL**  
open science

# Etude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques

Jean-Marc Amann

► **To cite this version:**

Jean-Marc Amann. Etude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT : 2007ENMP1496 . pastel-00003445

**HAL Id: pastel-00003445**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00003445>**

Submitted on 16 May 2008

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

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





## Remerciements

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Chakib Bouallou, pour m'avoir fait confiance tout au long de la thèse. Je voudrais aussi remercier Dominique Richon, responsable du laboratoire CEP-TEP, et Denis Clodic, responsable du CEP-Paris, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.*

*Je remercie particulièrement Mohamed Kanniche d'EDF pour son soutien et ses conseils avisés et avec qui j'ai beaucoup appris.*

*Je tiens à remercier Monsieur Jean-François Sacadura de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que Messieurs Georges Grevillot, Luc Nougier et Michel Prevost d'avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Je tiens à remercier Alain Gaunand du CEP-SCPI et Walter Fürst de l'ENSTA pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans l'analyse de mes résultats.*

*Je tiens à remercier le laboratoire CEP-TEP qui m'a accueilli pendant la majeure partie de la thèse. Merci à Pascal Théveneau, David Marques et Hervé Legendre qui m'ont permis de réaliser la partie expérimentale dans les meilleures conditions. Merci à Alain Valtz et Albert Chareton, pour leur bonne humeur et leurs conseils d'expert. Merci à Christophe Coquelet qui m'a expliqué les bases de la thermodynamique. Je tiens à remercier Cathy Descamps qui a participé à la mise en route de mon travail de thèse. Merci au secrétariat, Armelle Labatut, Jeannine Mahouin, Dominique Blondeau et Marie-Claude Watroba. Je tiens tout particulièrement à remercier Deborah Houssin avec qui j'ai pris un plaisir immense à travailler et Xavier Courtial pour son amitié. J'aimerais aussi remercier les autres membres du laboratoire : Clémence Nikitine, Fabien Rivollet, Carmen Jarne, Wael Khalil, Salim Mokraoui, Amir Hossein Mohammadi, Frédéric Dieu, Moussa Dicko, Waheed Afzal et Javeed Awan.*

*Je voudrais aussi remercier l'équipe du CEP-Paris qui m'a si bien accueilli : Anne-Marie Pougin, Aline Garnier, Maryvonne Nica et Guillaume Germain. Je tiens à remercier spécialement Bruno Peuportier, Alain Guiavarch, Stéphane Thiers et Bruno Filliard pour m'avoir si bien reçu dans leur bureau et avec lesquels j'ai eu plaisir à discuter de l'énergétique dans le bâtiment et des problèmes de société.*

*Je tiens à remercier mes parents et toute ma famille pour leur amour et leur soutien. Leur confiance a toujours beaucoup compté pour moi. Merci à Anne-Laure, mon amour, pour sa patience, sa gentillesse et pour m'avoir donné une si jolie petite fille.*



# Sommaire

<b>Introduction</b> -----	<b>13</b>
<b>1 Etat de l'art</b> -----	<b>15</b>
<b>1.1 Les cycles de référence</b> -----	<b>16</b>
1.1.1 Les centrales « Cycle Combiné au Gaz Naturel » (NGCC)-----	16
1.1.2 Les centrales au charbon pulvérisé (CP)-----	18
1.1.3 Les centrales à cycle combiné et gazéification intégrée (IGCC)-----	20
<b>1.2 Revue de différents procédés de captage</b> -----	<b>21</b>
1.2.1 Captage du CO <sub>2</sub> en post-combustion-----	21
1.2.1.1 Principe-----	21
1.2.1.2 L'absorption chimique-----	24
1.2.1.2.1 Les solvants chimiques-----	24
1.2.1.2.2 Cinétique de la réaction d'absorption-----	25
1.2.1.2.3 Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines-----	28
1.2.1.3 Procédé de séparation du CO <sub>2</sub> par absorption chimique-----	29
1.2.1.4 Les procédés d'absorption chimique commerciaux-----	31
1.2.1.5 Dimensions du procédé de captage-----	32
1.2.1.6 Impact sur le rendement-----	32
1.2.1.7 Axes de progrès-----	34
1.2.2 Captage du CO <sub>2</sub> grâce à l'oxy-combustion-----	35
1.2.2.1 Principe-----	35
1.2.2.2 Le procédé de captage du CO <sub>2</sub> -----	36
1.2.2.3 Impact sur le rendement-----	37
1.2.2.3.1 Cas de la centrale NGCC-----	37
1.2.2.3.2 Cas de la centrale CP-----	39
1.2.2.4 Modifications des installations-----	42
1.2.2.4.1 Cas de la centrale NGCC-----	42
1.2.2.4.2 Cas de la centrale CP-----	42
1.2.2.5 Axes de progrès-----	43
1.2.3 Captage du CO <sub>2</sub> en pré-combustion-----	45
1.2.3.1 Principe-----	45
1.2.3.2 Reformage du gaz naturel-----	45
1.2.3.3 La centrale NGCC avec reformage du gaz naturel-----	48
1.2.3.4 Procédé de captage du CO <sub>2</sub> -----	48
1.2.3.5 Impact sur le rendement-----	49
1.2.3.6 Axes de progrès-----	51
<b>1.3 Caractéristiques du flux de CO<sub>2</sub></b> -----	<b>51</b>
<b>1.4 Conclusions</b> -----	<b>52</b>
<b>2 Captage par absorption chimique</b> -----	<b>55</b>
<b>2.1 Objectif de l'étude</b> -----	<b>55</b>
<b>2.2 Développement d'un nouveau solvant</b> -----	<b>55</b>
2.2.1 Choix de l'amine-----	55
2.2.1.1 Description de l'appareillage-----	56
2.2.1.2 Etalonnage des capteurs de pression et de température-----	57
2.2.1.2.1 Capteur de pression-----	57
2.2.1.2.2 Capteur de température-----	57
2.2.1.3 Principe des mesures-----	58
2.2.1.4 Résultats expérimentaux-----	58
2.2.1.4.1 Essais de reproductibilité-----	58
2.2.1.4.2 Comparaison des différentes amines-----	59
2.2.1.5 Conclusion-----	61

2.2.2	Le système MDEA-TETA-H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> -----	61
2.2.2.1	Description du montage expérimental -----	61
2.2.2.2	Étalonnage des capteurs de pression et de température -----	63
2.2.2.2.1	Capteur de pression de la cellule -----	63
2.2.2.2.2	Capteur de température de la cellule -----	63
2.2.2.3	Détermination de l'hydrodynamique de la cellule -----	64
2.2.2.4	Validation de l'appareillage -----	67
2.2.2.5	Dénomination des différents solvants étudiés -----	68
2.2.2.6	Tests de répétabilité et de reproductibilité -----	69
2.2.2.7	Résultats expérimentaux pour le flux d'absorption -----	70
2.2.2.7.1	Influence de la pression partielle du CO <sub>2</sub> -----	70
2.2.2.7.2	Influence de la température -----	72
2.2.2.7.3	Comparaison des différents solvants -----	73
2.2.2.7.4	Influence de la présence d'azote -----	74
2.2.2.8	Détermination de la cinétique de réaction entre le CO <sub>2</sub> et la TETA -----	76
2.2.2.8.1	Hypothèse sur le chemin réactionnel -----	76
2.2.2.8.2	Le code de calcul -----	77
2.2.2.8.3	Résultats de la modélisation -----	79
2.2.2.9	La solubilité du CO <sub>2</sub> -----	84
<b>2.3</b>	<b>Intégration du procédé de captage dans les centrales NGCC et CP -----</b>	<b>87</b>
2.3.1	Description de l'outil de simulation de procédés Aspen Plus -----	87
2.3.2	Description des centrales de référence -----	88
2.3.2.1	La centrale NGCC -----	88
2.3.2.2	La centrale CP -----	91
2.3.3	Description du procédé de captage -----	93
2.3.4	Disponibilité de la vapeur d'eau BP -----	94
2.3.5	Modèles thermodynamiques -----	95
2.3.5.1	Solution aqueuse de MEA -----	96
2.3.5.2	Solution aqueuse de MDEA -----	97
2.3.5.3	Solution aqueuse de MDEA-TETA -----	98
2.3.5.3.1	Le système réactionnel -----	98
2.3.5.3.2	La fonction objectif -----	99
2.3.5.3.3	Résultats -----	100
2.3.6	Caractéristiques des fumées -----	102
<b>2.4</b>	<b>Résultats des simulations -----</b>	<b>102</b>
2.4.1	Optimisation du procédé de captage -----	103
2.4.1.1	Colonne d'absorption -----	103
2.4.1.1.1	Compression des fumées -----	103
2.4.1.1.2	Nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption -----	103
2.4.1.2	Colonne de régénération -----	104
2.4.1.2.1	Pression de la colonne de régénération -----	104
2.4.1.2.2	Nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération -----	105
2.4.2	Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre -----	105
2.4.2.1	MEA -----	105
2.4.2.2	MDEA -----	107
2.4.2.3	MDEA + TETA -----	108
2.4.3	Compression des fumées et du flux de CO <sub>2</sub> -----	109
2.4.4	Impact sur le rendement -----	111
2.4.4.1	Cas de la centrale NGCC -----	111
2.4.4.2	Cas de la centrale CP -----	112
<b>2.5</b>	<b>Conclusions -----</b>	<b>113</b>
<b>3</b>	<b>L'oxy-combustion dédiée au captage du CO<sub>2</sub> -----</b>	<b>115</b>
<b>3.1</b>	<b>Modélisation des procédés -----</b>	<b>115</b>
3.1.1	Modifications des centrales de référence -----	115
3.1.1.1	Conversion de la centrale NGCC -----	115
3.1.1.2	Conversion de la centrale CP -----	116

3.1.2	L'unité de séparation de l'air -----	117
3.1.3	Le procédé de captage du CO <sub>2</sub> -----	119
3.1.3.1	Principe -----	119
3.1.3.2	Description -----	119
3.1.3.3	Modèle thermodynamique -----	121
<b>3.2</b>	<b>Résultats des simulations -----</b>	<b>122</b>
3.2.1	Influence de la consommation spécifique de l'ASU -----	123
3.2.2	Composition des fumées avant captage du CO <sub>2</sub> -----	124
3.2.3	Optimisation du procédé de captage du CO <sub>2</sub> -----	125
3.2.3.1	Analyse du fonctionnement du procédé -----	125
3.2.3.2	Détermination du point de fonctionnement du procédé -----	128
3.2.3.3	Performances du procédé de captage -----	130
3.2.4	Performances globales des cycles O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> -----	130
3.2.4.1	Cas de la centrale NGCC -----	130
3.2.4.2	Cas de la centrale CP -----	132
<b>3.3</b>	<b>Conclusions -----</b>	<b>134</b>
<b>4</b>	<b><i>Captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion à partir du reformage du gaz naturel --</i></b>	<b>137</b>
<b>4.1</b>	<b>Modélisation des procédés -----</b>	<b>137</b>
4.1.1	Description globale de la centrale NGCC-REF -----	137
4.1.2	Fonctionnement de l'ASU -----	139
4.1.3	Le reformage du gaz naturel -----	140
4.1.4	Le procédé de captage du CO <sub>2</sub> -----	141
4.1.4.1	Choix du procédé de captage -----	141
4.1.4.2	Description du procédé de captage -----	142
4.1.4.3	Configuration du procédé de captage -----	143
4.1.4.4	Modèle thermodynamique -----	144
4.1.5	Réduction du PCI du gaz de synthèse -----	147
<b>4.2</b>	<b>Résultats des simulations -----</b>	<b>148</b>
4.2.1	Influence de la pureté en oxygène -----	148
4.2.2	Influence de la pression de reformage -----	149
4.2.3	Influence du rapport molaire H <sub>2</sub> O/C -----	150
4.2.4	Influence de la valeur du PCI du gaz de synthèse -----	151
4.2.5	Abaissement du PCI par une surproduction d'azote -----	151
4.2.6	Influence du taux de captage du CO <sub>2</sub> -----	152
4.2.7	Bilan -----	153
<b>4.3</b>	<b>Conclusions -----</b>	<b>155</b>
	<b><i>Conclusions et perspectives -----</i></b>	<b>157</b>
	<b><i>Annexe 1 : Les paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses d'amines</i></b>	<b>161</b>
	<b><i>Annexe 2 : Caractérisation hydrodynamique -----</i></b>	<b>165</b>
	<b><i>Annexe 3 : Résultats expérimentaux sur le système H<sub>2</sub>O-MDEA-TETA-CO<sub>2</sub> ---</i></b>	<b>167</b>
	<b><i>Annexe 4 : Etalonnage du chromatographe gaz -----</i></b>	<b>175</b>
	<b><i>Annexe 5 : Modèles thermodynamiques -----</i></b>	<b>177</b>





# Nomenclature

## Alphabet latin

a	Paramètre de cohésion	[Pa.m <sup>6</sup> .mol <sup>-2</sup> ]
a <sub>i</sub>	Paramètre de cohésion du constituant i	[Pa.m <sup>6</sup> .mol <sup>-2</sup> ]
a'	Coefficient de l'équation (2-10)	[-]
A <sub>i</sub>	Aire interfaciale	[m <sup>2</sup> ]
b	Covolume	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
b'	Coefficient de l'équation (2-10)	[-]
c'	Coefficient de l'équation (2-10)	[-]
C	Concentration	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>i</sub>	Concentration de l'espèce i	[mol.m <sup>-3</sup> ]
C <sub>p</sub>	Chaleur spécifique massique	[J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
D	Coefficient de diffusion	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
D <sub>i</sub>	Coefficient de diffusion de l'espèce i	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
D <sub>ag</sub>	Diamètre de l'agitateur de la phase liquide de la cellule	[m]
D <sub>cel</sub>	Diamètre de la cellule de Lewis	[m]
E	Facteur d'accélération	[-]
f <sub>i</sub> <sup>k</sup>	Fugacité du constituant i dans la phase k	[Pa]
F	Constante de Faraday	[96489 C.mol <sup>-1</sup> ]
F <sub>obj</sub>	Fonction objectif	[-]
F <sub>m,amine</sub>	Débit massique de l'amine	[kg.s <sup>-1</sup> ]
g	Energie libre de Gibbs	[J]
H	Constante de la loi de Henry	[Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
k <sub>j</sub>	Constante cinétique de la réaction j	
k <sub>2</sub>	Constante cinétique d'ordre 2	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
K	Constante d'équilibre	[-]
k <sub>ij</sub>	Paramètre d'interaction binaire	[-]
k <sub>Aij</sub> , k <sub>Bij</sub> , k <sub>Cij</sub>	Paramètres d'interaction binaires du modèle RK-Soave	[-]
k <sub>L</sub>	Coefficient de transfert de matière côté liquide	[m.s <sup>-1</sup> ]
k <sub>po</sub>	Constante du pseudo-premier ordre	[s <sup>-1</sup> ]
M	Masse molaire	[g.mol <sup>-1</sup> ]
m	Moyenne	[-]
$\dot{m}$	Débit de combustible	[kg.s <sup>-1</sup> ]
n	Nombre de mole	[mol]
NC	Nombre de composants	[-]
NC <sub>n</sub>	Nombre de composés dans le groupe de données n	[-]
ND <sub>n</sub>	Nombre de points expérimentaux dans le groupe de données n	[-]
N <sub>G</sub>	Vitesse d'agitation de la phase vapeur	[tr.s <sup>-1</sup> ]
N <sub>L</sub>	Vitesse d'agitation de la phase liquide	[tr.s <sup>-1</sup> ]
NM	Nombre de points de maillage du film	[-]
NR	Nombre de réaction	[-]
NGR	Nombre de groupes de données	[-]
P	Pression	[Pa]
PG <sub>n</sub>	Poids du groupe de données n	[-]
P <sub>solv</sub>	Pression de vapeur saturante du solvant avant injection de CO <sub>2</sub>	[Pa]
P <sub>T</sub>	Pression dans la cellule	[Pa]
q <sub>i</sub>	Contribution de groupe	
Q	Débit	[mol.s <sup>-1</sup> / kg.s <sup>-1</sup> ]
Q <sub>r</sub>	Puissance de réaction	[W]
Q <sub>R</sub>	Débit réduit	[-]
Q <sub>chauf</sub>	Puissance de chauffage	[W]
Q <sub>vap</sub>	Puissance de vaporisation	[W]

$r$	Vitesse de réaction	$[\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
$R$	Constante des gaz parfaits	$[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$
$\text{ratio}_{\text{vap}}$	Rapport du débit molaire entre la vapeur d'eau et le $\text{CO}_2$ gazeux en tête de colonne de régénération avant condensation	$[-]$
$\text{Re}$	Nombre de Reynolds	
$R_i$	Vitesse de production de l'espèce $i$	$[\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$
$\text{Sc}$	Nombre de Schmidt	
$\text{Sh}$	Nombre de Sherwood	
$T$	Température	$[\text{K}]$
$t$	Temps	$[\text{s}]$
$T_{\text{pinc}}$	Température de pincement	$[\text{K}]$
$T_{\text{opt-élec}}$	Température optimale en termes de consommation électrique	$[\text{K}]$
$T_{\text{procédé}}$	Température sélectionnée pour le refroidissement du premier échangeur frigorifique (paragraphe 3.2.3.2)	$[\text{K}]$
$V_{\text{des}}$	Vitesse de désorption du $\text{CO}_2$	$[\text{mol.s}^{-1}]$
$V_G$	Volume de la phase gazeuse de la cellule de Lewis	$[\text{m}^3]$
$V_L$	Volume de la phase liquide de la cellule de Lewis	$[\text{m}^3]$
$\text{WT}$	Puissance	$[\text{W}]$
$w_i$	Fraction massique du composé $i$ en phase liquide	$[-]$
$x$	Distance à l'interface dans le film	$[\text{m}]$
$x_i$	Fraction molaire du composé $i$ en phase liquide	$[-]$
$y_i$	Fraction molaire du composé $i$ en phase gazeuse	$[-]$
$z_q$	Charge électrique de l'espèce $q$	$[-]$

#### *Alphabet grec*

$\alpha$	Taux de charge	$[\text{mol soluté} / \text{mol amine}]$
$\beta_{k,j}$	Ordre partiel de l'espèce $k$ dans la réaction $j$	
$\gamma^i$	Coefficient d'activité du composant $i$	$[-]$
$\delta$	Épaisseur du film	$[\text{m}]$
$\Delta H_s$	Enthalpie de solution	$[\text{J.mol}^{-1}]$
$\Delta t$	Temps fictif	$[\text{s}]$
$\Delta T_{\text{solvant}}$	Différence de température entre le solvant riche et la colonne de régénération	$[\text{K}]$
$\Delta X$	Distance entre deux points du maillage suivant $x$	$[\text{m}]$
$\Delta \eta$	Baisse de rendement électrique net	$[\% \text{-points}]$
$\varepsilon$	Critère de convergence du code de calcul	$[-]$
$\eta$	Rendement	$[\%]$
$\eta_{\text{élec-net}}$	Rendement électrique net	$[\%]$
$\lambda_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de l'espèce $i$ dans la réaction $j$	
$\mu$	Viscosité dynamique	$[\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
$\rho$	Densité	$[\text{kg.m}^{-3}]$
$\sigma$	Ecart-type	
$\tau$	Taux de séparation du $\text{CO}_2$	$[\%]$
$v$	Volume molaire	$[\text{m}^3.\text{mol}^{-1}]$
$v_i$	Volume molaire du composé $i$ à son point d'ébullition	$[\text{m}^3.\text{mol}^{-1}]$
$\varphi$	Flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale en présence de réaction chimique	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
$\varphi^0$	Flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale en l'absence de réaction chimique	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$
$\varphi_i^k$	Coefficient de fugacité du constituant $i$ dans la phase $k$	$[-]$
$\Phi$	Potentiel électrique	$[\text{V.m}^{-1}]$
$\omega$	facteur acentrique	$[-]$

### *Indice*

0	Initial
Am	Relatif aux amines
c	Critique
calc	Relatif à la valeur calculée
corr	corrigé
CO <sub>2</sub>	Relatif au CO <sub>2</sub>
des	désorption
eau	Relatif à l'eau
i	A l'interface
in	En entrée
l	Liquide
lue	Relatif à la valeur lue
mass	Massique
mol	Molaire
pauv	Pauvre
rich	Riche
s	Au sein du liquide
sol	Relatif au solvant aqueux d'amine
t	Total
th	Thermique
v	Vapeur
vrai	Relatif à la valeur réelle

### *Exposant*

*	A l'équilibre
ex	D'excès

### *Notation des composés*

APEDA	1,2-Bis(3-aminopropylamino) éthane
AMP	2-amino-2-méthyl-1-propanol
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
DEA	Diéthanolamine
DGA	Diglycolamine
DIPA	Diisopropylamine
EDA	Ethylènediamine
LIMSAG	Amine synthétisée au LIMSAG (Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz)
MDEA	N-méthyl-diéthanolamine
MEA	Monoéthanolamine
N <sub>2</sub> O	Protoxyde d'azote
NMP	N-méthylpyrrolidone
PZ	Pipérazine
TEA	Triéthylamine
TETA	Triéthylène tétramine

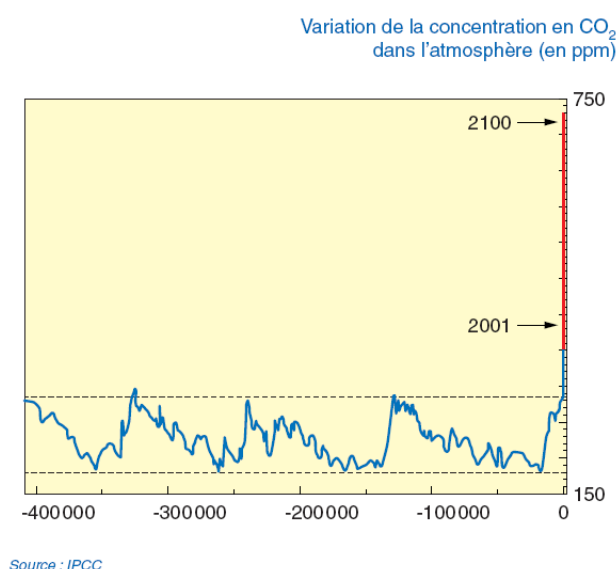
### *Abréviations*

Am	Amine
ASU	Unité de séparation de l'air
ATR	Four auto-thermique de reformage
BP	Basse pression
BT	Basse température

CC	Chambre de combustion	
CP	Centrales au charbon pulvérisé	
DEV	Déviation relative moyenne	[%]
EOR	Augmentation de la récupération de pétrole (Enhanced Oil Recovery)	
ESP	Dépoussiéreur électrostatique (ElectroStatic Precipitator)	
GN	Gaz naturel	
HP	Haute pression	
HRSG	Chaudière de récupération de la chaleur (Heat Recovery Steam Generator)	
HT	Haute température	
IGCC	Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (Integrated Gasification Combined Cycle)	
MP	Moyenne pression	
NGCC	Centrale à cycle combiné au gaz naturel (Natural Gas Combined Cycle)	
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur	[J.kg <sup>-1</sup> ]
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur	[J.kg <sup>-1</sup> ]
SCR	Réduction catalytique des oxydes d'azote (Selective Catalytic Reduction)	
TAC	Turbine à combustion	
TAV	Turbine à vapeur	
TCD	Détecteur à conductivité thermique	
TFR1	Température de refroidissement du premier échangeur frigorifique (paragraphe 3.2.3)	[K]
TFR2	Température de refroidissement du second échangeur frigorifique (paragraphe 3.2.3)	[K]
TIT	Température en entrée de turbine (Turbine Inlet Temperature)	

## Introduction

Il est admis aujourd'hui que le dioxyde de carbone joue un rôle prépondérant dans l'effet de serre. Les émissions de CO<sub>2</sub> proviennent schématiquement de deux niveaux : sources de pollution diffuse (transports, chauffage domestique ...) et sources de pollution concentrée (industries). La demande en énergie va continuer de croître dans les prochaines décennies avec l'émergence des pays en voie de développement. L'Agence Internationale de l'Energie estime que la consommation mondiale d'énergie devrait augmenter de 70% entre 2000 et 2030. Les énergies renouvelables, à elles seules, ne pourront procurer, du moins à moyen terme, les besoins énergétiques indispensables au monde. Les combustibles fossiles devraient répondre à 90% de ces besoins en 2030. Les émissions de CO<sub>2</sub> anthropogéniques devraient passer de 23 milliards de tonnes en 2000 à 38 milliards de tonnes en 2030. En l'absence de mesures visant à limiter les émissions de CO<sub>2</sub>, la concentration de ce gaz dans l'atmosphère pourrait doubler à l'horizon 2100 (Figure 1).



**Figure 1. Variation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère en absence de mesures environnementales (Intergovernmental Panel on Climate Change)**

Pour lutter contre le réchauffement climatique, il faut limiter ces émissions. L'efficacité thermique des industries et des bâtiments doit être améliorée pour réduire leur consommation énergétique. Mais, étant donné l'urgence de la situation, il faudra aussi capter le CO<sub>2</sub> avant son émission vers l'atmosphère pour le stocker à long terme dans des réservoirs souterrains. Une façon de valoriser le CO<sub>2</sub> capté est de l'injecter dans des réservoirs d'hydrocarbures en fin de vie pour en augmenter la production. En termes de productivité, Nsakala et al. (2004) rapportent que l'injection de CO<sub>2</sub> est deux à trois fois plus efficace que l'injection de vapeur. En effet le CO<sub>2</sub> se dissout dans le pétrole en le faisant gonfler et diminuant sa viscosité. Le pétrole s'écoule alors plus rapidement vers le puits de production.

Les efforts doivent se concentrer sur les industries, qui sont les plus grands émetteurs de CO<sub>2</sub>. Les centrales thermiques alimentées au gaz naturel et au charbon constituent la principale cible car elles émettent à elles seules 40% des émissions mondiales de dioxyde de carbone d'origine anthropogénique. La part croissante du charbon au détriment du gaz naturel comme combustible impliquera que le secteur électrique émettra de plus en plus de CO<sub>2</sub>. L'accroissement des rendements thermiques va dans une certaine mesure collaborer à la diminution des rejets de CO<sub>2</sub> pour chaque kilowattheure produit. Mais il est nécessaire de

concevoir, dans le même temps, des procédés permettant de réduire de façon significative les émissions de ce gaz à effet de serre.

D'un point de vue captage du CO<sub>2</sub>, le procédé de référence dans le domaine de la post-combustion reste indubitablement le lavage des fumées par absorption chimique, réalisé en faisant appel à un solvant liquide du type amine (monoéthanolamine (MEA), méthyl-diéthanolamine (MDEA)...). Cependant, à la différence du traitement du gaz naturel pour lequel cette opération permet d'éliminer simultanément les composés indésirables pour le transport en gazoduc (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S principalement), l'application de ce procédé à la récupération du dioxyde de carbone d'une fumée conduit à un coût prohibitif. Les travaux récents conduisent à un coût de captage de l'ordre de 60 \$/tonne CO<sub>2</sub> (Jensen et al., 2005), considéré comme trop élevé. Traduit en termes énergétiques, le lavage aux amines demande 4 milliards de Joules par tonne de CO<sub>2</sub> récupérée, dépensés principalement lors de la régénération du solvant (Bolland et Mathieu, 1998).

D'autres voies que l'absorption chimique ne doivent pas être négligées. L'oxy-combustion ne s'applique pas directement au captage du CO<sub>2</sub> mais permet d'en faciliter la récupération. Le combustible est directement brûlé avec l'oxygène préalablement séparé de l'air. Cela permet d'augmenter la concentration du CO<sub>2</sub> dans les des fumées, augmentant l'efficacité du captage. Etant la grande concentration du CO<sub>2</sub> dans les fumées, un procédé frigorifique est indiqué pour liquéfier le CO<sub>2</sub> afin de séparer ce composé des autres constituants gazeux (azote, argon, oxygène...). La température minimale du procédé de captage est limitée par le point triple du CO<sub>2</sub> au-delà duquel ce constituant risque de se solidifier.

Il est aussi envisageable de capter le CO<sub>2</sub> en amont du système de production électrique. Ce type de captage est appelée captage en pré-combustion. Le reformage du gaz naturel ou la gazéification du charbon permettent de convertir ces combustibles en un gaz de synthèse riche en CO et H<sub>2</sub>, qui constitue l'élément énergétique. Le CO est converti en CO<sub>2</sub> qui est alors séparé de l'hydrogène avant le système de production électrique.

L'objectif de cette étude est de comparer les performances techniques de différents systèmes de captage du CO<sub>2</sub> appliqués aux centrales électriques afin de sélectionner les meilleures options pour diminuer les émissions de ce gaz à effet de serre. Deux types de centrales ont été étudiés : les cycles combinés alimentés au gaz naturel (NGCC) et les centrales au charbon pulvérisé (CP). Une partie de ce travail a bénéficié du soutien d'EDF. L'autre partie s'est déroulée dans le cadre d'une Action Concertée Initiative « PROCAP » qui relève du Programme Interdisciplinaire ENERGIE du CNRS. Ce projet a pour objectif la conception et l'évaluation de procédés de captage du CO<sub>2</sub> à partir d'émissions post-combustion. Cette étude a rassemblé quatre laboratoires :

- Le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) dont l'objectif est de concevoir un procédé de captage du CO<sub>2</sub> par adsorption
- Le Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG) qui explore l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur des matériaux à base de polyamines
- Le Centre d'Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris (CEP)
- L'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) qui étudie l'influence des impuretés dans le flux de CO<sub>2</sub> (azote, O<sub>2</sub>...) lors de la séquestration

Les différents procédés de captage ont été comparés grâce au logiciel de procédés Aspen Plus<sup>TM</sup>.

# 1 Etat de l'art

---

Le captage du CO<sub>2</sub> est devenu primordial d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue économique. Cela motive de nombreuses recherches pour abaisser son coût.

Au niveau national, on peut citer plusieurs actions :

- Le Club CO<sub>2</sub>, qui réunit de nombreux industriels ainsi que des organismes de recherche publics, oriente les efforts de recherche français sur le captage et la séquestration du CO<sub>2</sub>.
- Total, en partenariat avec des instituts et des centres de recherche nationaux et internationaux, a construit un pilote d'oxy-combustion sur une de ses unités de production de vapeur à Lacq. L'objectif de ce projet est d'améliorer les connaissances sur la technique d'oxy-combustion et de vérifier la validité du site de stockage de Lacq.

Au niveau européen, de nombreux projets ont vu le jour ces dernières années (Dechamps, 2004) :

- Le projet AZEP, par exemple, a pour objectif de développer des procédés innovants liés au captage post-combustion du CO<sub>2</sub> ainsi que de réduire le coût d'un captage en pré-combustion. Doté d'un budget de 9,3 M€ dont 3,1 M€ de la Commission Européenne, ce projet se concentre sur le développement de membranes avancées.
- Le projet Castor regroupe de nombreux partenaires industriels et académiques de onze pays européens. Il a pour objectif de capter et stocker 10% des émissions de CO<sub>2</sub> en Europe. Le budget est de 16 M€ sur quatre ans dont 8,5 M€ de la Commission Européenne. La majorité de cet argent est dédiée à la réduction du coût de captage du CO<sub>2</sub>, de 40-60 € à l'heure actuelle à 20-30 € par tonne de CO<sub>2</sub>. Un pilote industriel de captage post-combustion a été installé sur le site de la centrale d'Esbjerg au Danemark. Il s'agit de la première installation au monde permettant de capter le CO<sub>2</sub> sur les fumées d'une centrale thermique au charbon. De nouveaux solvants sont testés afin de diminuer la consommation énergétique liée à la régénération du solvant. Différentes configurations du procédé de captage seront aussi évaluées avec la mise en place de nouveaux contacteurs à membrane et différentes méthodes d'intégration du procédé.
- Le projet Inca-CO<sub>2</sub> (International Co-operation Actions on CO<sub>2</sub> Capture and Storage) rassemble six centres de recherche européens autour de l'Institut Français du Pétrole (IPF). Il a pour objectif de positionner, sur le plan international, le savoir-faire européen dans le domaine du captage et du stockage du CO<sub>2</sub>.
- Le projet ENCAP, d'un budget de 22 M€, se focalise sur le développement de procédés de captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion ou s'appuyant sur la technique d'oxy-combustion pour les systèmes de production d'électricité.

Au niveau international, plusieurs projets se sont développés :

- Le Carbon Sequestration Leadership Forum (CSLF), mise en place par les Etats-Unis, repose sur la coopération internationale pour promouvoir la recherche et développement dans les domaines du captage, du transport et du stockage du CO<sub>2</sub>.
- Le programme GHG (Greenhouse Gas) de l'Agence Internationale de l'Energie vise à évaluer les technologies de réduction des gaz à effet de serre, à disséminer les résultats des études et à identifier des cibles pour les programmes de R&D.



La présente étude se consacre aux centrales émettrices de CO<sub>2</sub> telles que les centrales à cycle combiné au gaz naturel (NGCC) et les centrales à charbon pulvérisé (CP). Cette partie regroupe des résultats bibliographiques sur les procédés de captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion, des procédés utilisant la technique d'oxy-combustion et sur le captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion.

## 1.1 Les cycles de référence

### 1.1.1 Les centrales « Cycle Combiné au Gaz Naturel » (NGCC)

Une centrale du type NGCC combine deux cycles thermodynamiques (Figure 2):

- Un cycle de Joule avec une turbine à combustion (TAC) qui comprend un compresseur, une chambre de combustion (CC) et une turbine.
- Un cycle de Hirn avec une chaudière de récupération de la chaleur (Heat Recovery Steam Generator HRSG) et une turbine à vapeur (TAV)

Le rendement d'une TAC se situe aux alentours de 35-40% en se basant sur le Pouvoir Calorifique Inférieur du combustible (PCI). Ce terme représente l'énergie libérée sous forme de chaleur lors de la combustion en omettant la chaleur dégagée par la condensation de l'eau. Le Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) représente, quant à lui, l'énergie libérée sous forme de chaleur lors de la combustion en tenant compte de la chaleur dégagée par la condensation de l'eau. En sortant de la TAC, les fumées sont encore à haute température. Une grande partie de l'énergie initiale se situe donc dans ces fumées. Le cycle vapeur utilise la chaleur résiduelle des fumées pour produire de la puissance supplémentaire. Ces fumées entrent dans une chaudière (HRSG) où elles cèdent leur chaleur utile dans différents échangeurs : économiseurs, évaporateurs et surchauffeurs. Les économiseurs sont des échangeurs utilisant de la chaleur basse qualité pour préchauffer l'eau liquide pressurisée. Les évaporateurs produisent de la vapeur à différents niveaux de pression. Les surchauffeurs surchauffent la vapeur avant la turbine à vapeur.

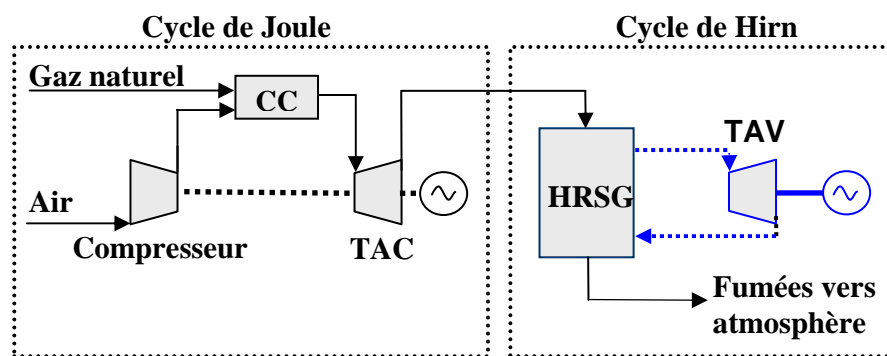


Figure 2. Schéma de principe de la centrale NGCC

La Figure 3 représente le cycle de Joule pour une TAC classique (Monteil, 2003). Ce cycle comporte plusieurs transformations thermodynamiques. L'air ambiant, constituant le fluide de travail, est comprimé par le compresseur de la TAC (étape 1-2). Le gaz naturel est ensuite introduit dans la chambre de combustion (CC) avec l'air comprimé (étape 2-3). La chaleur dégagée lors de la combustion isobare permet d'atteindre de hautes températures. En sortie de chambre de combustion, les fumées sont détendues dans la turbine jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (étape 3-4). La puissance mécanique récupérée au niveau du rotor de la turbine est convertie en électricité grâce à un alternateur.

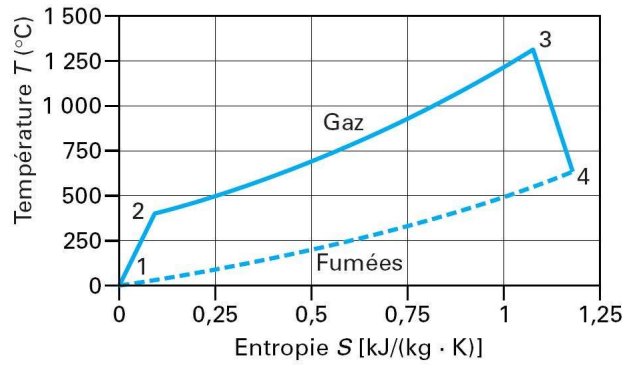


Figure 3. Cycle de Joule réel (Monteil, 2003)

Le rendement de la TAC augmente avec la température en entrée de turbine (TIT). Mais la température est limitée par les contraintes mécaniques liées à la nature même des matériaux utilisés et au dispositif de refroidissement des premiers aubages de la turbine. Dans les turbines conventionnelles, de l'air soutiré au niveau du compresseur permet de refroidir ces aubages. La température en entrée de turbine se situe entre 1400 et 1500 K. General Electric a développé la turbine 9H qui utilise de la vapeur d'eau surchauffée soutirée au cycle vapeur pour refroidir les premiers aubages. Ce fluide est plus efficace que l'air car il permet de limiter la chute de température du fluide de travail traversant les premières ailettes de la turbine tout en limitant la température de parois de la turbine. La température du fluide au niveau des premiers aubages de la turbine peut atteindre 1700 K pour la turbine GE9H.

Certaines TAC sont optimisées pour un fonctionnement en cycle combiné. La température des fumées en sortie de turbine doit donc être adaptée au cycle vapeur. Cette température est directement liée à la température d'entrée turbine et au taux de compression du compresseur de la TAC. Le taux de compression représente le rapport entre la pression de sortie et la pression d'entrée du compresseur. Ainsi ce taux est ajusté en fonction de la température admissible en entrée de turbine. Les turbines les plus couramment utilisées, qui admettent une température d'entrée de l'ordre de 1400-1500 K, ont un taux de compression de 15. Mais les nouvelles turbines, admettant des températures d'entrée plus importantes, permettront d'atteindre une compression plus importante. Le taux de compression de la turbine 9H développée par GE Power Systems est de 23 (Matta, 2000). Cependant, bien qu'une augmentation du taux de compression permette d'atteindre un meilleur rendement de la TAC, cela entraîne aussi une diminution de la puissance spécifique du système (Figure 4). Le but étant de produire de l'électricité, il faut trouver un compromis entre rendement et puissance délivrée.

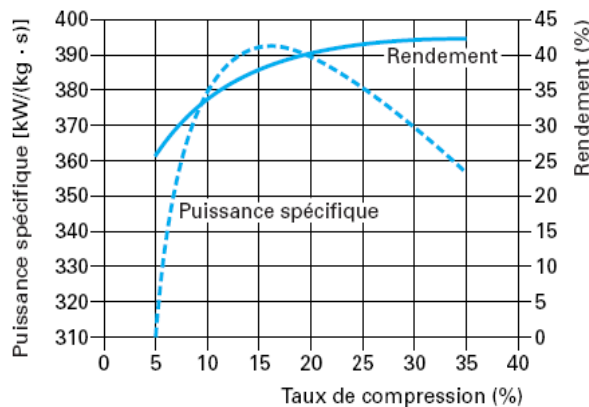


Figure 4. Influence du taux de compression sur les caractéristiques de la TAC (Monteil, 2003)

La conception des chambres de combustion des TAC visent à limiter la formation des NO<sub>x</sub> et du CO. Pour les turbines fonctionnant au gaz naturel, des brûleurs en pré-mélange sont utilisés pour limiter la formation des NO<sub>x</sub> (Farina et Bressan, 1998)

Les fumées récupérées en sortie de TAC constituent la source chaude du cycle de Hirn. Ce cycle (Figure 5) représente l'évolution de l'état thermodynamique de l'eau. De l'eau liquide est pressurisée puis chauffée lors de son passage dans les économiseurs (étape 1). Elle est ensuite évaporée dans les évaporateurs (étape 2). La température de la vapeur est alors augmentée dans les surchauffeurs (étape 3). Cette vapeur surchauffée est ensuite détendue dans les turbines à vapeur (étape 4). Suivant les caractéristiques des fumées et le niveau de pression de la vapeur produite, cette dernière peut être resurchauffée après détente pour être détendue dans une autre turbine à vapeur. L'étape 5 représente la condensation de la vapeur.

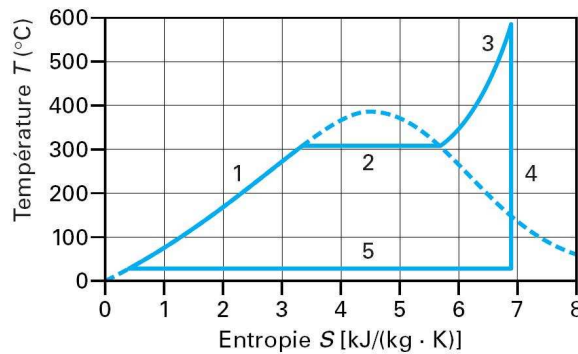


Figure 5. Cycle de Hirn (Monteil, 2003)

Le rendement de la centrale dépend du degré de technologie de la turbine à combustion et du cycle vapeur. Il est calculé par l'équation 1-1.

$$\eta_{elec-net} (\% / PCI) = \frac{WT - \Sigma Pertes}{m \cdot PCI} \quad 1-1$$

où  $\eta_{elec-net}$  représente le rendement électrique net de la centrale par rapport au PCI du combustible (% / PCI), WT est la puissance récupérée au niveau des turbines (W),  $\Sigma Pertes$  est la somme des puissances consommées dans la centrale (pompe, compresseur...) (W) et  $m$  représente le débit de combustible (kg.s<sup>-1</sup>).

Une centrale à cycle combinée profitera d'une amélioration de la TAC mais aussi du cycle vapeur. Les cycles combinés utilisant une turbine conventionnelle avec une température d'entrée turbine de 1400 K affichent des rendements pouvant atteindre 55% (PCI). Alors que la turbine GE9H promet des rendements de l'ordre de 60% (PCI). Les émissions de CO<sub>2</sub> sont typiquement comprises entre 300 et 400 g.kWh<sup>-1</sup>.

### 1.1.2 Les centrales au charbon pulvérisé (CP)

Le fonctionnement d'une centrale électrique à charbon pulvérisé (Figure 6) s'appuie sur le cycle de Hirn présenté précédemment (Figure 5). Dans un premier temps le charbon est broyé en fines particules qui sont injectées à travers une série de brûleurs dans la chaudière. Les fumées vont transférer, dans un premier temps, leur chaleur par rayonnement à des tubes où de

la vapeur d'eau est produite. Puis elles vont traverser une série d'échangeurs permettant de surchauffer la vapeur et de préchauffer l'eau entrant dans le circuit. La vapeur produite dans la chaudière est détendue dans une série de turbines à vapeur délivrant la puissance électrique utile. En sortie de chaudière, les fumées subissent une série de purifications pour respecter les normes en vigueur avant d'être rejetées vers l'atmosphère. Les fumées sont ainsi traitées en post-combustion à travers un procédé limitant le rejet de  $\text{NO}_x$  (Selective Catalytic Reduction SCR), un dépoussiéreur électrostatique (ElectroStatic Precipitator ESP), un procédé de désulfuration ( $\text{DeSO}_x$ ). Des procédés d'absorption du mercure ou du  $\text{CO}_2$  peuvent aussi être ajoutés.

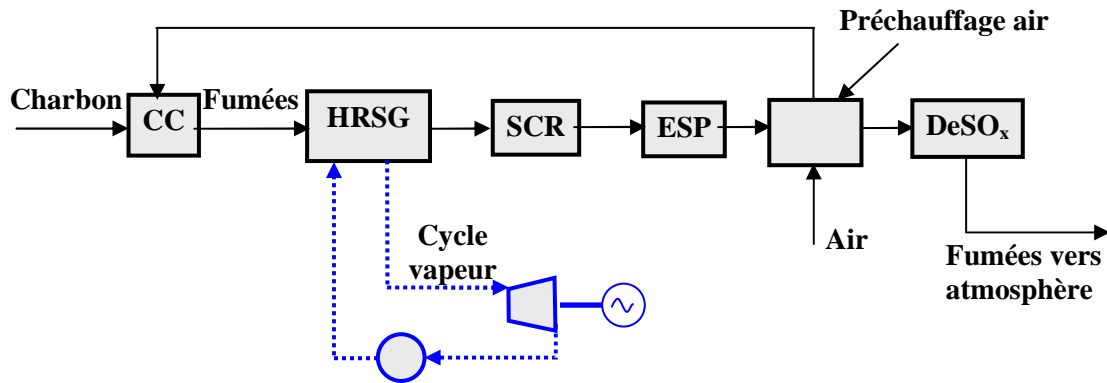


Figure 6. Schéma de principe de la centrale CP

La vapeur produite peut avoir différents niveaux de pression et de température. Les limitations proviennent des contraintes mécaniques au niveau des matériaux utilisés. Les centrales sont classées suivant le niveau maximal de la pression du cycle vapeur. Une centrale est dite sous-critique si cette valeur n'excède pas 22,12 MPa et supercritique au-delà. Les anciennes centrales au charbon étaient du type sous-critique, avec des températures de surchauffe de 840 K. Des progrès ont été réalisés sur la résistance mécanique et thermique des échangeurs gaz-vapeur d'eau. Les cycles dits supercritiques admettent des pressions de 28,5 MPa avec des températures de surchauffes limitées à 900 K. Des études sont en cours sur les centrales ultra-supercritiques avec des pressions allant jusqu'à 34,3 MPa et des températures de resurchauffe de 1033 K (Viswanathan et al., 2003).

Les centrales au charbon sous-critiques ont un rendement moyen de 33% (PCI) alors qu'une centrale supercritique peut atteindre des rendements supérieurs à 40% (PCI). Jordal et al. (2004) rapportent que des centrales supercritiques construites entre 1997 et 2002 ont des rendements compris entre 42,6 et 49,7% (PCI) sans captage du  $\text{CO}_2$ . Ces mêmes auteurs prévoient que les rendements nets dépasseront 50% (PCI) après 2010 avec l'amélioration des matériaux permettant des niveaux de pression et de température plus importants.

Les centrales alimentées en charbon peuvent être du type « chaudière à lit fluidisé circulant ». Le charbon n'est plus pulvérisé mais est brûlé dans un lit de particules solides maintenu en suspension par un courant d'air. La température de combustion est plus basse que dans une centrale CP, de l'ordre de 1120 K, limitant ainsi la formation des  $\text{NO}_x$ . De plus le soufre contenu dans le charbon est fixé par combinaison avec du calcaire ajouté. Des combustibles de basse qualité peuvent être utilisés. Du fait d'une température des fumées plus basse, ce type de centrale est moins exigeant au niveau des matériaux des échangeurs qu'une centrale CP (Claverie et al., 2000). Il sera donc plus facile d'utiliser un cycle vapeur avancé. Cependant Bozzuto et al. (2001) rapporte que la faible puissance développée par ce type de centrale (entre 20 et 400 MW) n'est pas suffisante pour l'utilisation d'un cycle supercritique.

Des développements sont nécessaires pour augmenter la taille des centrales à lit fluidisé circulant.

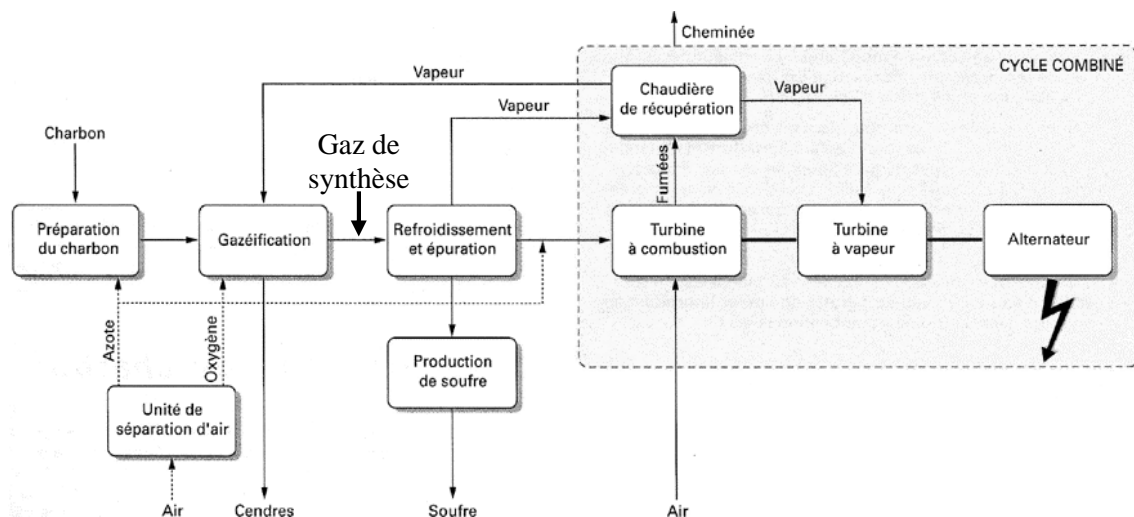
Les centrales CP émettent énormément de CO<sub>2</sub> (Tableau 1), aux alentours de 850 g.kWh<sup>-1</sup> pour les centrales CP sous-critiques et 790 g.kWh<sup>-1</sup> pour les centrales CP supercritiques. L'augmentation du rendement permet de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> mais aussi des autres polluants.

**Tableau 1. Emissions de polluants - CP sous-critique et supercritique (Bozzuto et al., 2001)**

	unités	CP sous-critique (660 MW)	CP supercritique (660 MW)
Rendement	% (PCI)	40,8	43,6
CO <sub>2</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>	845	791
NO <sub>x</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>	2,36	2,21
SO <sub>2</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>	6,3	5,9
Particules	g.kWh <sup>-1</sup>	0,158	0,148

### 1.1.3 Les centrales à cycle combiné et gazéification intégrée (IGCC)

Une IGCC (Figure 7) est constituée d'un gazéifieur où s'opère la combustion partielle du charbon à l'oxygène pour produire un gaz de synthèse riche en hydrogène et monoxyde de carbone. La gazéification du charbon permet la mise en place d'un cycle combiné améliorant le rendement de la centrale en comparaison avec une centrale CP classique. Les poussières et les composés soufrés du gaz de synthèse sont retirés avant la turbine à combustion. Le gaz de synthèse traité est saturé en eau, puis dilué à l'azote pour limiter la formation des oxydes d'azote (Farina et Bressan, 1998), avant d'entrer dans la turbine à combustion. Une Unité de Séparation de l'Air (ASU) fournit l'azote et l'oxygène au procédé.



**Figure 7. Schéma de principe d'une IGCC - (Klaeylé, 1997)**

Contrairement aux centrales au charbon pulvérisé, les centrales IGCC permettent l'utilisation d'un cycle combiné permettant d'atteindre des rendements supérieurs, de l'ordre de 45%.

## 1.2 Revue de différents procédés de captage

La lutte contre les émissions de gaz à effet de serre a motivé de nombreuses recherches sur les procédés de captage du CO<sub>2</sub>, qui constituent la partie la plus pénalisante en terme énergétique de la chaîne captage-transport-stockage.

La séparation du CO<sub>2</sub> des autres constituants présents dans les fumées (azote, argon et oxygène) est nécessaire pour deux raisons majeures :

- Limiter la consommation d'énergie lors de la compression du CO<sub>2</sub> avant le transport
- Limiter la quantité de gaz injecté dans le lieu de stockage

Trois concepts majeurs liés à la récupération du CO<sub>2</sub> se démarquent (Figure 8) :

- Le captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion à partir des fumées grâce à un solvant chimique.
- L'oxy-combustion qui consiste à brûler le combustible avec de l'oxygène séparé préalablement de l'azote de l'air. Ce procédé permet de concentrer le CO<sub>2</sub> dans les fumées et d'en faciliter la récupération.
- La décarbonisation du combustible : conversion en gaz de synthèse (H<sub>2</sub> + CO) suivi d'une conversion du CO en CO<sub>2</sub> dans un réacteur shift. Le captage du CO<sub>2</sub> s'effectue en pré-combustion, c'est à dire en amont du système de production d'électricité.

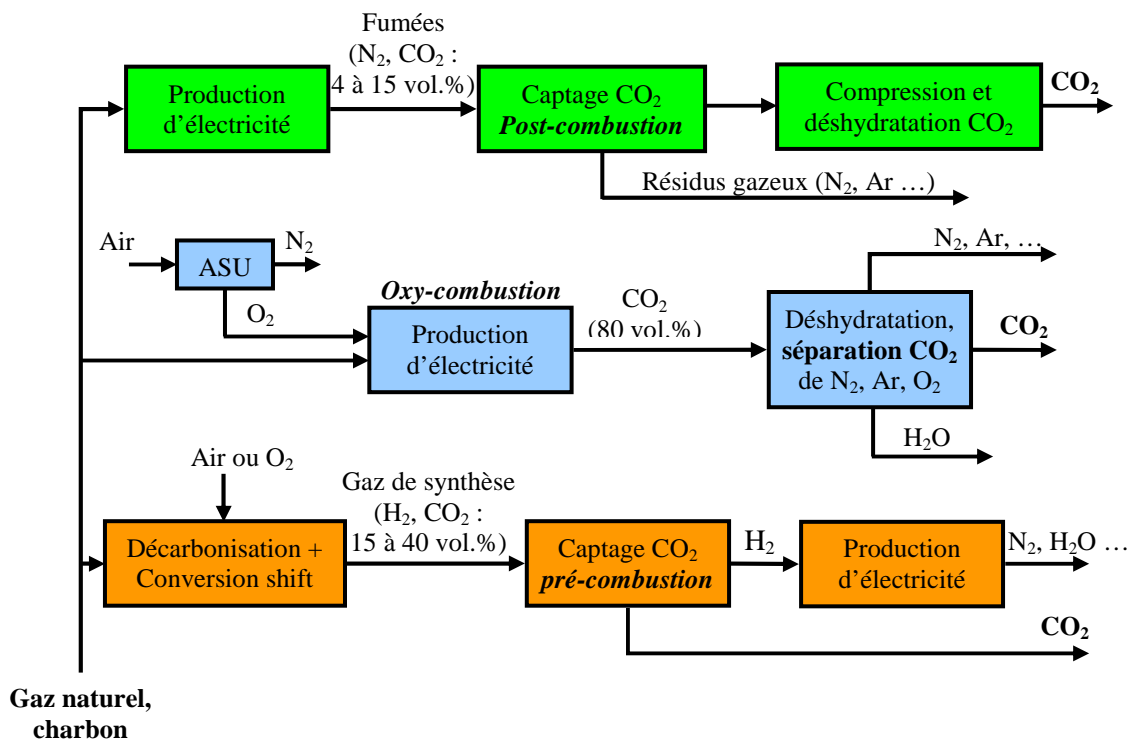


Figure 8. Les différentes configurations liées au captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques

### 1.2.1 Captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion

#### 1.2.1.1 Principe

Le captage en post-combustion est une option envisageable à court terme. Le lavage de gaz par un solvant chimique ou physique est utilisé depuis de nombreuses années pour la production

d'ammoniaque et la purification du gaz naturel. Un procédé de captage post-combustion peut être mis en application sur des centrales existantes sans modifications majeures du système de production électrique.

L'objectif du captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion est de récupérer le CO<sub>2</sub> présent dans les fumées en sortie de chaudière. Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse et de régénérer le solvant.

La concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées dépend du combustible utilisé. Dans le cas d'une centrale NGCC, la concentration sera de l'ordre de 3-5 vol.%, alors que pour une centrale CP elle pourra atteindre entre 10 et 15 vol.%. Le charbon contenant plus de carbone par unité de masse, la quantité de CO<sub>2</sub> formé durant la combustion est plus importante. Les fumées étant récupérées à pression atmosphérique, la pression partielle en CO<sub>2</sub> est très faible. Il existe deux types de solvants pour séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants :

- Les solvants physiques séparent le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux par différence de solubilisation. Le CO<sub>2</sub>, plus soluble, se retrouve sous forme moléculaire dans le solvant. Pour une concentration en CO<sub>2</sub> donnée dans le solvant, la thermodynamique associe une pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre via la loi de Henry.

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot C_{CO_2} \quad \mathbf{1-2}$$

Avec  $P_{CO_2}$  la pression partielle en CO<sub>2</sub>,  $H_{CO_2}$  la constante de la loi de Henry associée au CO<sub>2</sub> et  $C_{CO_2}$  la concentration en CO<sub>2</sub> dans le solvant.

Le flux d'absorption physique peut alors s'écrire avec la formule suivante :

$$\varphi_{CO_2}^0 = -D_{CO_2} \left( \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} \right)_i = k_L \cdot (C_{CO_2,i} - C_{CO_2,s}) = \frac{k_L}{H_{CO_2}} \cdot (P_{CO_2,i} - P_{CO_2,s}) \quad \mathbf{1-3}$$

Avec  $\varphi^0$  le flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale gaz-liquide en l'absence de réaction chimique (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $D$  le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $k_L$  le coefficient de transfert de matière côté liquide (m.s<sup>-1</sup>),  $C_{CO_2,i}$  la concentration en CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide,  $C_{CO_2,s}$  la concentration en CO<sub>2</sub> au sein du liquide,  $P_{CO_2,i}$  la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide en équilibre avec  $C_{CO_2,i}$  et  $P_{CO_2,s}$  la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre avec  $C_{CO_2,s}$ .

Ainsi il y a absorption du CO<sub>2</sub> tant que la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'interface est supérieure à cette pression partielle à l'équilibre. Le flux d'absorption est alors proportionnel à la différence entre ces deux pressions. C'est pourquoi les solvants physiques sont généralement utilisés pour les fortes pressions partielles. En pratique, les procédés utilisant des solvants physiques ne sont utilisés que pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> supérieures à 1,4 MPa (Jensen et al., 2005).

- Les solvants chimiques permettent, quant à eux, une bonne séparation du CO<sub>2</sub> même à faible pression partielle. Le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse se solubilise dans le solvant puis réagit avec une autre molécule (amine, carbonate de potassium...). La réaction chimique permet de limiter la présence du CO<sub>2</sub> sous forme moléculaire dans le

solvant et donc de diminuer la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre. Cela permet une séparation du CO<sub>2</sub> même à faible pression partielle. La réaction chimique est reliée au facteur d'accélération E qui représente le rapport entre le flux moyen d'absorption en présence de réaction chimique et le flux moyen d'absorption en l'absence de réaction chimique :

$$\varphi_{CO_2} = E \cdot k_L \cdot (C_{CO_2,i} - C_{CO_2,s}) = \frac{E \cdot k_L}{H_{CO_2}} \cdot (P_{CO_2,i} - P_{CO_2,s}) \quad 1-4$$

Avec  $\varphi$  le flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale gaz-liquide en présence de réaction chimique (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

La réaction chimique permet d'augmenter le gradient de concentration du CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide (Figure 9) et donc d'augmenter le flux d'absorption.

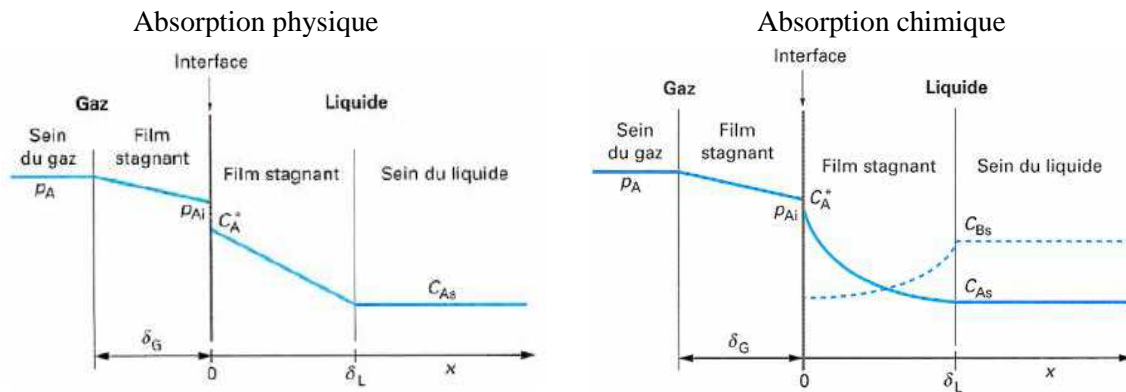


Figure 9. Absorption physique – absorption chimique (Roizard et al., 1997)

Le modèle de transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide le plus simple est celui du film de Whitman. Cette théorie considère que le transfert de matière par diffusion se fait dans un film mince situé entre l'interface gaz-liquide et la phase liquide homogène.

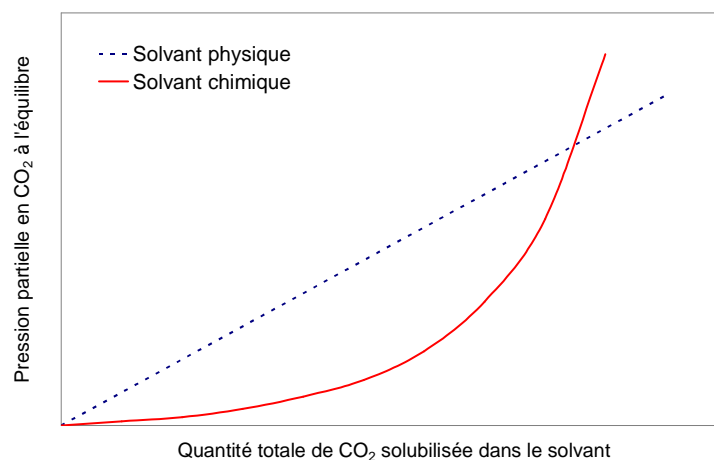


Figure 10. Pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre pour un solvant physique et un solvant chimique



La Figure 10 représente l'évolution de la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre au-dessus d'un solvant physique et chimique en fonction de la quantité totale de CO<sub>2</sub> dissous dans le solvant. Contrairement au solvant physique, la pression partielle en CO<sub>2</sub> au-dessus d'un solvant chimique ne varie pas linéairement avec la quantité de CO<sub>2</sub> dissoute. La réaction chimique permet d'abaisser la pression partielle en CO<sub>2</sub>. Cependant, au-delà d'une certaine quantité de CO<sub>2</sub> solubilisée, la réaction a consommée la majeure partie de l'agent actif expliquant une augmentation rapide de la pression partielle en CO<sub>2</sub>.

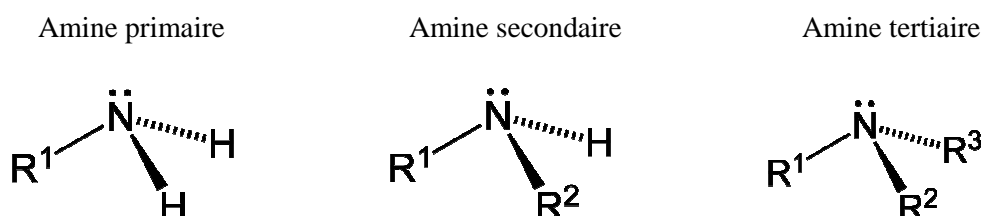
Pour les faibles pressions partielles en CO<sub>2</sub>, l'utilisation d'un solvant physique n'est donc pas envisageable. En effet, pour des fumées à pression atmosphérique contenant de faible quantité de CO<sub>2</sub>, l'utilisation d'un solvant physique résulterait en un débit de solvant trop important.

En ce qui concerne l'absorption chimique, le procédé de captage du CO<sub>2</sub> est basé sur la réversibilité de la réaction chimique par apport de puissance thermique. Les solvants chimiques sont sélectifs par rapport aux gaz inertes tels que l'azote et permettent de récupérer jusqu'à 95% et plus du CO<sub>2</sub> présent dans les fumées tout en ne contenant que des traces des autres composés gazeux.

## 1.2.1.2 L'absorption chimique

### 1.2.1.2.1 Les solvants chimiques

Les solvants chimiques sont généralement des solutions aqueuses à base d'amines. Les amines sont des molécules organiques comportant une ou plusieurs fonctions amines (-N). Le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides. Ces amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote.



Avec R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> chaînes carbonées.

Pour le captage du CO<sub>2</sub>, les amines les plus utilisées sont :

- Primaire : la monoéthanolamine (MEA) et la diglycolamine (DGA). Ce sont des amines très réactives avec les gaz acides et qui permettent des séparations de grande pureté. Cependant leur capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> est relativement faible : l'absorption d'une mole de CO<sub>2</sub> nécessite deux moles d'amine car le carbamate formé par la réaction entre le CO<sub>2</sub> et l'amine est très stable. Un carbamate est un ion contenant un groupement COO<sup>-</sup>. Ce carbamate n'est donc que peu hydrolysé sous forme de bicarbonate. De plus l'utilisation de ces amines entraîne des problèmes de corrosion et de dégradation. En ce qui concerne la MEA, il y a réaction irréversible avec le COS et le CS<sub>2</sub>, dégradant encore la capacité d'absorption. Un solvant à base de MEA est aussi très corrosif, notamment lorsque la concentration en amine est supérieure à 20 mass.% et que le taux de charge en gaz acides est élevé. Le taux de charge représente le rapport entre la quantité de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de mole d'amine. Il existe cependant des inhibiteurs de corrosion permettant l'utilisation d'une solution aqueuse contenant 30 mass.% de MEA. La

DGA a des performances similaires à la MEA mais avec une pression de vapeur plus faible entraînant une diminution des pertes de solvant par évaporation.

- Secondaire : la diéthanolamine (DEA) et la diisopropanolamine (DIPA). Elles sont moins réactives que des amines primaires et ne sont donc à utiliser que pour des objectifs moins exigeants en termes de pureté. La dégradation avec le COS et le CS<sub>2</sub> est aussi moindre que pour les amines primaires. La tension de vapeur de la DEA est assez faible, limitant les pertes par évaporation. Par contre, il existe plusieurs réactions irréversibles avec le CO<sub>2</sub>, formant des produits de dégradation corrosifs.
- Tertiaire : la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la Triéthanolamine (TEA). Ces amines sont encore moins réactives que les amines secondaires mais leur capacité d'absorption est plus grande. Pour une solution aqueuse de MDEA, il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO<sub>2</sub>. La MDEA n'agit pas directement avec le CO<sub>2</sub> mais comme un catalyseur pour l'hydratation du CO<sub>2</sub>. La solution aqueuse peut contenir 60 mass.% de MDEA sans que les pertes par évaporation soient trop importantes. De plus elle est très résistante aux dégradations thermiques et chimiques. Puisque la vitesse de réaction des amines tertiaires avec le CO<sub>2</sub> est très lente, ces amines sont parfois activées avec des amines primaires ou secondaires afin d'augmenter leur réactivité vis-à-vis du CO<sub>2</sub>.

Ces dernières années, des nouvelles amines ont été développées pour diminuer le surcoût énergétique lié au captage du CO<sub>2</sub>. Il s'agit d'amines à encombrement stérique. La réaction du CO<sub>2</sub> avec ces amines forme un carbamate instable à cause de la configuration géométrique de la molécule. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP). Des solvants utilisant de telles amines, connus sous le nom de KS-1, KS-2 et KS-3, sont aussi développés par Mitsubishi Heavy Industry. En comparaison avec la MEA qui est l'amine de référence, ces derniers solvants permettent de diminuer d'environ 20% l'énergie nécessaire à la régénération (Jensen et al., 2005). Le débit de solvant est aussi réduit car leur capacité d'absorption est plus élevée. En effet, avec ces solvants, il ne faut qu'une mole d'amine par mole de CO<sub>2</sub>.

Avec l'utilisation d'un solvant chimique, il y a deux caractéristiques principales à prendre en compte.

- La cinétique de la réaction d'absorption du CO<sub>2</sub> : les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.
- La solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant : une amine réactive avec le CO<sub>2</sub> permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO<sub>2</sub> mais sera plus difficilement régénérable. Choisir une amine plus facilement régénérable est tentant mais cela se fait au détriment de la vitesse de réaction et de la solubilité du CO<sub>2</sub>. La taille de l'installation sera donc plus importante et donc plus coûteuse.

#### 1.2.1.2.2 *Cinétique de la réaction d'absorption*

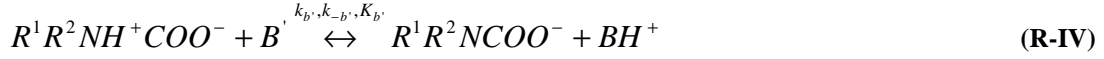
- Les réactions chimiques

Il est généralement convenu que les amines primaires et secondaires vont réagir directement avec le CO<sub>2</sub> pour former un carbamate. La molécule de CO<sub>2</sub> va réagir avec la fonction amine pour former un groupe COO<sup>-</sup> et libérer un proton. La théorie la plus connue est celle de la formation d'un zwitterion, espèce chimique possédant simultanément des charges positives et négatives, suivie d'une déprotonation de ce zwitterion par une base pour former un carbamate.

La formation d'un zwitterion entre l'amine et le CO<sub>2</sub> pour une amine primaire et secondaire

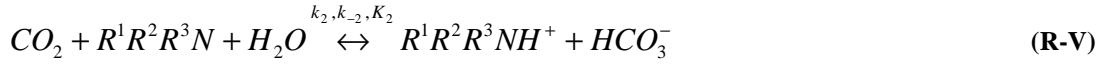


La déprotonation du zwitterion – formation du carbamate



Avec B et B' une base : H<sub>2</sub>O, amine, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Les amines tertiaires ne réagissent pas directement avec le CO<sub>2</sub>, mais vont favoriser la réaction de formation du bicarbonate suivant la réaction suivante :



Avec R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> chaînes carbonées.

- Constante cinétique

Dans ce qui suit, on se contentera de prendre un ordre 1 pour le CO<sub>2</sub> et l'amine pour le calcul des vitesses de réactions.

La détermination de la constante cinétique dépend du modèle choisi. Dans le cadre de la réaction du CO<sub>2</sub> avec une amine, le modèle le plus simple repose sur l'hypothèse d'une réaction rapide irréversible du pseudo-premier ordre (Roizard et al., 1997).

$$r_{CO_2-Am} = k_2 [CO_2]_i \cdot [Am]_i \quad \text{1-5}$$

Avec  $r_{CO_2-Am}$  la vitesse de réaction du CO<sub>2</sub> avec l'amine (mol.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>) et k<sub>2</sub> constante d'ordre 2 du pseudo-premier ordre (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), l'indice i représente l'interface gaz-liquide.

Mais ce modèle ne permet pas de prendre en compte toutes les réactions entre les molécules ainsi que la réversibilité des réactions. Des modèles simplifiés mais plus complexes prennent en compte l'ensemble des réactions chimiques tout en considérant un régime du pseudo-premier ordre (Blauwhoff et al., 1984 ; Versteeg et al., 1996). Le régime du pseudo-premier est un régime de réaction rapide entre le CO<sub>2</sub> et l'amine où la concentration en amine au sein du liquide est beaucoup plus grande que celle du CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide. La concentration de l'amine dans le film liquide est donc constante et égale à sa concentration au sein du liquide. L'équation 1-5 devient alors :

$$r_{CO_2-Am} = k_2 [CO_2]_i \cdot [Am]_s = k_{po} [CO_2]_i \quad \text{1-6}$$

Avec k<sub>po</sub> la constante cinétique du pseudo-premier ordre (s<sup>-1</sup>).

Le modèle de détermination de la cinétique, valable pour les amines primaires et secondaires, se base sur l'approximation de l'état quasi-stationnaire du zwitterion. La vitesse de réaction est donnée par l'équation 1-7. Le terme au dénominateur représente la déprotonation

du zwitterion par les différentes bases. En considérant une déprotonation instantanée, on retrouve l'expression de la vitesse de réaction précédente.

$$r_{CO_2-Am} = \frac{k_2 \cdot [CO_2]_i \cdot [Am]_s}{1 + \frac{k_{-2}}{\sum k_b \cdot [B]_s}} \quad 1-7$$

Des modèles numériques plus ou moins complexes ont été mis au point pour améliorer la précision sur la détermination des constantes cinétiques. Ces modèles utilisent les équations différentielles de diffusion-réaction. Ces équations sont utilisées avec un modèle de transfert de matière, type théorie du film de Whitman ou théorie de la pénétration de Higbie. Dans le film, à l'instant  $t$  et à une distance  $x$  de l'interface, l'équation bilan pour l'espèce  $i$  est décrite par l'équation de Nernst-Planck. Cette équation permet de prendre en compte le flux des espèces ioniques dans le film dû au phénomène diffusif et au gradient du potentiel électrique créé par les charges ioniques:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} + z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (C_i(x,t) \phi(x,t)) + R_i(x,t) \quad 1-8$$

$R_i$  est la vitesse de production de l'espèce  $i$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\Phi$  le potentiel électrique ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

$$R_i(x,t) = \sum_{j=1}^{NR} \lambda_{i,j} k_j \prod_{k=1}^{NC} C_k^{\beta_{k,j}} \quad 1-9$$

Avec  $NR$  le nombre de réactions,  $\lambda_{i,j}$  le coefficient stœchiométrique du composant  $i$  dans la réaction  $j$ ,  $k_j$  la constante cinétique de la réaction  $j$ ,  $NC$  le nombre de composants et  $\beta_{k,j}$  l'ordre partiel du composant  $k$  dans la réaction  $j$ .

$$\phi(x,t) = \frac{RT}{F} \frac{\sum_{q=1}^{NC} z_q D_q \frac{\partial C_q(x,t)}{\partial x}}{\sum_{q=1}^{NC} z_q^2 D_q C_q(x,t)} \quad 1-10$$

Avec  $z_q$  la charge électrique du composant  $q$ .

Le terme du potentiel électrique est parfois omis par les auteurs. La résolution numérique permet de déterminer différentes constantes cinétiques et d'accéder au profil de concentration des différentes espèces dans le film.

Les premières études se sont portées sur les cinétiques des amines primaires, secondaires et tertiaires les plus connues telles que la MEA, DGA, DEA, DIPA, MDEA et TEA. Dans le cas de la MEA, il existe d'importantes divergences entre les résultats de la littérature (Aboudheir et al., 2003). Versteeg et al (1996) ont répertorié de nombreuses études sur les amines et leurs mélanges afin de comparer les résultats entre eux. Dans le cas de la MEA, ils ont proposé une expression de la constante cinétique d'ordre 2 du pseudo-premier ordre valable jusqu'à 313 K, basée sur l'ensemble des résultats de la littérature (équation 1-11).

$$k_2 = 4,4 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-5400}{T}\right) \quad (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad 1-11$$

Les résultats concernant la MDEA sont moins dispersés mais dépendent du schéma réactionnel choisi. Cadours (1998) a montré que, si seule la réaction (R-V) est considérée, alors l'influence de la MDEA sur l'absorption du CO<sub>2</sub> est surestimée, car la réaction entre le CO<sub>2</sub> et les ions OH<sup>-</sup> ainsi que la réaction de protonation de la MDEA ne sont pas prises en compte. La constante cinétique déterminée est alors plus grande que si l'ensemble des réactions est utilisé (Rinker et al., 1995).

A cause des limitations de ces amines (vitesse de réaction avec le CO<sub>2</sub>, importante consommation énergétique lors de la régénération du solvant, corrosion...), la recherche s'est ensuite portée sur les amines à encombrement stérique et les mélanges d'amines. Le Tableau 2 rapporte différentes études sur l'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solvants aqueux à base d'un mélange d'amines.

**Tableau 2. Revue bibliographique sur l'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solvants aqueux à base de mélange d'amines**

Auteurs	Appareillage expérimental	Amines	Température	Méthode de calcul
Hagewiesche et al., 1995	Jet laminaire	MDEA/MEA	313 K	Modèle numérique
Mandal et al., 2001	Colonne à film tombant	MDEA/MEA AMP/MEA	313 K	Modèle numérique
Hornng et Li, 2002	Colonne à film tombant	TEA/MEA	303 – 313 K	Modèle simplifié
Liao et Li, 2002	Colonne à film tombant	MDEA/MEA	303 – 313 K	Modèle simplifié
Mandal et Bandyopadhyay, 2006	Colonne à film tombant	AMP/MEA	313K	Modèle numérique
Ramachandran et al., 2006	Jet laminaire	MDEA/MEA	298 – 333 K	Modèle simplifié

Tous ces auteurs ont noté que l'ajout d'une faible quantité d'amine réactive telle que la MEA dans une solution aqueuse de MDEA, TEA ou d'AMP augmentait sensiblement le flux d'absorption du CO<sub>2</sub>. Les appareillages du type jet laminaire et colonne à film tombant ont un temps de contact très faible entre la phase gazeuse et la phase liquide. Cela permet de négliger les réactions lentes par rapport aux réactions instantanées et rapides.

#### 1.2.1.2.3 Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines

La connaissance de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants est nécessaire pour le dimensionnement des colonnes ainsi que pour déterminer la chaleur de régénération du solvant. De nombreuses mesures ont été effectuées pour les amines les plus connues. Le Tableau 3 regroupe différentes mesures sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans de solutions aqueuses d'amine.

**Tableau 3. Revue bibliographique sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solvants aqueux à base d'amines**

Auteurs	Amines	Température	Pression
Austgen et Rochelle, 1991	MDEA/MEA MDEA/DEA	313 - 353 K	Jusqu'à 0,26 MPa
Jou et al., 1994	MDEA/MEA	298 - 393 K	0,1 – 20 MPa
Jou et al., 1995	MEA	273 - 423 K	Jusqu'à 20 MPa
Xu et al., 1998	MDEA/PZ	313 - 373 K	0,876 – 1013 kPa

L'enthalpie de solution  $\Delta H_s$  représente la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur lors de la réaction chimique. Elle est caractéristique de l'énergie à fournir pour inverser la réaction chimique entre le  $\text{CO}_2$  et l'amine. Elle dépend du taux de charge en  $\text{CO}_2$ , de la concentration en amine et dans une moindre mesure de la température. Elle est généralement évaluée grâce à la relation de Gibbs-Helmoltz :

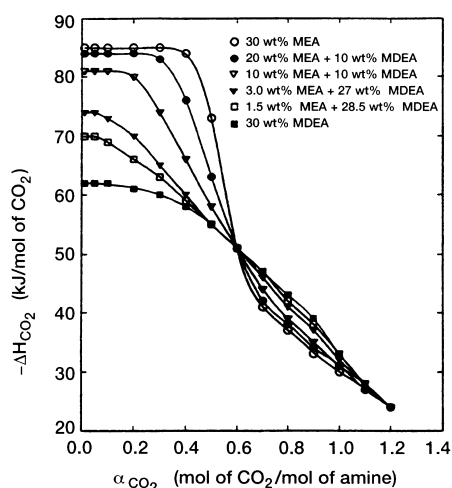
$$\frac{\partial \ln(p_{\text{CO}_2})}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s,\text{CO}_2}}{R} \quad \text{1-12}$$

Les courbes de solubilité permettent alors de remonter à l'enthalpie de solution. Le Tableau 4 rapporte les enthalpies de solution intégrales déterminées à 311 K pour un taux de charge en  $\text{CO}_2$  compris entre 0 et 0,4 mol  $\text{CO}_2$  / mol amine (Kohl et Nielsen, 1997).

**Tableau 4. Enthalpie de solution de différentes amines avec le  $\text{CO}_2$  (Kohl et Nielsen, 1997)**

	MEA	DGA	DEA	DIPA	MDEA	TEA
Enthalpie de solution (kJ.mol <sup>-1</sup> $\text{CO}_2$ )	84,4	83,9	71,6	73,7	58,8	47,6

Jou et al. (1994) ont aussi regardé l'influence de l'ajout de MEA dans des solutions aqueuses de MDEA sur l'enthalpie de solution (Figure 11). A faible taux de charge, la chaleur de solution des solvants à base du mélange d'amines se situe entre celle de la MDEA (limite inférieure) et celle de la MEA (limite supérieure). Il peut donc être intéressant d'utiliser un solvant à base d'un mélange d'amines pour accélérer la cinétique de la réaction d'absorption tout en conservant une chaleur de solution suffisamment basse pour la régénération.



**Figure 11. Enthalpie de solution avec le  $\text{CO}_2$  pour divers solvants (Jou et al., 1994)**

### 1.2.1.3 Procédé de séparation du $\text{CO}_2$ par absorption chimique

La Figure 12 représente un procédé de traitement de fumées avec absorption du  $\text{CO}_2$  par un solvant chimique et régénération du solvant par apport de chaleur.

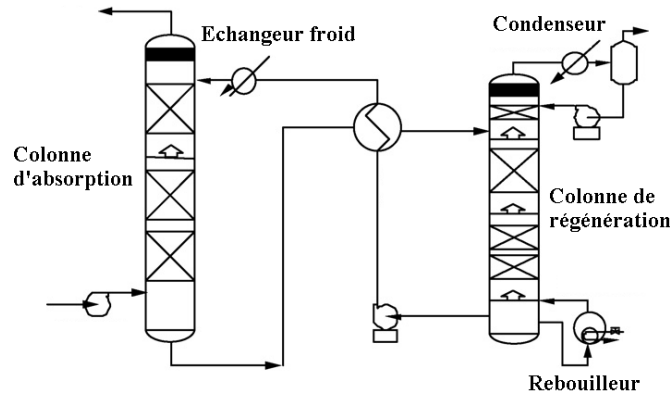


Figure 12. Procédé d'absorption chimique (Aroonwilas et Veawab, 2007)

Par la suite on désignera par  $\alpha$  le taux de charge en  $\text{CO}_2$ , c'est à dire le rapport entre la quantité de  $\text{CO}_2$  présent dans le solvant sous forme moléculaire et ionique et la quantité d'amine présente initialement sous forme moléculaire et ionique (Equation 1-13).

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{am}}} \quad \text{1-13}$$

Lors de la séparation du  $\text{CO}_2$ , le taux de charge passera d'une valeur minimale correspondant à la quantité résiduelle en  $\text{CO}_2$  dans le solvant jusqu'à une valeur maximale après absorption du  $\text{CO}_2$ . Le qualificatif « pauvre » associé au taux de charge ou au solvant fera référence à la quantité minimale du  $\text{CO}_2$  dans le solvant tandis que le qualificatif « riche » désignera la quantité maximale du  $\text{CO}_2$  dans le solvant après absorption.

Les fumées à traiter sont généralement comprimés avant le procédé de captage pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles sont ensuite introduites en pied de colonne d'absorption et le solvant pauvre en tête de colonne. Tout au long de la colonne, les amines vont réagir avec le  $\text{CO}_2$ . Le gaz récupéré en tête de colonne d'absorption est épuré en  $\text{CO}_2$ . Le taux de captage dépend des caractéristiques de la colonne, du solvant, du gaz à traiter et des débits des effluents. Le taux de charge riche de la solution est limité par la capacité d'absorption de l'amine. En effet plus le taux de charge en  $\text{CO}_2$  augmente plus la pression partielle du  $\text{CO}_2$  à l'équilibre augmente, limitant ainsi la vitesse d'absorption. De plus, une valeur limite du taux de charge riche peut être fixée en pratique pour éviter des problèmes de corrosion. Le solvant enrichi en  $\text{CO}_2$  sortant en pied de colonne d'absorption est envoyé dans la colonne de régénération après avoir été préchauffé par le solvant régénéré sortant de la colonne de régénération. Ce préchauffage permet de limiter la puissance thermique nécessaire pour amener la température du solvant riche jusqu'à la température de la colonne de régénération. La colonne de régénération est composée d'un rebouilleur et d'un condenseur. Le rebouilleur, situé en pied de colonne, récupère la chaleur de condensation de la vapeur basse pression (BP) pour inverser la réaction entre l'amine et le  $\text{CO}_2$ . Le condenseur, situé en tête de colonne, condense la vapeur d'eau du flux gazeux et la réinjecte dans la colonne. L'énergie nécessaire à la régénération du solvant est appelée chaleur de régénération ou encore chaleur de rebouillage en référence au rebouilleur de la colonne. Le solvant régénéré est renvoyé vers la colonne d'absorption après avoir préchauffé le solvant riche. Le gaz récupéré en tête de colonne de régénération est essentiellement composé de  $\text{CO}_2$  et de vapeur d'eau. Ce flux gazeux est alors totalement déshydraté et comprimé. Le  $\text{CO}_2$  doit être à l'état supercritique pour augmenter sa densité et diminuer les coûts liés au transport et au stockage.

Les conditions opératoires de quelques amines, ainsi que leurs capacités d'absorption, sont répertoriées dans le Tableau 5. Bien que les amines primaires soient plus réactives, elles ont une capacité d'absorption plus faible que les amines secondaires, en particulier la MEA pour laquelle une limite est imposée sur le taux de charge maximal et sur la concentration en amine afin de limiter les problèmes de corrosion.

**Tableau 5. Conditions opératoires d'amines primaires et secondaires (Butwell et al., 1982)**

		Plage de concentration (mass.%)	taux de charge en gaz acide (mol/mol)	Capacité de solution (m <sup>3</sup> gaz / m <sup>3</sup> solution)
amines primaires	MEA	10 - 20	0,15 - 0,35	6,0 - 27,7
amines primaires	DGA	50 - 65	0,15 - 0,35	16,5 - 52,4
amines secondaires	DEA	20 - 40	0,50 - 0,85	22,4 - 74,8
amines secondaires	DIPA	20 - 40	0,50 - 0,85	18,0 - 60,6

La puissance thermique à fournir lors de la régénération peut se décomposer en trois éléments:

- La puissance de chauffage : puissance nécessaire pour amener la température du solvant riche jusqu'à la température du rebouilleur:

$$Q_{chauf} = (F_{m,am})(c_{p,am})(\Delta T)_{solvant} \quad \mathbf{1-14}$$

- La puissance de réaction : puissance nécessaire pour inverser la réaction entre l'amine et le CO<sub>2</sub>:

$$Q_r = (V_{des,CO_2})(\Delta H_{s,CO_2}) \quad \mathbf{1-15}$$

Avec  $V_{des,CO_2}$  la vitesse de désorption du CO<sub>2</sub> (mol.s<sup>-1</sup>).

- La puissance de vaporisation qui permet de vaporiser une partie de l'eau du flux entrant dans la colonne de régénération afin de diluer le CO<sub>2</sub> dans cette colonne. Cela permet d'assurer d'une force motrice positive pour la désorption du CO<sub>2</sub> :

$$Q_{vap} = (V_{des,CO_2})(ratio_{vap})(\Delta H_{v,H_2O}) \quad \mathbf{1-16}$$

La somme de ces trois composantes donne la puissance totale à fournir.

#### 1.2.1.4 Les procédés d'absorption chimique commerciaux

Bailey et Feron (2005) récapitulent les principaux procédés d'absorption chimique commerciaux :

- Le procédé Kerr-McGee/ABB/ Lummus Crest utilise une solution aqueuse contenant entre 15 et 20 mass.% de MEA. La régénération requiert entre 5 et 6,5 GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>.
- Le procédé ECONAMINE de Fluor Daniel utilise une solution aqueuse contenant 30 mass.% de MEA avec un inhibiteur de corrosion qui permet l'utilisation d'un acier conventionnel dans le procédé ainsi que la présence d'oxygène dans les fumées. La régénération requiert 4,2 GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>.
- Le procédé Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy Industries. Ltd est basé sur les solvants KS-1, KS-2 et KS-3. Ce procédé permet de diminuer la quantité de vapeur requise lors de la régénération du solvant. Les pertes et la dégradation du



solvant sont aussi plus faibles que pour la MEA, sans nécessiter l'ajout d'additifs. La régénération requiert  $3,2 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ .

### 1.2.1.5 Dimensions du procédé de captage

L'installation d'un procédé de captage du  $\text{CO}_2$  est un investissement conséquent, notamment en raison des dimensions des colonnes. Yokoyama (2004), qui se base sur une étude de faisabilité sur une centrale au gaz naturel liquide de 600 MW, rapporte qu'un procédé de captage, à base de MEA et dimensionné pour récupérer 5800 tonnes de  $\text{CO}_2$  par jour, comprendrait 4 trains de colonnes d'absorption et de désorption. Les colonnes d'absorption auraient un diamètre de 4,7 mètres et une hauteur de 44 mètres. Quant aux colonnes de régénération, leur hauteur serait limitée à 25 mètres. Les colonnes représentent la majorité du coût du procédé de captage (Abu-Zahra et al., 2007b). Il est donc primordial de trouver des solvants assez réactifs avec le  $\text{CO}_2$  pour limiter la taille des installations.

### 1.2.1.6 Impact sur le rendement

Liljedahl et al. (2001) ont étudié deux procédés de captage post-combustion du  $\text{CO}_2$  pour une centrale CP sous-critique existante. Le premier utilise de la MEA et le second un mélange MEA-MDEA. Pour le premier procédé, les auteurs se sont basés sur un procédé d'absorption fonctionnant avec de la MEA à 20 mass.% commercialisé par Kerr-McGee/ABB. L'unité de désulfuration a été modifiée pour limiter la concentration en  $\text{SO}_2$  avant l'entrée du procédé d'absorption. Un second absorbeur de  $\text{SO}_2$  a donc été ajouté pour limiter la concentration de ce constituant à 10 ppmv. Le cycle vapeur de la centrale de référence a aussi été modifié pour fournir la chaleur de régénération au procédé de captage du  $\text{CO}_2$ . Ainsi 79% de la vapeur sortant de la turbine moyenne pression a été soutirée et détendue jusqu'à 0,45 MPa. La température de la vapeur est alors de 521,15 K. Le procédé permet de capturer plus de 96% du  $\text{CO}_2$ . La pureté du  $\text{CO}_2$  final est de 99,95 vol.%. La baisse de rendement atteint 15,2%-points pour une perte de puissance nette de 41%. Avec le second procédé, la régénération du solvant est plus économique mais il faut éliminer tout l'oxygène présent dans les fumées. Pour cela, les auteurs brûlent du gaz naturel avec l'oxygène présent dans les fumées. La puissance thermique augmente alors de 20% par rapport à la centrale de référence. La chaleur dégagée permet de produire de la vapeur haute pression surchauffée qui sera détendue dans une nouvelle turbine. La vapeur détendue est utilisée pour fournir une partie de la chaleur de régénération diminuant ainsi à 45% la quantité de vapeur soutirée au cycle vapeur. Ce procédé permet de récupérer 91% du  $\text{CO}_2$ . La baisse de rendement atteint 13%-points pour une perte de puissance nette de 23% (Tableau 6).

**Tableau 6. Captage post-combustion sur une centrale CP sous-critique (Liljedahl et al., 2001)**

	unités	Liljedahl et al., 2001 MEA	Liljedahl et al., 2001 MEA/MDEA
Rendement net (PCI)		36,7	36,7
Puissance turbines à vapeur	MW	331,4	431,3
Auxiliaires	MW	25,6	27,8
Capture du $\text{CO}_2$	MW	50,4	67,5
Taux de captage du $\text{CO}_2$	%	96	91
Puissance nette	MW	255,4	336
Rendement net (PCI)	%	21,5	23,7
$\text{CO}_2$ évité	$\text{g.kWh}^{-1}$	848	782

Aroonwilas et Veawab (2007) ont étudié l'intégration de plusieurs procédés de captage post-combustion dans une centrale CP supercritique. Les auteurs ont comparé trois types de solvants : un à base de MEA et deux autres utilisant un mélange d'amines MEA-MDEA. Ils ont aussi regardé deux configurations du procédé de captage : le premier procédé est conventionnel et le deuxième, plus évolué, est basé sur une régénération partielle du solvant qui est alors réintroduit au milieu de la colonne d'absorption (Figure 13.). Ce procédé permet de réduire la consommation énergétique au niveau de la colonne de régénération. Les auteurs rapportent une baisse de rendement par rapport à leur centrale de référence de 9,7%-points avec un procédé à base de MEA conventionnel consommant  $4,8 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ . Avec le procédé évolué, cette consommation diminue jusqu'à  $3,1 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$  et amène à une baisse de rendement de 6,4%-points. Le procédé utilisant le mélange d'amines consomme entre 1,2 et  $2,4 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ . Ces ordres de grandeur semblent étonnamment faibles. La valeur des différentes consommations énergétiques sont tirées du travail de Sakwattanapong et al. (2005). La baisse de rendement est respectivement de 2,6 et 4,8%-points. Il semblerait que ces valeurs ne tiennent pas compte de la compression des fumées avant le procédé de captage ni de la compression du flux de  $\text{CO}_2$ .

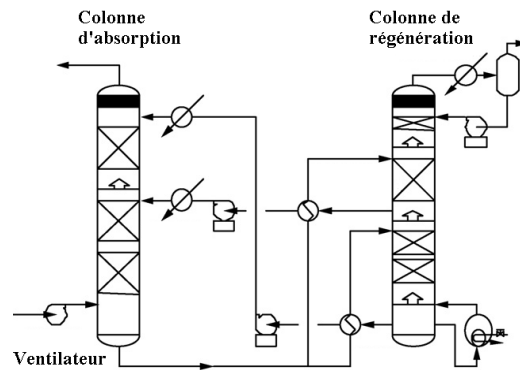


Figure 13. Procédé de captage post-combustion avancé (Aroonwilas et Veawab, 2007)

Davison (2007) a évalué deux procédés de captage post-combustion sur une centrale CP supercritique et une centrale NGCC (Tableau 7). Le premier procédé est du type Econamine Fluor FG+, une version améliorée du procédé Econamine de Fluor Daniel, permettant de diminuer la chaleur de régénération et le second procédé utilise le procédé commercialisé par Mitsubishi Heavy Industries (MHI) utilisant le solvant KS-1. La baisse de rendement est plus importante pour une centrale CP (entre 8,7 et 9,2%-points) que pour une centrale NGCC (entre 6,0 et 8,2%-points). En effet la consommation énergétique y est plus importante car plus de  $\text{CO}_2$  est capté, le charbon contenant plus de carbone par unité de masse que le gaz naturel. Les auteurs rapportent que plus de la moitié de la baisse de rendement est due à la consommation de vapeur BP pour la régénération du solvant.

Tableau 7. Rendement des centrales avec captage post-combustion du  $\text{CO}_2$  (Davison, 2007)

	CP (Fluor)	CP (MHI)	NGCC (Fluor)	NGCC (MHI)
Rendement centrale sans captage (% PCI)		44,0		55,6
Rendement centrale avec captage (% PCI)	34,8	35,3	47,4	49,6
Baisse de rendement (%-points)	9,2	8,7	8,2	6,0

Kvamsdal et al. (2007) ont simulé le fonctionnement d'une centrale NGCC simplifiée avec captage du  $\text{CO}_2$  en post-combustion à partir d'une solution aqueuse de 30 mass.% MEA. La quantité de chaleur nécessaire à la régénération du solvant a été fixée à  $3,4 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ . En considérant que les fumées contenaient 3,9 vol.% de  $\text{CO}_2$ , les auteurs ont trouvé que le captage

du CO<sub>2</sub> conduisait à une baisse de rendement de l'ordre de 8,8%-points, dont 2,3%-points pour la compression du CO<sub>2</sub> et 0,3%-points pour les pompes du solvant. Le soutirage de vapeur basse pression pour la régénération du solvant représente donc une baisse de rendement de 6,2%-points.

### 1.2.1.7 Axes de progrès

Les domaines de progrès sont nombreux :

Au niveau des solvants, on peut citer l'attrait de plus en plus important pour des mélanges d'amines, qui permettent de cumuler les avantages de deux amines. Ainsi l'ajout d'une amine primaire ou secondaire à une amine tertiaire permet d'accélérer la vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> tout en limitant la consommation énergétique lors de la régénération du solvant. La capacité d'absorption du solvant est, à ce titre, très importante. Une grande capacité d'absorption diminuera le débit de solvant et donc la consommation énergétique liée au préchauffage du solvant avant la colonne de régénération. L'utilisation de diamines est donc très intéressante car leur capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> est, théoriquement, deux fois supérieure à celle de la MEA. A titre d'exemple, Ma'mun et al. (2007) ont trouvé que la diamine 2-(2-aminoéthyl-amino)éthanol (AEEA) était très réactive avec le CO<sub>2</sub> et que sa capacité d'absorption est supérieure à celle de la MEA. L'utilisation d'une solution de carbonate de potassium activée par de la pipérazine (PZ) a aussi montré des résultats intéressants d'un point de vue énergétique (Cullinane et Rochelle, 2004 ; Cullinane et Rochelle, 2005). Ce solvant permet de cumuler la vitesse de réaction du CO<sub>2</sub> avec la pipérazine avec la faible demande énergétique pour régénérer le carbonate de potassium.

La configuration des procédés peut aussi être améliorée. On peut citer en outre la régénération sous vide ou encore le soutirage de solvants en milieu de colonne d'absorption pour une régénération partielle (Babatunde et Rochelle, 2006). Les conditions opératoires peuvent aussi être améliorées (concentration en amine, pression de régénération...). Abu-Zahra et al. (2007a, 2007b) ont simulé les performances d'un procédé de captage à base de MEA. Ils ont étudié l'impact de plusieurs paramètres tels que la concentration en amine, le taux de charge pauvre du solvant ou encore la pression dans la colonne de régénération. Leurs résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en amine permet de diminuer la consommation énergétique lors de la régénération du solvant. De même une augmentation de la pression dans la colonne de régénération permet de réduire la consommation énergétique lors de la régénération du solvant, de limiter la taille de la colonne et de diminuer les efforts de compression du flux de CO<sub>2</sub>. Ce sont des paramètres clés car l'augmentation du coût de l'électricité induite par le captage du CO<sub>2</sub> est directement liée à la puissance thermique nécessaire à la régénération du solvant. Une meilleure intégration du procédé de captage dans la centrale devrait permettre aussi de réduire la consommation énergétique. Ainsi, on peut citer l'utilisation de la chaleur de refroidissement de la vapeur BP pour préchauffer le solvant riche en CO<sub>2</sub> et l'utilisation de vapeur d'eau pour entraîner les différents compresseurs et pompe du procédé de captage (Alie, 2004). Soave et Felio (2002) ont proposé qu'une partie seulement du solvant riche en CO<sub>2</sub> soit préchauffée avant la colonne de régénération pour diminuer la consommation énergétique.

L'amélioration peut venir aussi du type de colonne d'absorption. Tan et Chen (2006) ont utilisé un lit à garnissage rotatif qui donne une accélération centrifuge au solvant. L'intérêt de ce type d'appareillage est d'augmenter le transfert de matière entre la phase gazeuse et liquide. En comparaison avec une colonne à garnissage classique, ce système permet d'augmenter sensiblement le transfert de matière. Cependant la consommation énergétique pour accélérer le solvant entraîne un coût supplémentaire. De plus il faut que ce principe soit applicable à des colonnes ayant une hauteur de plusieurs dizaines de mètres, ce qui est loin d'être évident.

Le développement de membrane de séparation ou d'absorption pourrait aussi permettre de réduire les coûts de purification des fumées.

## 1.2.2 Captage du CO<sub>2</sub> grâce à l'oxy-combustion

Avec une combustion à l'air, la concentration du CO<sub>2</sub> dans les fumées est de l'ordre de 3 à 15 vol.% suivant le type de combustible. L'azote présent dans l'air constitue le principal diluant. Les procédés d'absorption chimique, permettant une séparation CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, entraînent des surcoûts énergétiques importants. L'oxy-combustion a pour objectif d'éviter la dilution à l'azote en brûlant le combustible avec de l'oxygène quasiment pur. La combustion donne des fumées riches en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La récupération du dioxyde de carbone est alors plus aisée. Le concept d'oxy-combustion appliqué aux centrales thermiques est communément appelé concept O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2.1 Principe

Lorsque l'oxy-combustion est appliquée à une centrale électrique, type NGCC ou CP, il faut qu'une partie des fumées sortant de la chaudière de récupération de chaleur soit recyclée pour contrôler la température de flamme dans la chambre de combustion. Dans le cas d'une centrale NGCC, environ 90% des fumées sont recyclées contre 70% pour une centrale CP. Une petite partie des fumées est alors traitée pour séparer le CO<sub>2</sub>, permettant une réduction de la taille des installations.

La Figure 14 représente le schéma de principe d'une centrale NGCC convertie pour un fonctionnement en oxy-combustion. La centrale électrique peut être découpée en quatre éléments principaux: l'ASU qui fournit l'oxygène nécessaire à la combustion du gaz naturel, la turbine à combustion (TAC), la chaudière de récupération de la chaleur avec les turbines à vapeur (TAV) et le procédé de séparation du CO<sub>2</sub> situé en aval du système de production d'électricité. L'oxy-combustion a lieu dans la chambre de combustion (CC) de la turbine à combustion.

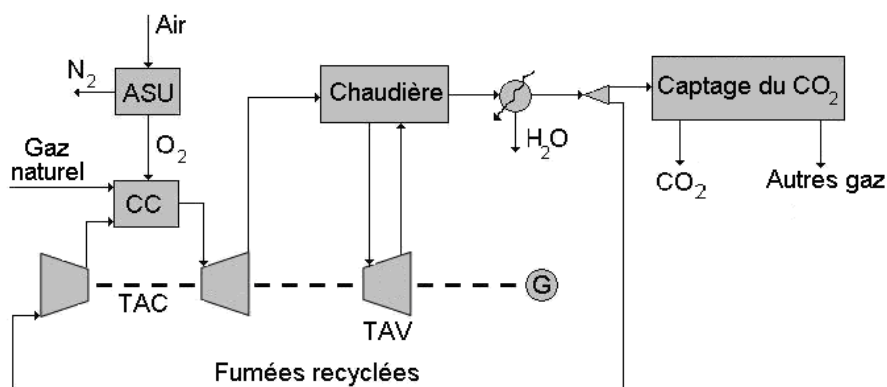


Figure 14. Schéma de principe du cycle O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> appliqué à une NGCC

### 1.2.2.2 Le procédé de captage du CO<sub>2</sub>

Les fumées sortant de la chaudière sont riches en CO<sub>2</sub> mais il faut encore les purifier et compresser le flux de CO<sub>2</sub> final. Etant donné la grande concentration en CO<sub>2</sub>, un procédé frigorifique fonctionnant aux alentours de 223 K est tout indiqué pour séparer le CO<sub>2</sub> des gaz non-condensables à cette température tels que l'argon, l'oxygène ou encore l'azote.

Dans la littérature, il existe peu d'études détaillant le procédé de séparation du CO<sub>2</sub>. Wilkinson et al. (2000) ont proposé un procédé de séparation frigorifique (Figure 15) faisant intervenir un train de compression et deux séparateurs gaz-liquide à 257,15 K et 220,15 K. Après l'étage de compression à 3,4 MPa, une partie des fumées est envoyée vers le dernier étage de compression et l'autre partie est complètement déshydratée avant d'entrer dans un échangeur thermique où elle est refroidie à 257,15 K. Cet effluent entre alors dans le premier séparateur gaz-liquide. Le flux gazeux, appauvri en CO<sub>2</sub>, est refroidi à 220,15 K. Il rentre alors dans le deuxième séparateur gaz-liquide pour subir une deuxième purification. La phase gazeuse, principalement constituée de gaz non condensables, cède ses frigories avant d'être rejetée à l'atmosphère. Les frigories complémentaires nécessaires au fonctionnement de ce procédé sont fournies par détente des flux liquides enrichis en CO<sub>2</sub> recueillis aux pieds des deux séparateurs gaz-liquide. Ces flux sont alors réintroduits dans le circuit de compression. La fraction envoyée vers la compression finale n'est pas spécifiée par les auteurs. De plus la place du procédé de déshydratation ne semble pas appropriée puisqu'il est possible que la fraction d'eau dans le flux de CO<sub>2</sub> final ne soit pas suffisamment petite pour satisfaire les spécifications liées au transport. Finalement il faut s'assurer que, lors de la détente du flux quittant le séparateur gaz-liquide à 220,15 K, le CO<sub>2</sub> ne se solidifie pas lorsque la température baisse. Une possibilité serait que le flux cède dans un premier temps ses frigories puis qu'il soit détendu pour produire des frigories complémentaires. Ainsi la température du flux ne descendrait pas en dessous de 220,15 K limitant les risques de solidification du CO<sub>2</sub>.

Wilkinson et al. (2001) ont proposé un autre schéma de séparation du CO<sub>2</sub>, similaire au précédent (Figure 16). Ils compressent les fumées jusqu'à 3,4 MPa et les déshydratent complètement pour éviter la formation de cristaux dans le procédé frigorifique. Elles passent alors dans un premier échangeur à contre-courant avec les gaz non condensables, qui vont être rejetés à l'atmosphère, et les flux enrichis en CO<sub>2</sub> sortant des deux séparateurs gaz-liquide. Les fumées refroidies sont ensuite envoyées vers un premier séparateur gaz-liquide afin de récupérer un flux riche en CO<sub>2</sub> en pied de colonne et un flux appauvri en tête de colonne. Ce dernier flux entre alors dans un nouvel échangeur pour être sous-refroidi pour améliorer la séparation du CO<sub>2</sub> et augmenter le taux de captage. Le flux entre alors dans un nouveau séparateur gaz-liquide. Le flux récupéré en tête de colonne, composé principalement de gaz incondensables, sert à refroidir les flux entrant dans les deux séparateurs gaz-liquide et pourra être détendu pour fournir de la puissance supplémentaire. Quant au flux récupéré au pied du séparateur, il est détendu pour fournir les frigories nécessaires au procédé. Après passage dans les deux échangeurs, il est recomprimé pour être mélangé avec le premier flux soutiré au pied du premier séparateur. Les frigories du procédé sont donc fournies par un procédé de compression-détente du flux riche en CO<sub>2</sub>. Les niveaux de température et de pression des différents flux ne sont pas spécifiés par les auteurs. On peut remarquer que le flux récupéré au pied du premier séparateur ne subit pas d'autres purifications. Il n'est pas évident que la pureté du flux de CO<sub>2</sub> soit suffisante pour satisfaire les spécifications liées au transport et au stockage.

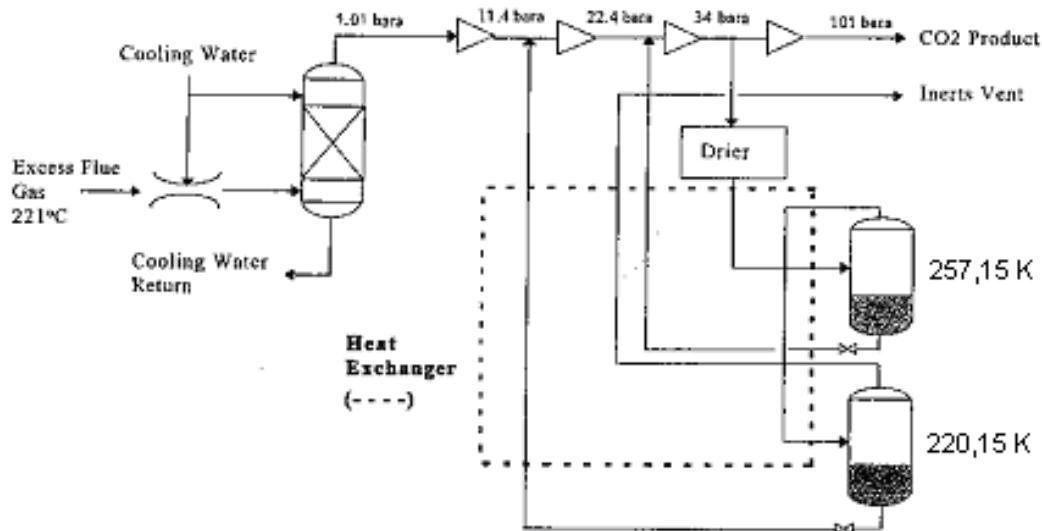


Figure 15. Procédé de séparation du CO<sub>2</sub> (Wilkinson et al., 2000)

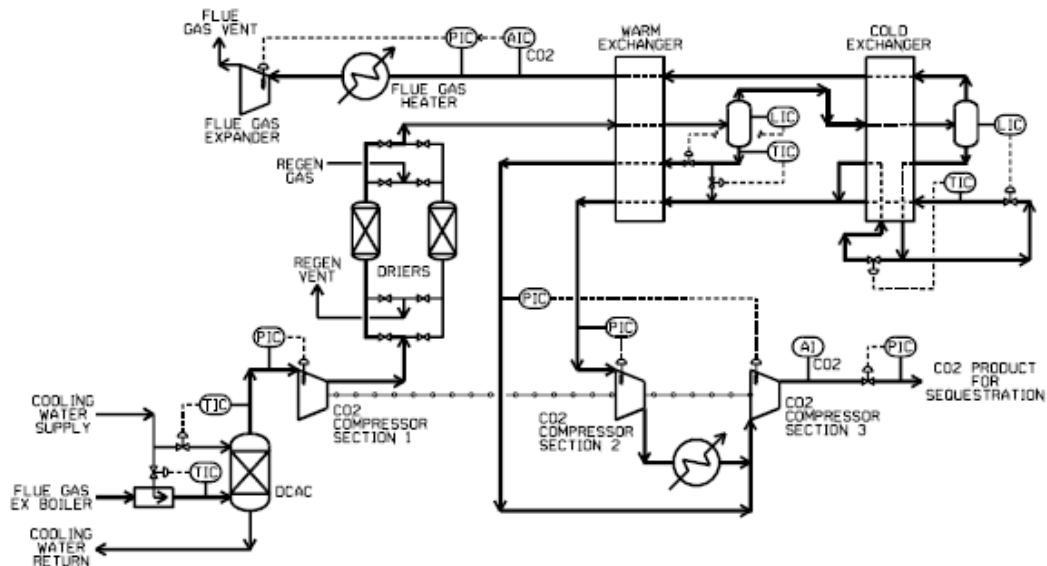


Figure 16. Procédé frigorifique de séparation du CO<sub>2</sub> (Wilkinson et al., 2001)

### 1.2.2.3 Impact sur le rendement

#### 1.2.2.3.1 Cas de la centrale NGCC

Bolland et Mathieu (1998) ont appliqué le principe de l'oxy-combustion avec captage du CO<sub>2</sub> à une centrale NGCC utilisant une TAC type 9FA et un cycle vapeur à trois niveaux de pression. Leur ASU consomme 250 kWh par tonne d'oxygène, soit 390 kWh.t<sup>-1</sup> en tenant compte de la compression de l'oxygène de 0,1 à 3,0 MPa. Ce niveau de pression correspond à la pression de fonctionnement de la TAC. 93% des fumées sont récupérées en sortie de chaudière et redirigées vers le compresseur de la TAC. L'autre partie est séchée et directement comprimée jusqu'à 15,0 MPa sans purification. Les auteurs ont déterminé que le rapport de compression optimal de la turbine se situait aux alentours de 25-30 pour un fluide de travail composé essentiellement de CO<sub>2</sub>. L'augmentation du taux de compression est bénéfique au rendement de la TAC mais la puissance développée par le cycle vapeur diminue. Cela est dû à une température plus basse des fumées en

entrée de chaudière. Le cycle vapeur est donc moins efficace. Ce taux de compression joue aussi un rôle sur la puissance nécessaire à la compression du flux d'oxygène avant d'entrer dans la chambre de combustion. Pour un taux de compression de 30, le rendement net de la centrale atteint 44,9%, soit une baisse de 10,3%-points par rapport à la centrale NGCC de référence. La part de l'ASU dans cette baisse est de 7,9%-points et celle du procédé de captage de 2,4%-points. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

Bolland et Undrum (2003) ont évalué le rendement d'une centrale NGCC avec captage du CO<sub>2</sub> en considérant la consommation énergétique de chaque partie de la centrale, à savoir l'ASU et le procédé de captage du CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont considéré une consommation spécifique de l'ASU comprise entre 250 et 277,8 kWh.t<sup>-1</sup> d'oxygène produit à 0,1 MPa. Pour la compression du flux d'oxygène jusqu'à 3,5 MPa, pression de sortie du compresseur de la TAC, une valeur de 150 kWh.t<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> a été utilisée. Pour le captage du CO<sub>2</sub>, ils ont simplement considéré une séparation de l'eau et du CO<sub>2</sub> avec un taux de récupération de 100%. Pour une compression jusqu'à 10,0 MPa, ils ont considéré une consommation énergétique de 0,33 MJ.kg<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>. Ces hypothèses conduisent à une baisse de rendement de 10,8%-points par rapport à la centrale NGCC de référence. L'ASU représente, à elle seule, une baisse de rendement d'environ 8,8%-points. Le procédé de captage est donc responsable d'une baisse de rendement de 2,0%-points, loin derrière l'ASU. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

Dillon et al. (2004) ont proposé de prendre deux turbines à combustion de type 9FA alimentées par deux ASU fournissant chacune 3420 tonnes d'oxygène par jour. La pureté de ce flux a été fixée à 95 mol.%. 92% des fumées sont recyclées pour contrôler la température de flamme et l'autre partie est compressée de façon adiabatique jusqu'à 3,0 MPa avant purification et élimination des gaz non-condensables. Le flux de CO<sub>2</sub> est finalement comprimé jusqu'à 11,0 MPa. Avec un taux de captage du CO<sub>2</sub> de 97,2%, le rendement de la centrale est de 44,7% (PCI), soit une baisse de rendement de 11,3%-points par rapport à la centrale NGCC de référence. La production de l'oxygène est moins coûteuse que pour Bolland et Mathieu (1998) et Bolland et Undrum (2003). Elle entraîne une baisse de rendement de 6,6%-points. Le procédé de captage est, quant à lui, plus onéreux avec une baisse de 5,0%-points. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

Kvamsdal et al. (2004, 2007) ont simulé le fonctionnement d'une centrale NGCC de 400 MW modifiée pour l'oxy-combustion. Ils ont utilisé une ASU produisant de l'oxygène gazeux (95 mol.%) à 0,238 MPa. La consommation spécifique de cette unité est de 225,5 kWh.t<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. Cette consommation spécifique ne tient pas compte de la compression de l'oxygène jusqu'à 3,5 MPa. Les fumées sont directement comprimées jusqu'à 20,0 MPa grâce à un compresseur multi-étagé à quatre étages avec refroidissement intermédiaire. Le flux de CO<sub>2</sub> final contient approximativement 90 mol.% de CO<sub>2</sub>. Une déshydratation et une purification de ce flux pourraient être nécessaires. Le taux de captage du CO<sub>2</sub> est égal à 100%. Le rendement de la centrale baisse de 9,7%-points par rapport à leur centrale NGCC de référence. La production de l'oxygène à 3,5 MPa est le point le plus pénalisant, comptant pour une baisse de rendement de 7,3%-points contre 2,5%-points pour l'unité de captage du CO<sub>2</sub>. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

Davison (2007), qui s'est basé sur le travail de l'International Energy Agency (IEA), a présenté l'impact du captage du CO<sub>2</sub> sur une centrale NGCC convertie pour un fonctionnement en oxy-combustion. L'auteur a considéré qu'une pureté de 95 mol.% du flux d'oxygène correspondait au cas optimal entre la production d'oxygène et la séparation du CO<sub>2</sub> des fumées. 94% des fumées sont recyclées vers la TAC. Le reste est envoyé dans un procédé frigorifique où les gaz non-condensables sont retirés. La concentration du CO<sub>2</sub> passe de 88,3 mol.% à 95,9 mol.% après séparation. Le rendement de la centrale NGCC passe de 55,6% (PCI) sans captage à 44,7% (PCI) avec captage, soit une baisse de 9,9%-points. La baisse de rendement est principalement due à la production d'oxygène. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 8.

A l'exception de l'ASU de Dillon et al. (2004), les ASU proposées par les différents auteurs sont très consommatrices d'énergie. Cela est dû à l'effort de compression de l'oxygène, celui-ci étant produit à faible pression sous forme gazeuse. L'utilisation d'une pompe Il est donc nécessaire de comprimer ce gaz jusqu'à la pression de la chambre de combustion de la TAC. La production d'oxygène liquide combiné à l'utilisation d'une pompe moins énergivore qu'un compresseur (Arpentinier et al., 2001). A l'avenir, la consommation énergétique liée à la production d'oxygène pourrait être réduite avec la technologie ITM (Ionic Transport Membrane) qui permettrait de réduire le coût de production de l'oxygène de 30 % (Dillon et al., 2004).

Quant au procédé de captage du CO<sub>2</sub>, celui de Dillon et al. (2004) est bien plus pénalisant que ceux des autres auteurs. Cela est sûrement dû au fait que les auteurs aient choisi une compression adiabatique des fumées, moins efficace qu'une compression avec refroidissements intermédiaires. Il est à noter que seul Davison (2007) prend en compte la purification du CO<sub>2</sub> avant la compression finale. Dans l'ensemble, la baisse de rendement par rapport à la centrale de référence est sensiblement la même pour l'ensemble des auteurs, entre 9,7 et 11,3%-points.

**Tableau 8. Comparaison des performances des centrales NGCC avec oxy-combustion**

		Bolland et Mathieu (1998) <sup>a</sup>	Bolland et Undrum (2003)	Dillon et al. (2004)	Kvamsdal et al. (2004, 2007)	Davison (2007)
Type de turbine		9FA		9FA	GE9351FA	9FA
Rendement électrique net de la centrale de référence	% (PCI)	55,2	58,0	56,0	56,7	55,6
Puissance gaz naturel	MW <sub>th</sub>			984,5		
Puissance brute	MW	76		575		
Rendement brut	%	59,6		58,4	60,9	
Pureté O <sub>2</sub>	mol.%		97	95	95	95,0
Puissance ASU	MW	14,4		70		
Conso. Spécifique ASU	kWh <sub>t</sub> O <sub>2</sub>	390,0	400	245,6	225,5 <sup>b</sup>	
Puissance captage CO <sub>2</sub>	MW	3,1		49		
Auxiliaires	MW	1,3		18		
Puissance électrique nette	MW	57,2		440		
Rendement électrique net	% (PCI)	44,9	47,2	44,7	47,0	44,7
<b>Baisse de rendement</b>	<b>%-point</b>	<b>10,3</b>	<b>10,8</b>	<b>11,3</b>	<b>9,7</b>	<b>10,9</b>
Pénalité ASU	%-point	7,9	8,8	6,3	(5,3+2,0) <sup>c,d</sup>	8,1
Pénalité captage CO <sub>2</sub>	%-point	2,4	2,0	5,0	2,5 <sup>c</sup>	2,8
Taux de captage	%	100	100	97,2	100	97,2
Emissions CO <sub>2</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>			11,4		
CO <sub>2</sub> capturé	g.kWh <sup>-1</sup>			403		

<sup>a</sup> Les résultats sont donnés pour un débit de 100 kg.s<sup>-1</sup> au niveau du compresseur de la turbine à combustion.

<sup>b</sup> La consommation spécifique de l'ASU ne tient pas compte de la compression de l'oxygène de 0.238 MPa jusqu'à 3.5 MPa.

<sup>c</sup> La chute de rendement dans le tableau est recalculée par rapport à celui de la centrale de référence, alors que les auteurs la donne par rapport au rendement brut de la centrale convertie.

<sup>d</sup> La première valeur correspond à la pénalité de l'ASU produisant un flux d'oxygène gazeux à 0.238 MPa et la deuxième valeur fait référence à la pénalité due à la compression du CO<sub>2</sub>.

### 1.2.2.3.2 Cas de la centrale CP

Allam et Spilsbury (1992) ont mené une étude pour Air Products sur la conversion d'une centrale au charbon pulvérisé de 500 MW. Leur ASU fonctionne à 1,2 MPa et délivre un flux d'oxygène pur à 99,5%. Ce niveau de pureté a été choisi pour limiter la présence d'azote et



d'argon dans les fumées. La pression des flux produits par l'ASU est de 0,4 MPa. Les effluents produits par l'ASU sont détendus pour fournir les frigories nécessaires au procédé de captage. Ce procédé consiste en deux colonnes de distillation. La première fonctionnant à 250,15 K permet la séparation du CO<sub>2</sub> avec l'oxygène. La deuxième colonne, fonctionnant à 5,8 MPa, produit deux flux liquides : l'un essentiellement composé de SO<sub>2</sub> à 413,15 K et l'autre de CO<sub>2</sub> à 293,15 K. Le rendement de la centrale baisse de 9,4%-points par rapport à la centrale de référence. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 9.

Liljedahl et al. (2001) ont mené une étude conjointement entre Alstom Power Inc. et plusieurs laboratoires pour estimer l'impact du captage du CO<sub>2</sub> sur une centrale CP sous-critique. Les auteurs ont utilisé un flux d'oxygène pur à 99 mass.%. Ils ont considéré que les infiltrations d'air dans la chaudière correspondaient à 1% du flux d'oxygène. L'efficacité de la chaudière augmente avec l'oxy-combustion car un préchauffage du flux d'O<sub>2</sub> a été ajouté ainsi que plusieurs économiseurs. L'unité de production d'oxygène est composée de trois trains pour assurer la production de 8924 tonnes d'oxygène par jour. Les auteurs ont calculé que la surface nécessaire au sol pour la production d'oxygène serait alors d'environ 4000 m<sup>2</sup>. La consommation spécifique de l'ASU est de l'ordre de 258 kWh.t<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. Le procédé de captage du CO<sub>2</sub> ne fait intervenir qu'une simple compression et séparation par réfrigération entre 228 et 266 K. 94 % du CO<sub>2</sub> est alors capturé et le flux de CO<sub>2</sub> contient 97,8 vol.% de CO<sub>2</sub>. Cependant, les auteurs précisent que la concentration d'O<sub>2</sub> dans le flux de CO<sub>2</sub> (9300 ppmv) est trop importante pour le transport en pipeline. Le flux de CO<sub>2</sub> final est comprimé à 13,9 MPa. Le rendement de la centrale avec captage atteint 23,5% (PCI) soit une baisse de 13,1%-points par rapport à la centrale CP de référence. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 9.

Quant à Andersson et al. (2002, 2003), ils ont étudié l'intégration des différentes unités lors de la conversion d'une centrale fonctionnant avec un cycle vapeur supercritique. La puissance nette de la centrale de référence est de 2 x 865 MW et fournit 2 x 115 MW sous forme d'eau chaude. Le rendement atteint 42,6%. La centrale convertie se décompose en trois parties :

- une ASU qui produit 451100 m<sub>n</sub><sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> d'oxygène pur à 95%. La consommation énergétique de cette ASU est de l'ordre de 240 kWh par tonne d'O<sub>2</sub> produite. Cette consommation est basée sur un compresseur d'air à quatre étages avec refroidissement intermédiaire. Les auteurs ont aussi considéré le choix d'un compresseur adiabatique : 140 MW thermiques pourraient alors être utilisés mais cela augmenterait la consommation électrique de 30 MW. Les auteurs ont aussi envisagé une pureté de 99,7% mais cela conduisait à une surconsommation de 8 MW au niveau du compresseur d'air et à une réduction de seulement 4 MW pour la compression du CO<sub>2</sub> finale.
- Le système de production d'électricité : environ 64% des fumées sont réintroduites dans la chaudière. Ce taux de recirculation n'a pas été optimisé par les auteurs.
- Le procédé de purification des fumées : les fumées sont dépoussiérées, condensées pour retirer la majeure partie de la vapeur d'eau. Les fumées subissent une première compression avant d'entrer dans le procédé de déshydratation totale (triéthylène glycol) qui nécessite une pression de 3,0 MPa pour être efficace. La quantité d'eau résiduelle est fixée à 60 mg.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>. Les problèmes de corrosion lorsque du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub> sont en présence d'eau et les problèmes de formation d'hydrates sont ainsi évités. Puis les fumées sont comprimées à 5,8 MPa pour pouvoir liquéfier le CO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub> à 293,15 K. Le flux liquide est alors sous-refroidi à 288,15 K pour pouvoir séparer les gaz non-condensables (Ar, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>...) du CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Les auteurs ont retiré l'unité de désulfuration en supposant que le SO<sub>2</sub> pouvait être séquestré avec le CO<sub>2</sub> si le flux était déshydraté.

Avec ce type de centrale, le rendement baisse de 8,6%-points. En ce qui concerne les émissions de polluants, la centrale O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> est plus efficace que la centrale de référence. Seules les émissions de NO<sub>x</sub> restent stables. Comme le coût d'une ASU devrait être inférieur à celui d'une unité de désulfuration, les auteurs rapportent que le coût d'investissement de ce type de

centrale devrait donc être légèrement inférieur à celui d'une centrale CP classique. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 9.

Davison (2007) a présenté l'impact du captage du CO<sub>2</sub> sur une centrale CP supercritique convertie pour un fonctionnement en oxy-combustion. Deux tiers des fumées sont recyclées vers le foyer de la chaudière. La concentration du CO<sub>2</sub> dans les fumées est inférieure à ce qu'elle était pour la centrale NGCC avec une valeur de 75,7 mol.% (basse sèche). Le procédé de séparation permet d'augmenter la concentration en CO<sub>2</sub> jusqu'à 95,8 mol.%. Le rendement de la centrale CP passe de 44,0% (PCI) sans captage à 35,4% (PCI) avec captage, soit une baisse de 8,6%-points. La baisse de rendement est équitablement partagée entre la production d'oxygène et le procédé de séparation du CO<sub>2</sub>. Il semblerait que la plus faible baisse de rendement en comparaison avec la centrale NGCC s'explique par le fait que l'ASU produit de l'oxygène basse pression. Par contre le procédé de captage est plus pénalisant car la quantité de CO<sub>2</sub> séparé est plus importante.

**Tableau 9. Comparaison des performances des centrales CP avec oxy-combustion**

		Allam et Spilsbury (1992)	Liljedahl et al. (2001)	Andersson et Maksinen (2002)	Davison (2007)
Type de centrale		sous-critique	sous-critique	supercritique	supercritique
Rendement net centrale de référence	% (PCI)	38,0	36,7	42,6	44,0
Flux d'oxygène	t.j <sup>-1</sup>	8377		15258	
Puissance brute	MW	572,7	463,1	945	
Taux de captage	%	98,0	94	100	90,8
Puissance ASU	MW		95,8	137	
Compression et purification CO <sub>2</sub>	MW	196,4	64,2	71	
Auxiliaires	MW		29,7	45	
Puissance nette	MW	376,3	273,3	690	
Rendement net	% (PCI)	28,6	23,5	34,0	35,4
<b>Baisse de rendement</b>	<b>%-point</b>	<b>9,4</b>	<b>13,1</b>	<b>8,6</b>	<b>8,6</b>
Pénalité ASU	%-point		9,0	5,3	4,3
Pénalité captage CO <sub>2</sub>	%-point		4,1	3,3	4,3
Débit de CO <sub>2</sub>	t.j <sup>-1</sup>	9780		19526	

Wilkinson et al. (2000, 2001) ont examiné l'influence de la pureté du flux d'oxygène sur les performances de la centrale électrique. Pour une pureté en oxygène de 95 mol.% et en prenant en compte les infiltrations d'air dans la chaudière, ils ont déterminé que la tonne de CO<sub>2</sub> capturée revenait à 20,9 dollars, pour un coût de l'électricité de 4,35 c/kWh. Pour une pureté du flux d'O<sub>2</sub> de 80 mol.%, ce prix augmente de 17% à cause de la plus grande part d'impuretés dans le flux de CO<sub>2</sub>. Et pour une pureté de 99,5 mol.%, il diminue de 1%. La hausse de consommation de l'ASU est compensée par la diminution de la consommation du procédé de séparation. Pour cette même pureté et sans infiltrations d'air, ils ont calculé que le coût de la capture était réduit de 8%-points. Cette réduction est notamment due au fait que les auteurs ont retiré le procédé de purification du CO<sub>2</sub>, les contraintes sur la qualité du flux de CO<sub>2</sub> étant satisfaites.

## 1.2.2.4 Modifications des installations

### 1.2.2.4.1 Cas de la centrale NGCC

En ce qui concerne les TAC, il sera nécessaire de développer des turbines adaptées au changement du fluide de travail. En effet, pour contrôler la température de flamme dans la chambre de combustion de la TAC, environ 90 % des fumées récupérées en sortie de chaudière seront renvoyées vers le compresseur de la TAC. Le compresseur, qui sert normalement à comprimer de l'air dans une centrale NGCC classique, et la turbine devront être modifiés pour être adaptés à un fluide riche en CO<sub>2</sub>. La chambre de combustion de la turbine reste, quant à elle, assez classique si une partie des fumées est recyclée pour limiter la température de flamme. De plus la production des NO<sub>x</sub> sera réduite lors de la combustion.

Les propriétés thermo-physiques de ce type de fumées seront différentes de celles de fumées riches en N<sub>2</sub>. Ainsi, pour un même taux de compression, un flux riche en CO<sub>2</sub> aura une température en sortie de compresseur inférieure à celle d'un flux d'air. Dans le cas d'une détente, la température des fumées sera par contre supérieure. Cela est caractéristique de la chaleur spécifique des fumées : celle-ci est supérieure dans le cas de fumées riches en CO<sub>2</sub>. Le niveau technologique requis pour concevoir une turbine adaptée à ce type de fluide devrait être du même niveau qu'une turbine existante, mais nécessitera un long travail de conception. Il faut donc un intérêt industriel, tel qu'un faible coût de captage du CO<sub>2</sub> en comparaison avec les autres options, pour que les concepteurs de turbomachines développent une turbine fonctionnant avec ce type de fluide de travail.

Pour la chaudière, les transferts thermiques devraient être plus importants du fait de la nature même des fumées. L'optimisation de la chaudière sera peut-être différente de celle des chaudières existantes et nécessitera des calculs précis aux niveaux des échangeurs de chaleur. L'agencement des échangeurs ainsi que les différents niveaux de température au niveau des échangeurs thermiques doivent être étudiés pour optimiser l'utilisation de la chaleur des fumées.

Si un procédé de séparation du CO<sub>2</sub> est placé en aval de la chaudière, seulement 10% des fumées récupérées en sortie de chaudière sera envoyée vers ce procédé pour être traitée. La diminution du débit des effluents à traiter permettra une réduction de taille des installations.

### 1.2.2.4.2 Cas de la centrale CP

Comme dans le cas d'une NGCC, il faut recycler une partie des fumées pour contrôler la température de flamme dans la chambre de combustion. Environ deux tiers sont ainsi renvoyés vers le foyer de la chaudière.

Jordal et al. (2004) rapportent que la chaudière fonctionnant avec de l'oxygène quasiment pur aura un degré de liberté supplémentaire par rapport à une chaudière alimentée en air car l'injection d'O<sub>2</sub> pourra être ajustée pour contrôler le processus de combustion, ce qui n'est pas possible avec de l'air. Cela permettra notamment de limiter la formation de polluants comme les NO<sub>x</sub> et de contrôler la répartition de température à l'intérieur de la chaudière. Pour réduire la température de flamme, une solution serait de créer des recirculations internes à la chaudière. De plus étant donné que les fumées ne sont plus diluées par l'azote, les différents polluants seront plus concentrés. Les unités de désulfuration, de récupération des NO<sub>x</sub> seront donc plus compactes et plus économiques.

Wilkinson et al. (2000, 2001) ont utilisé le logiciel de conception de chaudière de Mitsui Babcock qui prend en compte la dynamique des fluides à l'intérieur de la chaudière pour simuler les transferts de chaleur à l'intérieur de la chaudière. Ils ont déterminé que la quantité de chaleur absorbée par le cycle vapeur est 10% plus grande que dans le cas d'une combustion à l'air. Cela est principalement dû à une augmentation de 4 à 6% de la puissance radiative des

fumées au niveau du foyer de la chaudière. Ainsi pour le même débit combustible, la production de vapeur est augmentée de 5%. De plus l'augmentation de la quantité de chaleur absorbée associée à un plus grand débit d'évaporation permet de limiter l'augmentation de la température au niveau des parois de la chaudière. La durée de vie de la chaudière devrait alors être équivalente à une chaudière classique avec combustion à l'air.

Liljedahl et al. (2001) ont, eux aussi, étudié l'impact du changement des propriétés des fumées sur les transferts de chaleur dans la chaudière. Leurs résultats sont en accord avec ceux de Wilkinson et al. Au niveau du foyer de la chaudière, les flux de chaleur sont de 6 à 11% plus grands pour une combustion à l'oxygène que pour une combustion à l'air. Les échanges de chaleur convectifs (surchauffeurs et resurchauffeurs) sont augmentés de 5 à 8%. Seuls les échanges de chaleur au niveau de l'économiseur restent stables avec une légère augmentation de 1%.

### 1.2.2.5 Axes de progrès

Les ASU sont le moyen le plus courant pour produire de grande quantité d'oxygène. Mais il existe d'autres solutions pour séparer l'oxygène de l'air.

En particulier, le cycle AZEP (Advanced Zero Emissions Power plant) utilise un procédé membranaire (MCM reactor) pour récupérer l'oxygène de l'air (Figure 17). La chambre de combustion de la TAC est remplacée par une membrane qui permet de récupérer l'oxygène tout en chauffant l'air appauvri en O<sub>2</sub>. Cet air alimente un cycle combiné. Le combustible est brûlé avec l'oxygène. Les fumées sont détendues dans une turbine avant condensation et compression du CO<sub>2</sub>.

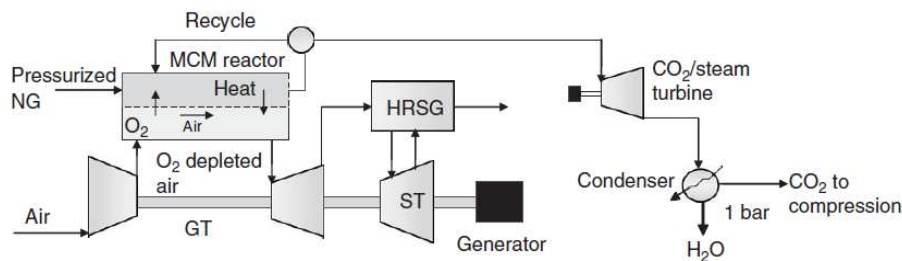


Figure 17. Concept AZEP (Kvamsdal et al., 2007)

Le cycle CLC (Figure 18) est basé sur le transport de l'oxygène par un métal solide. Le principe repose sur l'utilisation de deux réacteurs : un réacteur pour l'air (OX) où le métal (Me) est oxydé (réaction R-VI) et un réacteur pour le combustible (RED) où le métal oxydé (MeO) est réduit grâce au combustible (réaction R-VII). La réaction d'oxydation est exothermique et chauffe l'air appauvri en oxygène. Cet air alimente un cycle combiné. Les fumées sont, quant à elles, détendues avant condensation et compression du CO<sub>2</sub>. Naqvi et Bolland (2007) ont évalué différentes configurations de cette technique en utilisant plusieurs réacteurs CLC avec resurchauffe de l'air. Leur centrale utilisant deux réacteurs CLC aurait un rendement de 53%, soit une augmentation de 2%-points par rapport à un cycle CLC classique.



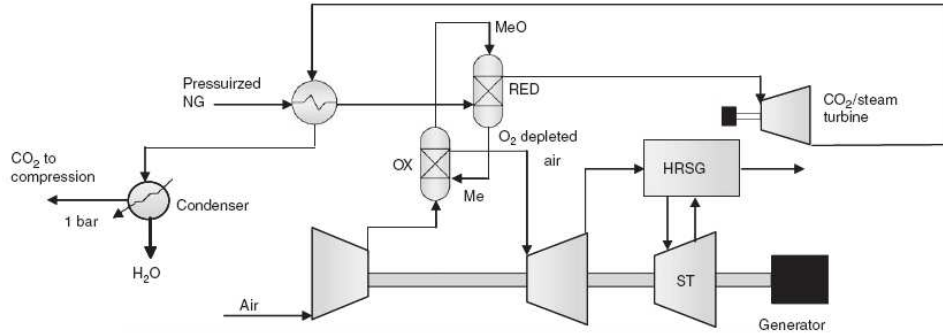


Figure 18. Concept CLC (Kvamsdal et al., 2007)

Le concept SOFC-GT est particulièrement intéressant avec l'utilisation d'une pile à combustible à oxyde solide (Figure 19). Le gaz naturel est converti en hydrogène dans un four de reformage avant d'être envoyé vers la pile à combustible. Le fonctionnement de cette pile est représenté sur la Figure 20. L'air cède son oxygène au niveau de la cathode. Cet oxygène est chargé en électron (réaction R-VIII) et va réagir avec l'hydrogène au niveau de l'anode pour former de l'eau (réaction R-IX), libérant ainsi des électrons. La réaction globale est donnée par la réaction R-X. Pour récupérer de la puissance supplémentaire, le combustible restant est brûlé, permettant de préchauffer l'air appauvri en oxygène en sortie de pile. Les fumées et l'air vont être détendus dans une turbine. Les fumées sont alors condensées pour récupérer un effluent riche en CO<sub>2</sub>. Kvamsdal et al. (2007) rapportent un rendement de 67% alors que le rendement de la centrale NGCC de référence n'était que de 57%.

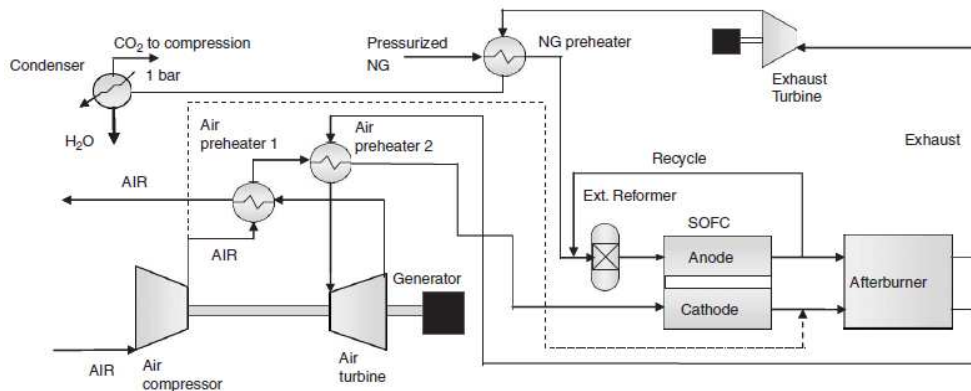


Figure 19. Concept SOFC-GT (Kvamsdal et al., 2007)

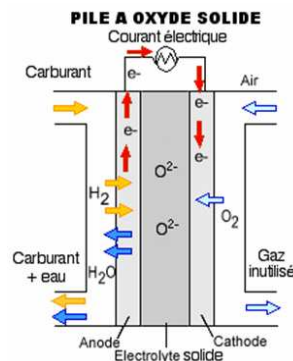
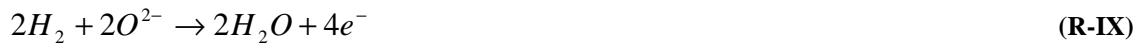


Figure 20. Principe pile à oxyde solide



Duan et al. (2004) ont étudié l'intégration de l'oxy-combustion dans une centrale IGCC. Le principe de leur nouvelle centrale repose sur la séparation membranaire de l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse. Cette séparation permet d'obtenir un gaz riche en hydrogène et un gaz riche en CO. Chacun de ces effluents est utilisé pour produire de l'électricité. Le gaz riche en CO va alimenter un cycle combiné fonctionnant en oxy-combustion. Le CO<sub>2</sub>, concentré dans les fumées, peut alors être simplement séparé. En ce qui concerne le gaz riche en H<sub>2</sub>, le niveau technologique de la membrane utilisée fixera la pureté en hydrogène. Dans le cas d'une faible pureté, il sera envoyé vers une turbine conventionnelle à l'air. Pour une très grande pureté (99,99%), il pourra être utilisé dans une turbine H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plus efficace. Remplacer l'injection d'eau liquide dans la chambre de combustion de la turbine hydrogène par une injection de vapeur, permet d'augmenter sensiblement l'efficacité du cycle. Les auteurs avancent que, en comparaison avec une centrale IGCC classique sans captage, la baisse de rendement due au captage est inférieure à 1%-point dans leur cycle avancé. Il faut bien sûr tenir compte que cette configuration est bien plus avancée qu'une centrale classique avec notamment l'utilisation d'une membrane de séparation de l'hydrogène très performante.

## 1.2.3 Captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion

### 1.2.3.1 Principe

Le combustible (charbon ou gaz naturel) est converti, avant le système de production d'électricité, en un gaz de synthèse composé de H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. Il est alors possible de séparer le carbone de l'élément énergétique H<sub>2</sub> en amont de la chambre de combustion.

Dans le cas du charbon, la conversion du combustible se fait dans des gazéfieurs où se déroule la combustion partielle du charbon à l'oxygène. On parle alors de centrale Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (IGCC). Dans le cas du gaz naturel, on fait appel à un four de reformage, procédé bien connu dans les usines de production d'ammoniaque et de dihydrogène.

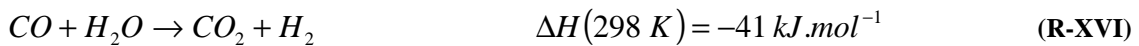
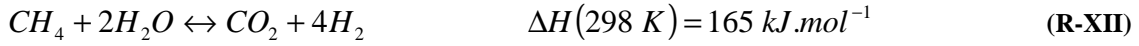
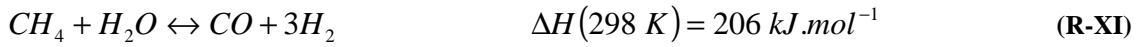
L'étude sur les IGCC a déjà été réalisée par Descamps et al. (2007) et ne sera pas détaillée dans cette partie. Seul le reformage du gaz naturel est abordé.

### 1.2.3.2 Reformage du gaz naturel

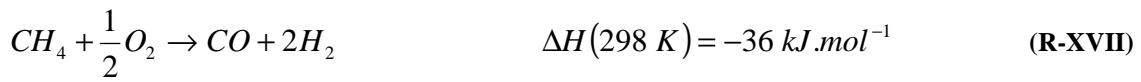
Le reformage du gaz naturel consiste en la conversion des hydrocarbures en gaz de synthèse contenant du CO et du H<sub>2</sub>. Cette opération se déroule dans un four catalytique. Quand le reformage est associé au captage du CO<sub>2</sub>, des réacteurs catalytiques de conversion shift sont utilisés pour convertir, en présence d'eau, le CO en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Le gaz de synthèse est alors très riche en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Dans la suite, on assimilera, pour simplifier les annotations, le gaz naturel au méthane, composant majoritaire. Il existe trois types de reformage :

- Le reformage à la vapeur qui consomme beaucoup de vapeur (rapport molaire H<sub>2</sub>O/C > 2, en général 3). Ce reformage nécessite un apport d'énergie externe pour produire la vapeur alimentant le four de reformage, pour fournir la chaleur nécessaire à

la réaction endothermique entre l'hydrocarbure et l'eau et les pertes thermiques. Les réactions R-XI et R-XII sont les deux réactions endothermiques principales. Elles sont complétées par les réactions endothermiques secondaires R-XIII à R-XV et la réaction exothermique de conversion du monoxyde de carbone R-XVI.



- L'oxydation partielle consiste en la combustion des hydrocarbures avec un apport d'oxygène limité. Cette réaction est exothermique. Ce procédé a un rendement modéré, comme le montre la réaction R-XVII où seules deux moles de H<sub>2</sub> sont produites par mole de méthane.



- Le reformage auto-thermique combine les deux techniques citées ci-dessus. On injecte dans le four de reformage le gaz naturel, la vapeur d'eau et l'oxygène. L'oxygène provient soit d'une ASU soit d'un flux d'air. Le méthane réagit alors avec l'oxygène. La réaction exothermique fournit la chaleur nécessaire aux réactions endothermiques R-XI à R-XV. La réaction R-XVI est peu avancée car la température régnant dans le four de reformage est trop importante.

Le reformage à la vapeur est depuis longtemps utilisé dans les industries de production d'ammoniaque mais n'est pas adapté à une centrale électrique à cycle combiné puisque ce procédé consomme une grande quantité de vapeur d'eau, pénalisant le cycle vapeur. Le reformage par oxydation partielle n'est, quant à lui, pas très rentable et est donc à éviter. Le four de reformage auto thermique (ATR) est celui qui fait l'objet des études les plus récentes, études portant sur les niveaux de pression et de température, ainsi que la possibilité d'alimenter le four directement en oxygène à la place d'un flux d'air. C'est une technologie déjà utilisée pour la production d'ammoniaque, de méthanol et d'hydrogène. Le rapport molaire O<sub>2</sub>/C se situe généralement entre 0,5 et 0,65 (Mazaud, 1996). Ce paramètre permet d'ajuster la température de sortie du four de reformage. Le méthane non oxydé réagit alors avec la vapeur d'eau pour former de l'hydrogène et des oxydes de carbone. La quantité de vapeur d'eau injectée doit être suffisante pour éviter la formation de carbone qui se déposerait sur le catalyseur. Le gaz de synthèse sortant du four de reformage est principalement composé de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (+ N<sub>2</sub> et Ar si l'oxygène provient d'un flux d'air). La réaction R-XVI de conversion du CO en CO<sub>2</sub> est très importante puisqu'elle va permettre de produire du H<sub>2</sub> supplémentaire. C'est une réaction exothermique qui se déroule dans des réacteurs de conversion Shift.

Ces sept équations suffisent à définir complètement le système méthane-vapeur à l'équilibre. De ces équations, il ressort qu'un excès de vapeur d'eau est favorable au reformage du méthane et à la conversion du CO. Une augmentation de pression est, par contre, défavorable au reformage. La réaction (R-XVI) étant équimolaire, la pression ne devrait pas jouer sur le taux de conversion du CO. Une augmentation de température est favorable au reformage mais défavorable à la conversion du CO.

Le four de reformage est un four catalytique. Le lit catalytique est exposé à de fortes températures (1373 K à 1673 K). Des catalyseurs stables à très hautes températures sont donc nécessaires. Ils sont souvent composés d'oxydes de Nickel déposés sur des supports réfractaires : aluminates et silicates de calcium, aluminates de calcium ou oxydes de magnésium et d'aluminium. Les catalyseurs réfractaires (catalyseurs céramiques) sont plus adaptés que les catalyseurs à base de silice pour des conditions de reformage à hautes pressions et à hautes températures.

Christensen et Primdahl (1994) rapportent que le reformage à basse pression (inférieure à 1,2 MPa) est à éviter pour empêcher la formation de suie. Ces auteurs signalent aussi que la température maximale de préchauffage des hydrocarbures est de 923 K et celle de l'oxygène de 873 K. La température de sortie est comprise entre 1123 et 1373 K. La pression de reformage est généralement située entre 2,0 et 7,0 MPa. Usuellement, le rapport molaire  $H_2O/C$  se situe entre 2 et 3,5 donnant un gaz de synthèse riche en  $H_2$  (rapport molaire  $H_2/CO = 3,3$  à 4). Mais la quantité de vapeur injectée peut être diminuée pour trouver un compromis entre la quantité de  $H_2$  produite et la quantité de vapeur d'eau dépensée (Figure 21). Il est clair que, pour un rapport  $O_2/CH_4$  fixé, il faut injecter plus de vapeur pour augmenter le rapport  $H_2/CO$ . Cependant, dans le cas d'un cycle combiné, cette consommation est pénalisante car la vapeur est prélevée au niveau du cycle vapeur. Il faut donc trouver un compromis entre la qualité du reformage et le soutirage de vapeur.

La conversion du CO en  $CO_2$  et  $H_2$  se fait dans des réacteurs catalytiques fonctionnant à différents niveaux de température : en général, un réacteur haute température (HT) et un réacteur basse température (BT). La température d'entrée du réacteur HT est comprise entre 600-620 K et la température de sortie entre 750-770 K. Les catalyseurs utilisés sont généralement à base d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome. Pour les réacteurs BT, les catalyseurs utilisés sont généralement à base de cuivre (de Molliens, 1993). La température d'entrée est de l'ordre de 570 K.

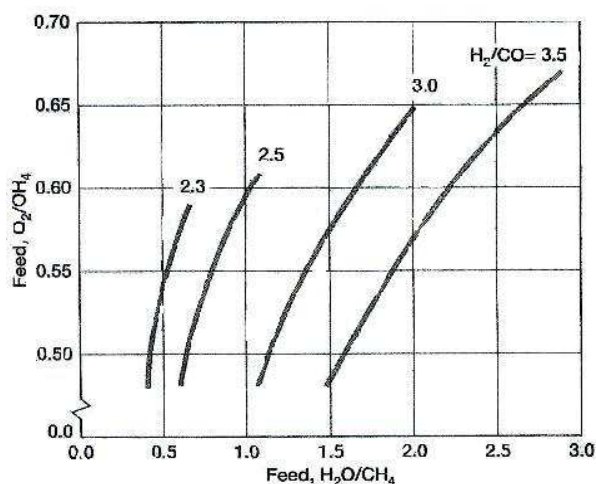


Figure 21. Conversion du méthane en fonction des rapports molaires  $H_2O/CH_4$  et  $O_2/CH_4$  température d'équilibre = 1173 à 1273 K – pression = 2,5 MPa (Christensen et Primdahl, 1994)



### 1.2.3.3 La centrale NGCC avec reformage du gaz naturel

La centrale NGCC avec reformage du gaz naturel (Figure 22) est composée d'un four de reformage produisant le gaz de synthèse, d'une unité de conversion shift permettant d'améliorer la production d'hydrogène et de CO<sub>2</sub> en convertissant le CO avec la vapeur d'eau, d'un système de captage du CO<sub>2</sub> en amont de la turbine à combustion et du système de production d'électricité. L'oxygène nécessaire au procédé de reformage provient soit d'une ASU soit directement d'un flux d'air.

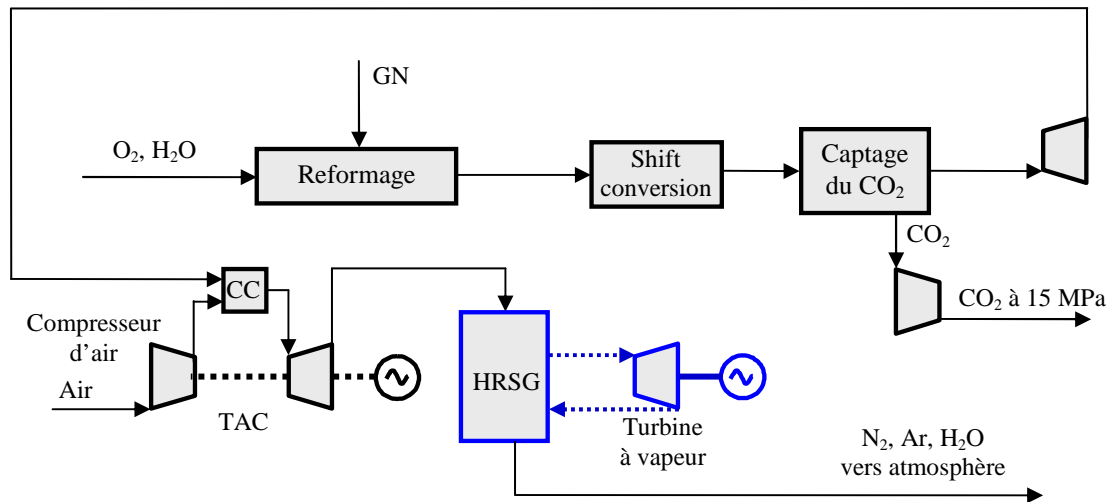


Figure 22. Schéma de principe d'une centrale NGCC avec reformage du gaz naturel

### 1.2.3.4 Procédé de captage du CO<sub>2</sub>

Le captage du CO<sub>2</sub> nécessite l'étude de l'intégration de ce procédé avec la centrale. Après conversion du combustible en H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, la pression du gaz de synthèse est comprise entre 2,0 à 6,0 MPa. Il est possible de traiter le gaz de synthèse par un procédé d'absorption chimique, physique ou des procédés d'adsorption. Des taux de séparation importants (jusqu'à 98%) peuvent être atteints.

Dans le cas d'une IGCC, Descamps (2004) a comparé, sur la base du rendement, les résultats disponibles dans la littérature pour un captage en amont ou en aval de la turbine à combustion. Dans ce dernier cas, les solvants chimiques étaient à base de MEA et conduisaient à une réduction plus importante du rendement par rapport à un captage en amont de la turbine. Ce dernier type de captage permet de profiter de la haute pression partielle en CO<sub>2</sub>, consécutive à la gazéification. De plus cela permet de réduire le volume des gaz à traiter. L'auteur a donc retenu l'option du captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion. Deux procédés basés sur l'absorption physique (méthanol et N-méthylpyrrolidone (NMP)) et deux procédés basés sur l'absorption chimique (AMP et MDEA/MEA) ont été comparés. Le gaz de synthèse contenait environ 38 mol.% de CO<sub>2</sub> et 52 mol.% de H<sub>2</sub>. La pression était de 2,36 MPa. Les pertes en solvants sont plus importantes pour les solvants physiques, notamment pour le méthanol. Les consommations énergétiques de compression du CO<sub>2</sub> sont quasiment identiques pour les quatre procédés. Par contre, les résultats montrent un besoin plus élevé en énergie thermique pour la régénération des solvants chimiques. La régénération du solvant nécessite une chaleur de rebouillage de 4,05 GJ.t<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> séparé avec le mélange d'amines MDEA-MEA et de 2,7 GJ t<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> avec l'AMP. Cependant ces résultats sont dépendants du taux de charge pauvre en CO<sub>2</sub> dans le solvant régénéré. La chaleur de rebouillage est bien moins importante pour les solvants

physiques car une plus grande partie du CO<sub>2</sub> est récupérée par détente avant la colonne de régénération.

Le fonctionnement des colonnes d'absorption avec le méthanol et le NMP se fait à basse température et exige l'utilisation de machines frigorifiques. Les solvants physiques ne présentent pas de décomposition chimique ni de dégradation amenant des problèmes de corrosion. L'auteur a donc opté pour le méthanol qui est un produit toxique mais dont les risques sont bien connus et généralement maîtrisés par les bailleurs de licence. Le méthanol est par contre volatil mais des procédés existants permettent de réduire les pertes par lavage du gaz à l'eau puis distillation. Le méthanol a aussi été retenu en raison de son faible coût à l'achat et de sa capacité d'absorption élevée à faible température (Descamps, 2004).

Comme cité précédemment, un des avantages du captage en pré-combustion est la forte pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse. Cela permet de réduire la taille des installations et d'avoir une force motrice plus importante pour l'absorption physique. L'efficacité des solvants physiques a déjà été prouvée et ils sont depuis longtemps utilisés dans les usines de production d'ammoniac et de dihydrogène. Le procédé Rectisol à base de méthanol, le procédé Purisol utilisant du NMP et le procédé Selexol à base de polyéthylène glycol sont largement utilisés en milieu industriel.

Kanniche et Bouallou (2007) ont évalué le rendement d'une centrale IGCC avec captage du CO<sub>2</sub>. Le gaz de synthèse entrant dans le procédé de captage du CO<sub>2</sub> à 2,7 MPa. Six solvants différents ont été étudiés : AMP, MDEA/MEA, MDEA activée, Selexol, méthanol et NMP. Leur étude confirme que les solvants chimiques sont moins performants que les solvants physiques bien que la pression partielle en CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse soit relativement faible pour un procédé d'absorption physique. Le procédé à base de méthanol est celui affichant la plus faible baisse de rendement parmi toutes les solutions envisagées.

### 1.2.3.5 Impact sur le rendement

Lozza et Chiesa (2002a, 2002b) ont évalué deux types de reformage du méthane: reformage auto-thermique et reformage à la vapeur d'eau. Pour le premier type, ils ont évalué deux procédés de captage en pré-combustion pour récupérer 90% du CO<sub>2</sub> : un procédé d'absorption chimique avec un solvant aqueux contenant 40 mass.% de DEA et un procédé d'absorption physique type Selexol. Le flux de CO<sub>2</sub> final est compressé jusqu'à 8 MPa. Les deux procédés conduisent approximativement à un rendement de l'ordre de 48,5 % (PCI) soit une baisse de 7,5%-points par rapport à la centrale de référence. Il faut signaler que le rapport molaire H<sub>2</sub>O/gaz naturel a été pris égal à 1, soit un rapport molaire H<sub>2</sub>O/C environ égal à 0,65. Cette valeur est relativement faible. En ce qui concerne le reformage à la vapeur, les auteurs ont choisi une pression de reformage de 0,115 MPa pour obtenir un taux de conversion des hydrocarbures supérieur à 95%. Le rapport molaire H<sub>2</sub>O/C est de l'ordre de 2. Etant donné la faible pression du gaz de synthèse, seul le procédé d'absorption chimique a été utilisé. La baisse de rendement atteint 10%-points, principalement due au soutirage de vapeur et au procédé d'absorption chimique moins efficace à pression atmosphérique. Pour les deux types de reformage, le gaz de synthèse entrant dans la chambre de combustion n'est pas dilué et affiche un PCI de l'ordre de 8 MJ.kg<sup>-1</sup> pour le reformage auto-thermique et 73,8 MJ.kg<sup>-1</sup> pour le reformage à la vapeur. Un tel niveau, notamment pour le reformage à la vapeur, ne permet pas de contrôler la formation des NO<sub>x</sub> dans la chambre de combustion.

Bolland et Undrum (2003) ont évalué une centrale électrique avec un reformage auto-thermique à l'air. Leurs calculs théoriques se basent sur les performances des différentes unités de la centrale (cycle combiné, reformage du gaz naturel et procédé de séparation du CO<sub>2</sub>). Le captage du CO<sub>2</sub> se fait par absorption chimique. Le solvant chimique utilisé n'est pas précisé

mais la chaleur de régénération a été fixée à  $3,8 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ . Pour préchauffer les flux avant le four de reformage, ils ont utilisé un brûleur alimenté en combustible. Ils rapportent une baisse de rendement de 12,7%-points. Ils précisent qu'une fraction molaire de  $\text{H}_2$  de 50 vol.% n'est pas acceptable pour les chambres de combustion bas- $\text{NO}_x$ . Mais ils précisent que des expériences préliminaires avec de fortes concentrations en  $\text{H}_2$  ont donné des résultats encourageant dans le cas d'une IGCC.

Ertesvåg et al. (2005) ont étudié un concept de centrale électrique alimenté par un gaz de synthèse provenant du reformage auto-thermique à l'air du gaz naturel. Les auteurs ont utilisé un four de pré-reformage pour convertir les hydrocarbures les plus lourds avant l'ATR. La chaleur récupérée entre le four de reformage et les réacteurs de conversion shift est utilisée pour produire de la vapeur d'eau. Les auteurs précisent qu'il est techniquement difficile d'utiliser cette chaleur pour surchauffer la vapeur à cause des problèmes de corrosion qui peuvent survenir avec un flux riche en  $\text{H}_2$  et très chaud. C'est pourquoi l'échange de chaleur se fait avec de l'eau liquide, ce qui permet de maintenir une température de paroi assez basse. Les auteurs précisent aussi que le flux reformé peut céder sa chaleur au flux entrant dans l'ATR pour améliorer le rendement de la centrale. Mais cela nécessite d'avoir un échangeur capable de supporter les hautes températures. 90% du  $\text{CO}_2$  est ensuite capturé par un procédé d'absorption chimique. La chaleur nécessaire à la régénération de l'amine est supposée être fournie par la chaleur dégagée lors du refroidissement du gaz de synthèse avec condensation de la vapeur d'eau résiduelle avant la colonne d'absorption. Le procédé de captage du  $\text{CO}_2$  n'est pas détaillé. La température d'entrée turbine du gaz de synthèse est de 1523,15 K et la pression de 1,56 MPa pour le cas de base. Les auteurs ont entrepris une étude paramétrique sur le taux de compression et la température de préchauffage avant l'ATR. Le cas de base est celui décrit ci-dessus. Son rendement est de 48,9% (PCI) soit une baisse de 10%-points par rapport à la centrale NGCC de référence sans captage du  $\text{CO}_2$ . Leurs études paramétriques ont montré que, bien qu'une augmentation du taux de compression soit bénéfique pour un cycle combiné conventionnel, il n'en était pas de même pour un cycle combiné avec reformage du combustible. Cela est dû à l'augmentation des irréversibilités au niveau du four de reformage, une augmentation de pression étant défavorable au reformage. Il faut donc plus de gaz naturel pour produire la même quantité de  $\text{H}_2$ . La baisse de rendement reste assez faible, de l'ordre de 1%-point pour une pression en sortie de compresseur de 4,0 MPa. Cependant pour pouvoir comparer l'impact réel d'un changement de taux de compression, il aurait fallu optimiser le procédé pour chaque niveau de pression. Or, dans ces simulations, la température de préchauffage des effluents avant l'ATR est fixée par la température des fumées à la sortie de la turbine. Une augmentation de la pression en sortie du compresseur de la TAC signifie une température plus faible des fumées en sortie de turbine et donc une température de préchauffage plus faible. Préchauffer les flux entrants dans l'ATR à une température supérieure à 873 K avec le flux sortant de l'ATR permet d'améliorer le rendement. Il passe de 48,9% (PCI) à une température de préchauffage de 871,15 K à 50,5% (PCI) pour une température de 1073,15 K. Mais ce niveau de température peut poser des problèmes de résistance de matériaux au niveau de l'échangeur thermique.

Kvamsdal et al. (2007) ont simulé une centrale NGCC avec reformage auto-thermique à l'air du gaz naturel. Le  $\text{CO}_2$  est séparé de l'hydrogène par absorption chimique demandant  $3,4 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ . Le taux de captage a été fixé à 90%. Leur gaz de synthèse en entrée de turbine à combustion est composé à 55% d'hydrogène et à 45% d'azote. Le PCI de ce gaz se situe aux alentours de  $10 \text{ MJ.kg}^{-1}$ . Ces auteurs n'ont pas pris en compte la dilution du gaz de synthèse. La baisse de rendement de leur centrale est de 9,9%-points (PCI). Le travail de compression du flux de  $\text{CO}_2$  représente une baisse de 2,2%-points. La conversion de la centrale et le captage du  $\text{CO}_2$  compte donc pour une baisse de 7,7%-points.

### 1.2.3.6 Axes de progrès

Plusieurs études se sont intéressées à l'utilisation de membrane pour séparer l'hydrogène du CO<sub>2</sub>. Kvamsdal et al. (2007) ont évalué une centrale NGCC avec reformage du gaz naturel utilisant un réacteur membranaire séparant continuellement l'hydrogène produit du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone (Figure 23). Ce concept est noté MSR-H2 pour methane steam reforming hydrogen. Le réacteur membranaire assure la conversion des hydrocarbures en H<sub>2</sub> et CO ainsi que la conversion du monoxyde de carbone en CO<sub>2</sub>. De la vapeur d'eau est utilisée pour récupérer l'hydrogène du côté perméable de la membrane. L'effluent résultant est envoyé vers la turbine à combustion. Le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau récupérés en sortie de membrane sont détendus dans une autre turbine. La vapeur d'eau est ensuite condensée et le CO<sub>2</sub> comprimé. Les auteurs ont estimé que le rendement de la centrale atteindrait 49,6% (PCI) soit une baisse de 7,1%-points par rapport à la centrale NGCC de référence.

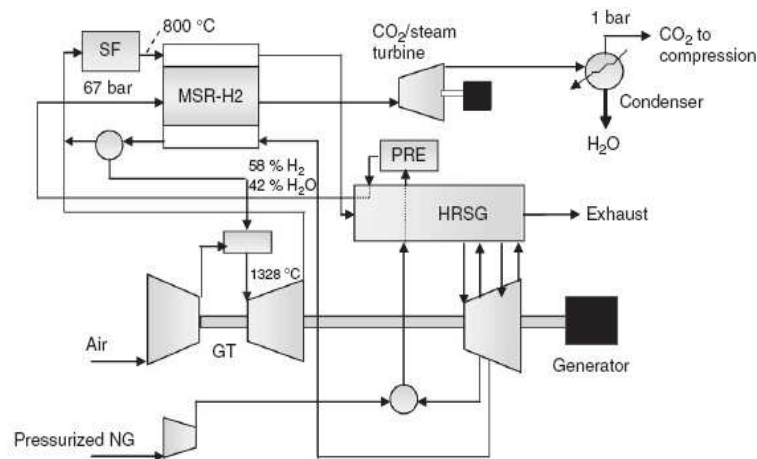


Figure 23. Concept MSR-H2 (Kvamsdal et al., 2007)

Tarun et al. (2007) ont évalué, par simulation, un procédé membranaire associé au captage du CO<sub>2</sub> sur une unité de production d'hydrogène (reformage à la vapeur du gaz naturel). Ils ont utilisé une membrane « cardo polyimide » pour séparer l'hydrogène du CO<sub>2</sub>. Une pompe à vide est utilisée pour maintenir une pression basse du côté perméable de la membrane, de l'ordre de 0,01 MPa. Cette pompe constitue le principal élément consommateur du procédé. Leur étude a montré que ce procédé était équivalent d'un point de vue énergétique à un procédé classique d'absorption chimique utilisant de la MEA. Le procédé à base de MEA requiert de la vapeur pour la régénération de l'amine tandis que le procédé membranaire a une consommation électrique plus importante due à l'utilisation d'une pompe à vide.

## 1.3 Caractéristiques du flux de CO<sub>2</sub>

Les différents procédés de captage ne sont pas équivalents d'un point de vue pureté du flux de CO<sub>2</sub>. Les solvants chimiques ont une excellente capacité de séparation du CO<sub>2</sub> des autres constituants. La séparation avec les solvants physiques est généralement moins bonne. De même le fonctionnement d'un procédé de séparation frigorifique, utilisable avec l'oxycombustion, devra être adapté pour obtenir la pureté du flux de CO<sub>2</sub> désirée.

Les spécifications concernant la composition du flux de CO<sub>2</sub> dépend de l'utilisation finale de ce flux. La concentration limite de certains composants est différente suivant que le CO<sub>2</sub> est destiné à une séquestration souterraine ou à l'augmentation de la productivité des réservoirs d'hydrocarbures (Enhanced Oil Recovery EOR). Marion et al. (2003) rappellent la composition type avancée par Dakota Gasification Company pour un flux de CO<sub>2</sub> destiné à une application EOR (Tableau 10).

**Tableau 10. Spécification du flux de CO<sub>2</sub> destiné à une application EOR (Marion et al., 2003)**

Composant	Unité	Teneur
CO <sub>2</sub>	vol.%	96,0
H <sub>2</sub> S	vol.%	0,9
CH <sub>4</sub>	vol.%	0,7
C <sub>2</sub> + HCs	vol.%	2,3
CO	vol.%	0,1
N <sub>2</sub>	ppmv	< 300
H <sub>2</sub> O	ppmv	< 20
O <sub>2</sub>	ppmv	< 50

Le champ pétrolifère de Weyburn utilise depuis 2000 du CO<sub>2</sub> provenant d'une usine de combustible synthétique située à 330 km et gérée par Dakota Gasification Company. Le CO<sub>2</sub> produit est pur à 96,0 mol.% et contient des impuretés telles que le sulfure d'hydrogène (2,5 mol.%). Ces impuretés sont idéales dans le cas d'une application EOR car le CO<sub>2</sub> se solubilise plus facilement dans le pétrole en présence d'impuretés, permettant une augmentation de la production d'hydrocarbures.

Nsakala et al. (2004) rapportent que la spécification en N<sub>2</sub> par Dakota Gasification Company est étonnamment faible, la société Kinder Morgan préconisant une teneur en N<sub>2</sub> inférieure à 4 vol.% pour contrôler la miscibilité du CO<sub>2</sub> avec les hydrocarbures.

La teneur en O<sub>2</sub> est, quant à elle, limitée en raison de la nature corrosive de cet élément. Quant à la spécification sur la teneur résiduelle en eau, elle doit être aussi faible que possible pour limiter la formation d'hydrates lors du transport et les problèmes de corrosion en présence de CO<sub>2</sub> ou de SO<sub>2</sub>.

## **1.4 Conclusions**

Le captage du CO<sub>2</sub> est devenu primordial d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue économique. Cela motive de nombreuses recherches pour abaisser le coût de captage. Toutes les options sont étudiées. A court et moyen terme, on peut envisager :

- Des procédés de captage du CO<sub>2</sub> post-combustion avec des solvants à base d'amines.
- Des procédés de captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion avec décarbonisation du combustible grâce au développement des IGCC et du reformage du gaz naturel.
- L'utilisation de l'oxy-combustion pour faciliter la séparation du CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux. A court terme, seules les ASU pourront fournir la quantité d'oxygène nécessaire au procédé. De nombreuses études sont en cours sur le concept d'oxy-combustion pour diminuer les coûts associés à la production d'énergie (AZEP, CLC et SOFC)

Pour pouvoir sélectionner la meilleure option, il faut déterminer avec précision les pénalités dues aux différentes modifications (ASU, procédé de captage, conversion du combustible...). Or la majorité des études disponibles dans la littérature utilisent des hypothèses grossières pour évaluer la baisse de rendement. Ainsi pour les procédés post-combustion, le procédé de captage est simplement représenté par une consommation énergétique globale. Ou encore avec l'oxy-combustion, la plupart des auteurs ne considèrent pas de procédé de purification du CO<sub>2</sub> avant la compression finale. Ils se contentent de condenser la vapeur d'eau et de comprimer le flux de CO<sub>2</sub> avant séquestration. De même avec l'utilisation du reformage du gaz naturel, les auteurs ne considèrent à aucun moment la dilution du gaz de synthèse avant la turbine à combustion. C'est pourtant un point essentiel pour limiter la formation des NO<sub>x</sub>.

Ces différents points motivent cette étude. L'objectif est double. Le premier est de développer un solvant dédié au captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion, pour minimiser la consommation énergétique lors de la régénération du solvant tout en conservant une cinétique suffisamment grande pour limiter la taille du procédé. Le deuxième objectif est de comparer, sur des bases fiables et cohérentes, différents procédés de séparation du CO<sub>2</sub> appliqués aux centrales thermiques de type NGCC et CP:

- Procédé d'absorption chimique post-combustion avec des amines conventionnelles telles que la MEA et la MDEA et le solvant développé
- Procédé de séparation du CO<sub>2</sub> frigorifique associé à la technique de l'oxy-combustion
- Procédé de reformage du gaz naturel avec captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion. Pour cette option, seule la centrale NGCC sera utilisée.



## 2 Captage par absorption chimique

---

### 2.1 Objectif de l'étude

---

Les procédés d'absorption chimique restent encore trop coûteux pour pouvoir être utilisés pour le captage du CO<sub>2</sub>. La présente étude a pour objectif de développer un nouveau solvant chimique pour diminuer la quantité d'énergie nécessaire à la régénération, tout en conservant un flux d'absorption suffisant pour limiter la taille des colonnes. Des mesures expérimentales caractérisant la cinétique de réaction ont été réalisées ainsi que des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant.

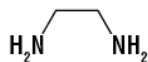
### 2.2 Développement d'un nouveau solvant

---

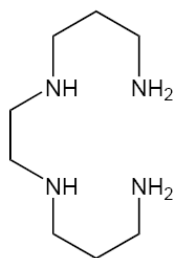
#### 2.2.1 Choix de l'amine

Des mesures d'absorption ont été réalisées sur quatre amines différentes. Leur originalité réside dans le nombre de leur site amino. Les amines primaires telles que la MEA n'ont qu'un site amino limitant la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub>. Le choix s'est donc porté sur une diamine et trois tétramines :

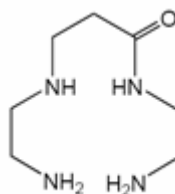
- L'éthylènediamine (EDA) : CAS : 107-15-3. C'est une diamine ayant une pureté de 99%, achetée chez Sigma-Aldrich.



- La 1,2-Bis(3-aminopropylamino) éthane (APEDA) : CAS : 10563-26-5. C'est une tétramine commandée chez Acros avec une pureté de 96,5%.



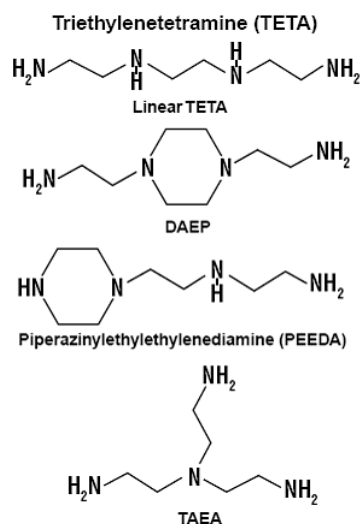
- Une nouvelle amine synthétisée au Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire pour la Séparation et les Applications des Gaz (LIMSAG) que l'on appellera dans la suite LIMSAG. C'est une tétramine.





- La triéthylène tétramine (TETA) : CAS : 112-24-3

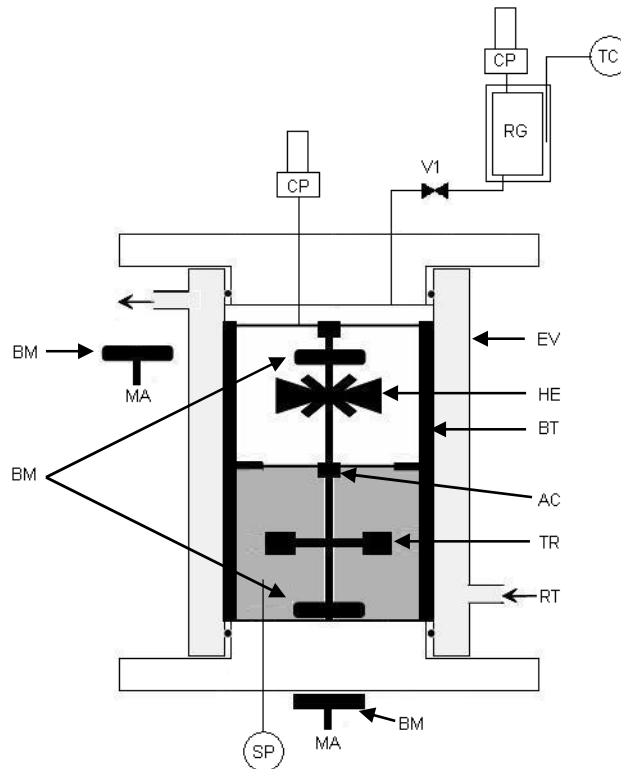
Cette amine est une tétramine provenant de chez Alfa Aesar. La particularité de ce produit est qu'il est composé de 4 amines. La TETA linéaire est présente à 60%. Les 40% restant sont constitués de deux amines cycliques (DAEP et PEEDA) et une amine avec ramifications (TAEA). La TETA est totalement miscible dans l'eau formant une solution alcaline. Quatre pKa lui sont associés : 9,92 - 9,2 - 6,67 et 3,32.



Des mesures d'absorption du CO<sub>2</sub> ont été réalisées pour des solutions aqueuses contenant chacune de ces amines afin d'évaluer le flux d'absorption du CO<sub>2</sub> ainsi que la capacité d'absorption du solvant. Le dioxyde de carbone provient de l'Air Liquide avec une pureté certifiée de 99,995 vol.%.

### 2.2.1.1 Description de l'appareillage

L'appareil utilisé (Figure 24) est un réacteur fermé du type cellule de Lewis, constitué d'une double enveloppe en verre pyrex qui permet la circulation d'un fluide régulateur de température. La cellule peut supporter une pression maximale de 0,25 MPa et une température de 423 K. Son diamètre intérieur est de  $63 \times 10^{-3}$  m. Le volume effectif de la cellule est de  $369,7 \pm 0,3 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>. Les extrémités de la cellule sont emmanchées sur deux brides métalliques et l'étanchéité est assurée par deux joints. La bride supérieure comporte un capteur de pression DRUCK (thermostaté à 373 K pour éviter tout problème de condensation) qui permet de suivre l'évolution de la pression au cours du temps dans la phase gazeuse et une vanne par laquelle se fait l'injection de gaz pour les mesures de cinétique. La bride inférieure comporte une sonde de platine qui permet de mesurer la température de la phase liquide à chaque instant et une vanne de chargement de la solution. L'agitation de la phase gazeuse est accomplie par une hélice à quatre pales de  $40 \times 10^{-3}$  m de diamètre. Elle est entraînée par un barreau magnétique située à l'intérieur de la cellule et mis en mouvement par un agitateur magnétique situé hors de la cellule. L'agitation magnétique de la phase liquide est assurée par une turbine de Rushton à six pales de  $42,5 \times 10^{-3}$  m de diamètre. La vitesse d'agitation dans la phase liquide est mesurée par un tachymètre à photo réflexion de  $\pm 0,02\%$  de précision. Quatre baffles en téflon sont situées à l'intérieur de la cellule pour éviter la formation de vortex et pour maintenir en place un anneau central permettant de stabiliser et donc de fixer l'aire interfaciale.



**Figure 24. Schéma de principe de l'appareillage expérimental - AC : anneau central, BM : barreau magnétique, BT : baffle en téflon, CP : capteur de pression, EV : enveloppe en verre, HE : hélice, MA : moteur d'agitation, RG : réserve de gaz, RT : régulation thermique, SP : sonde de platine, TC : thermocouple, TR : turbine de Rushton**

## 2.2.1.2 Etalonnage des capteurs de pression et de température

### 2.2.1.2.1 Capteur de pression

Le capteur de pression DRUCK PTX511 - 0,25 MPa à membrane a été étalonné à 378 K au moyen d'un étalon numérique Desgranges&Huot modèle 24610. Une régression d'ordre 2 établie entre la pression vraie et la pression lue donne un écart type de 29 Pa et une incertitude maximale de  $\pm 77$  Pa sur la mesure de pression entre 0 et 0,25 MPa.

$$P_{calc} (Pa) = 6,42 \cdot 10^{-9} \cdot P_{lue}^2 + 0,99094 \cdot P_{lue} - 1970 \quad 2-1$$

### 2.2.1.2.2 Capteur de température

La sonde de platine 100 Ohms a été étalonnée entre 283 et 353 K avec une sonde de platine étalon modèle 5187 SA de TINSLEY. La formule d'étalonnage est d'ordre 1. L'écart type est de 0,02 K et la précision de la mesure est de  $\pm 0,03$  K.

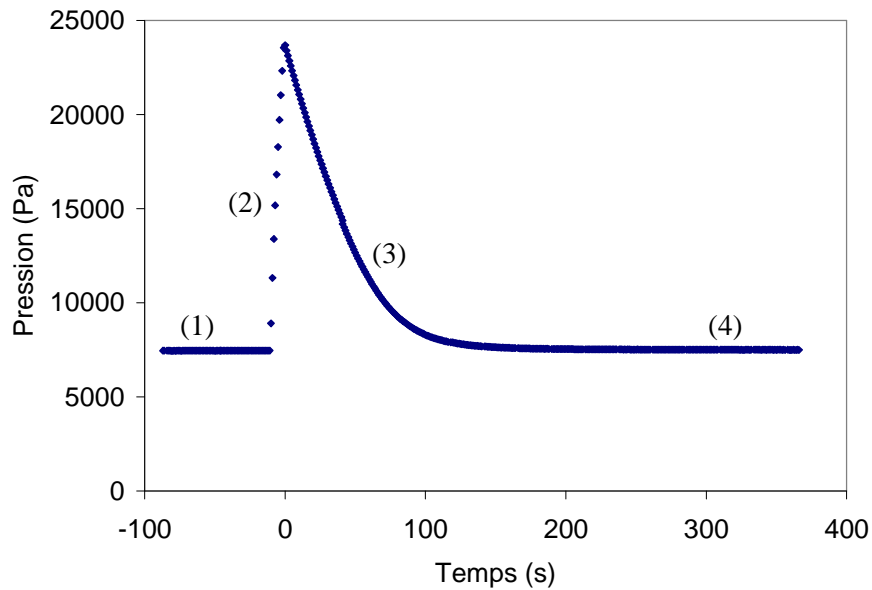
$$T_{calc} (K) = 1,00065 \cdot T_{lue} - 0,03 \quad 2-2$$

### 2.2.1.3 Principe des mesures

Au cours d'une expérience d'absorption à température constante, la pression dans la cellule passe par quatre phases (Figure 25):

- La première correspond à la tension de vapeur du solvant à l'équilibre (1)
- La deuxième est une augmentation de pression due à l'introduction du CO<sub>2</sub> dans la cellule (2)
- Lors de la troisième phase, la pression diminue due à l'absorption du CO<sub>2</sub> par le solvant (3)
- La quatrième phase correspond au retour à l'équilibre thermodynamique du système (4)

A partir d'un bilan de matière sur le CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse, on détermine le flux d'absorption à chaque instant.



**Figure 25. Courbe d'acquisition – absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de 20,27 mass.% TETA - T = 313,6 K - taux de charge initial nul**

Un bilan de matière sur le CO<sub>2</sub> en phase gazeuse du réacteur nous permet de déterminer directement le flux d'absorption  $\varphi$  :

$$\varphi_{CO_2} \cdot A_i = -\frac{d(n_{CO_2})}{dt} = -\frac{V_G}{R.T} \cdot \frac{d(P_{CO_2})}{dt} \quad 2-3$$

Avec  $A_i$  l'aire interfaciale gaz-liquide (m<sup>2</sup>) et  $V_g$  le volume de la phase gazeuse (m<sup>3</sup>).

La pression partielle en CO<sub>2</sub> est déterminée à chaque instant par :

$$P_{CO_2} = P_T - P_{solv} \quad 2-4$$

### 2.2.1.4 Résultats expérimentaux

#### 2.2.1.4.1 Essais de reproductibilité

Les amines ont été comparées sur la base des flux pour une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 10000 Pa. Des essais de reproductibilité ont été menés sur des solutions aqueuses d'EDA à

3,11 mol.% à  $298,5 \pm 0,3$  K. (Figure 26). Les incertitudes sur la mesure des flux sont de l'ordre de 10%, ce qui est généralement admis pour ce genre de mesure. Cette valeur représente l'incertitude de la mesure expérimentale.

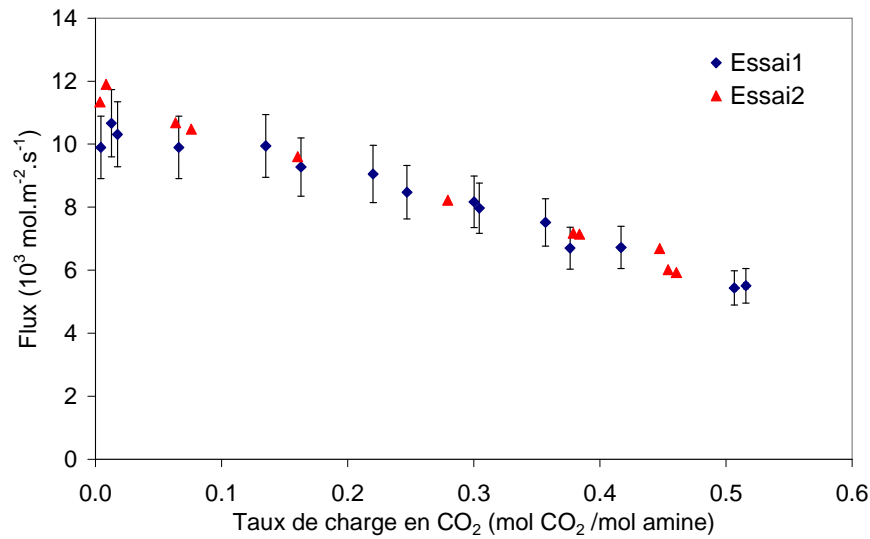


Figure 26. Essais de reproductibilité – EDA = 3,11 mol.% - T = 298,5 K – P(CO<sub>2</sub>) = 10000 Pa

#### 2.2.1.4.2 Comparaison des différentes amines

- Vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub>

Les différentes expériences ont porté sur l'absorption du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses d'amines à 298, 313 et 333 K (Figure 27). La concentration molaire est quasiment la même pour chaque amine afin de comparer les amines. Cela implique le même nombre de fonctions amine pour les tétramines et moitié moins pour l'EDA.

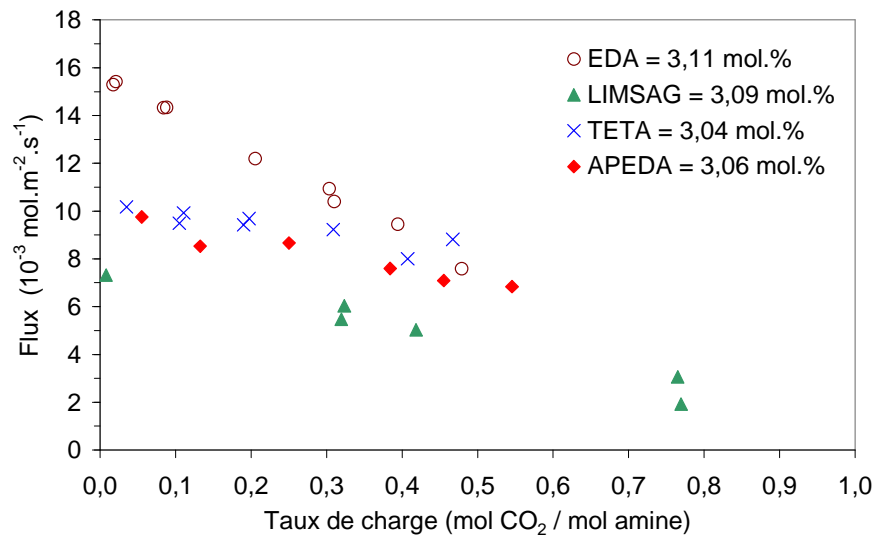


Figure 27. Flux d'absorption mesurés à 313 K – P(CO<sub>2</sub>) = 10000 Pa

Il ressort que l'EDA est la plus réactive des quatre amines étudiées bien qu'elle n'ait que deux fonctions amine. Elle est suivie de la TETA, comparable avec l'APEDA, et enfin de l'amine synthétisée au LIMSAG. Mais il semblerait que les écarts avec l'EDA s'estompent avec l'augmentation du taux de charge. Cela est dû au fait que la capacité d'absorption de l'EDA est inférieure à celles des trois autres amines. Avec l'EDA, le taux de charge maximal atteignable avec une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 10000 Pa semble se situer entre 0,8 et 0,9 mole de CO<sub>2</sub> par mole d'amine pour les trois températures étudiées. Tandis que pour les trois autres amines, le taux de charge maximal atteignable pour une pression partielle de 10000 Pa se situe entre 1,2 et 1,3 mol CO<sub>2</sub> / mol amine. Cela s'explique par la différence du nombre de sites actifs des amines.

Des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> ont été effectuées dans des solutions aqueuses de TETA (Figure 28) grâce à l'appareillage décrit au paragraphe 2.2.2.1. Par souci de comparaison avec la MEA, le taux de charge a été ramené au nombre de fonctions amino de l'amine. Autrement dit, le taux de charge au sens usuel a été divisé par quatre pour la TETA. Il est coutume de dire que le taux de charge maximal théorique de la MEA est de 0,5 mol CO<sub>2</sub> / mol amine. Deux moles de MEA sont nécessaires pour capter une mole de CO<sub>2</sub>. Au-delà de ce taux de charge, la pression partielle en CO<sub>2</sub> augmente rapidement. Le terme taux de charge maximal théorique constitue donc un abus de langage puisqu'il est possible d'atteindre un taux de charge supérieur en augmentant la pression partielle en CO<sub>2</sub>. Pour la TETA, qui a quatre fonctions amines, le taux de charge maximal théorique est alors de 2, si on considère qu'il faut 4 fonctions amines pour capter 2 molécules de CO<sub>2</sub>. Or, sur la Figure 28, on s'aperçoit que la solubilité est plus faible avec la TETA. Une augmentation de la concentration en amine a pour effet de diminuer la solubilité du CO<sub>2</sub>. Ce n'est donc pas la plus faible concentration massique en TETA qui est à l'origine de ce phénomène. Le fait que la TETA comporte quatre fonctions amines rapprochées peut expliquer une certaine répulsion entre les fonctions carbamate COO<sup>-</sup> et donc limiter le nombre de molécule de CO<sub>2</sub> par mole de TETA. Les deux autres tétramines ayant sensiblement la même configuration, ce raisonnement pourrait expliquer que le taux de charge maximal déterminé expérimentalement soit plus faible que le taux de charge maximal théorique.

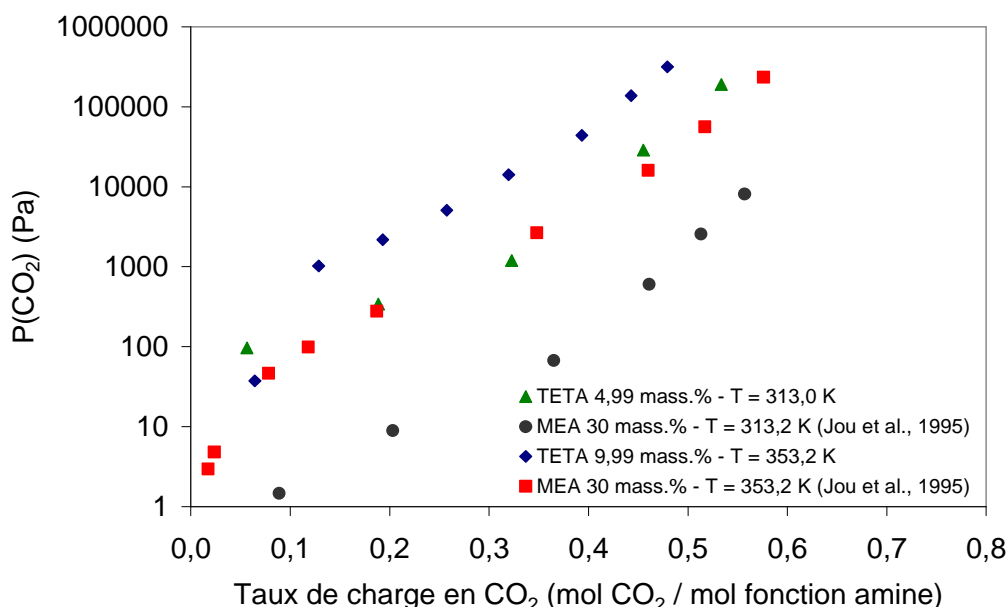


Figure 28. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de TETA et de MEA

- Tension de vapeur des amines

La vitesse d'absorption est un critère de choix de l'amine mais il faut en plus que la pression de vapeur saturante de l'amine soit assez faible pour limiter les pertes lors de la régénération de l'amine. On a comparé ces pressions de vapeur saturante à 303 K, température du condenseur d'une colonne de régénération (Tableau 11). Il n'existe pas de données dans la littérature sur la pression de vapeur saturante de l'APEDA et celle du LIMSAG n'est pas connue. L'EDA est très volatile en comparaison avec la MEA. La TETA, elle, est très peu volatile. Sa pression de vapeur saturante est même inférieure à celle de la MDEA.

**Tableau 11 Caractéristiques des amines**

	M /g.mol <sup>-1</sup>	Pression de vapeur saturante à 303 K /Pa	Prix (pureté – prix)
EDA	60,1	2200	99% - 36,5 euros/2,5L
APEDA	174,29	?	94% - 68 euros /L
TETA	146,24	0,1	60% - 45 euros/L 97% - 210 euros/50 mL
LIMSAG	174,4	?	?
MEA	61,09	74,8	98% - 34,3 euros/2,5L 99% - 138 euros/2L
MDEA	119,17	1,6	98% - 25,4 euros/0,5L

### 2.2.1.5 Conclusion

Les 4 amines sont très réactives avec le CO<sub>2</sub> et ont une capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> supérieure à celle de la MEA. Cela permet de diminuer le débit de solvant dans un procédé d'absorption chimique. Cependant la régénération du solvant devrait être coûteuse à cause de la forte affinité des amines avec le CO<sub>2</sub>. Ce constat conduit à envisager un mélange d'amines à base de MDEA activée par une des amines étudiées.

Etant donné que la TETA a une bonne capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> et que sa pression de vapeur saturante est très faible en comparaison avec les autres amines étudiées, c'est cette amine qui a été sélectionnée. De plus le prix d'achat est relativement faible pour la version la moins pure.

L'objectif de ce mélange d'amines est de cumuler les avantages des deux amines :

- Faible quantité d'énergie à fournir pour inverser la réaction chimique liant la MDEA et le CO<sub>2</sub>, limitant la consommation de vapeur lors de la régénération du solvant.
- Réactivité de la TETA avec le CO<sub>2</sub> permettant de limiter le débit de solvant, paramètre majeur pour le dimensionnement des colonnes.

## 2.2.2 Le système MDEA-TETA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

### 2.2.2.1 Description du montage expérimental

Pour ces expériences, un nouvel appareillage a été développé au laboratoire de Thermodynamique et des Equilibres entre Phases du Centre Energétique et Procédés des Mines de Paris. L'appareillage (Figures 29 et 30) permet l'étude d'absorption de mélange gazeux. Le

principe est de mesurer le flux d'absorption d'un soluté dans un solvant connaissant l'aire interfaciale constante entre la phase gazeuse et la phase liquide.

La cellule est un réacteur fermé du type cellule de Lewis de diamètre  $6,00 \cdot 10^{-2}$  m. Elle est composée de trois éléments : une bride supérieure métallique, un tube en quartz dimensionné pour une pression maximale de 1,0 MPa et une bride inférieure métallique. L'étanchéité de ces trois éléments est réalisée au moyen de joints toriques en polymère. La cellule est entièrement immergée dans un bain liquide d'eau ou d'huile synthétique pour assurer une bonne régulation de la température. La température maximale est de 403 K. L'introduction du solvant se fait par une vanne à pointe non tournant située sur la bride inférieure. Une presse en acier inoxydable est montée sur un support équipé d'une règle optoélectronique (capteur de déplacement) reliée à une électronique de visualisation. Le déplacement du piston lors du chargement permet de contrôler précisément le volume de solvant introduit dans la cellule. L'introduction du mélange gazeux est effectuée au moyen d'un réservoir régulé en température et instrumenté (capteurs de pression et température). Le volume du réservoir et du circuit jusqu'à la vanne d'entrée de la cellule étant connu, la connaissance de la pression et de la température du réservoir de gaz avant et après chargement suffit à déterminer la quantité de gaz introduite dans la cellule. Une sonde de platine 100 ohms permet de mesurer la température au sein du liquide. Des mobiles d'agitation assurent l'homogénéisation des phases liquide et gazeuse. Ils sont entraînés magnétiquement pour limiter les problèmes d'étanchéité et de dégagement de chaleur. L'agitation de la phase liquide, assurée par une turbine de Rushton de diamètre  $4,20 \cdot 10^{-2}$  m, doit être contrôlée pour assurer une homogénéisation sans déstabilisation de l'interface gaz-liquide. L'agitation de la phase vapeur est réalisée par une hélice. Un échantillonneur ROLSI™ version électromagnétique est connecté à la bride supérieure pour le prélèvement d'échantillons gazeux. Cet échantillon est analysé par un chromatographe Stang Instruments modèle ST200. Un tube de faible diamètre intérieur, en hastelloy, fait la liaison entre la bride supérieure et un capteur de pression 1,0 MPa. Ce capteur est régulé en température pour éviter les phénomènes de condensation. L'ensemble des capteurs de pression et de température est relié à une centrale d'acquisition Agilent 34970 munie d'une carte d'acquisition 20 voies. L'aire interfaciale de la cellule est de  $11,78 \cdot 10^{-4} \pm 0,05$  m<sup>2</sup> et le volume de la cellule de  $303,4 \pm 0,2$  cm<sup>3</sup>.

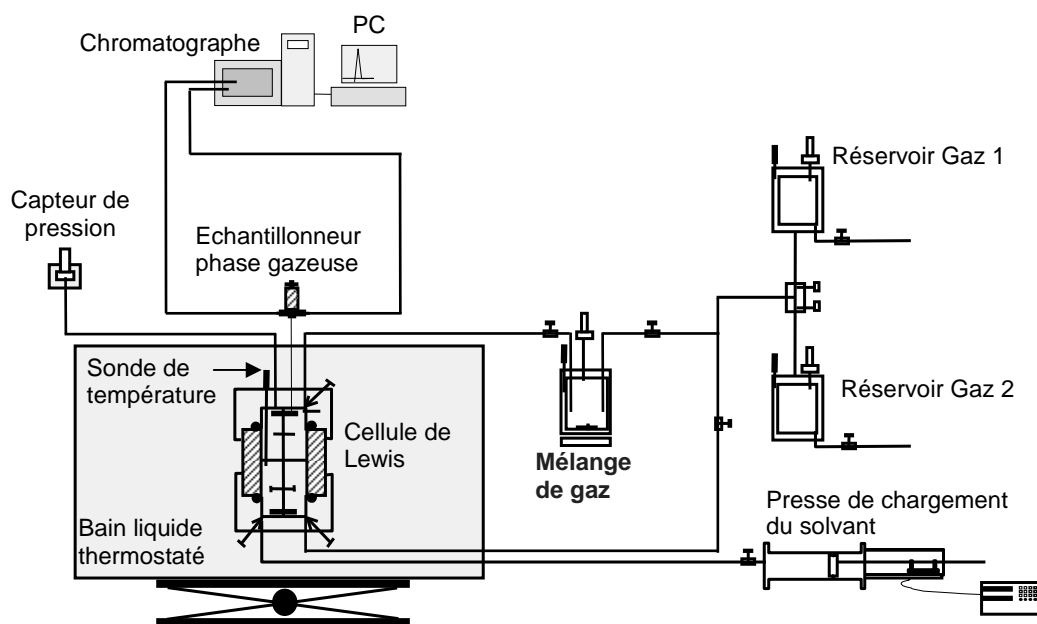


Figure 29. Schéma de principe de l'appareillage pour les mesures sur les solutions aqueuses de MDEA-TETA



**Figure 30. Appareillage expérimental pour les mesures sur les solutions aqueuses de MDEA-TETA**

## 2.2.2.2 Etalonnage des capteurs de pression et de température

### 2.2.2.2.1 Capteur de pression de la cellule

Le capteur de pression DRUCK PTX511 - 1 MPa à membrane a été étalonné à 373 K au moyen d'un étalon numérique Desgranges&Huot modèle 24610 entre 0 et 0,4 MPa et avec une balance à poids mort Desgranges&Huot modèle 5202S CP n°3311 (piston 2374) entre 0,3 et 1,0 MPa. Deux corrélations d'étalonnage ont été déterminées. La première est utilisée entre 0 et 0,4 MPa et donne un écart type de 14 Pa et une incertitude maximale de  $\pm 29$  Pa sur la mesure de pression. La deuxième, utilisée entre 0,4 et 1,0 MPa, donne un écart type de 22 Pa et une incertitude maximale de  $\pm 51$  Pa sur la mesure de pression.

Entre 0 et 0,4 MPa

$$P_{calc} (Pa) = 1,5 \cdot 10^{-10} \cdot P_{lue}^2 + 0,99453 \cdot P_{lue} - 25420 \quad 2-5$$

Entre 0,4 et 1,0 MPa

$$P_{calc} (Pa) = -5 \cdot 10^{-11} \cdot P_{lue}^2 + 0,99784 \cdot P_{lue} - 17430 \quad 2-6$$

### 2.2.2.2.2 Capteur de température de la cellule

La sonde de platine 100 Ohms a été étalonnée entre 283 et 353 K avec une sonde de platine étalon modèle 5187 SA de TINSLEY. La formule d'étalonnage est d'ordre 1. L'écart type est de 0,015 K et la précision de la mesure est de  $\pm 0,03$  K.

$$T_{calc} (K) = 4,21 \cdot 10^{-6} \cdot T_{lue}^2 + 0,99941 \cdot T_{lue} - 0,09 \quad 2-7$$



### 2.2.2.3 Détermination de l'hydrodynamique de la cellule

Pour passer du flux d'absorption à la cinétique, il est nécessaire de connaître l'hydrodynamique de la cellule. Pour caractériser cette hydrodynamique, on mesure le flux d'absorption physique de N<sub>2</sub>O dans des solutions aqueuses de MDEA. La mesure du flux d'absorption permet de remonter au coefficient de transfert de matière côté liquide k<sub>L</sub> via l'équation 1-3 (paragraphe 1.2.1.1). Le N<sub>2</sub>O a été choisi par analogie avec le CO<sub>2</sub> (Versteeg et van Swaaij, 1988) : structure moléculaire semblable, masse molaire équivalente... On utilise des solutions aqueuses de MDEA car les propriétés physico-chimiques de ce système sont bien connues (densité, viscosité, constante de la loi de Henry pour N<sub>2</sub>O ...).

Le flux peut être déterminé soit par un bilan de matière dans la phase gazeuse (Equation 2-8) soit en utilisant la définition utilisant le coefficient de transfert de matière côté liquide (Equation 2-9). Ce coefficient est caractéristique de l'hydrodynamique de la cellule. Le principe de ces mesures est d'obtenir une corrélation de transfert (Equation 2-10) reliant le nombre de Reynolds (Equation 2-11), le nombre de Schmidt (Equation 2-12) et le nombre de Sherwood (Equation 2-13) qui fait intervenir le k<sub>L</sub>.

$$\varphi^0 = -\frac{1}{A_i} \frac{dn_{N_2O}}{dt} = -\frac{V_G}{RT A_i} \frac{dP_{N_2O}}{dt} \quad 2-8$$

$$\varphi^0 = k_L \cdot (C_{N_2O,i} - C_{N_2O,s}) \quad 2-9$$

$$Sh = a' \cdot Re^{b'} \cdot Sc^{c'} \quad 2-10$$

$$Re = \frac{\rho N_L D_{ag}^2}{\mu} \quad 2-11$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{gaz}} \quad 2-12$$

$$Sh = \frac{k_L D_{cel}}{D_{gaz}} \quad 2-13$$

En supposant que l'équilibre est atteint à chaque instant à l'interface, la concentration en N<sub>2</sub>O à l'interface est calculée en utilisant la loi de Henry (Equation 2-14). Si on néglige la résistance au transfert côté gaz, la pression partielle en N<sub>2</sub>O à l'interface gaz-liquide peut être confondue avec la pression partielle au sein du gaz. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement. La concentration de ce soluté au sein du liquide est déduite par un bilan matière entre la phase gazeuse et la phase liquide (Equation 2-15). En combinant les équations 2-8 et 2-9 et en intégrant la formule obtenue, on obtient l'équation 2-16. Nous avons considéré que l'instant t = 0 correspond au maximum de la pression partielle de N<sub>2</sub>O (Equation 2-18).

$$C_{N_2O,i} = \frac{P_{N_2O,i}}{H_{N_2O}} \approx \frac{P_{N_2O}}{H_{N_2O}} \quad 2-14$$

$$C_{N_2O,s} = \frac{n_{N_2O,0}}{V_L} - \frac{P_{N_2O} V_G}{RTV_L} \quad 2-15$$

$$-\beta.t = \ln \left[ \frac{P_{N_2O} V_G}{n_{N_2O,0} RT} + \frac{H_{N_2O} V_G}{RTV_L} \left( \frac{P_{N_2O} V_G}{n_{N_2O,0} RT} - 1 \right) \right] \quad 2-16$$

$$\text{Avec } \beta = A_i k_L \left( \frac{RT}{H_{N_2O} V_G} + \frac{1}{V_L} \right) \quad 2-17$$

$$\text{A } t = 0, P_{N_2O,0} = \frac{n_{N_2O} RT}{V_G} \quad 2-18$$

Pour couvrir un large domaine de Re, Sc et Sh, nous avons fait varier plusieurs paramètres:

- la concentration en MDEA (eau pure, 25 et 50 mass.%)
- la température (de 297 à 362 K)
- la vitesse d'agitation de la phase liquide ( $N_L$ )

La vitesse d'agitation de la phase gazeuse ( $N_G$ ) a aussi été modifiée pour vérifier son impact sur la résistance au transfert de matière côté gaz.

Les paramètres physico-chimiques du système  $H_2O$ -MDEA- $N_2O$  sont donnés dans l'Annexe 1.

L'équation 2-16 représente une droite en fonction du temps (Figure 31). La courbure observée près de  $t = 0$  correspond à une période transitoire et n'est pas prise en compte pour la détermination de  $\beta$ . La détermination de ce coefficient permet de remonter au coefficient de transfert de matière côté liquide  $k_L$ .

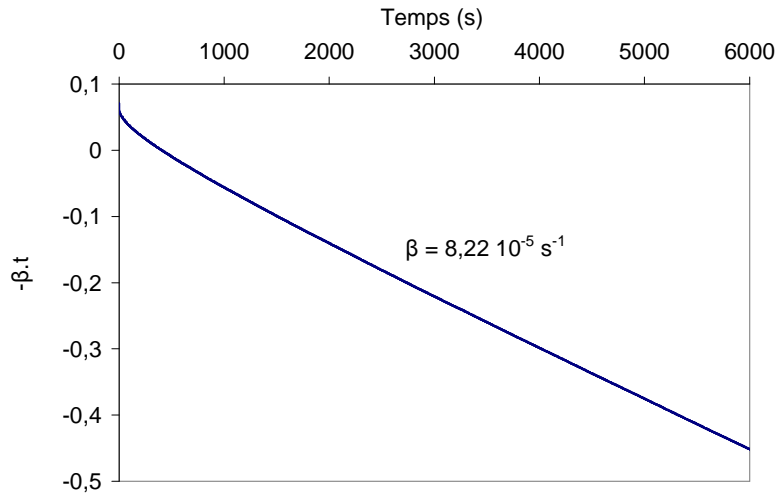
Pour déterminer les coefficients  $a'$ ,  $b'$  et  $c'$  de la corrélation de transfert (Equation 2-10), le terme  $\frac{Sh}{Sc^{c'}}$  a été tracé en fonction de Re (Figure 32). En théorie, les points expérimentaux doivent suivre une loi du type  $y = a'.Re^{b'}$ . Les coefficients  $a'$  et  $b'$  sont déduits de la régression pour une valeur du coefficient  $c'$  fixée. Ce dernier coefficient est calé pour obtenir la meilleure régression sur les données expérimentales.

La corrélation suivante a été obtenue :

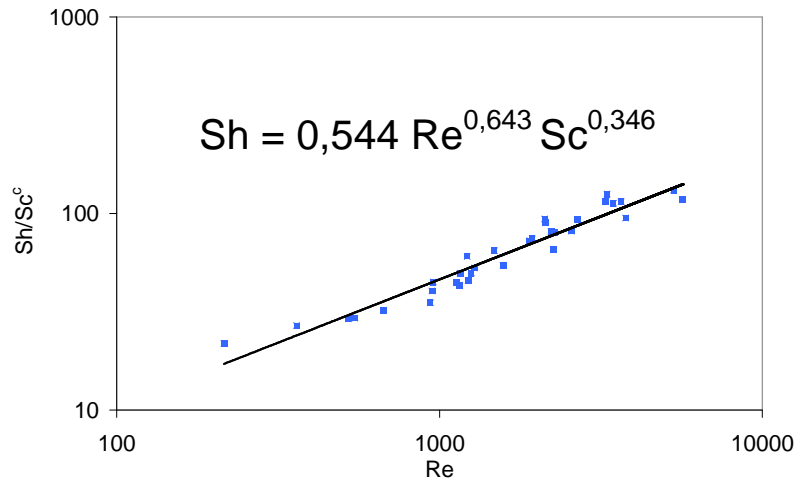
$$Sh = 0,544 Re^{0,643} Sc^{0,346} \quad 2-19$$

Le domaine de validité de cette corrélation est :

215 < Re < 5666  
46 < Sc < 21710  
378 < Sh < 985



**Figure 31. Détermination de  $\beta$  (Equation 2-16) - solution aqueuse avec 24,09 mass.% MDEA,  $N_L = 52,6 \text{ tr.min}^{-1}$ ,  $N_G = 200 \text{ tr min}^{-1}$ ,  $T = 298,1 \text{ K}$**



**Figure 32. Corrélation de transfert de matière**

Les résultats expérimentaux sont donnés en Annexe 2.

L'influence de la vitesse d'agitation de la phase vapeur a été évaluée en vérifiant son impact sur la détermination de la résistance phase liquide avec les équations précédentes. Les essais ont porté sur l'absorption de  $N_2O$  dans de l'eau distillée. La vitesse d'agitation de la phase liquide a été maintenue au minimum, aux alentours de  $40 \text{ tr.min}^{-1}$ , pour éviter la formation d'ondelette au niveau de l'interface, la viscosité de l'eau étant inférieure à celle d'une solution aqueuse de MDEA. Trois vitesses d'agitation de la phase vapeur ont été testées pour trois températures (Tableau 12). L'écart-type sur la moyenne est de 12,4% pour les essais effectués entre 296 et 299 K. L'essai 6 semble incohérent vis à vis des autres valeurs trouvées. Pour ceux réalisés à 328 K et 330 K, l'écart-type sur la moyenne atteint 7,5%. Pour les essais effectués au-delà de 353 K, cette valeur est de 4,8%. La vitesse d'agitation de la phase gazeuse n'influence pas l'absorption de  $N_2O$  dans la solution, à l'incertitude expérimentale près. Le coefficient de transfert de matière côté gaz est donc négligeable à cause de l'agitation phase gazeuse. On peut donc bien considérer que la pression partielle d'un gaz à l'interface gaz-liquide est égale à la pression partielle de ce gaz au sein de la phase gazeuse. Par la suite, la vitesse d'agitation de la phase gazeuse a été fixée à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ .

**Tableau 12. Influence de la vitesse d'agitation de la phase gazeuse**

	T (K)	N <sub>G</sub> (tr.min <sup>-1</sup> )	N <sub>L</sub> (tr.min <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> (10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> )
Essai n° 1	297,5	302	39,4	1,26
Essai n° 5	296,4	600	39,4	1,15
Essai n° 6	296,3	150	39,2	1,54
Essai n° 7	298,5	150	39,4	1,35
moyenne (m)				1,32
écart-type (σ)				0,16
σ/m				12,4%
Essai n° 2	329,1	302	39,4	2,71
Essai n° 8	328,5	150	37,3	3,04
Essai n° 9	328,6	150	37,0	3,17
Essai n° 11	329,8	600	38,0	2,77
moyenne (m)				2,92
écart-type (σ)				0,22
σ/m				7,5%
Essai n° 3	354,5	302	39,4	5,10
Essai n° 4	355,1	595	39,6	0,24
Essai n° 10	361,0	150	38,6	4,8
moyenne (m)				5,10
écart-type (σ)				0,24
σ/m				4,8%

#### 2.2.2.4 Validation de l'appareillage

Des essais d'absorption de CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de MDEA ont été effectués pour, d'une part, valider l'appareillage et d'autre part comparer les flux d'absorption avec et sans TETA. La MDEA a été commandée chez Sigma Aldrich avec une pureté de 99%. Des mesures à 314,0 K et 333,4 K ont été effectuées pour une solution aqueuse de MDEA à 19,95 mass.%. L'absorption du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses de MDEA a été largement étudiée : Blauwhoff et al. (1984), Littel et al. (1990), Rinker et al. (1995), Versteeg et al. (1996), Pani et al. (1997) et Ko et Li (2000). La constante cinétique dépend du modèle de transfert ainsi que du mécanisme réactionnel. Cadours (1998) a utilisé un modèle numérique pour résoudre le système d'équation (1-8) (paragraphe 1.2.1.2.2). Il a déterminé la constante cinétique entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA en se basant sur les données expérimentales de Pani et al. (1997) et en considérant que la réaction réversible entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA :



Cadours (1998) a utilisé une constante d'équilibre K<sub>2</sub> égale à 132 à 313 K. La constante cinétique de la réaction d'absorption entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA est donnée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$k_2 = 2,96 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{5332,8}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad \text{2-20}$$

Pour valider l'appareillage expérimental, nous avons calculé le flux d'absorption grâce au modèle numérique développé par Cadours et Bouallou (1998). Le code numérique utilise un schéma itératif implicite pour assurer la stabilité de la résolution. Pour plus de détails sur le modèle de résolution, on peut se reporter sur le travail de thèse de Cadours (1998). Ce modèle numérique a été validé par rapport aux données de la littérature sur les systèmes H<sub>2</sub>O-MEA-H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O-MDEA-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-MDEA-MEA-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-MDEA-DEA-CO<sub>2</sub>.

Pour l'absorption du CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse de MDEA, nous avons considéré le même chemin réactionnel que précédemment, la même constante cinétique  $k_2$  ainsi que la même constante d'équilibre  $K_2$ . Le flux d'absorption expérimental et le flux d'absorption calculé pour une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 10000 Pa sont donnés dans le Tableau 13. L'erreur relative est inférieure à 9%, dans les limites de l'incertitude expérimentale. Les mesures des flux d'absorption sont donc cohérentes.

**Tableau 13. Validation de l'appareillage**

MDEA (mass.%)	T (K)	Flux expérimental (10 <sup>-4</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Flux calculé (10 <sup>-4</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur relative (%)
19,95	313,97	4,07	3,70	-8,95
39,98	313,32	3,37	3,51	3,97

### 2.2.2.5 Dénomination des différents solvants étudiés

Les différentes mesures de flux d'absorption ont été effectuées à 298, 313 et 333 K dans des solutions aqueuses de MDEA activée par de la TETA. Pour chaque amine, deux valeurs de concentration ont été sélectionnées. Pour la MDEA, qui est l'élément de base du solvant, la concentration est approximativement de 17,5 mass.% et 40 mass.%. Pour la TETA, elle se situe aux alentours de 3 mass.% et 6 mass.%. Quatre compositions ont donc été évaluées à chaque température (Tableau 14).

Les essais d'absorption entre 298 et 333 K fournissent aussi des données d'équilibre sur le système. Pour compléter ces données d'équilibre, des mesures ont été réalisées à 363, 373 et 393 K. Par la suite, on nommera les différentes solutions aqueuses d'amines par solvant 1 à 4, correspondant à une concentration en amines donnée. A titre indicatif, les solvants 3 et 4 sont les plus concentrés en MDEA et les solvants 2 et 4 les plus concentrés en TETA.

**Tableau 14. Composition des différents solvants étudiés**

T / K <sup>a</sup>	Solvant 1		Solvant 2	
	C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	C <sub>TETA</sub> (mass.%)	C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	C <sub>TETA</sub> (mass.%)
298	17,36	3,14	17,67	5,97
313	17,36	3,14	17,62	5,95
333	17,64	3,32	17,62	5,95
363	17,64	3,32	17,67	5,97
373	17,52	3,19	17,65	5,96
393	17,52	3,19	17,65	5,96

T / K	Solvant 3		Solvant 4	
	C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	C <sub>TETA</sub> (mass.%)	C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	C <sub>TETA</sub> (mass.%)
298	39,98	3,00	40,03	6,01
313	39,98	3,00	40,03	6,01
333	39,99	3,01	39,99	6,01
363	40,05	2,99	39,99	6,01
373	39,98	3,00	39,97	6,00
393	39,96	3,00		

<sup>a</sup> Les températures sont données à titre indicatif, la température expérimentale pouvant être légèrement différente de la température recherchée.

### 2.2.2.6 Tests de répétabilité et de reproductibilité

Un essai de répétabilité a été réalisé sur le solvant 2 à 333,3 K (Figure 33). Cela consiste à effectuer deux expériences distinctes en utilisant la même préparation de solution. La quantité de solvant préparée est donc suffisante pour deux expériences. Après le premier essai, la cellule est vidée, nettoyée et rechargée avec le solvant vierge. On réalise alors les mêmes mesures. Entre les deux expériences, le flux mesuré est quasiment le même quelque soit la pression partielle en CO<sub>2</sub> et le taux de charge. A 5000 Pa, l'écart entre les deux flux est de l'ordre de 9% pour le faible taux de charge et 8% pour le fort taux de charge. Les barres d'incertitude sur la figure correspondent à une incertitude de 10% sur le flux mesuré.

Un essai de reproductibilité a été réalisé sur le solvant 3 à 313,4 K (Figure 34). Contrairement à l'essai de répétabilité, l'essai de reproductibilité suppose que la solution aqueuse d'amine soit la même pour chaque expérience mais qu'elle soit préparée indépendamment pour chaque expérience. Les deux flux d'absorption mesurés se superposent parfaitement quelque soit la pression partielle en CO<sub>2</sub>, même lorsque le taux de charge en CO<sub>2</sub> augmente. L'incertitude sur la reproductibilité est maximale à faible pression partielle. Elle est inférieure à 8% pour une pression partielle en CO<sub>2</sub> de l'ordre de 5000 Pa. L'incertitude sur la reproductibilité est du même ordre que celle de la répétabilité.

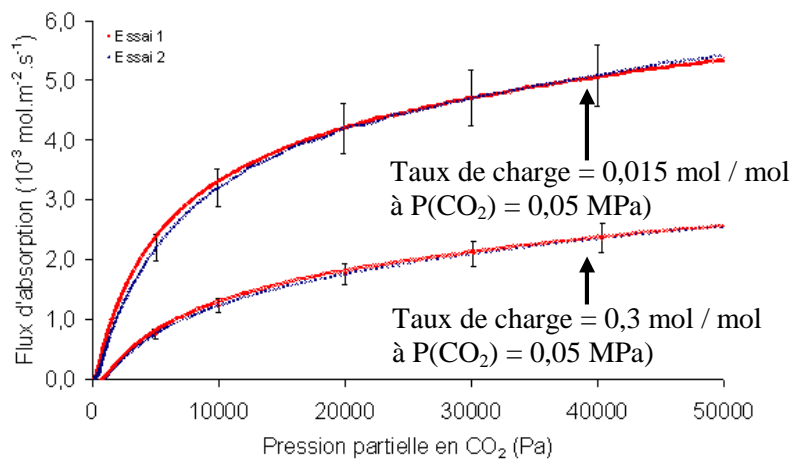


Figure 33. Essai de répétabilité - T = 333,3 K – solvant 2

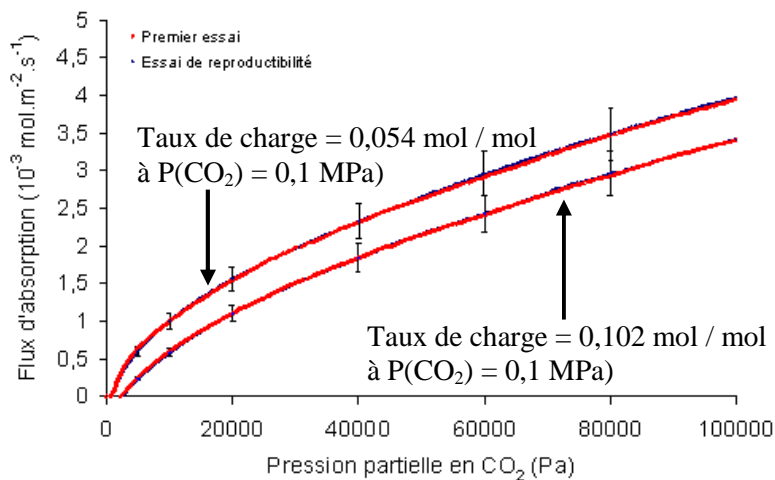
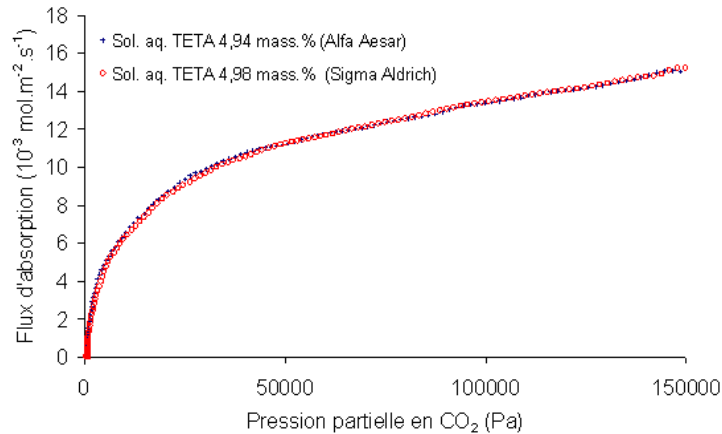


Figure 34. Essai de reproductibilité – T = 313,4 K – solvant 3

Etant donné que la pureté de la TETA linéaire est faible, un essai de reproductibilité avec de la TETA fourni par Alfa Aesar et par Sigma Aldrich a été effectué. La pureté de la TETA linéaire est de 60% dans les deux cas. L'essai de reproductibilité a porté sur des solutions aqueuses contenant respectivement 4,94 et 4,98 mass.% de TETA à 333,4K (Figure 35). On constate immédiatement que les résultats sont identiques. L'incertitude sur la composition de la TETA due à la faible pureté de la forme linéaire n'a pas d'influence sur le flux d'absorption du CO<sub>2</sub>. De plus, le fait que la TETA provienne de deux fournisseurs différents permet de conclure quant à la régularité des performances de l'amine avec le CO<sub>2</sub>.

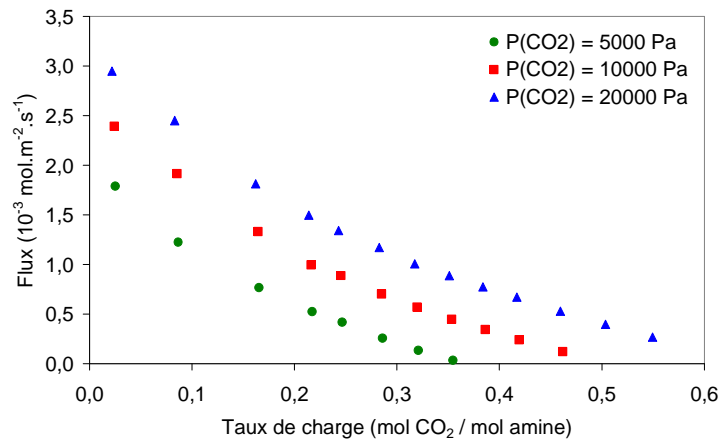


**Figure 35. Essai de reproductibilité – T ≈ 333,4 K - Premier essai : 39,99 mass.% MDEA + 3,01 mass.% TETA – Essai de reproductibilité : 39,96 mass.% MDEA + 3,01 mass.% TETA**

## 2.2.2.7 Résultats expérimentaux pour le flux d'absorption

### 2.2.2.7.1 Influence de la pression partielle du CO<sub>2</sub>

Sur la Figure 36 est représentée l'évolution du flux d'absorption en fonction du taux de charge et de la pression partielle en CO<sub>2</sub> pour le solvant 1 à T = 313,4 K. Le flux d'absorption n'est pas proportionnel à la pression partielle en CO<sub>2</sub> contrairement à ce qui peut être observé avec de la MDEA seule. L'accélération de la réaction d'absorption est d'autant plus importante que la pression partielle en CO<sub>2</sub> est faible, phénomène déjà observé par Mandal et Bandyopadhyay (2006).



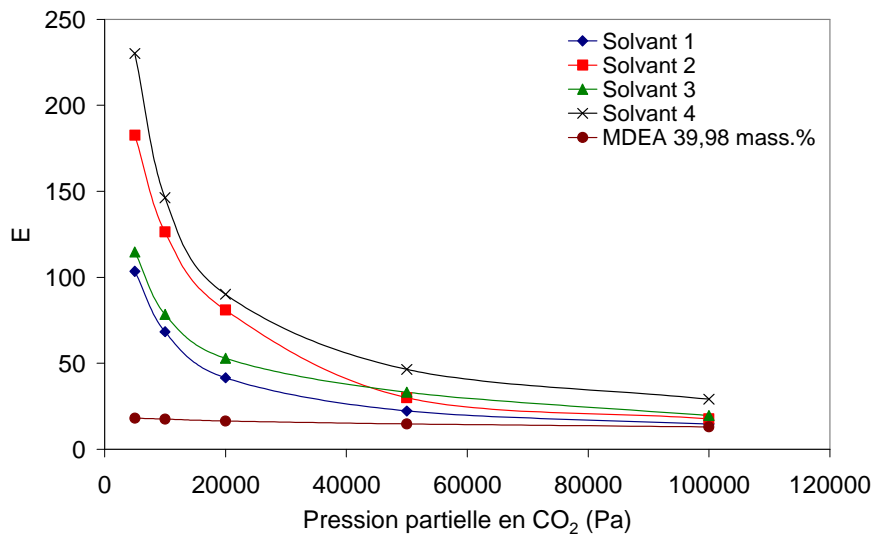
**Figure 36. Evolution du flux en fonction du taux de charge et de P(CO<sub>2</sub>) - solvant 1 - T = 313,4 K**

Ce résultat peut s'expliquer au moyen de l'équation 1-8. En régime permanent et en négligeant le terme du potentiel électrostatique, cette équation devient :

$$0 = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} + R_i(x,t) \quad 2-21$$

Pour la MDEA, le terme de consommation chimique est faible, à cause de la faible réactivité du CO<sub>2</sub> avec cette amine. Par conséquent le profil de concentration de cette amine dans le film ne présente pas de grandes variations. La concentration à l'interface est sensiblement la même que celle au sein du liquide. Pour la TETA, qui est beaucoup plus réactive avec le CO<sub>2</sub>, le terme de consommation chimique est plus important. Le profil de concentration de cette amine dans le film dépendra fortement de la quantité de CO<sub>2</sub> présente, via le terme R<sub>i</sub>(x,t). Par conséquent, la concentration de cette amine à l'interface gaz-liquide est d'autant plus faible que la pression partielle en CO<sub>2</sub> est importante. La diffusion de l'amine vers l'interface est trop lente par rapport à la réaction chimique. La concavité du profil est alors plus marquée. L'effet de la TETA est d'autant plus important que la pression partielle en CO<sub>2</sub> est faible.

La Figure 37 représente l'évolution du facteur d'accélération E en fonction de la pression partielle en CO<sub>2</sub>. L'influence de la TETA sur l'accélération de la réaction est largement visible pour les plus faibles pressions partielles en CO<sub>2</sub> où le facteur d'accélération est décuplé. Comme prévu, ce facteur diminue avec la pression partielle en CO<sub>2</sub> due à la raréfaction de la TETA à l'interface gaz-liquide.



**Figure 37. Evolution du facteur d'accélération en fonction de la pression partielle en CO<sub>2</sub> - T = 313 K  
taux de charge < 0,03 mol CO<sub>2</sub> / mol amine**

Le flux d'absorption diminue avec le taux de charge car la concentration en amine libre diminue dans le solvant. Le taux de charge maximal qu'il est possible d'atteindre est d'autant plus grand que la pression partielle en CO<sub>2</sub> est grande. C'est un résultat attendu, caractéristique de l'équilibre thermodynamique du système. L'ensemble de ces conclusions peuvent être transposées aux trois autres solvants et pour les deux autres températures.



### 2.2.2.7.2 Influence de la température

La Figure 38 montre l'influence de la température sur le flux d'absorption pour une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 10000 Pa. A faible taux de charge, le flux d'absorption est d'autant plus important que la température est grande, la cinétique de la réaction étant améliorée par une hausse de la température. Au-delà d'un certain taux de charge, cette tendance s'inverse. Bien que la cinétique soit plus rapide à haute température, la force motrice  $P_{CO_2,i} - P_{CO_2,eq}$  diminue car la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre augmente avec la température.

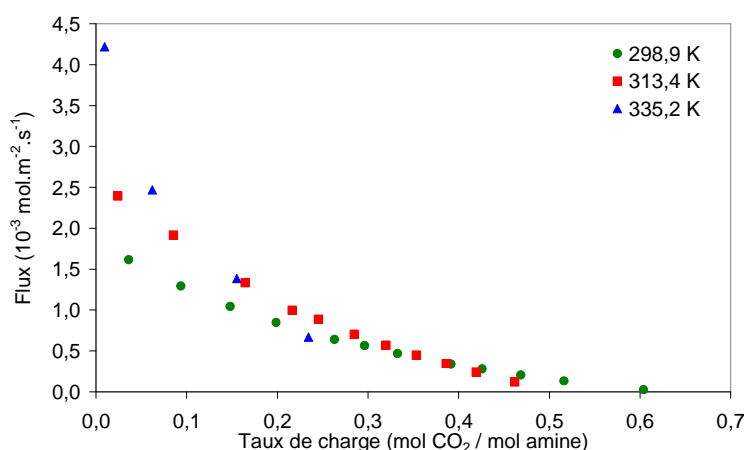


Figure 38. Evolution du flux en fonction du taux de charge et de la température, solvant 1,  $P(CO_2) = 10000$  Pa

Le taux de charge pour lequel il y a égalité entre les flux de deux températures augmente avec la concentration en TETA (Figure 39). En effet la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre diminue avec une augmentation de la concentration en TETA, ce qui permet d'augmenter la force motrice de l'absorption. Ces remarques sont aussi vérifiées pour les deux autres solvants.

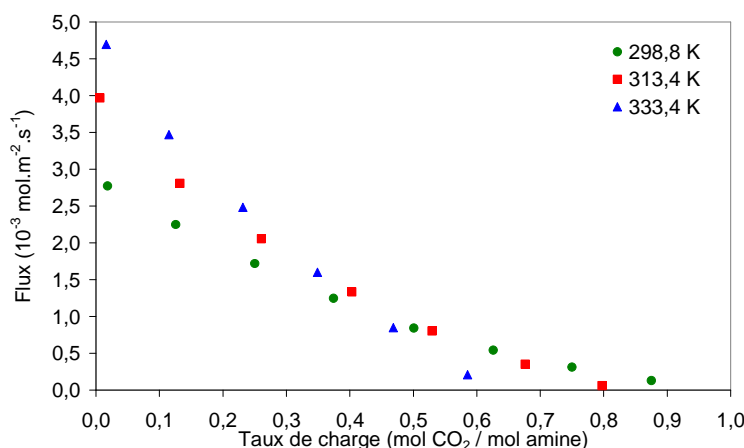


Figure 39. Evolution du flux en fonction du taux de charge et de la température, solvant 2,  $P(CO_2) = 10000$  Pa

Dans un procédé de captage du CO<sub>2</sub>, la température d'absorption devra donc être optimisée suivant la concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées, le solvant utilisé et la valeur du taux de charge pauvre.

### 2.2.2.7.3 Comparaison des différents solvants

La Figure 40 compare les flux d'absorption mesurés pour les différents solvants afin d'évaluer l'impact de la concentration en MDEA et TETA. Pour comparaison, les mesures de flux d'absorption avec une solution aqueuse contenant 39,98 mass.% MDEA et 30,05 mass.% MEA ont été ajoutées.

Il apparaît clairement sur cette figure que l'ajout de TETA a un impact positif sur le flux d'absorption, quelque soit la concentration en MDEA. Plus la concentration en TETA est grande plus le flux d'absorption est important (solvant 1 à solvant 2 et solvant 3 à solvant 4). Ceci est d'autant plus vrai pour les plus faibles concentrations en MDEA (solvant 2). A 313,4 K, pour  $P(\text{CO}_2) = 10000 \text{ Pa}$  et à taux de charge quasiment nul, le flux d'absorption augmente de plus de 60% entre les solvants avec la plus faible concentration en TETA (solvant 1 et solvant 3) et ceux avec la plus forte concentration en TETA (solvant 2 et solvant 4). Ce gain augmente avec le taux de charge en  $\text{CO}_2$ . La TETA joue son rôle d'activateur quelque soit le taux de charge, même élevé.

Contrairement à la TETA, l'augmentation de la concentration en MDEA a une influence négative sur le flux d'absorption. En effet, cela implique une viscosité plus importante qui annule le bénéfice dû à l'augmentation de la concentration en MDEA. Les réactifs, en particulier la TETA, diffusent plus lentement vers l'interface gaz-liquide. L'influence de cette amine sur le flux d'absorption du  $\text{CO}_2$  se fait donc moins ressentir. A taux de charge nul et pour  $P(\text{CO}_2) = 10000 \text{ Pa}$ , le flux est divisé par 2,5 à 313,4 K entre les solvants 1 et 3 et les solvants 2 et 4.

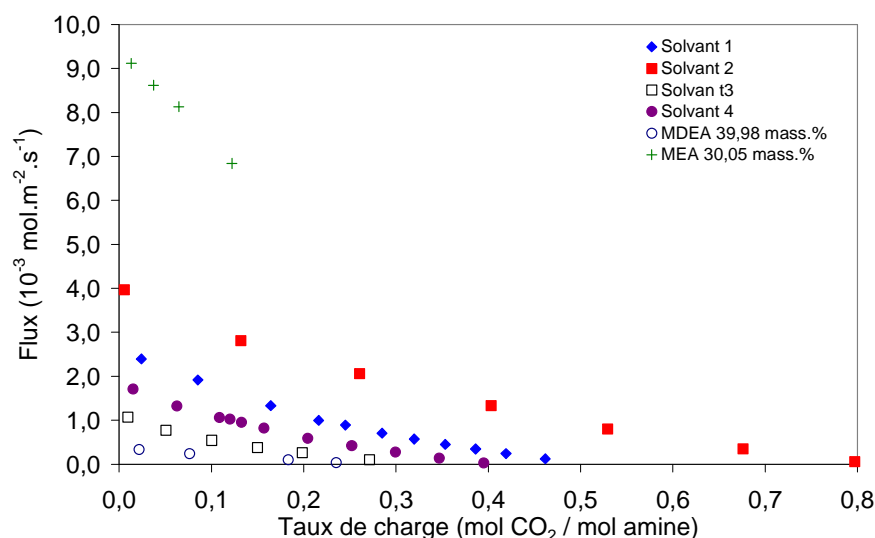


Figure 40. Evolution du flux en fonction du taux de charge pour les différents solvants,  $T = 313,4 \text{ K}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 10000 \text{ Pa}$

Le flux d'absorption du  $\text{CO}_2$  diminue avec le taux de charge car la quantité d'amine libre diminue. L'ajout de TETA permet d'augmenter le taux de charge maximal qu'il est possible d'atteindre en comparaison à une solution aqueuse de MDEA. Le taux de charge maximal correspond au taux de charge pour lequel le flux d'absorption s'annule. La pression partielle du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse est alors égale à la pression partielle du  $\text{CO}_2$  à l'équilibre au taux de charge donné. Pour une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de 10000 Pa et à  $T = 313,4 \text{ K}$ , le taux de charge maximal est de l'ordre de 0,25 mol  $\text{CO}_2$  / mol amine pour une solution à 39,98 mass.% MDEA contre respectivement 0,5 – 0,8 – 0,3 et 0,4 mol  $\text{CO}_2$  / mol amine pour les solvants 1, 2, 3 et 4. Cela est dû à la forte affinité entre le  $\text{CO}_2$  et la TETA qui permet d'augmenter la

solubilité de ce gaz dans la solution aqueuse d'amines. Parmi les solvants étudiés, ce sont ceux avec la plus grande concentration en MDEA (solvants 3 et 4) qui affichent la plus faible solubilité.

En comparaison avec une solution aqueuse contenant 30 mass.% MEA, le flux d'absorption du CO<sub>2</sub> avec le mélange d'amines est inférieur. Il faut cependant garder en mémoire que, en fonctionnement, la variation du taux de charge ne sera pas la même pour les deux types de solvant. Ainsi un solvant à base de MEA sera utilisé avec des taux de charge supérieurs à 0,15 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA, limitant le flux d'absorption. Alors que le mélange d'amines pourrait fonctionner à plus faible taux de charge comme pour la MDEA. Il faut aussi tenir compte de la forte concentration en MEA dans l'expérience réalisée en comparaison avec celle de la TETA.

D'un point de vue cinétique, le solvant 2 est le meilleur choix parmi les solvants étudiés, et ceci pour toutes les températures et pressions étudiées. Cependant un procédé d'absorption chimique inclus une colonne de régénération dont l'efficacité est fortement liée aux données d'équilibre du système ainsi qu'au fonctionnement de la colonne d'absorption (débit de solvant, valeur minimale et maximale du taux de charge en CO<sub>2</sub> ...). Le choix d'un solvant ne peut donc pas simplement se baser sur des critères cinétiques. Un bilan global doit être réalisé pour déterminer la consommation énergétique totale du procédé.

Les résultats des essais expérimentaux sont donnés en Annexe 3.

#### 2.2.2.7.4 *Influence de la présence d'azote*

Dans les expériences précédentes, seul du CO<sub>2</sub> était injecté dans la cellule de Lewis. Or les fumées industrielles comportent une grande proportion d'azote. Nous avons évalué l'influence de la présence d'azote sur le flux d'absorption du CO<sub>2</sub>.

Nous avons effectué des prélèvements de la phase gazeuse pour l'analyser au moyen d'un chromatographe gaz STANG 200 utilisant une colonne PORAPAK Q 80/100 d'une longueur de 3 mètres. Un échantillonneur Rolsi<sup>TM</sup> (brevet Armines) est utilisé pour prélever de petites quantités de la phase vapeur. Cela permet de déterminer la composition de la phase vapeur sans perturber l'équilibre. Le Rolsi est un échantillonneur-injecteur à capillaire et sans volume mort. Il est parcouru en permanence par un gaz vecteur qui conduit les éléments prélevés vers le chromatographe gaz. Le gaz vecteur utilisé dans les expériences est de l'hélium. La ligne reliant le Rolsi au chromatographe est chauffée pour maintenir l'échantillon sous forme gazeuse. La phase vapeur constituée de CO<sub>2</sub> et d'eau a été analysée par un détecteur à conductivité thermique (TCD). La température du four du chromatographe a été fixée à 353,15 K. Cette température permet une séparation rapide du CO<sub>2</sub> et de l'azote. La température du TCD est de 423,15 K.

L'étalonnage du TCD nous donne la relation suivante entre le nombre de mole calculé  $n_{cal}$  et le nombre de mole réel  $n_{vrai}$  :

$$n_{cal} = A.n_{vrai}^2 + B.n_{vrai} + C \quad 2-22$$

La fraction molaire en CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse est calculée par :

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{N_2}} \quad 2-23$$

La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre est alors déterminée par :

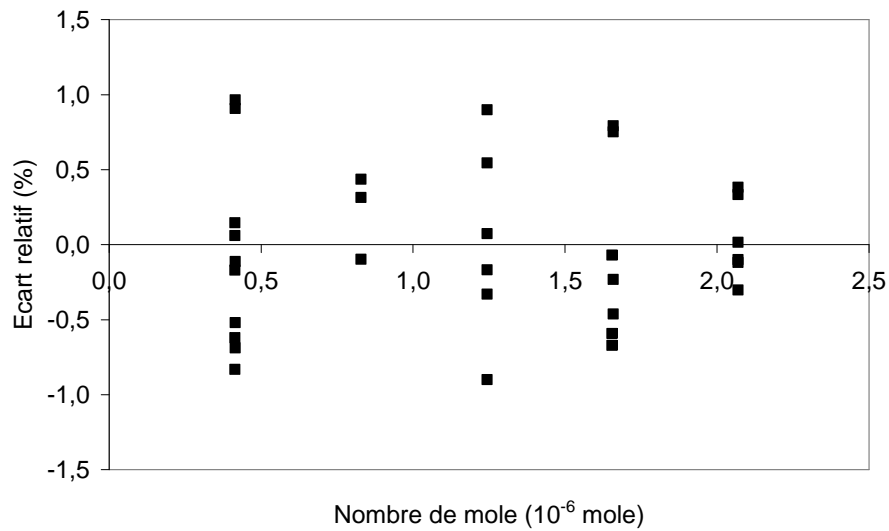
$$P_{CO_2} = y_{CO_2} * P_T$$

2-24

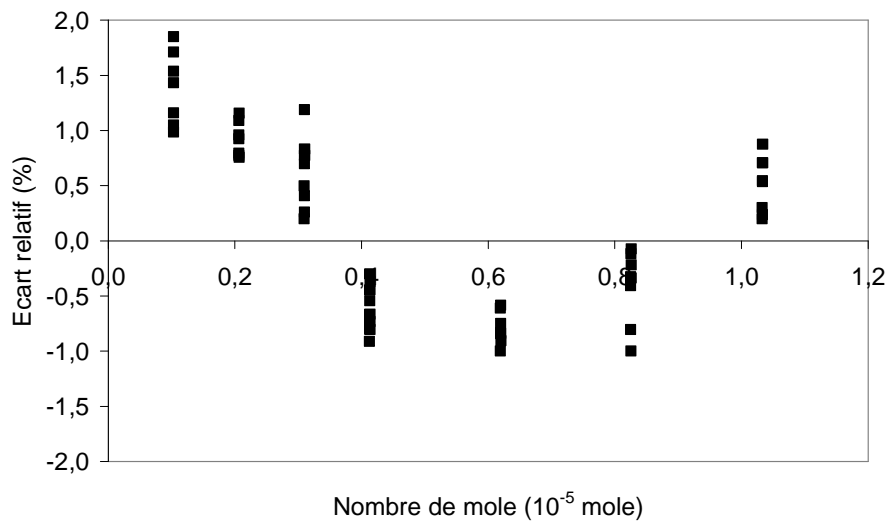
Pour le CO<sub>2</sub>, le TCD a été étalonné entre 4,15 10<sup>-7</sup> et 2,07 10<sup>-6</sup> mole. L'écart relatif maximal est de 1,0% (Figure 41) avec un écart-type de l'ordre de 0,5%. Pour N<sub>2</sub>, le TCD a été étalonné entre 1,03 10<sup>-6</sup> et 1,03 10<sup>-5</sup> mole. L'écart relatif maximal est de 2,9% (Figure 42) avec un écart-type de l'ordre de 1,0%. Les paramètres d'étalonnage sont donnés dans le Tableau 15.

**Tableau 15. Corrélations pour l'étalonnage du CO<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub>**

	A	B	C
CO <sub>2</sub>	-2,73 10 <sup>-18</sup>	7,38 10 <sup>-12</sup>	-3,59 10 <sup>-8</sup>
N <sub>2</sub>	0,0	6,83 10 <sup>-12</sup>	8,29 10 <sup>-9</sup>



**Figure 41. Ecart relatif sur l'étalonnage du TCD pour le CO<sub>2</sub>**



**Figure 42. Ecart relatif sur l'étalonnage du TCD pour le N<sub>2</sub>**

Le nombre de mole de  $N_2$  prélevée dans la phase gazeuse grâce à l'échantillonneur se situe dans la gamme d'étalonnage. En ce qui concerne le  $CO_2$ , il faut noter qu'au fur et à mesure de son absorption, la quantité prélevée diminue, jusqu'à sortir de la gamme d'étalonnage. Une seringue de 50  $\mu L$  a été utilisée pour l'étalonnage du  $CO_2$ . Prendre une seringue plus petite n'aurait pas amélioré la précision de l'étalonnage. Pour le calcul du nombre de mole de  $CO_2$  prélevée, nous avons donc considéré une interpolation de la corrélation d'étalonnage.

Sur la Figure 43, trois essais expérimentaux sur le solvant 4 sont représentés :

- Un essai avec injection de  $CO_2$  seul dans la cellule. La pression partielle du  $CO_2$  est alors directement déterminée par l'équation 2-4 (paragraphe 2.2.1.3).
- Deux essais avec injection d'un mélange  $N_2-CO_2$  dans la cellule pressurisée par de l'hélium. La pressurisation de la cellule est nécessaire pour le bon fonctionnement du Rolsi. Un essai d'absorption dans la cellule pressurisée a montré que la présence de l'hélium n'avait pas d'influence sur le flux d'absorption à l'incertitude expérimentale prêt. Dans ces deux essais, la pression partielle du  $CO_2$  est déterminée analytiquement grâce au chromatographe gaz. Avant injection, la concentration en  $CO_2$  était de l'ordre de 10 mol.% dans le mélange gazeux.

L'évolution de la pression partielle en  $CO_2$  reste sensiblement la même avec ou sans azote. Il est difficile de dire si les légères différences observables à très faibles pressions partielles sont dues à l'incertitude expérimentale ou une dilution plus importante du  $CO_2$  dans la phase gazeuse résultant en l'apparition d'une résistance au transfert côté gaz. On peut donc considérer, en toute vraisemblance, que la présence d'azote ne ralentit pas ou légèrement l'absorption du  $CO_2$ .

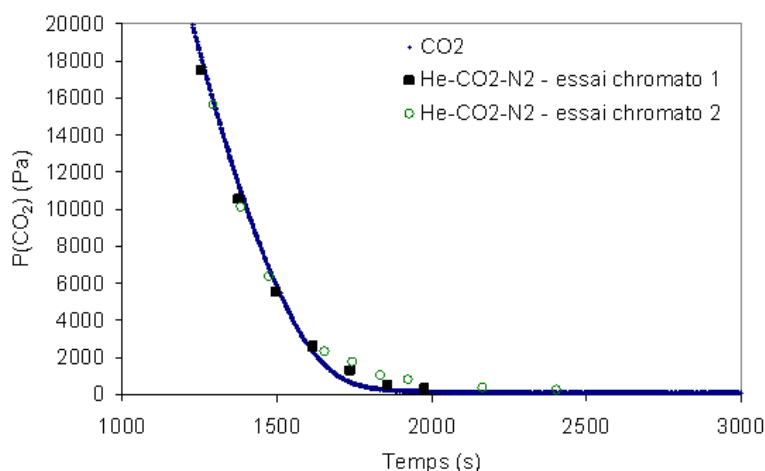
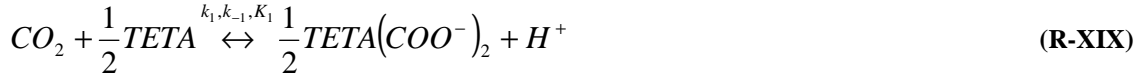


Figure 43. Influence de la présence de gaz inertes (He,  $N_2$ ) sur l'évolution de la pression dans la cellule

## 2.2.2.8 Détermination de la cinétique de réaction entre le $CO_2$ et la TETA

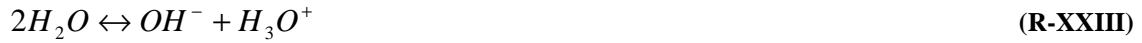
### 2.2.2.8.1 Hypothèse sur le chemin réactionnel

La TETA est une tétramine pouvant réagir de multiples façons avec les autres constituants. Pour le chemin réactionnel, nous nous sommes basés sur le taux de charge maximal théorique qu'il est possible d'atteindre. Dans le cas de la MEA, ce taux de charge est de 0,5 mol  $CO_2$  / mol MEA. Il faut donc théoriquement deux moles de MEA pour fixer une mole de  $CO_2$ . Par analogie, la TETA, qui a quatre fonctions amines, devrait permettre d'atteindre un taux de charge théorique de 2 mol  $CO_2$  / mol TETA. Deux moles de  $CO_2$  seraient fixées par mole de TETA. Nous n'avons considéré que la réaction de formation d'un bicarbamate (Réaction R-XIX). Un ordre 1 a été choisi pour le  $CO_2$  ainsi que pour la TETA.



La formation du monocarbamate et la protonation de l'amine ont été négligées.

Pour le système H<sub>2</sub>O-MDEA-CO<sub>2</sub>, plusieurs réactions sont en jeu :



Cadours (1998) a montré qu'il fallait tenir compte de toutes les réactions pour déterminer avec précision la constante cinétique de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA. Etant donné l'incertitude sur le chemin réactionnel avec la TETA, nous avons décidé de ne considérer que la réaction R-XX. Un ordre 1 a été choisi pour le CO<sub>2</sub> ainsi que pour la MDEA. Cela permet en outre de diminuer le temps de calcul nécessaire à la résolution du code numérique.

#### 2.2.2.8.2 Le code de calcul

Nous avons utilisé le code de calcul développé par Cadours et Bouallou (1998) qui se base sur la résolution du système d'équation 2-25.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} + z_i D_i \frac{F}{RT} \frac{\partial}{\partial x} (C_i(x,t)\phi(x,t)) + R_i(x,t) \quad 2-25$$

Cette équation est discrétisée suivant le temps et dans le film liquide. La méthode numérique utilisée est implicite pour assurer la stabilité de la résolution. La théorie du film modifiée a été utilisée. La théorie du film, valable en régime permanent, stipule que le transfert se fait dans une couche limite liquide par diffusion moléculaire. Au-delà de cette couche laminaire, la composition de la phase liquide est supposée homogène à cause de la turbulence. Cette théorie a été modifiée pour améliorer le caractère prédictif pour les grandes valeurs du facteur d'accélération. Chang et Rochelle (1982) ont ainsi constaté que corriger les facteurs de diffusions suivant l'équation 2-26 permettaient de retrouver les résultats obtenus par des modèles plus précis, tels que la théorie de la pénétration, sans compromettre la simplicité du modèle du film.

$$D_{i,corr} = D_i \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{D_i}} \quad 2-26$$

Avec D<sub>i,corr</sub> le coefficient de diffusion corrigé du constituant i.

Le film liquide a une épaisseur  $\delta$ . Dans la théorie du film, l'épaisseur du film est calculé par :

$$\delta = \frac{D_{CO_2}}{k_L} \quad (m) \quad 2-27$$

Le film est discrétisé en NM points. Il faut que ce paramètre soit suffisamment grand pour augmenter la précision du calcul. Dans les différentes simulations, NM a été pris égal à 1000 points. Etant donné que l'épaisseur du film se situe aux alentours de  $10^{-4}$  m, cela donne un espacement entre les différents nœuds du maillage de  $10^{-7}$  m. Cet ordre de grandeur se retrouve dans la littérature (Mandal et al., 2006). La distance entre deux nœuds du maillage est définie par :

$$\Delta X = \frac{\delta}{NM} \quad 2-28$$

L'introduction d'un temps fictif  $\Delta t$  est nécessaire pour déterminer le régime permanent. Le critère de convergence du code de calcul  $\varepsilon$  est basé sur la variation des concentrations des différents constituants entre deux itérations en tout point du film.

$$\max_{\substack{i=1,NC \\ j=1,NM}} \left( \left| \frac{C_i^{k+1}(j) - C_i^k(j)}{C_i^k(j)} \right| \right) \leq \varepsilon \quad 2-29$$

Avec  $\varepsilon = 5.10^{-6}$ , NC étant le nombre de constituants du système et k représente la k<sup>ième</sup> itération.

Nous n'avons utilisé que deux réaction chimiques. La réaction entre le CO<sub>2</sub> et la MDEA (R-XX) qui est considérée comme réversible et la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la TETA (R-XIX) qui est considérée comme irréversible.

Pour la MDEA, la constante cinétique utilisée dans le programme provient de Cadours (1998).

$$k_2 = k_{CO_2-MDEA} = 2,96.10^5 \cdot \exp\left(-\frac{5332,8}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad 2-30$$

La constante d'équilibre de cette réaction chimique est obtenue par combinaison de deux autres réactions chimiques :



$$D'où \quad K_2 = \frac{K_3}{K_4} \quad 2-31$$

La constante d'équilibre  $K_3$  est tirée de Barth et al. (1984).

$$\log(K_3) = -14,01 + 0,0184T \quad 2-32$$

La constante d'équilibre  $K_4$  est tirée de Edwards et al. (1978).

$$\ln(K_4) = 235,482 - \frac{12092,10}{T} - 36,7816 \ln(T) \quad 2-33$$

Pour la TETA, nous avons choisi pour la constante cinétique indirecte  $k_1$  une valeur très faible pour simuler une réaction irréversible :  $k_1 = 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La constante cinétique  $k_1$  est le seul paramètre modifiable pour faire correspondre le flux calculé au flux d'absorption du  $\text{CO}_2$  expérimental. Le flux calculé est déterminé par l'équation :

$$\varphi_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2} \left( \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{\text{CO}_2} \frac{C_{\text{CO}_2, x=\Delta X} - C_{\text{CO}_2, x=0}}{\Delta X} \quad 2-34$$

Où  $x = 0$  correspond à l'interface gaz-liquide et  $x = \Delta X$  correspond au point de maillage adjacent à l'interface.

### 2.2.2.8.3 Résultats de la modélisation

Pour chaque expérience, la constante cinétique  $k_1$  de la réaction (R-XIX) a été calée pour que le flux d'absorption calculé soit égal au flux d'absorption expérimental.

- Système  $\text{H}_2\text{O}$ -TETA- $\text{CO}_2$

Des essais d'absorption du  $\text{CO}_2$  par des solutions aqueuses contenant de faibles concentrations en TETA ont été réalisés entre 313 et 353 K. Le taux de charge moyenné sur les trois températures étudiées était de 0,228 mol  $\text{CO}_2$  / mol TETA. L'influence du taux de charge sur les propriétés physico-chimiques n'est pas prise en compte. Des mesures de viscosité ont été réalisées entre 293 et 333 K pour des solutions aqueuses de TETA (Annexe 1). Les constantes cinétiques ont été déterminées pour ces essais et comparées avec la loi d'Arrhenius proposée pour la MEA par Versteeg et al. (1996) et celle pour la MDEA déterminée par Cadours (1998). La loi d'Arrhenius pour la MEA est rappelée équation 2-35 ainsi que celle pour la MDEA équation 2-36. La Figure 44 compare les constantes cinétiques obtenues avec la TETA et celles de la MEA et de la MDEA. Il apparaît clairement que les constantes cinétiques obtenues pour la TETA peuvent être exprimées par une loi d'Arrhenius (Equation 2-37). L'énergie d'activation a été déterminée à 52,5 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui est comparable à celle de la MEA (44,9 kJ.mol<sup>-1</sup>) et celle de la MDEA (44,3 kJ.mol<sup>-1</sup>). Au vu des résultats sur la constante cinétique, la TETA serait moins réactive que la MEA. Mais la réaction chimique utilisée considère la réaction entre deux molécules de  $\text{CO}_2$  avec une molécule de TETA.

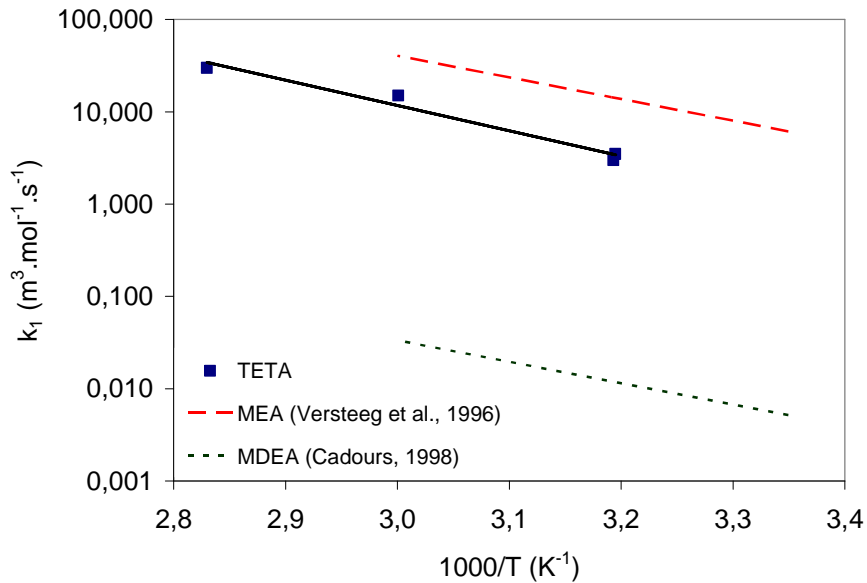
La loi d'Arrhenius déterminée pour la TETA est une première approximation car, d'une part, elle ne correspond pas à une cinétique d'absorption du  $\text{CO}_2$  dans une solution vierge, c'est à dire à taux de charge nul. D'autre part, il manque beaucoup de propriétés physico-chimiques relatives au système  $\text{H}_2\text{O}$ -TETA- $\text{CO}_2$ , telles que la constante de la loi de Henry pour le  $\text{CO}_2$  et la densité des solutions. Il faut aussi rappeler que l'influence du taux de charge sur la viscosité de la solution n'a pas été prise en compte.

$$k_{\text{CO}_2\text{-MEA}} = 4,4 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{5400}{T}\right) \quad (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad 2-35$$

$$k_{\text{CO}_2\text{-MDEA}} = 2,96 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{5332,8}{T}\right) \quad (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad 2-36$$

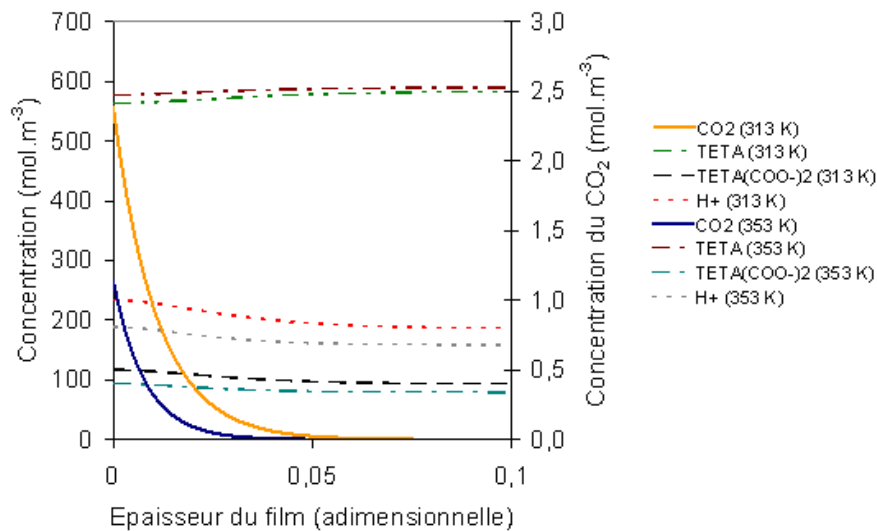
$$k_1 = k_{\text{CO}_2\text{-TETA}} = 1,98 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{6315,3}{T}\right) \quad (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad 2-37$$





**Figure 44. Constante cinétique  $k_1$  déterminée pour le système H<sub>2</sub>O-TETA-CO<sub>2</sub> et comparaison avec la MEA et la MDEA**

Le code permet d'accéder aux profils de concentration des différentes espèces. Les résultats obtenus pour la solution aqueuse de 9,99 mass.% TETA à 313,18 et 353,40 K sont représentés sur la Figure 45. La pression partielle en CO<sub>2</sub> est de 9966 Pa pour la plus faible température et 9652 Pa pour la seconde température. La figure ne représente la concentration des différentes espèces qu'à proximité de l'interface gaz-liquide car au-delà les différents profils sont quasiment stationnaires. Il y a un décalage pour le profil de concentration de chaque espèce entre les deux températures. Cela s'explique par la plus faible solubilité du CO<sub>2</sub> et de la réactivité plus importante de la TETA avec le CO<sub>2</sub> à haute température.



**Figure 45. Profil de concentration dans le film liquide – solution aqueuse de 9,99 mass.% TETA  
P(CO<sub>2</sub>) = 10000 Pa**

- Système H<sub>2</sub>O-MDEA-TETA-CO<sub>2</sub>

Pour ce système, seules les constantes cinétiques à faible taux de charge ont été déterminées (Figure 46). Sur la figure, la courbe « TETA » représente la loi d'Arrhenius trouvée précédemment (Equation 2-37). Les pointillés sont une extrapolation de cette équation jusqu'à 298 K.

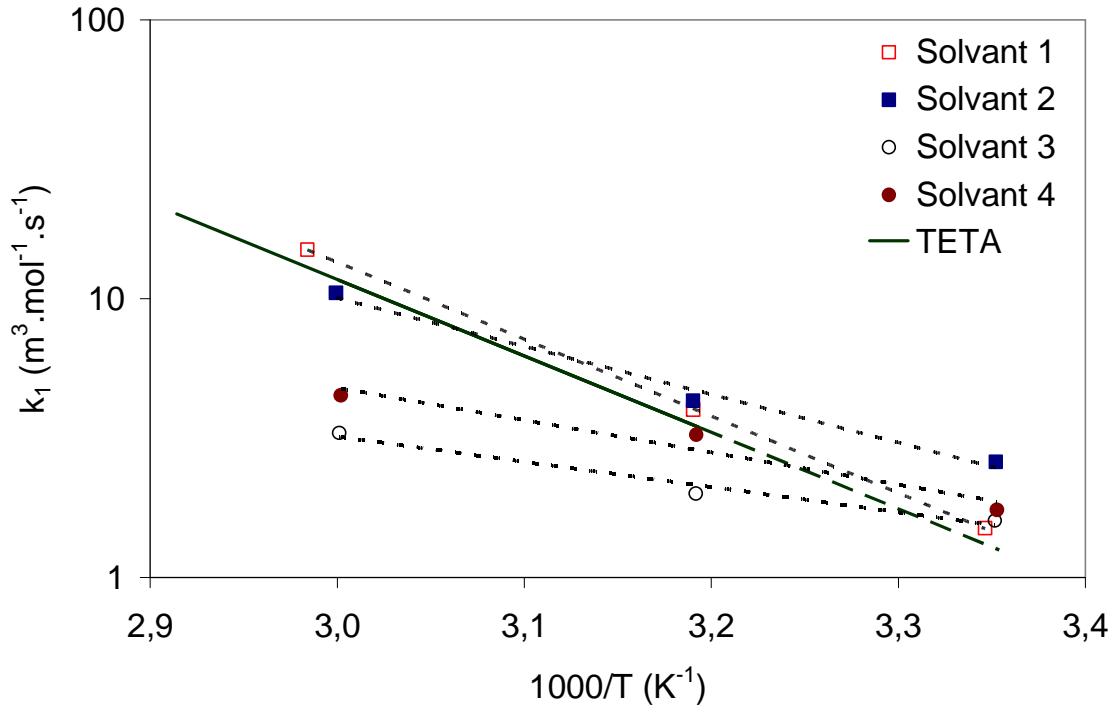


Figure 46. Constante cinétique  $k_1$  déterminée avec les solvants 1 à 4

Les constantes cinétiques déterminées pour le solvant 1 sont celles qui se rapprochent le plus de celles déterminées précédemment (Equation 2-37). La loi d'Arrhenius correspondante est représentée par l'équation 2-38. L'énergie d'activation est de 52,9 kJ.mol<sup>-1</sup>.

$$k_1(\text{solvant 1}) = 2,587.10^9 \cdot \exp\left(-\frac{6356,9}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad 2-38$$

Pour le solvant 2, l'énergie d'activation est inférieure à celle déterminée par le solvant 1. Elle est de 33,1 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cela provient sûrement du fait que les constantes cinétiques déterminées par le code numérique sont en fait des constantes cinétiques globales. Le système H<sub>2</sub>O-MDEA-TEAT-CO<sub>2</sub> a été représenté par deux réactions chimiques dont une irréversible. La complexité du système est donc représentée par un paramètre unique, la constante cinétique  $k_1$ . Ce décalage par rapport à la réalité peut expliquer le changement d'énergie d'activation. La loi d'Arrhenius correspondante est représentée par l'équation 2-39.

$$k_1(\text{solvant 2}) = 1,535.10^6 \cdot \exp\left(-\frac{3978,9}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad 2-39$$

Les solvants 1 et 2 sont ceux se rapprochant le plus des résultats obtenus pour le système H<sub>2</sub>O-TETA-CO<sub>2</sub> car ce sont les solvants ayant la plus faible en concentration en MDEA.

Les résultats obtenus pour les solvants 3 et 4 sont décalés par rapport à ceux obtenus pour les solvants 1 et 2. Cela n'est pas dû à une erreur expérimentale sur la mesure du flux d'absorption. Pour le solvant 3, la constante cinétique à 333 K a été déterminée pour deux essais distincts. Les résultats obtenus sont du même ordre. Le décalage par rapport aux solvants 1 et 2 s'explique donc par le système réactionnel utilisé et/ou par les incertitudes sur les propriétés physico-chimiques des solvants ayant une forte concentration en MDEA. Les lois d'Arrhenius obtenues pour les solvants 3 et 4 sont données par les équations 2-40 et 2-41. L'énergie d'activation obtenue pour les solvants 3 et 4 est respectivement de 20,3 et 22,1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

$$k_1(\text{solvant 3}) = 5,311.10^3 \cdot \exp\left(-\frac{2436,5}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad \text{2-40}$$

$$k_1(\text{solvant 4}) = 1,413.10^4 \cdot \exp\left(-\frac{2663,3}{T}\right) \quad (m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \quad \text{2-41}$$

Pour le solvant 4, nous avons regardé l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques à 333,12 K, (Tableau 16 et Figure 47). Les barres d'erreur sont décalées du point expérimental à 333 K pour plus de clarté. La constante cinétique est recalculée pour chaque cas. La variation par rapport à la constante cinétique  $k_1$  calculée initialement (4,5 m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) est donnée pour évaluer l'impact de chaque paramètre. Un changement de  $\pm 20\%$  de la constante de la loi de Henry du CO<sub>2</sub> entraîne une variation importante de la valeur de  $k_1$ , comprise entre -40,0% et +55,6%. Une modification de la viscosité de  $\pm 20\%$  aboutit, quant à elle, à une variation de  $k_1$  comprise entre -17,8% et +24,4%. Lorsque le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> change de  $\pm 20\%$ , la valeur de  $k_1$  varie de entre -17,8% et +33,3%. Par contre, une variation de  $\pm 20\%$  sur le coefficient de diffusion de la TETA n'a quasiment aucune influence sur la détermination de  $k_1$ . La précision des paramètres physico-chimiques est donc primordiale pour déterminer avec exactitude la constante cinétique. La constante de la loi de Henry du CO<sub>2</sub> et, dans une moindre mesure, la viscosité du solvant et le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> ont une importante influence sur la détermination de la constante cinétique  $k_1$ .

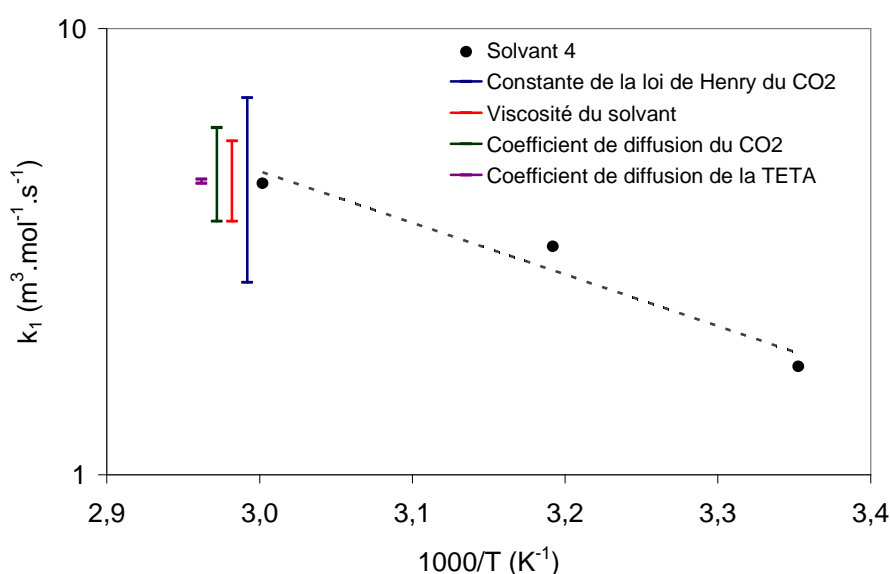
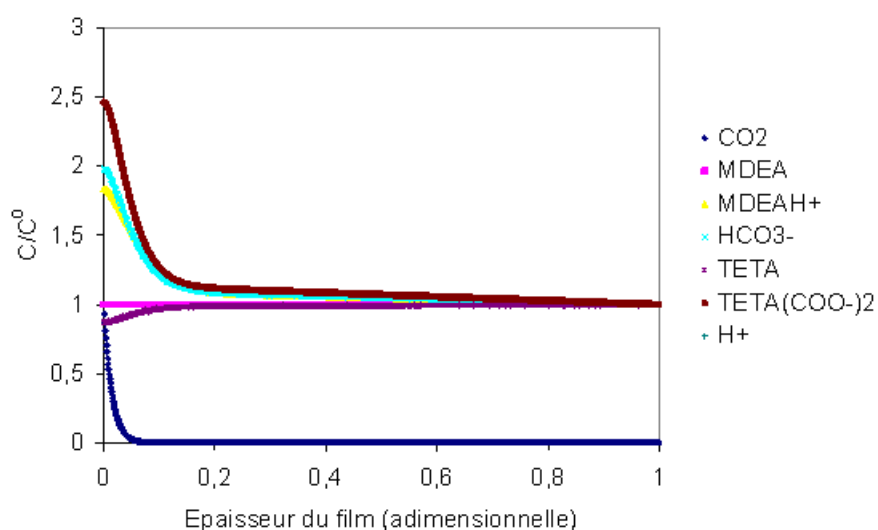


Figure 47. Variation de  $k_1$  avec les paramètres physico-chimiques

**Tableau 16. Influence des paramètres physico-chimiques sur le calcul du flux - solvant 4 - 333,12 K**

	Variation	$k_1$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Variation par rapport au $k_1$ initial
Constante de la loi de Henry du $\text{CO}_2$	+20%	7,0	+55,6%
	-20%	2,8	-40,0%
Viscosité	+20%	5,6	+24,4%
	-20%	3,7	-17,8%
Coefficient de diffusion du $\text{CO}_2$	+20%	3,7	-17,8%
	-20%	6,0	+33,3%
Coefficient de diffusion de la TETA	+20%	4,5	0,0%
	-20%	4,6	+2,2%

A titre d'exemple, l'évolution des concentrations dans le film pour le solvant 1 à 313,45 K et pour une pression partielle en  $\text{CO}_2$  de 9961 Pa est donnée dans la Figure 48. Sur la figure, la concentration en  $\text{CO}_2$  est adimensionnalisée par sa concentration à l'interface gaz-liquide. La concentration des autres constituants est adimensionnalisée par leur concentration au sein du liquide. La décroissance de la concentration du  $\text{CO}_2$  dans le film liquide est très rapide. Cela est caractéristique d'un flux d'absorption élevé. On remarque aussi que la TETA est consommée à l'interface par sa réaction avec le  $\text{CO}_2$ , contrairement à la MDEA dont la concentration reste quasiment constante.

**Figure 48. Evolution des concentrations dans le film liquide - solvant 1 - T = 313,45 K  
 $P(\text{CO}_2) = 10000 \text{ Pa}$** 

L'évolution de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans le film avec le solvant 1 a été comparée avec celle déterminée dans le cas de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse contenant 19,95 mass.% de MDEA à 10000 Pa (Figure 49). L'influence de la TETA sur l'évolution de la concentration en  $\text{CO}_2$  est évidente. Le gradient de concentration du  $\text{CO}_2$  à l'interface gaz-liquide est bien plus important.

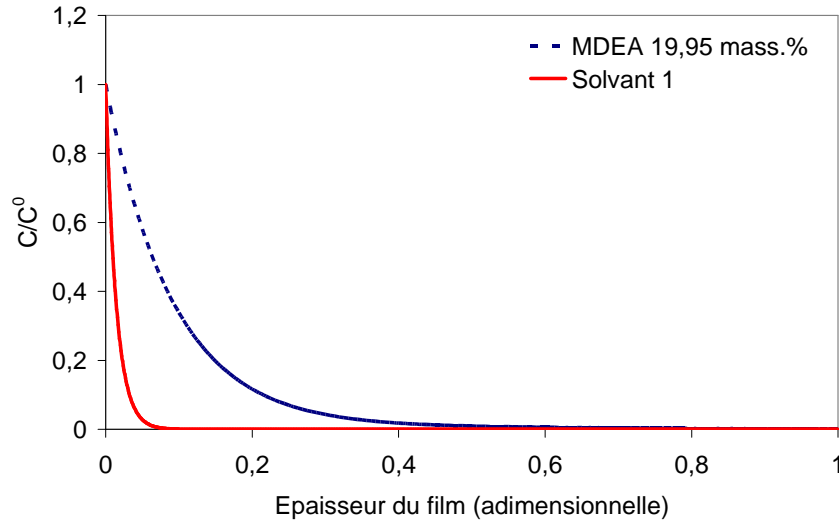


Figure 49. Evolution de la concentration du CO<sub>2</sub> dans le film liquide T = 313 K - P(CO<sub>2</sub>) = 10000 Pa

### 2.2.2.9 La solubilité du CO<sub>2</sub>

Les données d'équilibre sont obtenues par ajouts successifs de CO<sub>2</sub>, permettant d'augmenter graduellement le taux de charge en CO<sub>2</sub>. Il faut attendre l'équilibre thermodynamique du système pour relever la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre. Elle est alors calculée en retranchant la tension de vapeur du solvant avant injection de CO<sub>2</sub> (P<sub>solv</sub>) à la pression dans la cellule à l'équilibre (P<sub>T,eq</sub>). Cette équation a été validée par chromatographie (Annexe 4).

$$P_{CO_2,eq} = P_{T,eq} - P_{solv} \quad 2-42$$

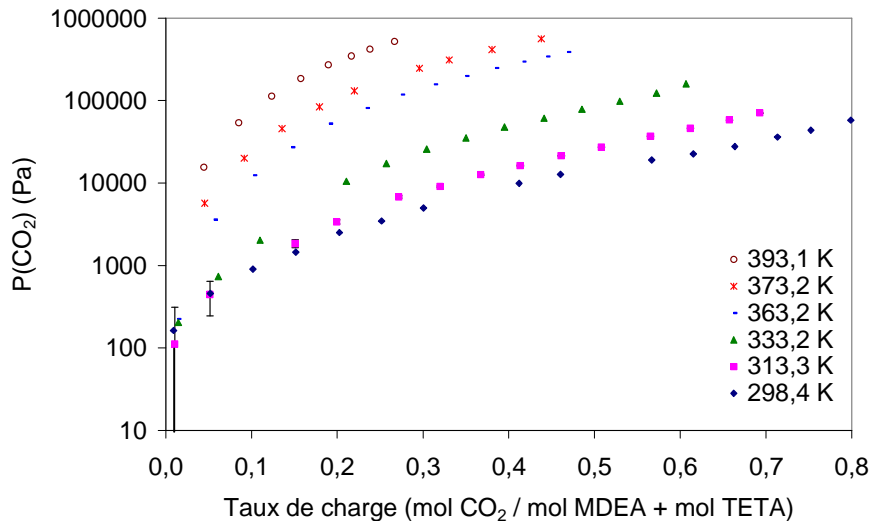
Pour chaque solvant, des mesures d'équilibre ont été réalisées entre 298 et 393 K (Figure 50). Cependant les données de solubilité manquent de fiabilité notamment aux faibles pressions partielles. L'incertitude vient d'une part de la précision du capteur de pression et d'autre part des conditions d'équilibre. En effet, de légères variations de température peuvent générer des variations de pression de quelques centaines de Pascal. Cela est dû au fait que la cellule est plongée dans un bain de régulation thermique de grande capacité (30 litres) où le profil de température à l'intérieur du bain, et donc autour de la cellule, dépend du régulateur thermique.

A titre de comparaison, nous avons choisi une incertitude  $\pm 200$  Pa pour montrer la précision des mesures. Sur la Figure 50, les barres d'incertitude ont été représentées pour les données à 313 K. L'incertitude sur la solubilité du CO<sub>2</sub> aux faibles taux de charge peut être assez importante, notamment aux plus faibles températures. Pour les températures les plus hautes, la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre augmente beaucoup plus rapidement avec le taux de charge en CO<sub>2</sub>, limitant l'influence de cette incertitude.

Comme attendu, la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente avec la pression et diminue avec la température.

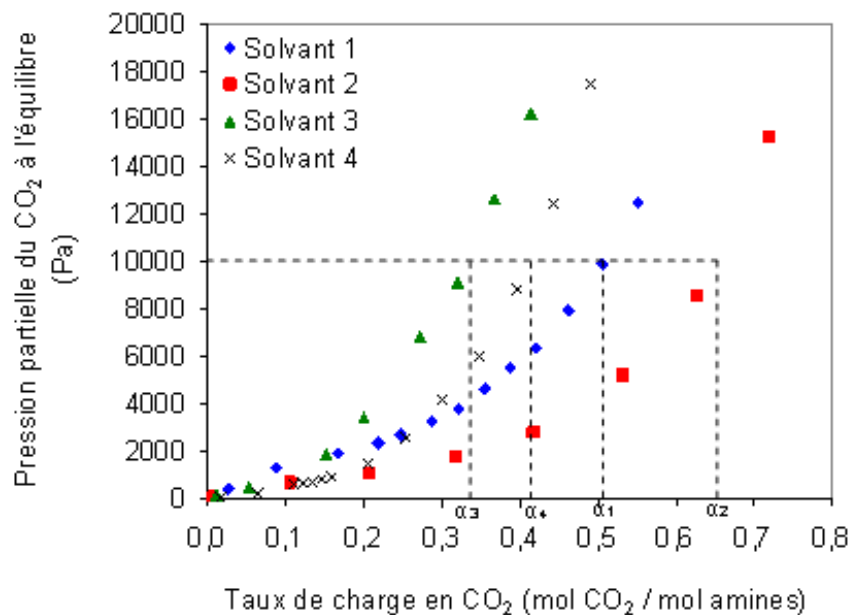
Pour une concentration en MDEA donnée, une augmentation de la concentration en TETA amène à une plus grande solubilité du CO<sub>2</sub> et ceci pour chaque température (Figure 51). C'est un résultat attendu car la TETA est une amine plus réactive avec le CO<sub>2</sub> que la MDEA. Ceci permet d'atteindre un taux de séparation plus important. Pour une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 10000 Pa, le solvant 2 permet d'atteindre un taux de charge  $\alpha_2$  de 0,65 mol CO<sub>2</sub> / mol amines,

suivi par le solvant 1 avec  $\alpha_1$  de 0,51 mol CO<sub>2</sub> / mol amines. Avec le solvant 4, le taux de charge se limite à 0,42 mol CO<sub>2</sub> / mol amines. Et le solvant 3, dans lequel le CO<sub>2</sub> est le moins soluble, affiche une valeur  $\alpha_3$  de 0,34 mol CO<sub>2</sub> / mol amines.



**Figure 50. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant 3**

Par contre, pour une concentration en TETA donnée, une augmentation de la concentration de MDEA diminue la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant. Là aussi, c'est un résultat attendu car il est connu qu'une augmentation de la concentration en amine diminue la solubilité (Kohl et Nielsen, 1997). Dans le cas de la TETA, l'augmentation de la concentration était trop faible pour que cet effet se fasse sentir. L'affinité avec le CO<sub>2</sub> était prépondérante par rapport à la diminution de solubilité.



**Figure 51. Capacité d'absorption des solvants à 313 K**

Les résultats expérimentaux pour le solvant 2 et le solvant 4 ont été comparés à des données de la littérature sur des systèmes H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-MDEA-CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O-MDEA-MEA-CO<sub>2</sub> (Jou et al., 1982; Jou et al., 1995 et Austgen et Rochelle, 1991). Sur la Figure 52 sont représentées les différentes données à 313 K. Les lignes pointillées ne correspondent pas à des modélisations, elles ne sont là que pour faciliter la lecture des graphiques. Pour des taux de charge inférieurs à 0,6 mol CO<sub>2</sub> / mol amines, la solubilité du CO<sub>2</sub> est plus importante dans une solution aqueuse de MEA que dans une solution aqueuse de MDEA. Au-delà de cette valeur, toute la MEA présente a été consommée par la réaction avec le CO<sub>2</sub>. Le carbamate formé se convertit alors en bicarbonate, lui-même à l'équilibre avec le CO<sub>2</sub>. La pression partielle en CO<sub>2</sub> croît alors très rapidement (Jou et al., 1994). Avec la MDEA, il faut une mole d'amine pour une mole de CO<sub>2</sub>, ce qui explique l'augmentation moins brutale de la pression partielle en CO<sub>2</sub> pour les forts taux de charge. La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants 2 et 4 se situe entre les deux. La présence de la TETA augmente la solubilité du CO<sub>2</sub>, notamment à faible taux de charge. Plus la concentration en TETA est grande plus la solubilité du CO<sub>2</sub> est importante. A très faible taux de charge, les points expérimentaux montrent que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants étudiés est inférieure à celle obtenue pour une solution aqueuse de MDEA, alors que la présence d'une amine très réactive avec le CO<sub>2</sub> comme la TETA devrait largement augmenter la solubilité de ce composé gazeux. Cela est dû à l'incertitude expérimentale sur la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre. A titre d'exemple, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse contenant 25 mass.% de MDEA et 12 mass.% de MEA a été ajoutée sur la Figure 52. On s'aperçoit immédiatement que la présence de MEA permet d'augmenter de manière significative la solubilité du CO<sub>2</sub> à faible taux de charge.

Une meilleure solubilité permet, d'une part, d'augmenter le taux de récupération maximal du CO<sub>2</sub> dans les fumées et, d'autre part, de diminuer le débit de solvant en augmentant la capacité d'absorption. Mais, en contrepartie, la chaleur à fournir pour retrouver le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse lors de la régénération du solvant est plus importante.

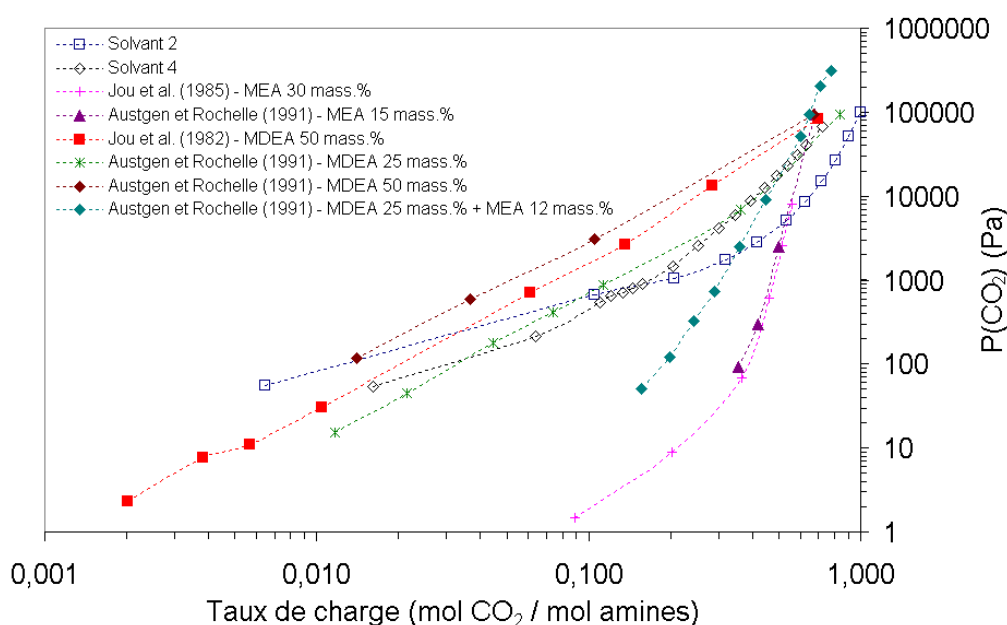


Figure 52. Comparaison des données d'équilibre à 313 K avec la littérature

La Figure 53 représente la solubilité du CO<sub>2</sub> à 393 K pour les solvants 1 à 3 ainsi que celles obtenues par Jou et al. (1982, 1985) pour des solutions aqueuses de MEA et de MDEA. On constate immédiatement que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants étudiés se situe entre celle

obtenue pour la solution aqueuse de MDEA et celle mesurée pour la solution aqueuse de MEA. L'énergie nécessaire pour inverser la réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et les agents réactifs se situera donc entre les deux.

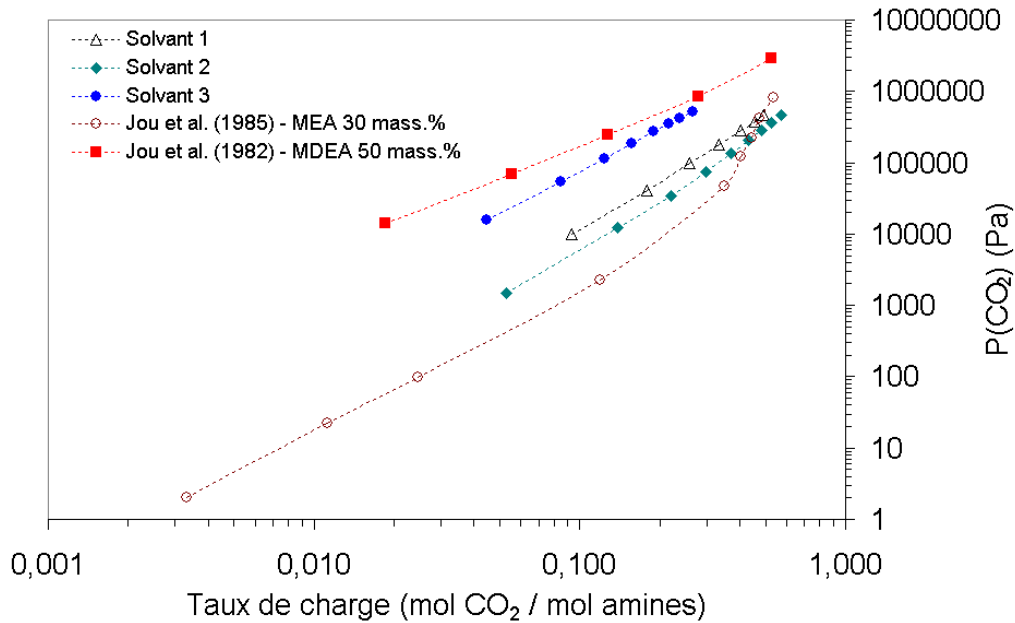


Figure 53. Comparaison des données d'équilibre à 393 K avec la littérature

Les mesures expérimentales sont données en Annexe 3.

## 2.3 Intégration du procédé de captage dans les centrales NGCC et CP

Un procédé de captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique a été modélisé avec le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup>. Trois types de solvant ont été évalués : le premier à base de MEA, le deuxième utilisant de la MDEA et le troisième à base du mélange MDEA-TETA.

### 2.3.1 Description de l'outil de simulation de procédés Aspen Plus

Aspen Plus<sup>TM</sup> est un logiciel de modélisation de procédés. C'est un code modulaire à résolution séquentielle déterminant le fonctionnement d'un procédé en régime permanent. Le procédé est représenté sous forme d'un diagramme représentant l'évolution physique et thermodynamique de fluides à travers différentes opérations unitaires (échangeur, compresseur, colonne...) reliées entre elles par des flux de matière, de puissance thermique et de puissance mécanique. Les simulations de procédés permettent de prédire le comportement d'un procédé en utilisant des relations fondamentales, telles que des bilans de matière, énergétiques et des équilibres de phases et chimiques. On peut alors simuler des procédés de grandes complexités si la base de données thermodynamiques est fiable, si le procédé est bien décrit par les différentes opérations unitaires et si les conditions opératoires sont réalistes.



Pour effectuer une simulation du procédé, il faut au préalable renseigner les différentes opérations unitaires (pression, température, nombre d'étages pour les colonnes...) et initialiser les flux d'entrée. Dans le cas où le procédé comporte des boucles de recyclage, le logiciel déterminera le régime permanent par itération successive.

Aspen Plus<sup>TM</sup> comporte une importante base de données afin de calculer directement l'état thermodynamique d'un système. Il convient de vérifier à partir de données bibliographiques que la représentation d'un système est correctement décrite par les paramètres par défaut du logiciel. Dans le cas contraire, il est possible de rentrer ses propres paramètres ou de les déterminer par régression directement avec le logiciel.

### 2.3.2 Description des centrales de référence

Les centrales de référence sont une centrale NGCC de 475,7 MW utilisant une turbine haute technologie GE9H et une centrale CP sous-critique de 583 MW. Ces centrales ont été entièrement modélisées sous Aspen Plus<sup>TM</sup>.

#### 2.3.2.1 La centrale NGCC

La centrale NGCC est composée de la turbine à combustion type GE9H, de la chaudière et du poste d'eau qui collecte l'eau liquide du cycle vapeur (Figure 54).

La turbine à combustion comprend le compresseur d'air (cmp), la chambre de combustion (RGibbs) et la turbine (G-turb). L'air est pris aux conditions iso (0,1013 MPa, 288,15 K et 60% d'humidité relative). Le taux de compression de l'air est fixé pour atteindre la valeur du débit réduit  $Q_R$  fixée par le dimensionnement de la turbine (Equation 2-43). Il est de l'ordre de 24,1 dans le cas présent.

$$Q_R = \frac{Q_{mass} \cdot \sqrt{T_{in}}}{P_{in}} \quad 2-43$$

où  $Q_{mass}$  est le débit massique des fumées en entrée de turbine ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $P_{in}$  la pression en entrée de turbine (Pa) et  $T_{in}$  la température en entrée de turbine (K).

L'air et le gaz naturel sont ensuite introduits dans la chambre de combustion modélisée par un réacteur type RGibbs qui utilise la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour calculer l'équilibre. Après combustion, les fumées sont refroidies par de la vapeur soutirée en sortie de la turbine haute pression (turb HP) du cycle vapeur. Cette vapeur sert à limiter la température au niveau des premiers aubages de la turbine. Les fumées sont alors détendues dans la turbine jusqu'à la pression atmosphérique.

Le rendement isentropique du compresseur  $\eta_{comp}$  et de la turbine  $\eta_{turb}$  sont respectivement fonction du taux de compression  $\rho_{comp}$  et du taux de détente  $\rho_{turb}$ .

$$\eta_{comp} = \eta_{comp\_nom} \left[ -1,2362x_{comp}^4 + 3,6721x_{comp}^3 - 4,2434x_{comp}^2 + 2,3957x_{comp} + 0,4117 \right] \quad 2-44$$

$$\text{Avec } x_{comp} = \frac{\rho_{comp}}{\rho_{comp\_nom}} \quad 2-45$$

$$\eta_{turb} = \eta_{turb\_nom} \left[ -0,1399x_{turb}^3 + 0,4521x_{turb}^2 - 0,4979x_{turb} + 1,1861 \right] \quad 2-46$$

$$\text{Avec } x_{turb} = \frac{\rho_{turb}}{\rho_{turb\_nom}} \quad 2-47$$

$\eta_{comp\_nom}$  et  $\rho_{comp\_nom}$  sont respectivement le rendement isentropique de compression nominal et le taux de compression nominal. Dans le cas présent, ils valent respectivement 0,89 et 23.  $\eta_{turb\_nom}$  et  $\rho_{turb\_nom}$  sont respectivement le rendement isentropique de détente nominal et le taux de détente nominal. Dans le cas présent, ils valent respectivement 0,91 et 0,04651. Le rendement mécanique du compresseur et de la turbine vaut 0,9989. Le rendement de l'alternateur est égal à 0,985.

En ce qui concerne la chambre de combustion, les pertes de charge sont égales à 2% de la pression en entrée et les pertes thermiques correspondent à 0,2% de la puissance thermique du gaz naturel.

La turbine à combustion produit 314,9 MW. Les fumées sont ensuite dirigées dans la chaudière pour alimenter un cycle de Rankine. L'eau est délivrée dans la chaudière à différents niveaux de pression grâce à trois pompes (bp), (ip) et (hp). La chaudière est constituée de différents échangeurs de chaleur :

- Des économiseurs : (ltec), (ipecc) et (htec). Ils permettent de récupérer de la chaleur basse qualité pour préchauffer l'eau liquide avant évaporation.
- Des évaporateurs : (evlp), (evip) et (evhp) pour les trois niveaux de pression (basse pression BP, moyenne pression MP et haute pression HP).
- Des surchauffeurs : (lpsh), (ipsh), (hpsh2), (rh) et (hpsh) pour la vapeur d'eau BP, MP et HP.

La vapeur HP surchauffée est injectée dans la partie HP de la turbine à vapeur (turb HP). Après détente, elle est mélangée avec la vapeur MP et resurchauffée avant d'être introduite dans les étages MP de la turbine à vapeur (turb MP). La vapeur sortant de la partie MP de la turbine est directement mélangée avec la vapeur BP et détendue dans les derniers étages de la turbine à vapeur (turb BP). La pression de condensation en sortie du dernier étage de la turbine est fixée à 3900 Pa, soit une température de 301,7 K. Le rendement associé à chaque étage de la turbine est donné dans le Tableau 17. Le rendement de l'alternateur vaut 0,9845.

**Tableau 17. Rendement de la turbine à vapeur - NGCC**

	Turbine HP	Turbine MP	Turbine LP
Rendement isentropique	0,892	0,886	0,913
Rendement mécanique	0,988	0,989	0,988
Pression de sortie (MPa)	2,48	0,32	0,0039

La turbine à vapeur produit 163,4 MW. La vapeur détendue est condensée dans l'échangeur (cond). L'eau condensée récupère la chaleur basse qualité des fumées dans l'échangeur (rc) et est envoyé vers (baca) qui constitue le réservoir de stockage de l'eau. De la vapeur BP est soutirée pour que l'eau liquide dans le réservoir soit à son point d'ébullition à 0,572 MPa, soit 430,15 K.

L'équation d'état Redlich-Kwong-Soave a été utilisée dans les simulations, excepté pour le cycle eau où le modèle STEAMNBS a été appliqué (Annexe 5).

Les caractéristiques de la centrale NGCC de référence sont répertoriées dans le Tableau 18.

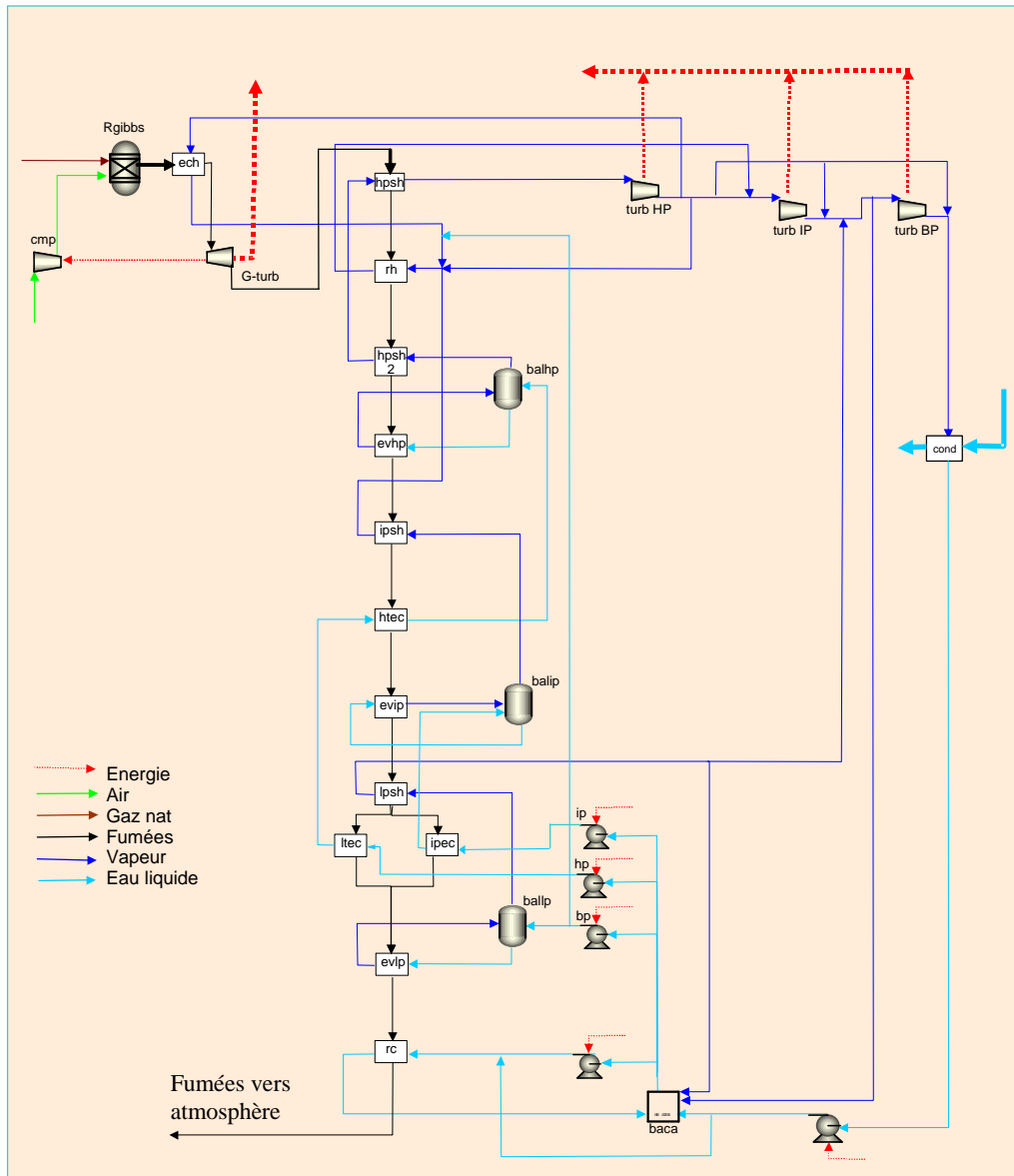


Figure 54. Schéma de la centrale NGCC développée sous Aspen Plus™

Tableau 18. Caractéristiques de la centrale NGCC

		NGCC de référence
Pression de sortie du compresseur de la TAC	MPa	2,44
Température d'entrée de la turbine	K	1700
Température de sortie de la turbine	K	917
Pression de sortie de la turbine	MPa	0,116
Pression de la vapeur HP	MPa	16,50
Pression de la vapeur MP	MPa	2,27
Pression de la vapeur LP	MPa	0,320
Pression de condensation	Pa	3900
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	837
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	840

Le gaz naturel est disponible à 1,953 MPa et contient approximativement 91,2 mol.% de méthane (Tableau 19). Le débit de combustible est de 16,26 kg.s<sup>-1</sup> et celui de l'air 585 kg.s<sup>-1</sup>. La puissance thermique du gaz naturel est de 800 MW (PCI).

**Tableau 19. Caractéristiques du gaz naturel**

Pression	MPa	1,953
Température	K	294,8
Composition		
CH <sub>4</sub>	mol.%	91,204
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	mol.%	7,399
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	mol.%	0,739
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	mol.%	0,121
N <sub>2</sub>	mol.%	0,517
PCI	kJ.kg <sup>-1</sup>	49203

La puissance électrique nette délivrée par la centrale est de 475,7 MW soit un rendement de 59,5% (PCI). La quantité de CO<sub>2</sub> émise par la centrale est de 338 g.kWh<sup>-1</sup>. Le modèle de la centrale a été validé par des données constructeur. Le rendement calculé est en accord avec celui affiché par General Electric (Matta et al., 2000).

### 2.3.2.2 La centrale CP

La centrale CP est composée de trois parties (Figure 55) :

- Le préchauffage de l'air
- La chaudière de récupération de la chaleur
- Le cycle vapeur

L'air nécessaire à la combustion du charbon est préchauffé par les fumées sortantes de la chaudière dans l'échangeur thermique (recup). En pratique, le charbon est broyé en fines particules puis brûlé dans le foyer de la chaudière. Le logiciel ne peut brûler pas le charbon directement, car il est sous forme solide. Le charbon est caractérisé par l'analyse immédiate (humidité, cendres, matières volatiles et carbone fixe), l'analyse élémentaire (cendres, carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) et l'analyse de ses composés soufrés (pyrite, sulfate et organique). Le réacteur (decomp) permet de décomposer le charbon avant injection dans la chaudière. En phase vapeur, on retrouve différents éléments : H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, et O<sub>2</sub>. Le carbone, le soufre et les cendres restent sous forme solide. Le réacteur (RGibbs) représente les brûleurs de la chaudière. Ce réacteur utilise la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour calculer l'équilibre. Après combustion, on retrouve principalement dans la phase gazeuse : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> et un excès d'O<sub>2</sub>. La chaleur dégagée par les réactions exothermiques permet d'évaporer de l'eau liquide dans l'échangeur (mur). Les fumées remontent ensuite dans la chaudière en cédant leur chaleur dans différents échangeurs :

- Les échangeurs (eco1) et (eco2) sont des économiseurs.
- Les autres échangeurs de la chaudière sont des surchauffeurs de la vapeur d'eau HP et MP. L'échangeur (sht) est le dernier surchauffeur de la vapeur HP et l'échangeur (rht) est le resurchauffeur de la vapeur MP. La vapeur BP n'est pas resurchauffée.

La vapeur HP et MP est envoyée vers les différents étages de la turbine à vapeur. De la vapeur est soutirée en sortie de l'étage (Th7) et (Th6) pour préchauffer l'eau liquide HP avant la chaudière (échangeurs (sbt)). De la vapeur est soutirée en sortie de l'étage (Th5) pour alimenter

une turbine entraînant la pompe de compression de l'eau liquide (pmp2). De la vapeur est soustrée régulièrement dans les étages MP et BP de la turbine (en sortie de (Th5), (Th4), (Th3), (Th2) et (Th1)) pour préchauffer l'eau liquide avant d'entrer dans la chaudière (échangeurs (repu), (Re1), (Re2), (Re3), (Re4) et (baca)). La pression de condensation en sortie du dernier étage de la turbine (echp) est fixée à 3900 Pa, soit une température de 301,7 K. Tous les flux de vapeur d'eau sont condensés dans l'échangeur (cond). Le réservoir d'eau situé après cet échangeur est donc à 301,7 K. La pompe (pmp1) comprime l'eau liquide jusqu'à 1,204 MPa avant d'être injectée dans le circuit de préchauffage.

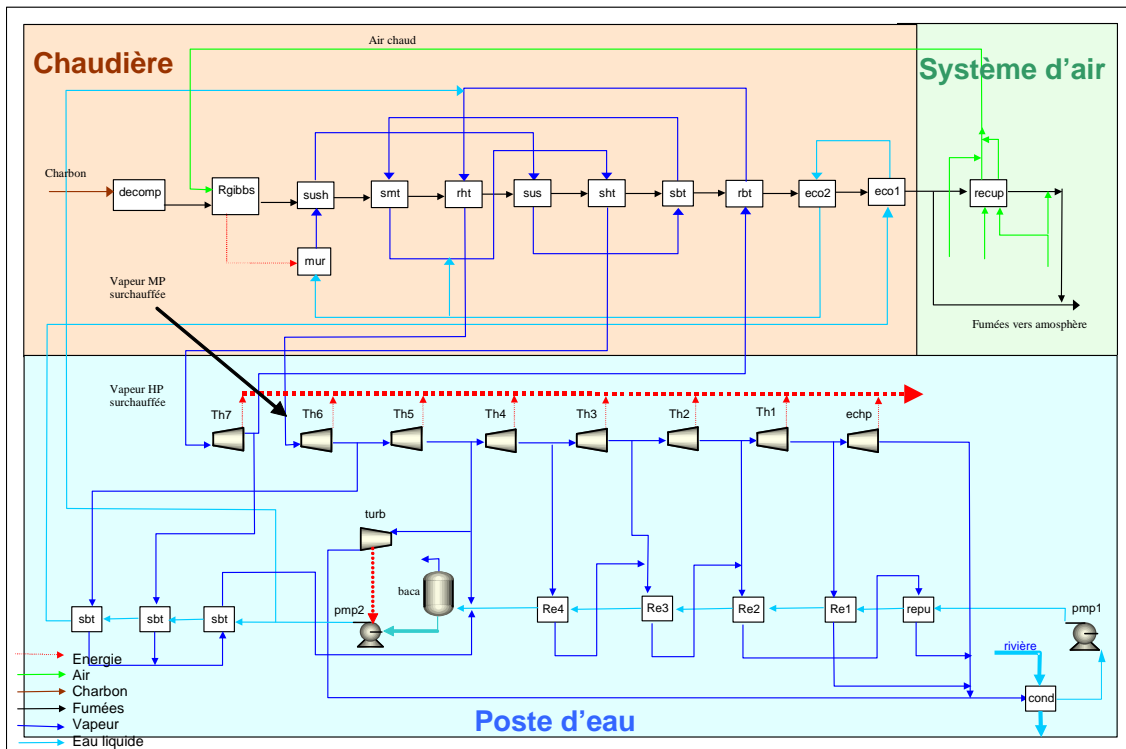


Figure 55. Schéma de la centrale CP développée sous Aspen Plus™

Le rendement de chaque étage de la turbine à vapeur est donné dans le Tableau 20 ainsi que la pression en sortie de l'étage.

Tableau 20. Caractéristiques des étages de la turbine à vapeur –CP sous-critique

	Rendement isentropique	Pression de sortie (MPa)
Th7	0,79	3,7381
Th6	0,97	2,2297
Th5	0,93	1,1103
Th4	0,92	0,4136
Th3	0,86	0,1059
Th2	0,86	0,0431
Th1	0,84	0,0147
Echp	0,72	0,0039

L'équation d'état Redlich-Kwong-Soave a été utilisée dans les simulations, excepté pour le cycle eau où le modèle STEAMNBS a été appliqué (Annexe 5).

Les caractéristiques de la centrale CP de référence sont répertoriées dans le Tableau 21.

**Tableau 21. Caractéristiques de la centrale CP sous-critique**

		Centrale CP de référence
Débit de charbon	kg.s <sup>-1</sup>	56,0
Température en sortie du foyer	K	1499
Débit de vapeur HP	kg.s <sup>-1</sup>	459,5
Débit de vapeur MP	kg.s <sup>-1</sup>	424,9
Pression de la vapeur HP	MPa	17,1
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	806,5
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	813,0
Pression de condensation	Pa	3900

Le charbon utilisé est du type sud-africain. Sa composition est donnée dans le Tableau 22.

**Tableau 22. Composition du charbon Sud-Africain**

Analyse immédiate (mass.%)	Humidité	7,06
	Cendres	15,47
	Matières volatiles	30,00
	Carbone fixe	47,47
Analyse élémentaire (mass.%, sur sec)	Cendres	16,65
	C	69,35
	H	4,45
	O	7,51
	N	1,04
	S	1,00
PCI	kJ.kg <sup>-1</sup>	25756
PCS	kJ.kg <sup>-1</sup>	26851

Le débit de charbon est de 56 kg.s<sup>-1</sup> et celui de l'air de 581,4 kg.s<sup>-1</sup>. La puissance thermique en entrée de chaudière est de 1442,3 MW (PCI) et la puissance échangée dans la chaudière de 1281,8 MW. En sortie de chaudière, les fumées sont à 602 K. Après préchauffage de l'air, les fumées sont 387 K.

La puissance électrique nette délivrée par la centrale est de 555,6 MW soit un rendement de 38,5% (PCI). La quantité de CO<sub>2</sub> émise par la centrale est de 857 g.kWh<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Description du procédé de captage

Le procédé de captage du CO<sub>2</sub> utilisé est conventionnel (Figure 56). Les fumées sont tout d'abord compressées (CPR1) pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles entrent dans un échangeur thermique (ECH1) où elles sont refroidies jusqu'à 313,15 K, température de la colonne d'absorption. Elles sont alors lavées à contre-courant par une solution aqueuse d'amines. Pendant l'absorption, le taux de charge en CO<sub>2</sub> dans le solvant augmente de sa valeur la plus faible  $\alpha_{pauv}$  en tête de colonne jusqu'à sa plus haute valeur  $\alpha_{rich}$  au pied de la

colonne. Les fumées épurées en CO<sub>2</sub>, récupérées en tête de colonne, vont servir à refroidir les fumées entrant dans le procédé. Le solvant enrichi en CO<sub>2</sub> est, quant à lui, pompé avant la colonne de régénération pour compenser les pertes de charge dans la colonne et minimiser le travail de compression du flux de CO<sub>2</sub>. Le solvant riche est préchauffé dans un second échangeur thermique (ECH2) par le solvant récupéré au pied de la colonne de régénération. Une température de pincement, de 10 K a été choisie pour cet échangeur. La température de pincement est l'écart minimal observé entre la température de deux flux lors d'un échange thermique. La puissance thermique requise pour la régénération de l'amine est fournie par la condensation de vapeur d'eau BP au niveau du rebouilleur. Le taux de charge en CO<sub>2</sub> revient alors à sa valeur nominale  $\alpha_{pauv}$ . Le solvant régénéré pourra alors être réutilisé dans la colonne d'absorption après pompage et refroidissement. Le condenseur en tête de colonne de régénération fonctionne à 303,15 K et permet de retirer la majeure partie de l'eau du flux de CO<sub>2</sub>. Le flux de CO<sub>2</sub> est alors comprimé jusqu'à 6,5 MPa dans un compresseur (MCPR) à 4 étages avec refroidissements intermédiaires à 308,15 K. Il est déshydraté grâce à un procédé de triéthylène glycol (TEG). La fraction molaire résiduelle a été fixée à 20 ppm pour minimiser le risque de formation d'hydrates et de corrosion lors du transport en pipeline. Le flux de CO<sub>2</sub> est enfin comprimé jusqu'à 15 MPa (CPR2). Il est refroidi à 310 K pour augmenter la densité du CO<sub>2</sub>, nécessaire au transport.

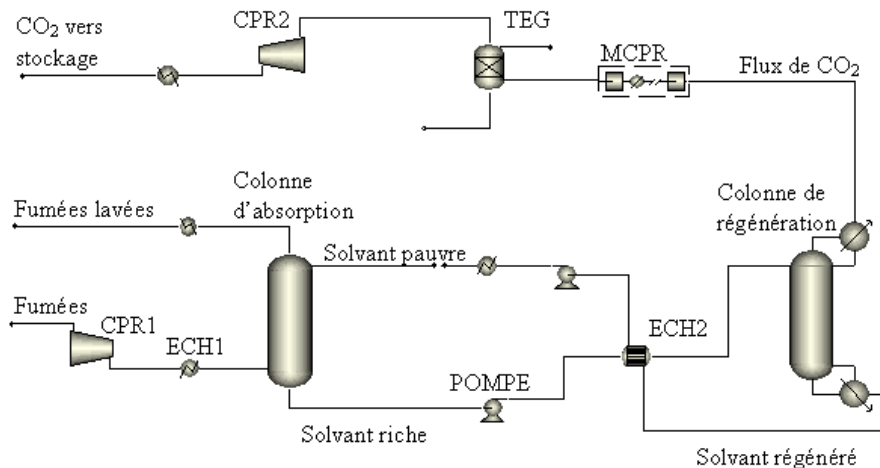


Figure 56. Procédé de captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique

Le rendement isentropique du compresseur CPR1 est égal à 0,72, celui du compresseur étagé 0,85 et celui du compresseur finale de 0,87. Une perte de charge de 0,01 MPa a été considérée dans la colonne d'absorption ainsi que dans la colonne de régénération.

### 2.3.4 Disponibilité de la vapeur d'eau BP

Le procédé de captage aux amines peut être appliqué aux deux types de centrales électriques : NGCC et CP. Alie (2004) a montré qu'il était préférable, d'un point de vue énergétique, de soutirer de la vapeur BP au niveau du cycle vapeur pour la régénération du solvant plutôt que de produire cette vapeur spécialement pour le procédé de captage, même si cela permet d'augmenter la flexibilité du procédé. Selon le type de centrale, la vapeur d'eau ne sera pas disponible au même niveau de pression. Etant donné que seule la chaleur de condensation est utilisée pour la régénération, il est nécessaire que la pression de la vapeur soit suffisante pour que la température de rosée de la vapeur soit supérieure à la température du rebouilleur.

La vapeur BP peut être extraite à 0,32 MPa pour une centrale NGCC et à 0,414 MPa pour une centrale CP (Tableau 23). Pour cette dernière centrale, il est impossible d'utiliser de la vapeur d'eau à plus basse pression car la température de condensation ne serait pas suffisante pour la régénération. En considérant les pertes de charge, la pression de la vapeur BP au niveau de la colonne de régénération a été prise égale à 0,22 MPa pour la centrale NGCC et 0,3 MPa pour la centrale CP. La température de condensation de la vapeur est respectivement de 396,43 K et 406,7 K. Cette température fixe le niveau maximal de la température de fonctionnement de la colonne de régénération.

**Tableau 23. Caractéristiques de la vapeur BP disponible**

		NGCC	CP
		Vapeur BP	Vapeur BP
Débit	kg.s <sup>-1</sup>	106,3	337,0
Pression	MPa	0,32	0,414
Température	K	566,5	514,8

Etant donné que seule la chaleur de condensation peut être utilisée pour la régénération du solvant, la vapeur BP est refroidie jusqu'à son point de rosée avant la colonne de régénération. La chaleur dégagée peut être récupérée pour d'autres applications (intégration dans le cycle vapeur, préchauffage du solvant avant la colonne de régénération, chauffage de l'eau dans le réservoir, production d'eau chaude...). Dans le cas présent, cette chaleur a été inutilisée.

L'eau liquide, récupérée après avoir été condensée au niveau de la colonne de régénération, est encore chaude, supérieure à 380 K.

Pour la centrale NGCC, cette eau est mélangée avec le condensat récupéré en sortie du condenseur situé en aval de la turbine à vapeur. La température du condensat est à environ 302 K. L'effluent résultant est pompé puis est envoyé vers l'échangeur (rc) (Figure 54) pour récupérer la chaleur basse qualité des fumées comme dans la centrale NGCC de référence. Plus le débit de vapeur soutiré est important moins l'écart de température entre l'eau et les fumées est grand. Une température de pincement minimale de 5 K a été spécifiée dans cet échangeur. La température des fumées en sortie de chaudière augmente donc avec le débit soutiré. L'eau est ensuite envoyée vers le réservoir d'eau. Comme dans la centrale NGCC de référence, de la vapeur BP est soutirée pour que l'eau liquide dans le réservoir soit à son point d'ébullition.

Pour la centrale CP, l'eau condensée est directement renvoyée vers le réservoir d'eau à 301,7 K. La chaleur contenue dans cette eau est donc perdue. Elle pourrait être utilisée pour préchauffer l'eau liquide au niveau de l'échangeur (Re4) sur la Figure 55 (Alie, 2004).

### 2.3.5 Modèles thermodynamiques

Le choix du modèle thermodynamique est très important. Aspen propose des inserts pour certains systèmes électrolytiques permettant de déterminer l'équilibre liquide-vapeur des systèmes eau-amine-CO<sub>2</sub>. Les inserts sont des sauvegardes réalisées par AspenTech regroupant différents paramètres. Dans les cas de systèmes électrolytiques, les inserts comprennent :

- Les réactions chimiques avec les constantes d'équilibre
- Le modèle thermodynamique utilisé
- Les paramètres d'interaction entre les composants (relatifs aux modèles thermodynamiques)
- Les paramètres du modèle de la constante de Henry.
- La constante diélectrique pour les amines



Suivant l'insert utilisé, les paramètres sont tirés de sources différentes (AspenTech, 2003b). L'estimation des équilibres liquide-vapeur sera donc différente.

### 2.3.5.1 Solution aqueuse de MEA

En ce qui concerne la MEA, deux inserts ont été évalués : EMEA et MEA. Ces deux inserts utilisent le modèle NRTL électrolyte pour calculer les propriétés du système H<sub>2</sub>O-MEA-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S pour des températures allant jusqu'à 393 K. Les solutions aqueuses d'amine sont limitées à une concentration en MEA de 50 mass.%.

Les réactions chimiques mises en jeu sont :



Le calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MEA à 15,5 mass.% a été comparé avec les données d'Austgen et Rochelle (1991) (Figure 57). Pour une solution à 30 mass.%, les données de Jou et al. (1995) ont été utilisées pour valider le modèle thermodynamique (Figure 58). Les modèles représentent très bien les données de Austgen et Rochelle (1991), pour les deux températures et au moins jusqu'à un taux de charge de 0,7 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA. Des divergences apparaissent entre les deux inserts pour les plus faibles taux de charge, notamment à 313 K. Pour une solution de 30 mass.% en MEA, les deux inserts sous-estiment la solubilité du CO<sub>2</sub> à 313 K pour des taux de charge supérieurs à 0,3 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA. Cela aura pour conséquence un débit de solution plus important à un taux de charge donné et une diminution de la valeur du taux de charge à l'équilibre. A 393 K, l'insert EMEA représente correctement les données de Jou et al. (1995) contrairement à l'insert MEA. L'insert EMEA a donc été utilisé dans la suite de l'étude.

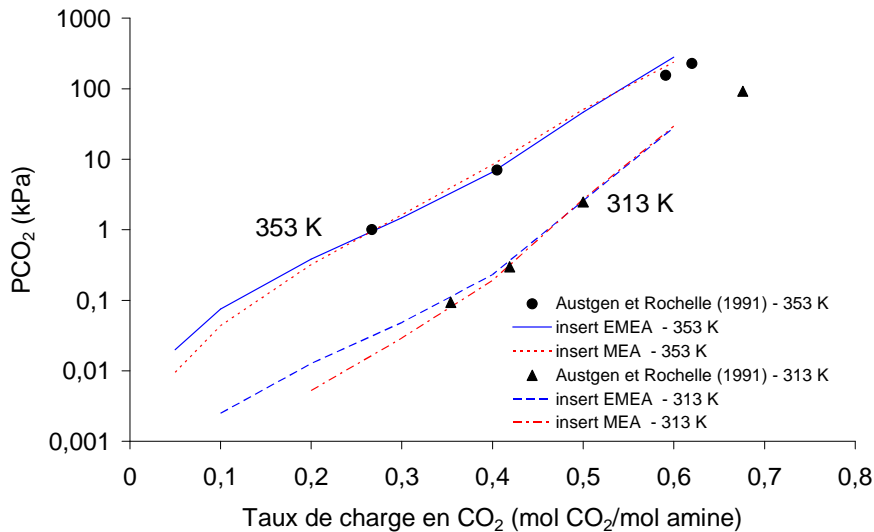


Figure 57. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MEA (15,5 mass.%) à 313 K et 353 K

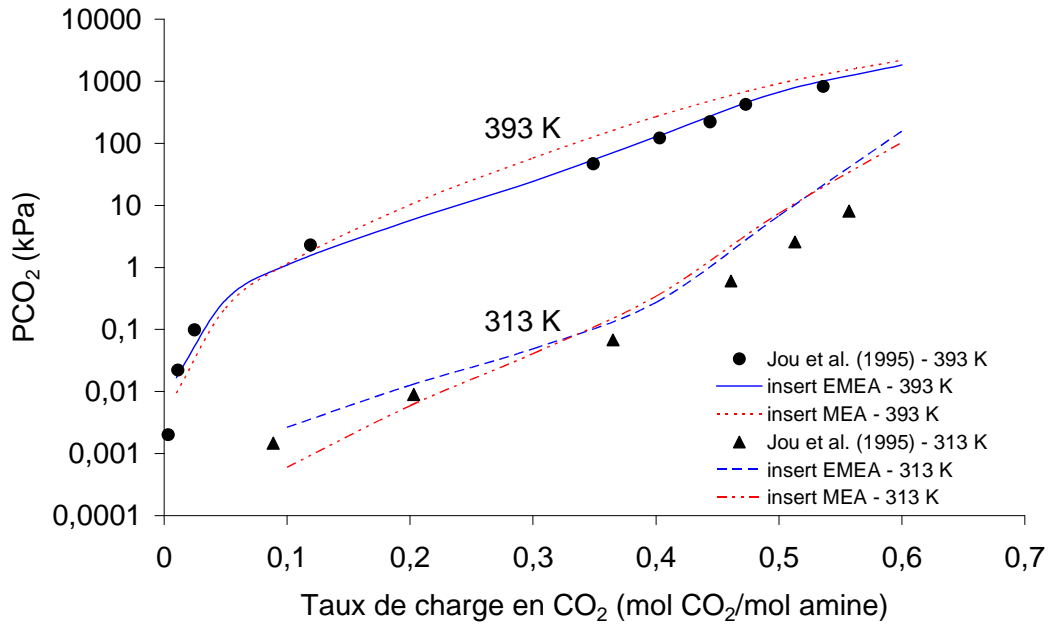


Figure 58. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MEA (30 mass.%) à 313 K et 393 K

### 2.3.5.2 Solution aqueuse de MDEA

Pour la MDEA, trois inserts ont été testés: EMDEA, MDEA et PMDEA. Les deux premiers inserts font appel au modèle NRTL électrolyte tandis que le dernier utilise le modèle thermodynamique SYSOP15.

Les réactions chimiques mises en jeu sont :



La solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA déterminée par le logiciel a été comparée aux données de Jou et al. (1982) et Austgen et Rochelle (1991). La Figure 59 représente la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse contenant 25 mass.% de MDEA et la Figure 60 la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse contenant 50 mass.% de MDEA. Les différents inserts représentent de façon très satisfaisante les données expérimentales, excepté l'insert MDEA qui présente une déviation importante à 313 K aux taux de charge élevés pour une solution aqueuse contenant 50 mass.% de MDEA. Pour les simulations, l'insert EMDEA a été utilisé.

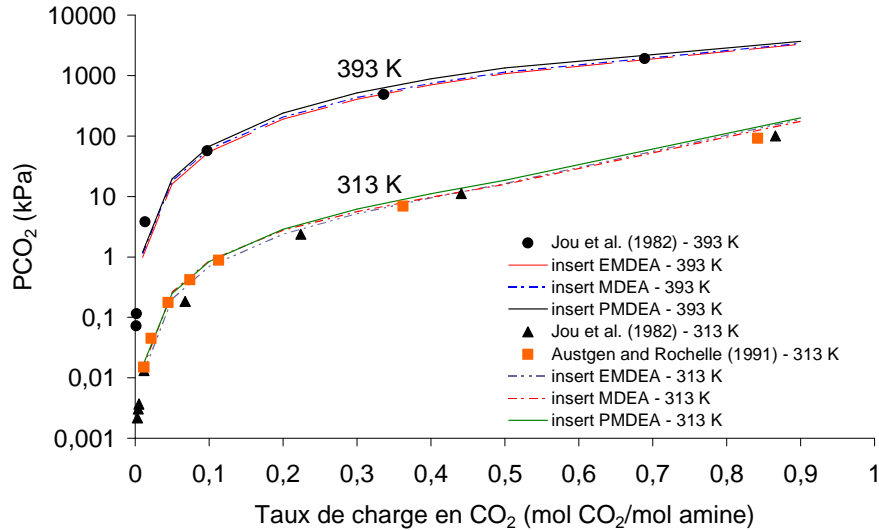


Figure 59. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA (25 mass.%) à 313 K et 393 K

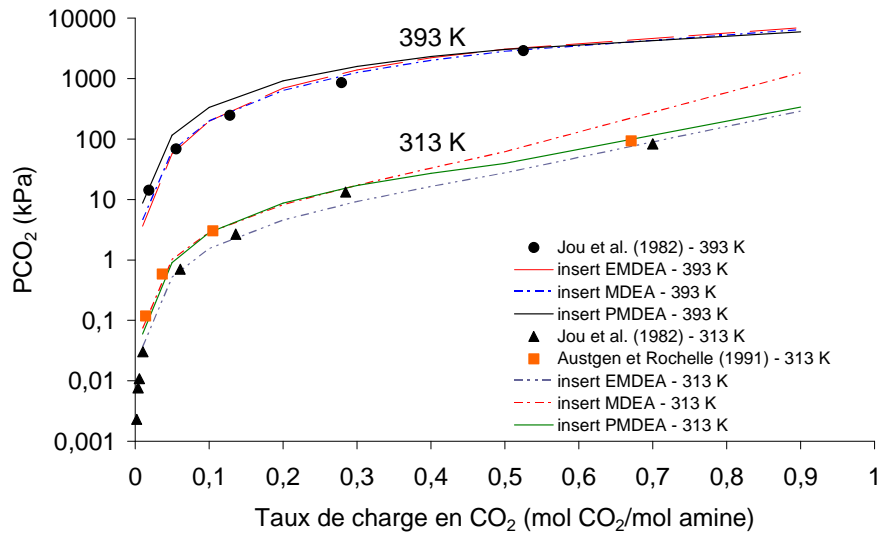


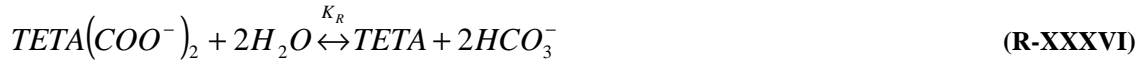
Figure 60. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA (50 mass.%) à 313 K et 393 K

### 2.3.5.3 Solution aqueuse de MDEA-TETA

Les données d'équilibre obtenues pour les différents solvants étudiés (Annexe 3) ont été modélisées avec le modèle NRTL électrolyte (Annexe 5) d'Aspen Plus<sup>TM</sup>. Ce logiciel possède un module de régression (DRS : Data Regression System) permettant d'ajuster les différents paramètres d'un modèle thermodynamique pour représenter les équilibres liquide-vapeur. Ce module a déjà utilisé avec succès dans la littérature (Aroua et al., 2002).

#### 2.3.5.3.1 Le système réactionnel

Les réactions chimiques mises en jeu sont celles relatives à la MDEA (Réactions R-XXXI à R-XXXIV) auxquelles sont ajoutées la réaction de dissociation de la TETA et la réaction de réversibilité du bicarbamate en bicarbonate. La réaction directe entre la TETA et le CO<sub>2</sub> se déduit par combinaison des réactions R-XXXIII et R-XXXVI.



L'insert EMDEA qui a été sélectionné pour les simulations de captage du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses de MDEA constitue la base du modèle thermodynamique de ce mélange d'amines. Les paramètres relatifs au système H<sub>2</sub>O-MDEA-CO<sub>2</sub> sont inclus dans le modèle et n'ont pas été modifiés lors de l'ajustement des paramètres thermodynamiques.

### 2.3.5.3.2 La fonction objectif

La fonction objectif est du type Maximum likelihood qui est une généralisation de la méthode des moindres carrés. Avec cette fonction objectif, les paramètres sont régressés sur l'ensemble des données expérimentales : pression, température, fraction molaire en phase liquide et en phase gazeuse. Elle définie par :

$$F_{obj} = \sum_{n=1}^{NGR} PG_n \sum_{i=1}^{ND_n} \left[ \left( \frac{T_{cal,i} - T_{exp,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left( \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC_n-1} \left( \frac{x_{cal,i,j} - x_{exp,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC_n-1} \left( \frac{y_{cal,i,j} - y_{exp,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad \text{2-48}$$

Avec  $F_{obj}$  la fonction objectif,  $NGR$  le nombre de groupes de données,  $PG_n$  le poids du groupe  $n$ ,  $ND_n$  le nombre de points expérimentaux dans le groupe de données  $n$ ,  $NC_n$  le nombre de composés présents dans le groupe de données  $n$  et  $\sigma_{Z,i}$  la déviation standard au point  $i$  pour la variable  $Z$ .

Les données expérimentales sont rentrées sous Aspen Plus<sup>TM</sup> sous forme de groupe de données. Une déviation standard peut être spécifiée pour chaque point expérimental. Pour notre système, quatre groupes de données ont été créés, un pour chaque solvant. Nous avons considéré un poids équivalent pour chaque groupe. Pour faciliter la convergence de la régression, la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre a été utilisée à la place de la pression totale. Une fraction molaire du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse de 1 a donc été spécifiée dans les groupes de données. La déviation standard pour chaque variable est la même dans les différents groupes (Tableau 24). Les déviations standards peuvent être données en valeur absolue ou relatives. Une déviation suffisamment grande pour la pression a été choisie pour améliorer l'estimation de la température, variable pour laquelle les incertitudes sont bien moindres que pour la pression. Des essais avec une déviation plus faible conduisaient à des écarts de température entre la valeur calculée et la valeur expérimentale supérieure à 10 K.

**Tableau 24. Déviation standard pour chaque variable**

$\sigma_T$ (K)	$\sigma_P$ (%)	$\sigma_x$ (%)	$\sigma_y$ (-)
0,2	10%	0,1%	0,0001

La régression des données est effectuée en ne considérant que les compositions apparentes, et non pas les compositions réelles. Seuls l'eau, le CO<sub>2</sub>, la MDEA et la TETA sont considérées lors de la régression.

### 2.3.5.3.3 Résultats

Vingt-deux paramètres ont été régressés sur 198 points expérimentaux. Ces paramètres sont :

- Les constantes d'équilibre de la réaction R-XXXV et de la réaction R-XXXVI. Elles s'écrivent sous la forme :

$$K = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad 2-49$$

- Les paramètres d'interaction binaire entre la MDEA et la TETA et des paramètres d'interaction de paires électrolytiques relatifs au modèle NRTL électrolyte. Ces paramètres s'écrivent sous la forme :

$$\tau = A + \frac{B}{T} \quad 2-50$$

Les paramètres ajustés sont disponibles dans le Tableau 25. La constante d'équilibre  $K_R$  est très grande, impliquant que le bicarbamate est instable. Le dioxyde de carbone se trouve principalement sous forme de bicarbonate. Ce résultat ne représente pas forcément la réalité. Le schéma réactionnel simplifié pourrait être à l'origine de ce constat. Il aurait peut-être fallu décomposer la formation du bicarbamate en deux étapes incluant la formation du monocarbamate. De plus il faut signaler que les paramètres thermodynamiques ainsi que les constantes d'équilibre du système  $H_2O$ -MDEA- $CO_2$  n'ont pas été modifiés. Le risque est que l'influence de la TETA sur ce système ne soit pas complètement prise en compte. Plusieurs auteurs ont ainsi recalculé des constantes d'équilibre supposées connues pour améliorer la précision du modèle thermodynamique (Austgen et Rochelle, 1991 ; Dang et Rochelle, 2001).

**Tableau 25. Paramètres ajustés**

Paramètres	A	B ( $K^{-1}$ )
$K_D$	-18,53	-2023,7
$K_R$	18,568	-2599,4
$\tau_{MDEA,TETA}$	-1,37169927	-139,71015
$\tau_{H_2O,TETAH^+,HCO_3^-}$	20,0	-3276,33587
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,H_2O}$	-7,92985057	989,230292
$\tau_{CO_2,TETAH^+,HCO_3^-}$	20,0	-7771,14794
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,CO_2}$	-0,12491408	-1694,26649
$\tau_{MDEA,TETAH^+,HCO_3^-}$	9,91981215	-1576,15049
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,MDEA}$	-0,94768997	-637,188235
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^-,TETAH^+,HCO_3^-}$	-10,5336211	3533,47469
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,MDEAH^+,HCO_3^-}$	10,1586675	-233,252918

La précision du modèle thermodynamique est représentée par la déviation relative moyenne (DEV). Dans le cas de la pression, elle se calcule par :

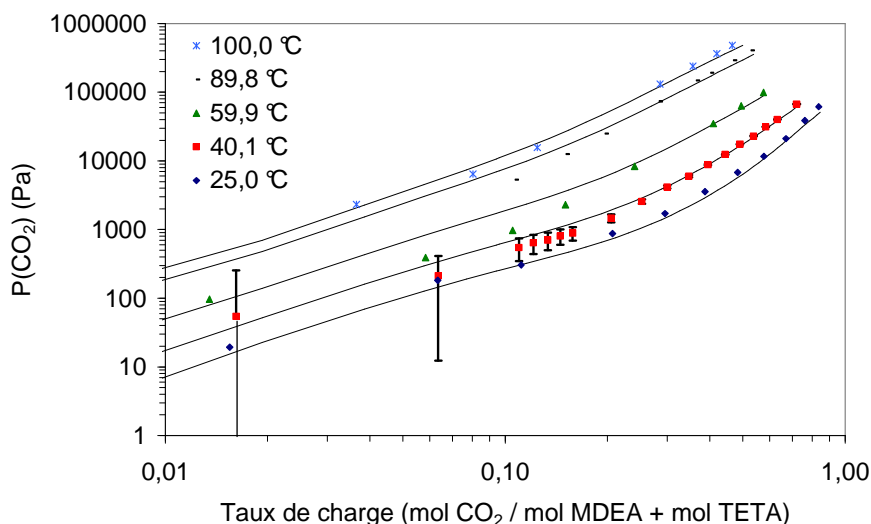
$$DEV(P) = \frac{100 \cdot \sum_{i=1}^{ND} \frac{|P_{cal,i} - P_{exp,i}|}{P_{exp,i}}}{ND} \quad (\%) \quad \text{2-51}$$

La déviation relative moyenne sur la pression a été calculée pour chaque solvant (Tableau 26). Elle est acceptable pour tous les solvants sauf le numéro 2, avec une valeur comprise entre 12,8 et 23,2%. L'ordre de grandeur que l'on peut trouver dans la littérature se situe généralement autour de 15% (Austgen et Rochelle, 1991 ; Li et Mather, 1994). Nous avons remarqué que la solubilité à 298 K était en général mal représentée par le modèle thermodynamique. La déviation relative moyenne sur la pression a été recalculée sans ces valeurs. La précision est meilleure sauf pour le solvant 2. C'est la solubilité du CO<sub>2</sub> avec le solvant 4 qui est la mieux représentée.

**Tableau 26. Précision de la modélisation**

	DEV(P) (%)	DEV(P) (%) sans valeurs à 298 K
Solvant 1	19,0	14,6
Solvant 2	38,2	40,9
Solvant 3	23,2	19,0
Solvant 4	12,8	11,7

La Figure 61 représente la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant 4, les valeurs expérimentales et l'estimation par le modèle thermodynamique. Les moyennes et hautes pressions sont bien représentées par le modèle. L'erreur devient plus importante à faible taux de charge. Cela pourrait être dû à l'incertitude sur la mesure pour des pressions partielles en CO<sub>2</sub> relativement faible. Conformément à ce qui a été dit dans le paragraphe 2.2.2.9 lors de la comparaison avec un solvant à base de MDEA, il semblerait que les pressions partielles en CO<sub>2</sub> mesurées soient surestimées à faible taux de charge. Les barres d'incertitude présentes sur le graphique sont à ± 200 Pa.



**Figure 61. Solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant 4 (expérimental et modélisation)**

### 2.3.6 Caractéristiques des fumées

Deux types de fumées ont été étudiés (Tableau 27). Le premier type correspond à une centrale NGCC de 480 MW et le second une centrale CP sous-critique de 600 MW avec désulfurisation. La concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées est de 4,97 mol.% pour la centrale au gaz naturel et de 14,0 mol.% pour la centrale au charbon.

**Tableau 27. Caractéristiques des fumées**

		NGCC	CP
Composition /mol.%	H <sub>2</sub> O	11,02	6,4
	CO <sub>2</sub>	4,97	14,0
	O <sub>2</sub>	9,73	3,8
	N <sub>2</sub>	74,28	75,6
Pression /MPa	0,1015	0,0913	
Température /K	373	369	

## 2.4 Résultats des simulations

Avec Aspen Plus™, il est possible de simuler l'absorption du CO<sub>2</sub> à partir des données d'équilibre. L'équilibre thermodynamique est supposé atteint en chaque endroit du procédé.

Pour chaque centrale, le captage du CO<sub>2</sub> a été évalué avec une solution aqueuse de MEA, de MDEA et du mélange MDEA-TETA. Dans ce qui suit, six cas sont distingués suivant le type de centrale et le type de solvant : NGCC-MEA, NGCC-MDEA, NGCC-MDEA-TETA, CP-MEA, CP-MDEA et CP-MDEA-TETA. Le taux de captage du CO<sub>2</sub> est compris entre 85 et 98%.

L'éventail de concentration en MEA varie de 10 à 30 mass.% avec un taux de charge pauvre  $\alpha_{pauv}$  compris entre 0,1 et 0,3 mol de CO<sub>2</sub> / mol MEA. Il n'est pas approprié de diminuer la valeur de  $\alpha_{pauv}$  en-deçà de 0,1 mol/mol car la chaleur de régénération devient trop importante comme le montrera les résultats suivants. La concentration en MEA a été limitée à 30 mass.% pour tenir compte des limitations due aux éventuels problèmes de corrosion. Pour la MDEA, trois concentrations ont été étudiées : 30, 40 et 50 mass.% avec un taux de charge pauvre compris entre 0,01 et 0,08 mol CO<sub>2</sub> / mol MDEA. Des valeurs assez basses pour le taux de charge pauvre ont été choisies pour pouvoir atteindre des taux de captage supérieurs à 85%. En effet à chaque taux de charge correspond une pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre. Or il est nécessaire que cette pression partielle du CO<sub>2</sub> dans les fumées soit supérieure à la pression partielle à l'équilibre pour qu'il y ait absorption. Concrètement, si la pression partielle dans les fumées est de 10000 Pa et que l'on souhaite capter 90% du CO<sub>2</sub>, alors la pression partielle en CO<sub>2</sub> en tête de colonne d'absorption devra être approximativement de 1000 Pa. Si le solvant pauvre arrive en tête de colonne avec un taux de charge trop élevé, alors la pression partielle en CO<sub>2</sub> associée à ce taux de charge sera supérieure à la pression partielle du CO<sub>2</sub> spécifiée pour atteindre le taux de captage. Le CO<sub>2</sub> ne sera plus absorbé par le solvant. Au contraire c'est le solvant qui va libérer du CO<sub>2</sub> vers la phase gazeuse. Etant donné que le CO<sub>2</sub> est moins soluble dans la MDEA que dans la MEA, il est nécessaire de diminuer le taux de charge pauvre. Pour les solvants développés dans cette étude, seuls les solvants 3 et 4 ont été évalués car la chaleur de régénération diminue avec la concentration en amine (Abu-Zahra et al., 2007a, 2007b).

## 2.4.1 Optimisation du procédé de captage

### 2.4.1.1 Colonne d'absorption

#### 2.4.1.1.1 Compression des fumées

Les fumées issues de la centrale NGCC sont à pression atmosphérique alors que celles de la centrale CP sont en dépression. Elles doivent être comprimées pour compenser la perte de charge dans la colonne d'absorption. Une étude de sensibilité a été effectuée pour évaluer l'impact de la compression sur le débit de solvant. Trois pressions ont été examinées : 0,114 MPa, 0,12 MPa et 0,13 MPa pour un taux de captage du CO<sub>2</sub> de 85%. Le cas NGCC-MEA a été choisi pour cette étude. Un solvant contenant 30 mass.% de MEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,2$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA a été utilisé. Une compression de 0,114 MPa à 0,13 MPa conduit à une consommation électrique supplémentaire de 12 MW, soit une augmentation de 117%. Dans le même temps, le débit de solvant diminue de 25,7 kmol.s<sup>-1</sup> à 25,5 kmol.s<sup>-1</sup>. Le bénéfice sur le débit de solvant reste négligeable par rapport au travail de compression. L'augmentation de la pression des fumées n'est pas favorable au fonctionnement du procédé. Dans la suite, les fumées ont été comprimées au niveau le plus faible soit 0,114 MPa. Ces résultats sont valables pour tous les solvants et les fumées issues d'une centrale CP.

#### 2.4.1.1.2 Nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption

Une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption afin de minimiser le débit de solvant. Pour le cas NGCC, l'évolution du débit de solvant ainsi que celle de la chaleur de régénération sont représentées sur la Figure 62 pour un solvant aqueux contenant 30 mass.% de MEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,2$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA.

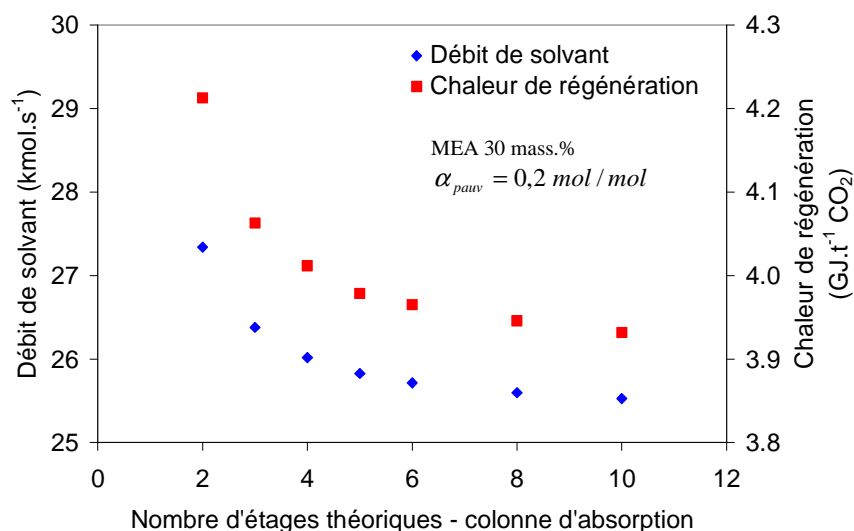


Figure 62. Influence du nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption

L'augmentation du nombre d'étages théoriques est bénéfique au procédé. En effet la chaleur de régénération diminue similairement au débit de solvant. Cependant, à partir d'un certain nombre d'étages théoriques, la variation devient négligeable. Ceci se vérifie pour les deux types de fumées ainsi que pour tous les solvants. Dans la suite, nous avons considéré un nombre de plateaux constants pour chaque solvant étudié. Pour le solvant à base de MEA, huit plateaux théoriques ont sélectionnés et six pour les solvants à base de MDEA. Quant au solvant aqueux à



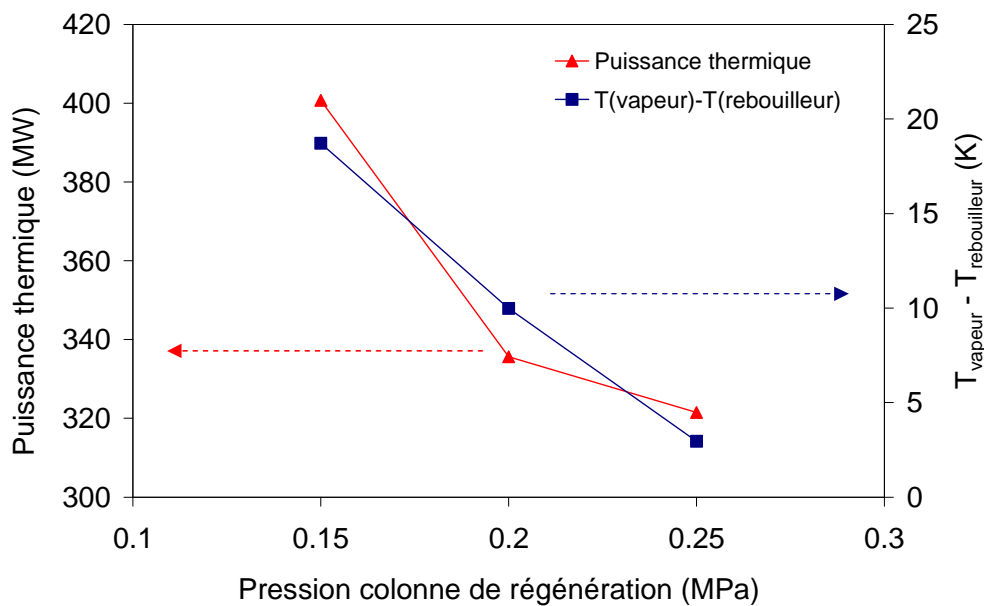
base de MDEA et de TETA, huit plateaux ont été sélectionnés. Au-delà, la variation de débit est inférieure à 1%.

## 2.4.1.2 Colonne de régénération

### 2.4.1.2.1 Pression de la colonne de régénération

Avant d'entrer dans la colonne de régénération, le solvant est pompé afin de compenser la perte de charge dans la colonne de régénération et de diminuer le travail de compression finale du CO<sub>2</sub>. Pour le cas CP-MEA, une étude de sensibilité a été effectuée sur le niveau de pompage pour évaluer l'impact de ce paramètre sur la puissance thermique à fournir pour la régénération du solvant. Pour cette étude, un solvant contenant 30 mass.% de MEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,2$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA a été utilisé.

La puissance thermique diminue avec la pression (Figure 63). Mais, dans le même temps, la différence de température entre la vapeur saturée, nécessaire à la régénération du solvant, et le rebouilleur diminue. Étant donné que la température de la vapeur doit être plus haute que celle du rebouilleur, la pression en sortie de pompe est limitée. Dans les simulations, cette pression a été calculée pour avoir une différence de température de 5 K.



**Figure 63. Impact de la pression de la colonne de régénération sur la chaleur de rebouillage et sur la différence de température entre la vapeur et le solvant régénéré**

La Figure 64 représente la pression dans la colonne de régénération en fonction du taux de charge pauvre pour les différents cas étudiés. L'augmentation de la pression avec le taux de charge est à relier avec les données d'équilibre. La température étant fixe au niveau du rebouilleur de la colonne, la pression partielle en CO<sub>2</sub> augmente avec le taux de charge. Ainsi, moins la régénération est poussée plus la pression est grande. Il faut tenir compte de ce point pour limiter les efforts de compression du flux de CO<sub>2</sub>.

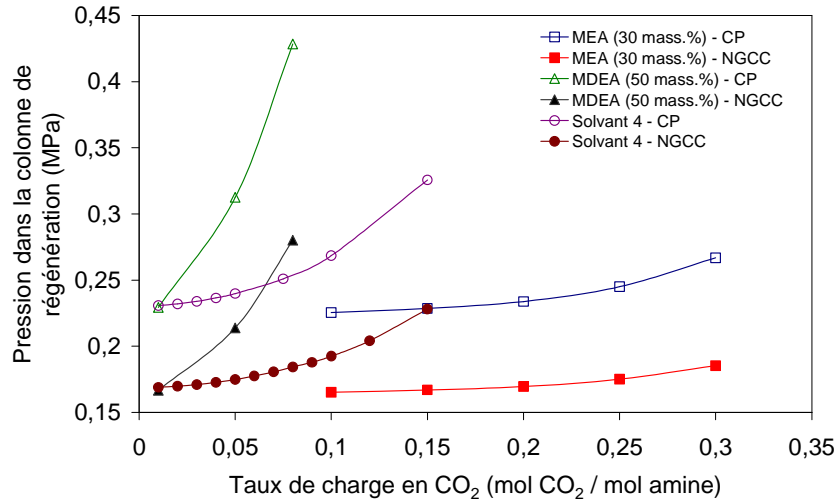


Figure 64. Influence du taux de charge pauvre sur la pression de reformage

#### 2.4.1.2.2 Nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération

Comme pour la colonne d'absorption, une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre de plateaux théorique de la colonne de régénération pour réduire la chaleur de régénération. Cette chaleur diminue jusqu'à un certain niveau avec le nombre de plateaux. Pour les solvants avec 10 mass.% de MEA, 15 plateaux théoriques ne sont pas suffisants pour minimiser la chaleur de régénération. Cependant ces solvants amènent à une chaleur de régénération trop importante par rapport à des solvants plus concentrés. Ils ne sont donc pas appropriés pour l'absorption du CO<sub>2</sub>. Dans la suite, nous avons considéré 15 plateaux théoriques pour les cas utilisant de la MEA. Une étude similaire pour les solvants à base de MDEA et de MDEA-TETA a conduit à choisir 10 étages théoriques.

## 2.4.2 Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre

### 2.4.2.1 MEA

Les effets de la concentration en MEA et de  $\alpha_{pauv}$  sur le débit de solvant et la chaleur de régénération ont été évalués. Les conclusions suivantes, relatives au cas CP-MEA, peuvent être appliquées au cas NGCC-MEA.

Les différentes études de sensibilité ont montré que le débit de solvant est d'autant plus faible que la concentration en amine est grande et que  $\alpha_{pauv}$  est faible. Cela s'explique par le fait que la capacité d'absorption du solvant ( $\alpha_{rich} - \alpha_{pauv}$ ) ne varie que légèrement avec la concentration en amine pour les fumées étudiées. Ainsi pour  $\alpha_{pauv} = 0,2$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA et des fumées de la centrale NGCC,  $\alpha_{rich}$  atteint 0,501 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA pour un solvant aqueux contenant 30 mass.% MEA et 0,556 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA pour un solvant aqueux contenant 10 mass.% MEA. Le débit molaire d'amine nécessaire à la séparation du CO<sub>2</sub> ne varie donc que très légèrement, de l'ordre de 15% (Equation 2-52).

$$Q_{mol-a\ min\ e} = \frac{Q_{mol-CO_2} * \tau}{\alpha_{rich} - \alpha_{pauv}} \quad (mol.s^{-1}) \quad 2-52$$

Avec  $\tau$  le taux de séparation du CO<sub>2</sub> (%) et  $Q_{mol-CO_2}$  le débit molaire de CO<sub>2</sub> dans les fumées (mol.s<sup>-1</sup>).

Le débit massique de solvant est, en première approximation, inversement proportionnel à la fraction massique en amine  $w_{am}$  (Equation 2-53).

$$Q_{mass-solvant} = 10^{-3} \frac{Q_{mol-am} * M_{am}}{w_{am}} \quad (kg.s^{-1}) \quad 2-53$$

Cependant un débit faible ne signifie pas nécessairement une faible chaleur de régénération. En effet cela va limiter la puissance thermique nécessaire au chauffage du solvant (Equation 1-14), mais il faut aussi tenir compte la puissance nécessaire pour récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse, donc de la qualité de la régénération. Ainsi si on considère que l'enthalpie de solution ne varie pas à faible taux de charge, alors la puissance de réaction (Equation 1-15) reste quasiment constante à taux de captage fixé. Par contre, la puissance nécessaire à l'évaporation de l'eau va augmenter avec une diminution du taux de charge pauvre en CO<sub>2</sub>. En effet plus le taux de charge pauvre est faible plus la pression partielle en CO<sub>2</sub> est faible. Par conséquent la quantité d'eau qui doit être évaporée augmente pour assurer une dilution suffisante du CO<sub>2</sub>. Ainsi plus  $\alpha_{pauv}$  est faible plus la puissance de vaporisation est grande. Les essais avec  $\alpha_{pauv} = 0,1$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA sont ceux demandant la plus grande de chaleur de régénération (Tableau 28), même avec les plus fortes concentrations en amine.

**Tableau 28. Chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MEA**  
**Taux de captage = 85%**

$C_{MEA}$ (mass.%)	$\alpha_{pauv}$ (mol CO <sub>2</sub> / mol MEA)	Chaleur de régénération (GJ.t <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> )	
		NGCC	CP
10	0,1	7,35	5,28
	0,2	4,89	4,62
	0,3	5,30	4,84
20	0,1	8,77	6,29
	0,2	4,00	3,79
	0,3	4,19	3,99
<b>30</b>	0,1	10,12	7,27
	0,15	5,97	4,40
	0,16	5,44	
	0,2	3,94	<b>3,38</b>
	0,25	<b>3,56</b>	3,44
	0,3	3,67	3,55

La forte augmentation de la consommation énergétique avec la diminution de la valeur du taux de charge pauvre a déjà été observée par Sakwattanapong et al. (2005). Ils ont mesuré que, à température et pression fixées, le taux de charge pauvre qu'il est possible d'atteindre atteint un minimum avec la puissance fournie au rebouilleur de la colonne de régénération. Au-dessus d'un certain taux de charge, la consommation énergétique ne varie que légèrement avec le taux

de charge pauvre. Alors que, en-deçà de cette valeur, la consommation énergétique est très sensible aux variations du taux de charge pauvre, montrant une perte d'efficacité de la régénération du solvant. Cela est principalement dû à la faible variation de la pression partielle en CO<sub>2</sub> à faible taux de charge, résultant en une augmentation considérable de la vapeur d'eau vaporisée pour diluer le CO<sub>2</sub>.

Pour une concentration donnée en amine, les solvants avec  $\alpha_{pauv}$  égal à 0,2 et 0,3 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA donnent approximativement les mêmes résultats. Le plus faible débit obtenu pour  $\alpha_{pauv} = 0,2$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA est compensé par une augmentation de la consommation énergétique par unité de masse de solvant. La consommation énergétique est inférieure pour la centrale CP car le procédé de captage bénéficie d'une plus grande pression partielle en CO<sub>2</sub> dans les fumées. La capacité d'absorption du solvant augmente avec la pression partielle en CO<sub>2</sub>. De plus, il faut signaler que l'étude concernant la centrale CP avait une température au niveau du rebouilleur supérieure aux cas NGCC, car la vapeur d'eau est disponible à plus haute pression. Cette augmentation de température permet aussi d'abaisser la consommation énergétique pour la régénération.

En comparant les différents solvants, on s'aperçoit que le minimum de la consommation énergétique est atteint pour les plus grandes concentrations en amine et pour des valeurs de  $\alpha_{pauv}$  supérieures à 0,15 mol CO<sub>2</sub> / mol amines. Dans le meilleur des cas étudiés, la chaleur de régénération atteint 3,56 GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> pour la centrale NGCC et 3,38 GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> pour la centrale CP.

#### 2.4.2.2 MDEA

Pour les cas MDEA, la concentration en amine et la valeur de  $\alpha_{pauv}$  ont un impact limité sur la consommation énergétique (Tableau 29). Contrairement à la MEA, la capacité d'absorption d'un solvant aqueux à base de MDEA est fortement dépendante de la concentration en amine. Pour des fumées type centrale NGCC et pour  $\alpha_{pauv} = 0,05$  mol CO<sub>2</sub> / mol MDEA,  $\alpha_{rich}$  atteint 0,178 mol CO<sub>2</sub> / mol MDEA pour un solvant aqueux contenant 50 mass.% MDEA et 0,271 mol CO<sub>2</sub> / mol MDEA pour un solvant aqueux contenant 30 mass.% MDEA. Le débit molaire d'amine diminue donc de plus de 35% (Equation 2-52). Le débit de solvant (Equation 2-53) reste donc stable, l'augmentation de la concentration en MDEA étant compensée par une plus faible capacité d'absorption. Le meilleur solvant est celui avec la concentration la plus élevée en MDEA. Cela permet de limiter la quantité de chaleur à fournir lors de la régénération.

**Tableau 29. Chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA**  
Taux de captage = 85%

C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	$\alpha_{pauv}$ (mol CO <sub>2</sub> / mol MDEA)	Chaleur de régénération (GJ.t <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> )	
		NGCC	CP
30	0,01	3,93	3,33
	0,05	3,99	3,28
40	0,01	3,70	3,20
	0,05	3,80	3,12
<b>50</b>	0,01	<b>3,65</b>	3,17
	0,05	3,75	3,04
	0,08	4,03	<b>2,99</b>

### 2.4.2.3 MDEA + TETA

Seuls les solvants avec les plus fortes concentrations en MDEA ont été évalués : solvant 3 et 4. Les différents résultats sont répertoriés dans le Tableau 30. Le solvant 4 est le plus performant. Dans le cas optimal, ce solvant permet d'avoir une chaleur de rebouillage de  $2,68 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$  dans le cas d'une centrale NGCC et de  $2,38 \text{ GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$  dans le cas d'une centrale CP. Pour la centrale NGCC, cela représente une baisse de 25% par rapport à une solution aqueuse de MEA ou de MDEA. Pour la centrale CP, la baisse est de 20% par rapport à la MDEA et 30% par rapport à la MEA. Ce solvant permet d'améliorer grandement l'efficacité du procédé de captage. La diminution du débit de solvant due à l'ajout de TETA couplée à la faible chaleur de régénération de la MDEA permet d'atteindre des consommations énergétiques très acceptables. De plus, il faut rappeler que le procédé de captage post-combustion reste classique. Des configurations plus évoluées devraient permettre de diminuer encore cette consommation énergétique.

Il faut cependant noter que ces valeurs découlent directement de la modélisation des équilibres liquide-vapeur. Or l'incertitude à faible taux de charge est importante, impliquant une certaine méfiance à l'égard de ces chiffres. Les valeurs obtenues pour le solvant 4 avec  $\alpha_{pauv} = 0,1 \text{ mol CO}_2 / \text{mol amines}$  ont donc été utilisées lors de la détermination de la baisse de rendement de la centrale. Cela représente quand même une baisse de 15 à 18% pour la centrale NGCC en comparaison avec les deux autres solvants étudiés et entre 15 et 25% pour la centrale CP. Ces chiffres sont du même ordre que ceux avancés pour le solvant KS-1 (Jensen et al., 2005).

**Tableau 30. Chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA+TETA**  
Taux de captage = 85%

$C_{\text{MDEA}} + C_{\text{TETA}}$	$\alpha_{pauv}$ (mol $\text{CO}_2$ / mol amines)	Chaleur de régénération ( $\text{GJ.t}^{-1} \text{ CO}_2$ )	
		NGCC	CP
Solvant 3	0,01	4,17	3,12
	0,02	3,05	2,65
	0,03	3,08	2,67
	0,04	3,13	2,69
	0,05	3,19	2,70
	0,075	3,32	2,72
	0,1	3,45	2,72
	0,15		2,74
<b>Solvant 4</b>	0,01	6,47	5,01
	0,02	3,55	2,78
	0,03	2,82	<b>2,38</b>
	0,04	<b>2,68</b>	<b>2,38</b>
	0,05	2,71	2,41
	0,6	2,76	
	0,7	2,81	
	0,75		2,49
	0,8	2,87	
	0,9	2,94	
	<b>0,1</b>	<b>3,00</b>	<b>2,55</b>
	0,12	3,14	
	0,15	3,54	2,66

La Figure 65 représente la chaleur de régénération obtenue pour les trois types de solvant pour chaque type de centrale. Le solvant à base de MDEA et de TETA est celui affichant la plus faible vapeur.

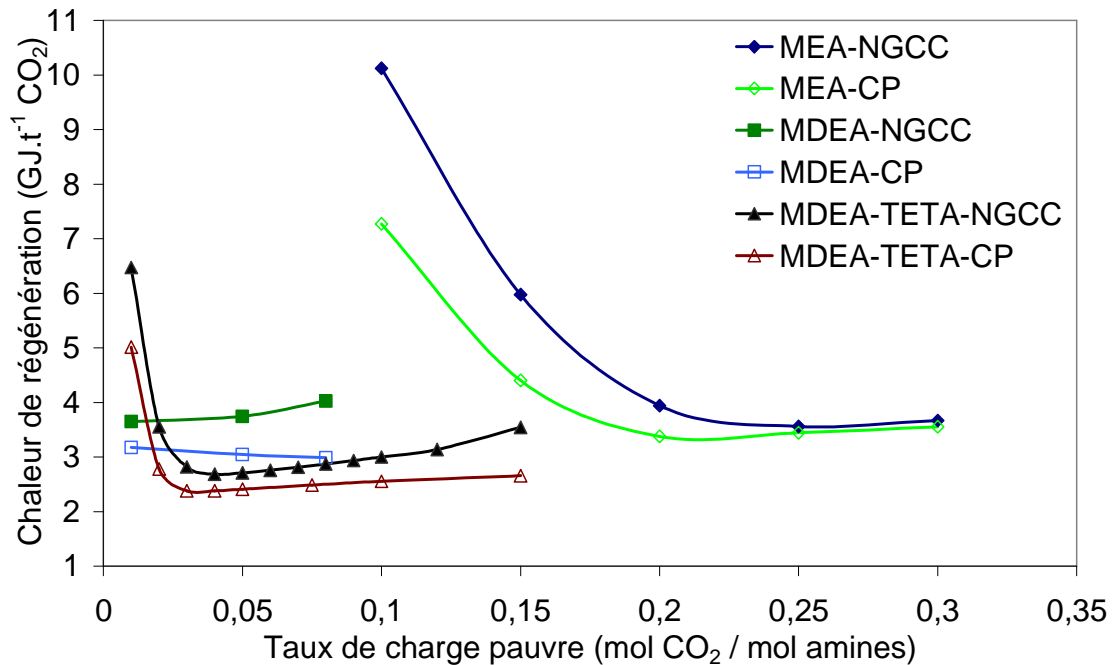


Figure 65. Chaleur de régénération (30 mass.% MEA, 50 mass.% MDEA, 40 mass.% MDEA + 6 mass.% TETA)

### 2.4.3 Compression des fumées et du flux de CO<sub>2</sub>

Il y a trois lieux de compression dans le procédé. Le premier correspond au compresseur des fumées avant la colonne d'absorption, le deuxième au pompage du solvant enrichi en CO<sub>2</sub> et le dernier à la compression du CO<sub>2</sub> en sortie de colonne de régénération.

La puissance consommée par la compression des fumées jusqu'à 0,114 MPa dépend évidemment de la pression des fumées en entrée de compresseur. En utilisant les valeurs de pression données dans le Tableau 27, la compression requière 5,0 kWh par tonne de fumées pour la centrale NGCC et 9,15 kWh.t<sup>-1</sup> pour la centrale CP.

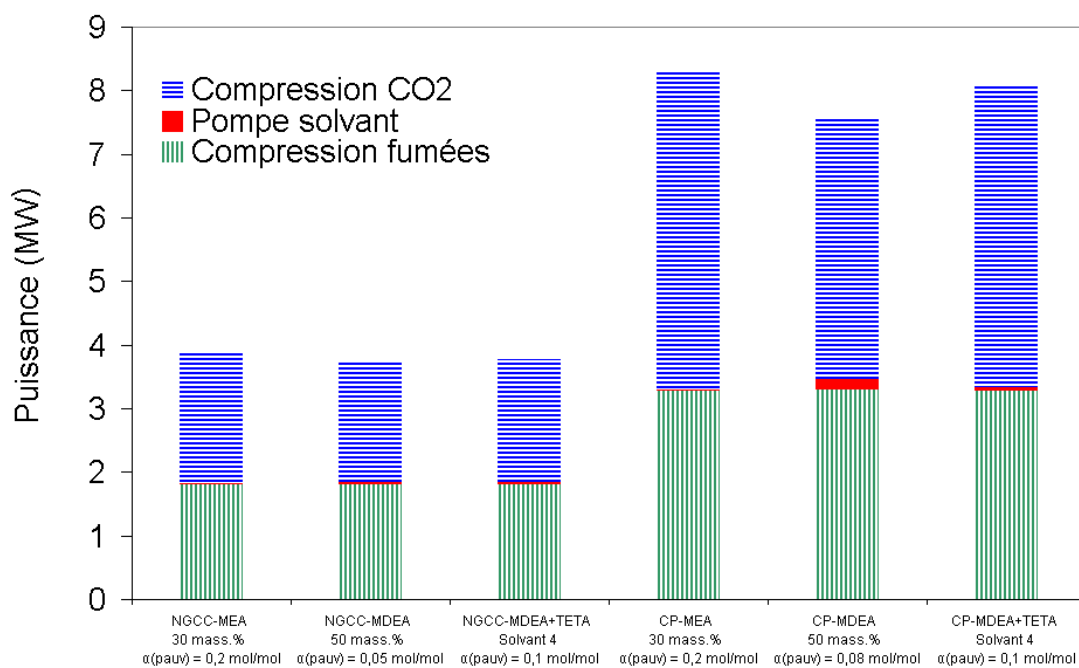
La puissance requise par la pompe du solvant reste négligeable par rapport au travail de compression des fumées et du CO<sub>2</sub>. Il n'est pas nécessaire d'en tenir compte dans le bilan énergétique du procédé.

La puissance consommée lors de la compression du flux de CO<sub>2</sub> dépend du débit de CO<sub>2</sub> ainsi que de la pression en entrée de compresseur. Celle-ci est fixée par la pression de fonctionnement de la colonne de régénération. Le Tableau 31 donne quelques valeurs de la consommation énergétique de la compression du flux de CO<sub>2</sub>. Même si la consommation énergétique est sensiblement la même pour les deux types de centrale, la puissance consommée sera bien supérieure dans le cas d'une centrale CP. En effet, les fumées étant plus concentrées en CO<sub>2</sub>, le débit de CO<sub>2</sub> récupéré en sortie de colonne de régénération sera plus important à taux de captage identique. Conformément à ce qui a été rapporté dans le paragraphe 2.4.1.2.1, la consommation énergétique liée à la compression du flux de CO<sub>2</sub> diminue avec le taux de charge.

**Tableau 31. Consommation énergétique de la compression du flux de CO<sub>2</sub>**

Compression CO <sub>2</sub> (kWh.t <sup>-1</sup> CO <sub>2</sub> )		
$\alpha_{pauv}$ (mol CO <sub>2</sub> /mol MEA)	NGCC-MEA (30 mass.%)	CP-MEA (30 mass.%)
0,15	87,3	81,8
0,3	84,6	75,5
$\alpha_{pauv}$ (mol CO <sub>2</sub> /mol MDEA)	NGCC-MDEA (50 mass.%)	CP-MDEA (50 mass.%)
0,01	87,4	79,3
0,08	74,4	64,3
$\alpha_{pauv}$ (mol CO <sub>2</sub> /mol MDEA+TETA)	Solvant 4	Solvant 4
0,04	86,4	78,5
0,1	83,7	75,4

La Figure 66 représente les différentes consommations de puissance dans le procédé de captage pour chaque cas pour un débit de fumées de 100 kg.s<sup>-1</sup>. Elle permet de se représenter concrètement les différents points de consommation et leur importance. Ainsi le compresseur des fumées compte pratiquement pour la moitié de la puissance électrique consommée dans le procédé. Alors que la puissance consommée par la pompe du solvant est négligeable par rapport aux deux autres consommations. On peut remarquer que la puissance de compression du CO<sub>2</sub> est plus faible pour les procédés utilisant un solvant à base de MDEA car la pression de régénération est plus importante.



**Figure 66. Puissance consommée par compression dans le procédé de captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique – débit fumées = 100 kg.s<sup>-1</sup> – taux de captage = 85%**

## 2.4.4 Impact sur le rendement

### 2.4.4.1 Cas de la centrale NGCC

L'impact du captage du CO<sub>2</sub> sur le rendement de la centrale a été analysé pour plusieurs solvants (Tableau 32) : trois solvants à base de MEA avec différentes valeurs du taux de charge pauvre, un solvant à base de MDEA et le dernier utilisant le solvant 4 développé dans cette étude. Le taux de captage du CO<sub>2</sub> a été fixé à 85%.

Parmi les solvants à base de MEA, c'est celui avec la plus haute valeur du taux de charge pauvre qui donne la plus petite baisse de rendement à 7,7%-points. Cependant Alie (2004) a montré qu'une augmentation de la valeur du taux de charge pauvre s'accompagne d'une augmentation des pertes de charge dans la colonne d'absorption, entraînant des efforts de compression supplémentaires. Dans cette étude, les pertes de charge ont été considérées constantes quelque soit la valeur du taux de charge pauvre. De plus cette valeur du taux de charge pauvre semble relativement élevée et pourrait entraîner des problèmes de corrosion. Dans la pratique, cette valeur se situe aux alentours de 0,15 - 0,16 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA. La baisse de rendement associée est bien plus grande, entre 10,3 et 11,0%-points. Bien que voisine, choisir l'une ou l'autre valeur n'est pas anodin. En effet l'écart entre les deux rendements atteint 0,7%-point. Cela vient d'un plus grand soutirage de vapeur BP au niveau du cycle combiné. Pour le cas le plus défavorable, plus de 97% de la vapeur BP disponible dans le cycle combiné est soutirée pour les besoins de la régénération du solvant. Il est à noter que l'influence du soutirage sur le rendement isentropique de la turbine BP du cycle vapeur n'a pas été prise en compte.

Le solvant à base de MDEA amène à la même baisse de rendement que le cas le plus favorable avec la MEA. Cependant la MDEA étant peu réactive avec le CO<sub>2</sub>, la taille des installations sera plus importante. Pour comparaison, pour un taux de captage de 85%, le débit pour le solvant à base de MDEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,01$  mol CO<sub>2</sub> / mol MDEA est de l'ordre de 1285 kg.s<sup>-1</sup> alors que, pour le solvant contenant 30 mass.% MEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,25$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA, il n'est que de 777 kg.s<sup>-1</sup>.

Le solvant à base du mélange MDEA-TETA représente la meilleure solution avec un rendement de 52,6% (PCI), soit une baisse réduite à 6,9%-points par rapport à la centrale de référence. Le débit de solvant est de 1223 kg.s<sup>-1</sup>. Il faut bien garder à l'esprit que la baisse de rendement la plus faible obtenue avec la MEA nécessite un taux de charge pauvre en CO<sub>2</sub> élevé, pouvant poser des problèmes de corrosion et limitant la vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub>. De même, un solvant à base de MDEA amène à une baisse de rendement limitée mais cela nécessite des installations importantes dues à la faible réactivité de la MDEA avec le CO<sub>2</sub>. Le nouveau solvant développé devrait permettre, d'une part, de limiter la taille des installations et de réduire les problèmes de corrosion.

La compression des fumées et la compression du CO<sub>2</sub> consomme approximativement la même puissance aux alentours de 11 - 12 MW. La baisse de rendement associée est de l'ordre de 1,5%-point. Mais la plus grosse perte provient du soutirage de la vapeur BP qui compte pour une baisse de rendement comprise entre 4,1 et 8,1%-points selon le solvant utilisé. Ce résultat montre qu'il faut privilégier une minimisation de la chaleur de régénération plutôt qu'une minimisation de la puissance requise pour la compression du CO<sub>2</sub>.

Le Tableau 32 présente aussi la variation du rendement net lorsque le taux de captage passe de 85% à 95%. La baisse de rendement est de l'ordre de 1%-point, principalement due au soutirage de la vapeur BP. La compression du CO<sub>2</sub> ne compte que pour 0,2%-point supplémentaire. Le cas MEA avec  $\alpha_{pauv} = 0,15$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA ne permet pas d'atteindre un taux de captage de 95% car le débit de vapeur BP disponible n'est pas suffisant.



La quantité de CO<sub>2</sub> évité correspond à la différence entre les émissions de CO<sub>2</sub> de la centrale de référence et celles de la centrale avec captage du CO<sub>2</sub>. Elle est de l'ordre de 280 g.kWh<sup>-1</sup>.

**Tableau 32. Impact du captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique - centrale NGCC - taux de captage = 85%**

Amine		MEA	MEA	MEA	MDEA	MDEA TETA
Concentration amine	mass.%	30	30	30	50	Solvant 4
$\alpha_{pauv}$	mol/mol	0,15	0,16	0,25	0,01	0,1
W(TAC)	MW	319,7	319,7	319,7	319,7	319,7
W(TAV)	MW	99,8	105,7	126,5	125,6	132,7
% vapeur BP soutirée	%	97,4	88,7	58,0	59,5	48,9
Compression fumées	MW	10,9	10,9	10,9	10,9	10,9
Soutirage vapeur BP	MW	65,2	59,3	38,8	39,8	32,7
Compression CO <sub>2</sub>	MW	11,9	12,3	11,8	12,0	11,4
Puissance électrique nette	MW	387,7	393,2	414,2	413,1	420,6
$\eta_{\text{elec-net}}$	% (PCI)	48,5	49,1	51,8	51,6	52,6
<b>Baisse de rendement <math>\Delta\eta</math></b>	<b>%-point</b>	<b>11,0</b>	<b>10,3</b>	<b>7,7</b>	<b>7,8</b>	<b>6,9</b>
$\Delta\eta$ (compression fumées)	%-point	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
$\Delta\eta$ (compression CO <sub>2</sub> )	%-point	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4
$\Delta\eta$ (soutirage vapeur BP)	%-point	8,1	7,4	4,9	5,0	4,1
CO <sub>2</sub> émis	g.kWh <sup>-1</sup>	62,3	61,4	58,3	58,5	57,4
CO <sub>2</sub> évité	g.kWh <sup>-1</sup>	276,1	277,0	280,1	279,9	281,0
Variation de rendement pour un taux de captage de 95%	%-point		-1,1	-0,8	-1,3	

#### 2.4.4.2 Cas de la centrale CP

Les remarques faites pour la centrale NGCC sont encore valables pour la centrale CP. Pour un solvant à base de MEA (30 mass.%) avec  $\alpha_{pauv} = 0,15$  mol CO<sub>2</sub> / mol MEA, la baisse de rendement atteint 13,6%-points. Le cas MDEA permet de réduire cette baisse à 9,7%-points. Et le solvant à base de MDEA-TETA conduit à la plus petite baisse de rendement avec 9,3%-points. Le rendement électrique net de la centrale est de 29,2% (PCI) avec ce dernier solvant. Là encore, c'est le soutirage de la vapeur BP qui est le plus pénalisant.

La baisse de rendement est plus importante que pour une centrale NGCC. Cela s'explique par la plus grosse quantité de CO<sub>2</sub> évité, de l'ordre de 680 g.kWh<sup>-1</sup>. Avec une centrale NGCC, cette valeur n'atteignait que 280 g.kWh<sup>-1</sup>. Pour des baisses de rendement comparables, le procédé de captage appliqué à une centrale CP est plus efficace d'un point de vue environnemental.

**Tableau 33. Impact du captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique - centrale CP - taux de captage = 85%**

Amine		MEA	MEA	MDEA	MDEA TETA
Concentration amine	mass.%	30	30	50	Solvant 4
$\alpha_{pauv}$	mol/mol	0,15	0,2	0,08	0,1
W(TAV)	MW	441,0	474,2	490,4	500,7
% vapeur BP soutirée	%	63,9	49,0	41,7	37,1
Compression fumées	MW	20,9	20,9	20,9	20,9
Soutirage vapeur BP	MW	142,0	108,9	92,6	82,3
Compression CO <sub>2</sub>	MW	33,1	31,9	26,0	30,5
Auxiliaires	MW	27,5	27,5	27,5	27,5
Puissance électrique nette	MW	359,6	393,9	416,1	421,8
$\eta$ (élec-net)	% (PCI)	24,9	27,3	28,8	29,2
<b><math>\Delta\eta</math></b>	<b>%-point</b>	<b>13,6</b>	<b>11,2</b>	<b>9,7</b>	<b>9,3</b>
$\Delta\eta$ (compression fumées)	%-point	1,4	1,4	1,4	1,4
$\Delta\eta$ (compression CO <sub>2</sub> )	%-point	2,3	2,2	1,8	2,1
$\Delta\eta$ (soutirage vapeur BP)	%-point	9,8	7,5	6,4	5,7
CO <sub>2</sub> émis	g.kWh <sup>-1</sup>	199	181	172	169,3
CO <sub>2</sub> évité	g.kWh <sup>-1</sup>	658	676	685	687,6
Variation de rendement pour taux de captage 95%	%-point	-1,5	-1,2	-1,3	-1,1

## 2.5 Conclusions

Un appareillage a été développé pour faire des mesures d'absorption sur des mélanges gazeux. Une série de mesures préliminaires nous a permis de sélectionner une amine parmi trois autres. L'amine choisie, la triéthylène tétramine, est très réactive avec le CO<sub>2</sub>. Elle a, de plus, une très faible tension de vapeur, ce qui permet de limiter les pertes dans un procédé de captage du CO<sub>2</sub>. Cette amine a été utilisée comme activateur dans une solution aqueuse de MDEA pour cumuler la réactivité de cette amine avec le CO<sub>2</sub> et la facilité de régénération de la MDEA.

Concernant les solvants développés dans cette étude, ils promettent des coûts plus faibles qu'avec les solvants les plus couramment utilisés tels que la MEA et la MDEA. De plus les flux d'absorption expérimentaux indiquent une nette accélération de l'absorption du CO<sub>2</sub> en présence de TETA. Il faut signaler que la composition retenue lors des simulations ne constitue pas forcément le cas optimal d'un point de vue énergétique. D'autres compositions pourraient permettre de réduire encore la consommation énergétique du procédé de captage du CO<sub>2</sub>.

Il reste cependant de nombreux points à éclaircir tels que les réactions mises en jeu. Ces dernières interviennent directement dans la détermination de la cinétique de la réaction entre la TETA et le CO<sub>2</sub>. De plus des essais de reproductibilité sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants devraient être menés pour vérifier l'exactitude des données expérimentales. Des mesures plus précises à faible taux de charge, donc à faible pression partielle, devraient aussi être réalisées pour améliorer la précision des données expérimentales déjà recueillies. Avec l'appareillage utilisé, les mesures de solubilités sont limitées par le capteur 1 MPa installé sur l'appareillage expérimental. Un capteur basse pression devrait être installé aussi pour améliorer la précision des mesures de la solubilité à faible taux de charge. Il faudrait prévoir un système de vannes permettant d'isoler le capteur basse pression lorsque la pression dans la cellule augmente. Enfin,

afin de mieux représenter les équilibres liquide-vapeur entre le CO<sub>2</sub> et les différents solvants, un schéma réactionnel plus rigoureux devra être utilisé.

Concernant la simulation, le soutirage de vapeur BP au niveau du cycle vapeur a été supposé sans incidence sur le rendement isentropique de la turbine. Bohm et al. (2007) rapportent que les derniers étages de la turbine à vapeur devront être adaptés pour fonctionner avec une quantité de vapeur réduite.

Pour la centrale NGCC, la baisse de rendement évaluée dans cette étude est du même ordre que ce qui peut être trouvé dans la littérature. Pour le solvant à base de MEA, Davison (2007) a utilisé le procédé Econamine Fluor FG Plus qui permet de réduire la consommation énergétique lors de la régénération du solvant. La baisse de rendement est environ 2,1%-points inférieure à celle trouvée dans notre étude pour un solvant aqueux à base de MEA (30 mass.%) avec un taux de charge pauvre de 0,15 mol CO<sub>2</sub> / mol amine. Cette différence s'explique par le fait que le procédé utilisé dans nos simulations était conventionnel. De plus chez ces auteurs, il n'y a pas d'indication sur le taux de charge pauvre du solvant, paramètre qui a un impact majeur sur la chaleur de régénération. En effet nos simulations, réalisées avec le solvant à base de MEA (30 mass.%) avec un taux de charge pauvre de 0,25 mol CO<sub>2</sub> / mol amine, donne des résultats similaires. En utilisant le solvant 4 développé dans cette étude, la baisse de rendement est réduite à 6,9%-points, soit 0,9%-points de plus qu'avec le procédé MHI utilisant l'amine KS-1 (Davison, 2007). Il faut cependant signaler que la concentration en amine et le taux de charge pauvre n'ont pas été optimisés dans notre solvant et qu'une amélioration du procédé devrait permettre de réduire encore la baisse de rendement. Kvamsdal et al. (2007) ont évalué une baisse de rendement de 8,8%-points pour un taux de captage de 85%, ce qui est encore comparable avec nos résultats et ceux de Davison (2007).

Pour la centrale CP, les résultats de la littérature sont un peu plus dispersés. Liljedahl et al. (2001) avancent une baisse de rendement de 15,2%-points avec un solvant à base de MEA et 13,0%-points avec un mélange MEA/MDEA. Davison (2007) est plus optimiste avec une baisse de rendement de 9,2%-points pour le procédé Econamine Fluor FG+ et 8,7%-points pour le procédé MHI. Les résultats d'Aroonvillas et Veawab (2007) sont comparables à ceux de Davison (2007) pour l'utilisation d'un solvant conventionnel à base de MEA avec une baisse de 9,7%-points. Par contre, ils rapportent des valeurs très basses pour la baisse de rendement avec des procédés évolués utilisant des solutions aqueuses à base du mélange MEA-MDEA. Avec ce solvant, la baisse de rendement serait comprise entre 2,6 et 4,8%-points. Il semblerait que les pénalités dues à la compression des fumées et du flux de CO<sub>2</sub> ne soient pas prises en compte dans leur étude. Avec nos simulations, la baisse de rendement se situe entre 9,3 et 13,6%-points. Les résultats obtenus avec le solvant 4 pourraient être améliorés si les valeurs obtenues à faible taux de charge été confirmées. Il faudrait aussi évaluer les performances du solvant avec un procédé plus évolué tels que celui détaillé Figure 13.

En conclusion, les différentes simulations ont montré qu'une solution aqueuse à base d'un mélange d'amines est une solution efficace pour séparer le CO<sub>2</sub> des fumées. Des procédés plus développés devraient permettre de diminuer encore le coût lié au captage du CO<sub>2</sub>. La chaleur récupérée lors du refroidissement de la vapeur d'eau avant le rebouilleur de la colonne de régénération pourrait être utilisée pour pré-chauffer le solvant riche avant la colonne de régénération.

## 3 L'oxy-combustion dédiée au captage du CO<sub>2</sub>

### 3.1 Modélisation des procédés

Les deux modèles de centrale NGCC et CP, développées avec le logiciel de procédés Aspen Plus™ (paragraphe 2.3.2), ont été modifiées pour pouvoir fonctionner en oxy-combustion. Pour passer d'une centrale classique à une centrale oxy-combustion, il faut :

- modifier le cycle thermodynamique avec notamment la création d'une boucle pour le recyclage des fumées vers la chambre de combustion
- ajouter une ASU pour répondre aux besoins en oxygène
- développer un procédé de séparation du CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux. L'élaboration de ce procédé s'est basée sur les procédés existants dans la littérature. La température de fonctionnement de ce procédé étant proche de celle du point triple du CO<sub>2</sub>, il a fallu s'assurer que les températures des différents effluents dans le procédé ne tombaient jamais en-dessous d'une température de sécurité, afin d'éviter une solidification du CO<sub>2</sub>. Il a aussi fallu s'assurer que le modèle thermodynamique permettait de représenter correctement le système.

Une fois les différents procédés construits, plusieurs études paramétriques ont été réalisées pour évaluer l'influence de différents paramètres clés, tels que la pureté du flux d'oxygène et le taux de captage. Les rendements sont exprimés par rapport au PCI du gaz naturel ou du charbon. La centrale convertie pour un fonctionnement en oxy-combustion sera appelée centrale O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

#### 3.1.1 Modifications des centrales de référence

##### 3.1.1.1 Conversion de la centrale NGCC

La centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> est composée de trois parties (Figure 67) : l'ASU, le système de production de l'électricité, qui est celui décrit au paragraphe 2.3.2.1, et le système de captage du CO<sub>2</sub>.

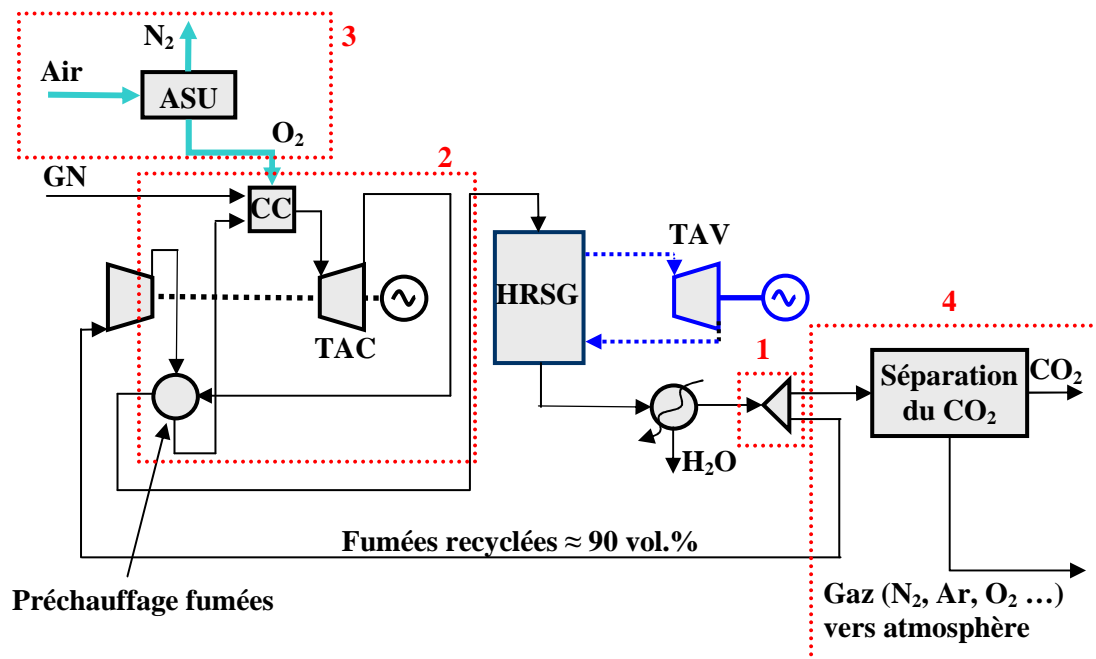


Figure 67. Modification de la centrale NGCC pour un fonctionnement en oxy-combustion

Les différentes parties construites ou modifiées pour un fonctionnement en oxy-combustion sont indiquées par les cadres en pointillés sur la Figure 67.

Pour pouvoir fonctionner en oxy-combustion, il faut recycler environ 90 vol.% des fumées pour contrôler la température de flamme dans la chambre de combustion de la TAC (cadre 1). Les fumées sont recomprimées dans le compresseur de la TAC. A cause du changement de la composition des fumées, la température des fumées en sortie de compresseur est inférieure à celle du cas de référence (paragraphe 2.3.2). De même la température en sortie de turbine est plus grande que dans le cas de référence. Dans la centrale de référence, la chaudière a été optimisée pour une température des fumées de 917 K. Il a donc été décidé d'utiliser un échangeur gaz-gaz entre les fumées recomprimées et les fumées détendues pour refroidir ces dernières jusqu'à 917 K et préchauffer les fumées recomprimées avant la chambre de combustion (cadre 2). Cela permet de diminuer la quantité de gaz naturel consommée. Les niveaux de température et de compression du cycle vapeur restent inchangés par rapport à la centrale de référence, seuls les débits sont ajustés.

L'ASU (cadre 3) produit un flux d'oxygène dont la pureté varie entre 85 et 97 mol.%. Cet oxygène est injecté dans la chambre de combustion de la TAC avec le gaz naturel (GN) et les fumées recyclées. Le débit d'air en entrée d'ASU est fixé pour avoir un excès d'oxygène de 5 mol.% (sur base humide) en sortie de chambre de combustion pour assurer une combustion complète du gaz naturel. Les caractéristiques principales de la TAC ont été conservées par rapport à la TAC de référence : même niveau de compression, même température en entrée de turbine (TIT) et même débit réduit  $Q_R$  (équation 2-43). Les caractéristiques de la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sont répertoriées dans le Tableau 34.

**Tableau 34. Caractéristiques de la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

		NGCC-O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
Pression de sortie du compresseur de la TAC	MPa	2,45
Température d'entrée de la turbine	K	1700
Température de sortie de la turbine	K	1086 (pureté O <sub>2</sub> = 85 mol.%)
		1126 (pureté O <sub>2</sub> = 97 mol.%)
Pression de sortie de la turbine	MPa	0,116
Pression de la vapeur HP	MPa	16,50
Pression de la vapeur MP	MPa	2,28
Pression de la vapeur LP	MPa	0,320
Pression de condensation	Pa	3900
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	837
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	840

Le procédé de séparation frigorifique (cadre 4) est placé en aval du système de production de l'électricité. Il ne traite qu'une partie des fumées, l'autre partie étant recyclée vers la TAC.

### 3.1.1.2 Conversion de la centrale CP

Le schéma de principe de la centrale CP est représenté sur la Figure 68. L'ASU produit un flux d'oxygène dont la pureté varie entre 95 et 99,5 mol.%. Le débit d'oxygène est calculé pour avoir un excès d'oxygène de 5 mol.% (sur base humide) après combustion du charbon.

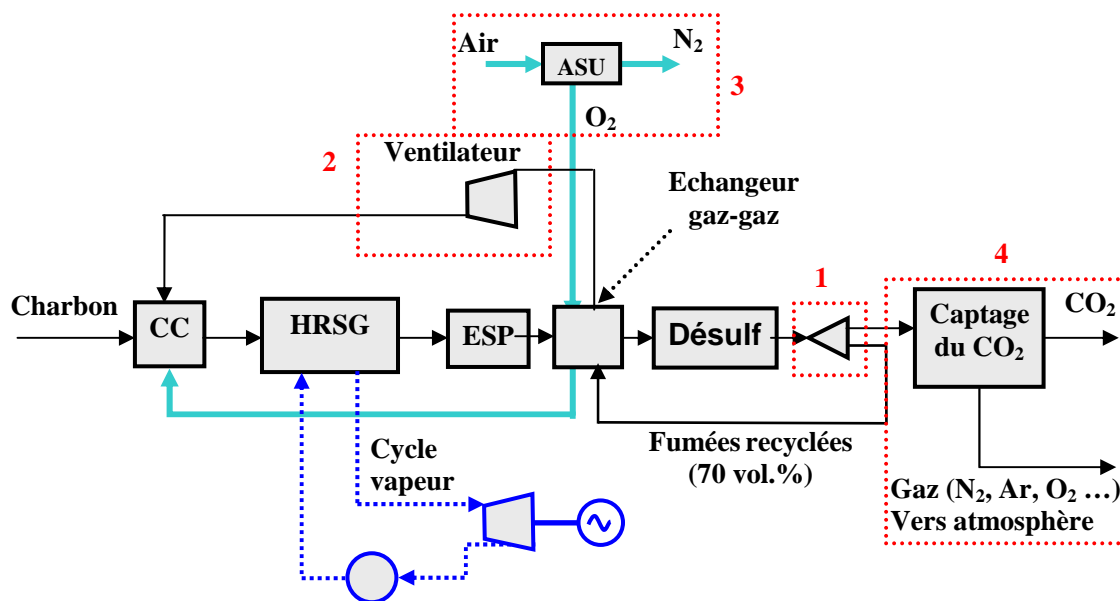


Figure 68. Modification de la centrale CP pour un fonctionnement en oxy-combustion

Le principal changement par rapport à la centrale CP de référence consiste en la recirculation de deux tiers des fumées pour contrôler la température de flamme (cadre 1) et la mise en place d'un ventilateur pour recomprimer les fumées afin de palier aux pertes de charge dans la chaudière (cadre 2). A cela, il faut rajouter l'ASU (cadre 3) et le procédé de séparation du CO<sub>2</sub> (cadre 4). Le cycle vapeur reste inchangé. Le charbon utilisé est le même que celui spécifié dans le paragraphe 2.3.2.2. Les caractéristiques de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sont répertoriées dans le Tableau 35.

Tableau 35. Caractéristiques du cycle O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> appliqué à une CP

		CP-O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
Débit de charbon	kg.s <sup>-1</sup>	54,5
Température en sortie du foyer	K	1499
Débit de vapeur HP	kg.s <sup>-1</sup>	459,5
Débit de vapeur MP	kg.s <sup>-1</sup>	424,9
Pression de la vapeur HP	MPa	17,1
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	806,5
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	813,0
Pression de condensation	Pa	3900

### 3.1.2 L'unité de séparation de l'air

L'ASU utilisée pour ces simulations (Figure 69) est conventionnelle (Arpentinier et al., 2001; Wilkinson et al., 2000), même si la configuration change d'une ASU à l'autre. Le principe est basé sur une double colonne de distillation qui produit de l'oxygène liquide à 0.15 MPa. Cette double colonne comporte une partie haute pression permettant une première purification et une partie basse pression finalisant la purification. Le principe de la double colonne repose sur un système d'évaporation-condensation. Le flux d'azote en tête de colonne haute pression (colonne HP) est condensé pour fournir de la chaleur à la colonne basse pression

(colonne LP). Cette chaleur sert à évaporer l'azote, composé plus volatile que l'oxygène, et ainsi à purifier le flux d'oxygène.

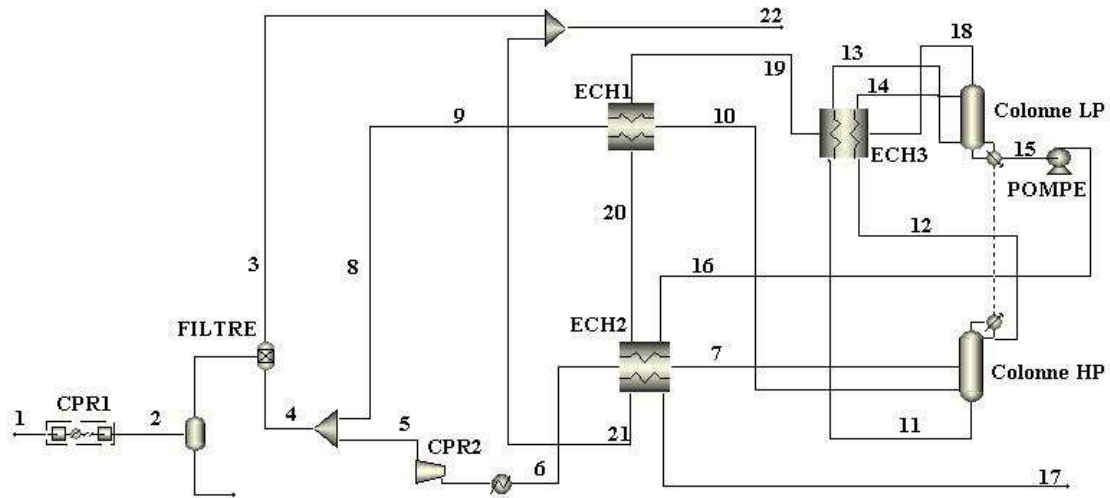


Figure 69. Modélisation de l'unité de séparation de l'air (ASU) pour le cycle  $O_2/CO_2$

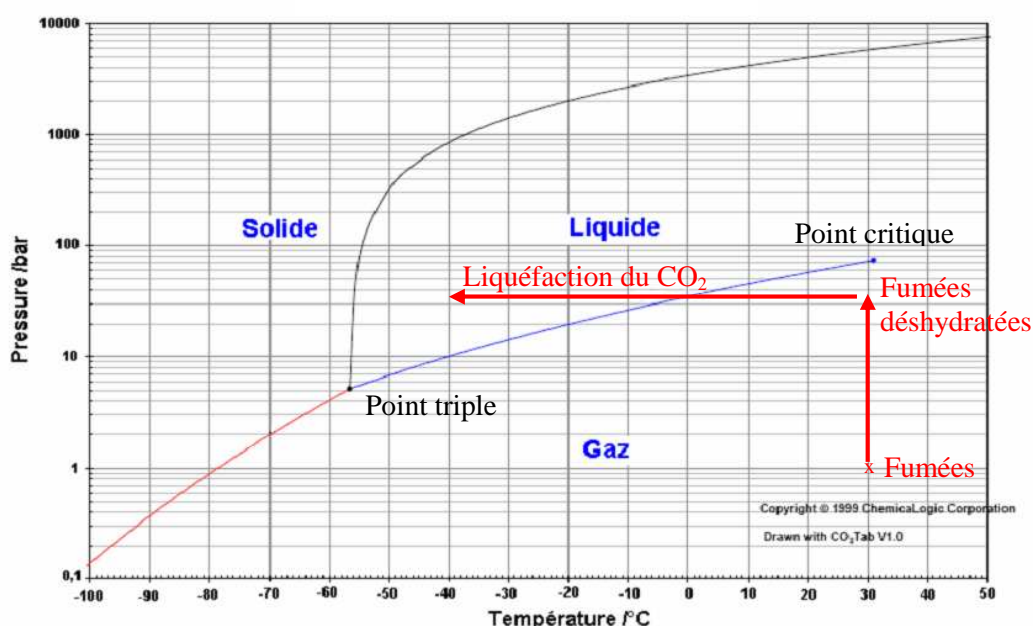
De l'air aux conditions ISO (0,1013 MPa, 288,15 K, humidité relative 60%) est d'abord envoyé dans le compresseur à deux étages avec refroidissement intermédiaire (CPR1). La pression de sortie du compresseur se situe aux alentours de 0,5 – 0,62 MPa selon la pureté en oxygène requise. Un filtre permet de retirer l'eau, le dioxyde de carbone et les hydrocarbures présents dans l'air (3). Le flux d'air (4) est ensuite séparé en deux. Le flux primaire (8) est envoyé dans un échangeur cryogénique (ECH1) où il est refroidi jusqu'à son point de rosée par le flux d'azote (19) récupéré en tête de colonne LP. Le flux d'air secondaire (5) est comprimé jusqu'à 1,14 MPa et refroidi à 303,15 K. Il est condensé dans un deuxième échangeur cryogénique (ECH2). Les frigories sont fournies par le flux d'azote (20) provenant de l'échangeur (ECH1) et par le flux d'oxygène (16) récupéré en pied de colonne LP. Les deux flux d'air sont introduits dans la colonne HP. La pression de fonctionnement de la colonne est fixée par la pression de sortie du compresseur d'air (CPR1), les pertes de charge dans l'ASU étant supposées constantes quelque soit la pression de fonctionnement de la colonne HP. La détente du flux comprimé produit des frigories supplémentaires nécessaires au procédé. Un flux enrichi en azote (12) est récupéré en tête de colonne HP tandis qu'un flux enrichi en  $O_2$  (11) est récupéré en pied de colonne LP. Cet effluent contient approximativement 36 mol.% d' $O_2$ . Ces deux flux liquides sont sous-refroidis dans l'échangeur cryogénique (ECH3) par le flux d'azote (18) récupéré en tête de colonne LP. Les deux flux sous-refroidi (13 et 14) sont envoyés dans la colonne LP pour être purifiés. La pression en tête de colonne LP est fixée à 0,15 MPa pour éviter les infiltrations d'air. Dans le cas de la centrale NGCC, le flux d'oxygène liquide récupéré au pied de colonne LP est pompé jusqu'à 2,7 MPa alors que pour la centrale CP le flux d'oxygène est directement envoyé vers l'échangeur (ECH2). Ce flux est alors vaporisé en cédant ses frigories dans l'échangeur cryogénique (ECH2). La température du flux d'azote (21) et d'oxygène (17) en sortie de (ECH2) est fixée à 298,15 K. Le débit d'air (5) est calculé pour atteindre cette spécification.

### 3.1.3 Le procédé de captage du CO<sub>2</sub>

#### 3.1.3.1 Principe

Le principe de l'oxy-combustion est de concentrer les fumées en CO<sub>2</sub> pour diminuer le volume de fumées à traiter et ainsi faciliter le captage du CO<sub>2</sub>. Mais il faut encore purifier les fumées et compresser le flux de CO<sub>2</sub>. Etant donné la grande concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées, un procédé frigorifique est tout indiqué pour séparer le CO<sub>2</sub> des autres gaz (N<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>...).

La Figure 70 représente le diagramme de phase du CO<sub>2</sub>. Les fumées étant disponibles à environ 0,1 MPa à 303 K, elles sont compressées jusqu'à 3,5 MPa et complètement déshydratées. A cette pression, un refroidissement des fumées en-deçà de 273 K permet de liquéfier le CO<sub>2</sub>, tandis que l'azote, l'argon et l'oxygène resteront en phase gazeuse. Ce changement de phase permet de séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants.



#### 3.1.3.2 Description

Wilkinson et al. (2000,2001) ont proposé deux types de procédés de captage de CO<sub>2</sub> basés sur la différence des points d'ébullition des différents constituants des fumées. Pour notre étude, un procédé mettant en œuvre un système de compression-expansion des fumées a été utilisé pour produire les frigories nécessaires à faible coût. Il est inspiré du travail effectué par Wilkinson et al. (2000, 2001) en fixant la température minimale à 218,15 K pour éviter d'éventuels problèmes de solidification du CO<sub>2</sub>.

Le système de captage du CO<sub>2</sub> est représenté Figure 71. Les fumées récupérées en sortie de chaudière sont refroidies à 303,15 K pour retirer la majeure partie de l'eau. Les fumées refroidies (1) sont comprimées jusqu'à 3,5 MPa par un compresseur (MCPR1) à trois étages avec refroidissements intermédiaires à 313,15 K. La pression de sortie du compresseur correspond à la pression de fonctionnement de l'unité de déshydratation (TEG) des fumées utilisant du triéthylène glycol. La fraction molaire d'eau résiduelle en sortie d'unité est fixée à 20 ppm. Il est important que cette valeur soit la plus basse possible afin d'éviter la formation de



cristaux dans le procédé de captage et de limiter les phénomènes de corrosion et de formation d'hydrates dans les pipelines. Les fumées déshydratées sont mélangées avec deux flux recyclés (14 et 21). Le flux résultant entre dans un premier échangeur thermique (MECH1) où il est refroidi pour liquéfier une partie du CO<sub>2</sub> présent dans les fumées. Le séparateur gaz-liquide (F1) permet de récupérer une phase liquide enrichie en CO<sub>2</sub> (19) et une phase gazeuse (6) contenant du CO<sub>2</sub> et des gaz non-condensables à cette température tels que l'argon, l'oxygène et l'azote. Cet effluent gazeux est envoyé dans l'échangeur thermique (MECH2) pour récupérer du CO<sub>2</sub> supplémentaire. La température de sortie de ce flux conditionne le taux de captage. Plus la température en sortie est basse plus la quantité de CO<sub>2</sub> récupérée sera grande. La température minimale a été fixée à 223,15 K. Cet échangeur étant diphasique, une température de pincement de 5 K entre les flux froids (8 et 9) entrant et le flux chaud sortant (7) a été choisie. Pour ce faire, le flux est détendu adiabatiquement dans le séparateur gaz-liquide (F2). La chute de pression est calculée pour obtenir cette température de pincement. Un liquide riche en CO<sub>2</sub> (9) et un effluent gazeux appauvri en CO<sub>2</sub> (8) sont recueillis en sortie du séparateur gaz-liquide (F2). L'effluent gazeux cède ses frigories successivement aux deux échangeurs frigorifiques (MECH2) et (MECH1). A la sortie de ce dernier échangeur, le flux gazeux (16), principalement composé d'azote, d'argon et d'oxygène, est chauffé jusqu'à 423,15 K en utilisant la chaleur disponible au niveau des échangeurs du compresseur multi-étagés (MCPR1). Ils sont alors détendus dans une turbine à deux étages avec resurchauffe jusqu'à la pression atmosphérique (18) pour récupérer de la puissance supplémentaire. Le compresseur (MCPR1) fournit assez de chaleur pour les deux surchauffes, mais la température est limitée à 423,15 K. Quant au liquide recueilli au pied de (F2), il cède ses frigories à l'échangeur (MECH2) puis est détendu par une vanne (V1) pour produire des frigories supplémentaires nécessaires à (MECH2). Une température de pincement de 5 K entre le flux chaud entrant (6) et les flux froids sortant (10, 12 et 15) a été fixée. Puis ces flux cèdent leurs frigories à l'échangeur (MECH1). La température de pincement entre les flux froids entrant (12 et 15) et le flux chaud sortant (5) est alors de 5 K. Le flux (13) est alors recomprimé et mélangé avec les fumées entrantes. Le liquide enrichi en CO<sub>2</sub> (19) récupéré au pied de (F3) est détendu grâce à la vanne (V2) pour vaporiser une partie des gaz qui se sont solubilisés dans le CO<sub>2</sub> liquide. La chute de pression est calculée pour obtenir une pureté en CO<sub>2</sub> de 99 mol.%. La partie gazeuse (20) est recyclée avec les fumées après recompression. Quant à la partie liquide (22), elle va céder ses frigories à l'échangeur (MECH1) puis être comprimée par un compresseur avec refroidissement intermédiaire à deux étages (MCPR2). La pression de sortie est fixée à 15 MPa (24).

Le rendement isentropique des compresseurs vaut 0,87 et celui des deux turbines 0,72.

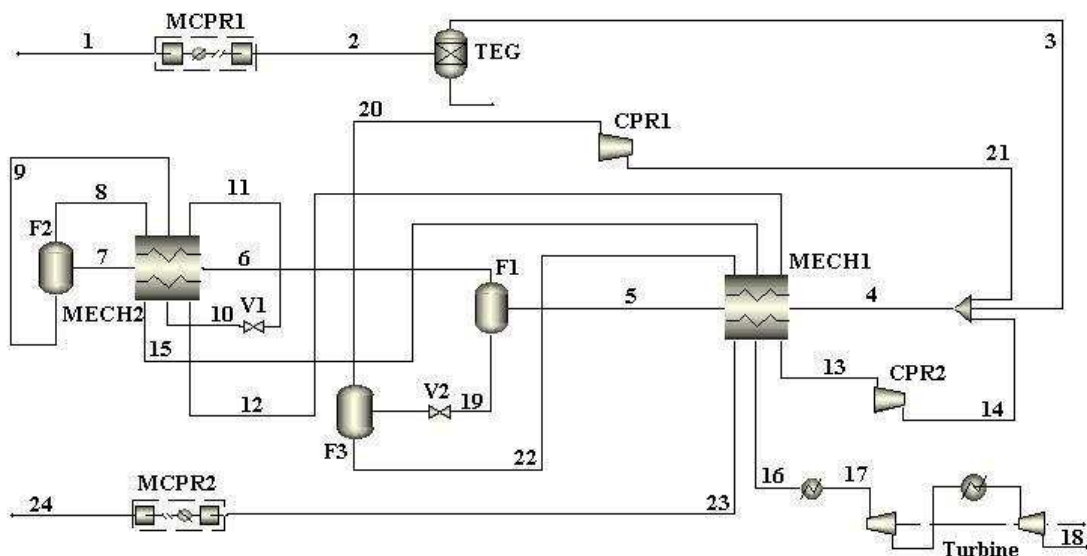


Figure 71. Modélisation du procédé de captage frigorifique du CO<sub>2</sub>

### 3.1.3.3 Modèle thermodynamique

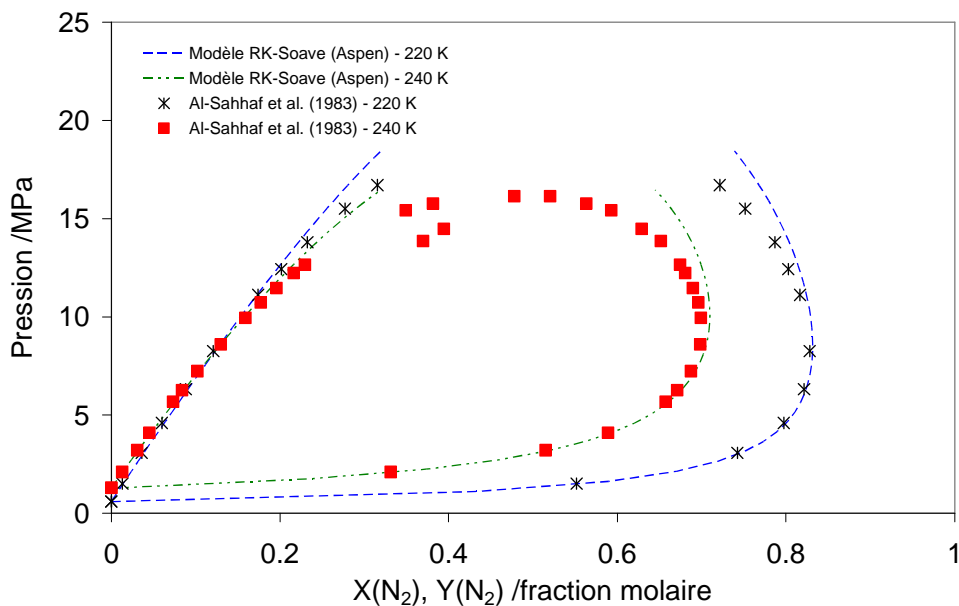
Pour le procédé de captage, il est important de s'assurer que les équilibres liquide-vapeur du système  $N_2$ - $CO_2$  sont bien représentés par le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup>. Le modèle thermodynamique Redlich-Kwong-Soave a été utilisé (Annexe 5). Le paramètre d'interaction binaire  $k_{CO_2-N_2}$  fourni par le logiciel est tiré de Knapp et al. (1982) et vaut -0,0315.

Les équilibres liquide-vapeur obtenus avec cette valeur ont été comparés avec les données de la littérature. Plusieurs auteurs ont publiés des données d'équilibre relatives au système  $CO_2$ - $N_2$  à différents niveaux de température (Tableau 36). Les données expérimentales de ces auteurs sont bien représentées par ce modèle thermodynamique: Al-Sahhaf et al. (1983) : Figure 72, Weber et al. (1984) : Figure 73 et Yorizane et al. (1985) : Figure 74. Les données en phase liquide sont bien représentées, mais les données de la phase vapeur divergent pour les plus grandes fractions molaires en  $N_2$ , configuration inexistante dans le procédé de captage.

**Tableau 36. Références sur les équilibres liquide-vapeur du système  $CO_2$ - $N_2$**

Auteurs	T /°C	P /bar
Zenner et Dana (1963)	-55 → 0	12 → 139
Muirbrook et Prausnitz (1965)	0	55 → 120
Somait et Kidnay (1978)	-3	32 → 123
Al-Sahhaf et al. (1983)	-53 → -33	15 → 167
Weber et al. (1984)	-50 → 0	50 → 100
Yorizane et al. (1985)	0 → 25	45 → 120

Le paramètre d'interaction binaire du modèle RK-Soave entre le  $CO_2$  et  $N_2$ , disponible dans Aspen Plus<sup>TM</sup>, représente correctement l'ensemble des données expérimentales. Quelques déviations peuvent apparaître à haute pression. Cependant le procédé de captage du  $CO_2$  ne fonctionne qu'à 3,5 MPa limitant les erreurs possibles sur la détermination des équilibres liquide-vapeur. Cette valeur a donc été conservée pour les différentes simulations.



**Figure 72. Equilibre liquide-vapeur du système  $N_2$ - $CO_2$  – Al-Sahhaf et al. (1983)**

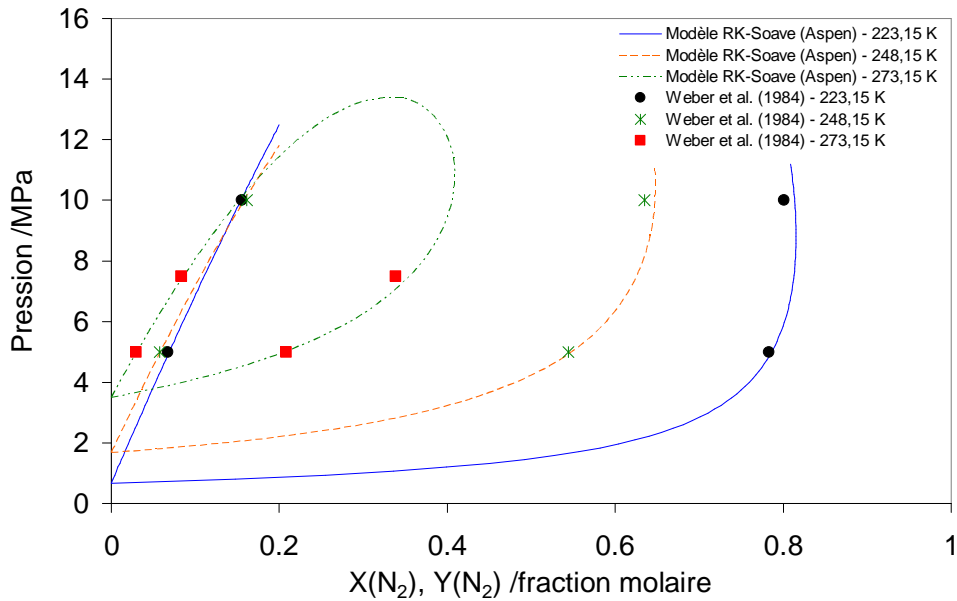


Figure 73. Equilibre liquide-vapeur du système  $N_2$ - $CO_2$  - Weber et al. (1984)

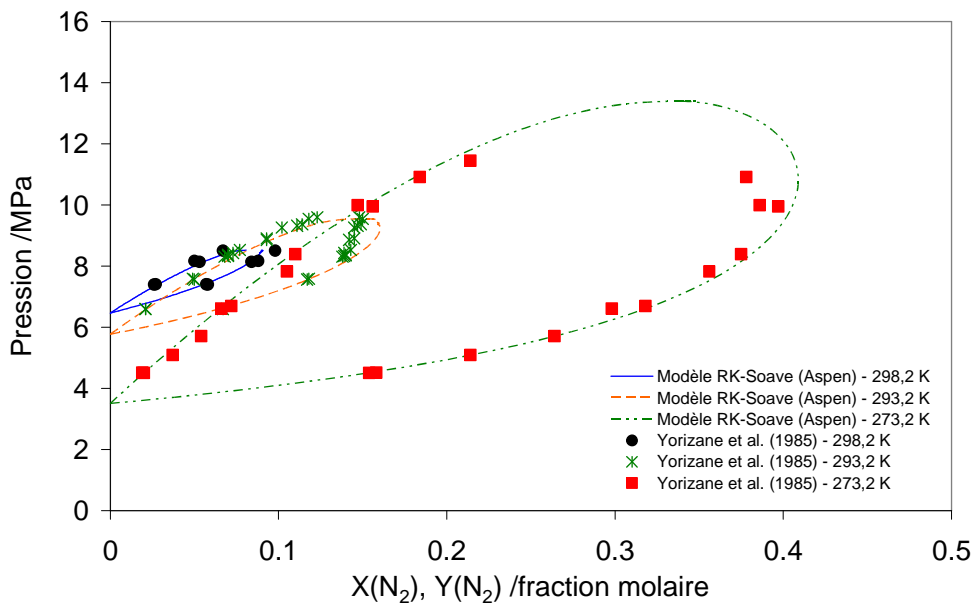


Figure 74. Equilibre liquide-vapeur du système  $N_2$ - $CO_2$  - Yorizane et al. (1985)

### 3.2 Résultats des simulations

Plusieurs paramètres clés du cycle  $O_2/CO_2$  ont été évalués pour choisir la configuration la plus appropriée. L'influence de la pureté du flux d'oxygène a ainsi été analysée, entre 85 et 97 mol.% dans le cas d'une centrale NGCC et entre 95 et 99,5 mol.% dans le cas d'une centrale CP. Le procédé de captage du  $CO_2$  a été optimisé pour minimiser la consommation énergétique. L'impact du taux de captage sur le rendement électrique de la centrale a aussi été évalué.

### 3.2.1 Influence de la consommation spécifique de l'ASU

L'ASU a un impact très important sur le rendement de la centrale et sur la puissance de sortie. Le compresseur d'air est le principal élément consommateur d'électricité. La puissance requise dépend du débit d'air en entrée du compresseur et du niveau de pression requis dans la double colonne.

En ce qui concerne la centrale NGCC, la pression de fonctionnement de la colonne HP passe de 0,421 à 0,538 MPa lorsque la pureté en oxygène varie de 85 à 97 mol.%. La pression en sortie du compresseur d'air augmente similairement pour compenser ce phénomène. La puissance consommée au niveau du compresseur d'air augmente donc avec la pureté en oxygène. La pression de sortie du compresseur d'air est calculée pour avoir une température de pincement  $T_{\text{pinc}}$  de 0,75 K au niveau du condenseur-évaporateur de la double colonne. La température de condensation du flux d'azote en tête de colonne haute pression doit être supérieure à la température d'ébullition du flux d'O<sub>2</sub> pour que le condenseur-évaporateur fonctionne correctement. Il est donc nécessaire d'avoir une pression suffisante dans la colonne haute pression pour satisfaire cette condition. La Figure 75 représente les courbes de pression de vapeur saturante de l'oxygène et de l'azote. Ainsi si une pression de 0,15 MPa est fixée pour le flux d'oxygène, il est nécessaire que la pression du flux d'azote atteigne 0,53 MPa pour une température de pincement de 0,75 K. En pratique, le flux d'oxygène n'est jamais pur et comporte toujours de l'azote et de l'argon qui sont plus volatiles. La température d'ébullition du flux d'oxygène augmente donc avec sa pureté. La pression dans la colonne HP est donc d'autant plus importante que le flux d'oxygène est pur.

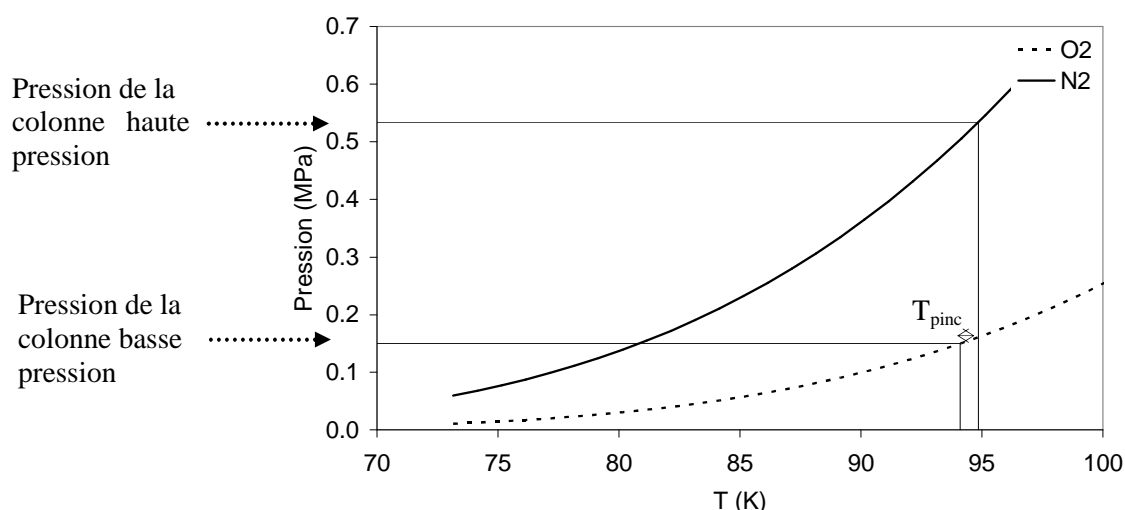


Figure 75. Pression de vapeur saturante du nitrogène et de l'oxygène

Suivant la pureté du flux d'oxygène, la consommation spécifique de l'ASU varie entre 221,3 et 283,0 kWh par tonne de flux d'O<sub>2</sub> (Tableau 37). Ces valeurs sont en accord avec les valeurs avancées par Andersson et Maksinen (2002) et Dillon et al. (2004) (Tableau 38). La valeur de la consommation spécifique de Liljedahl et al. (2001) pour une pureté de 99 mass.% est environ 10% plus petite que notre valeur à 99,5 mol.%.

Tableau 37. Consommation spécifique de l'ASU pour la centrale NGCC et la centrale CP

		Pureté O <sub>2</sub> /mol.%				
		85	90	95	97	99,5
Consommation (NGCC)	kWh.t <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	221,3	239,2	260,2	268,7	
Consommation (CP)	kWh.t <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>			260,5	269,1	282,7

**Tableau 38. Consommation des ASU dans la littérature**

		Dillon et al. (2004)	Andersson et Maksinen (2002)		Liljedahl et al. (2001)	
Pureté O <sub>2</sub>	mol. %	95	90	95	97	≈ 99
Consommation	kWh.t <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	245,6	229,6	243,8	250,1	257,6

La puissance consommée au niveau de l'ASU est très importante et représente approximativement 13% de la puissance brute produite par la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et 20% dans le cas de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Le charbon contenant plus de carbone par mole que le gaz naturel, il est nécessaire de produire plus d'oxygène pour la combustion.

La pénalité due à la conversion de la centrale a été déterminée à partir des simulations sans captage de CO<sub>2</sub>. Elle correspond à la différence entre le rendement électrique net de la centrale de référence et le rendement électrique net de la centrale O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. C'est l'ASU qui est le principal responsable de la baisse de rendement. Dans le cas NGCC, cette baisse varie entre 5,4 et 6,3 %-points suivant la pureté du flux d'oxygène (Tableau 39) et entre 7,1 et 7,3 %-points pour le cas CP (Tableau 40). L'ASU est donc plus pénalisante pour une centrale fonctionnant au charbon car la demande en oxygène y est plus importante pour chaque kilowattheure produit.

**Tableau 39. Impact de l'ASU sur la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

		Pureté O <sub>2</sub> /mol. %			
		85	90	95	97
Débit du flux d'O <sub>2</sub>	t.h <sup>-1</sup>	271,7	255,7	241,4	236,8
Puissance ASU	MW	60,1	61,2	62,8	63,6
Baisse de rendement	%-points	5,4	5,8	6,2	6,3

**Tableau 40. Impact de l'ASU sur la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

		Pureté O <sub>2</sub> /mol. %		
		95	97	99,5
Débit du flux d'O <sub>2</sub>	t.h <sup>-1</sup>	437	428	413
Puissance ASU	MW	113,9	115,1	116,8
Baisse de rendement	%-points	7,1	7,2	7,3

La quantité d'oxygène requise est trop élevée pour n'être produite que par une seule ASU. Dans le cas d'une centrale NGCC, il faudra a priori utiliser 2 ou 3 trains d'ASU, contre 4 ou 5 pour une centrale CP.

Une grande pureté d'oxygène n'est pas souhaitable au regard des résultats obtenus. Cependant la composition des fumées et notamment la concentration en CO<sub>2</sub> est liée à cette pureté d'oxygène. Le fonctionnement du procédé de captage est donc intimement lié à celui de l'ASU.

### 3.2.2 Composition des fumées avant captage du CO<sub>2</sub>

La concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées est fonction de la pureté en oxygène. En effet, en sortie de chambre de combustion, les fumées sont d'autant plus diluées avec l'azote et l'argon que la pureté en oxygène est faible. La composition des fumées après condensation de la vapeur d'eau à 303 K est donnée dans le Tableau 41 pour la centrale au gaz naturel et dans le Tableau

42 pour la centrale au charbon. La concentration en azote diminue avec la pureté en oxygène alors que la concentration en argon reste constante. La concentration en azote tend à s'annuler pour une pureté d'O<sub>2</sub> de 97 mol.% car le flux d'oxygène contient très peu d'azote. Pour la centrale NGCC, la concentration en CO<sub>2</sub> augmente de 66,8 à 85,5 mol.% lorsque la pureté en O<sub>2</sub> passe de 85 à 97 mol.%. Pour la centrale CP, elle passe de 84,9 à 89,8 mol.% lorsque la concentration en oxygène varie de 95 à 99,5 mol.%. Il sera donc d'autant plus facile de séparer le CO<sub>2</sub> que la pureté en oxygène sera grande. Pour la centrale CP, on peut noter que, pour une pureté d'oxygène de 99,5 mol.%, la quantité d'azote et d'argon résiduelle devient très faible.

**Tableau 41. Composition des fumées en entrée de procédé de captage (303,15 K) – NGCC**

Pureté O <sub>2</sub>	mol.%	85	90	95	97
Débit fumées	kmol.s <sup>-1</sup>	1,48	1,32	1,19	1,14
H <sub>2</sub> O	mol.%	3,1	3,0	3,0	3,0
CO <sub>2</sub>	mol.%	66,8	74,1	82,1	85,5
N <sub>2</sub>	mol.%	18,9	11,0	2,5	0,4
O <sub>2</sub>	mol.%	5,5	5,7	5,7	5,7
Ar	mol.%	5,5	6,0	6,6	5,4

**Tableau 42. Composition des fumées en entrée de procédé de captage (303,15 K) – CP**

Pureté O <sub>2</sub>	mol.%	95	97	99,5
Débit fumées	kmol.s <sup>-1</sup>	3,44	3,36	3,26
H <sub>2</sub> O	mol.%	3,4	3,4	3,4
CO <sub>2</sub>	mol.%	84,9	87,0	89,8
N <sub>2</sub>	mol.%	1,8	0,5	0,5
O <sub>2</sub>	mol.%	5,6	5,7	5,6
Ar	mol.%	4,2	3,3	0,5

### 3.2.3 Optimisation du procédé de captage du CO<sub>2</sub>

Pour chaque pureté d'oxygène, nous avons évalué l'influence de la température de refroidissement du premier échangeur frigorifique (MECH1) (Figure 71) sur le fonctionnement du procédé de captage pour plusieurs températures froides au niveau de l'échangeur (MECH2). Cette dernière température est le paramètre principal fixant le taux de captage du CO<sub>2</sub>.

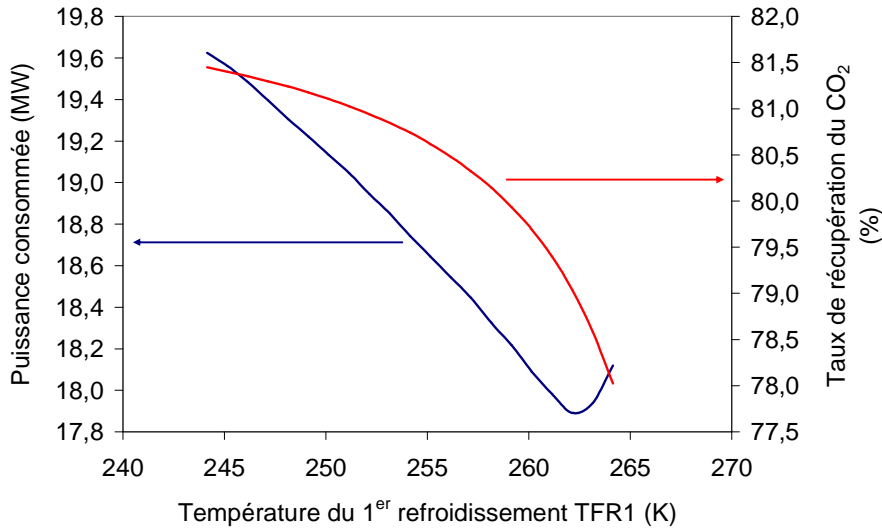
Par la suite, on désignera par TFR1 la température de refroidissement du premier échangeur frigorifique et par TFR2 la température de refroidissement du second échangeur frigorifique.

#### 3.2.3.1 Analyse du fonctionnement du procédé

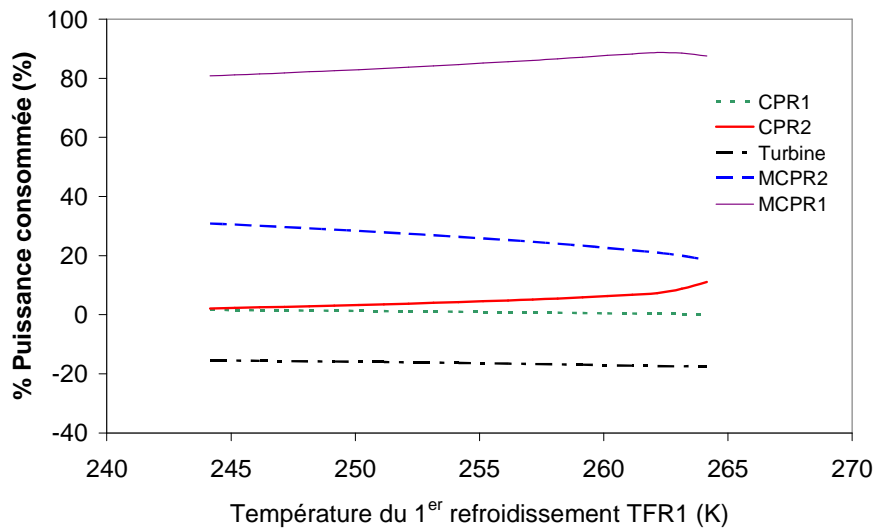
Les résultats et les conclusions suivants sont relatifs à la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> utilisant un flux d'oxygène contenant 90 mol.% d'O<sub>2</sub>. Les conclusions sont également valables pour les autres puretés en oxygène et pour la centrale à charbon pulvérisée.

La Figure 76 représente la puissance consommée dans le procédé de captage du CO<sub>2</sub> ainsi que le taux de récupération pour une valeur de TFR2 de 233,15 K. Le taux de séparation diminue lorsque TFR1 augmente car la première séparation, qui a lieu dans le séparateur gaz-liquide (F1) (Figure 71), est moins efficace. La puissance consommée dans le procédé passe par

un minimum en fonction de TFR1. Dans le cas présent, ce minimum se situe aux alentours de 262 K. Cette température sera appelée  $T_{\text{opt-élec}}$ , correspondant à la température optimale en terme de consommation électrique. Cette température est dépendante du taux de captage, donc de TFR2.



**Figure 76. Puissance totale consommée dans le procédé de séparation et taux de récupération du CO<sub>2</sub> pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.% - TFR2 = 233,15 K**

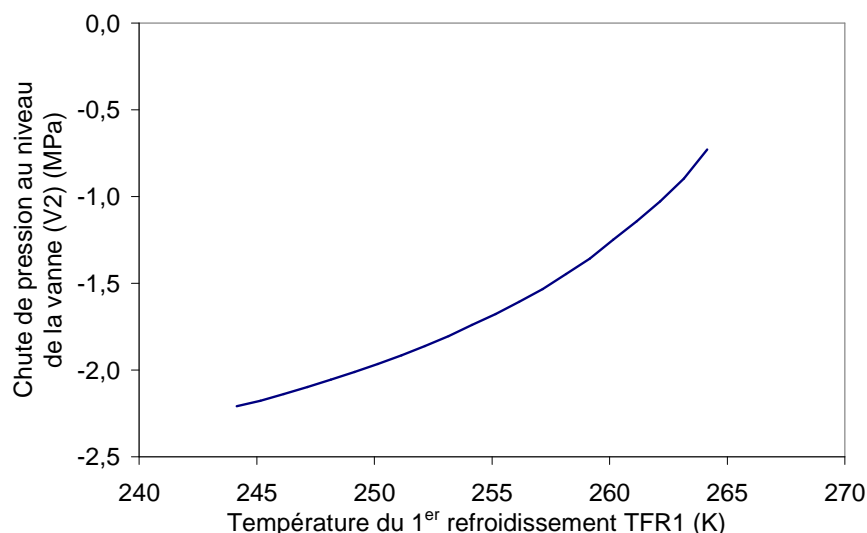


**Figure 77. Consommation de chaque élément du procédé de séparation pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.% - TFR2 = 233,15 K**

La Figure 77 représente la part de la puissance consommée par chaque compresseur du procédé. La puissance récupérée par la turbine est aussi représentée. La puissance consommée par la compression des fumées (MCPR1) est indépendante de la valeur de TFR1. Elle est le principal élément consommateur du procédé, représentant plus de 80% de la consommation totale. La puissance développée lors de la détente des gaz non-condensables (Turbine) et la puissance (CPR1) nécessaire à la recompression du flux recyclé (20) (Figure 71) ne varie que très légèrement avec TFR1. Cette dernière puissance reste relativement faible en comparaison

de celle requise pour la compression finale du CO<sub>2</sub> (MCPR2) et celle consommée par le deuxième compresseur (CPR2), notamment pour les plus grandes valeurs de TFR1.

La compression finale du CO<sub>2</sub> bénéficie de l'augmentation de TFR1. En effet, plus TFR1 est élevée moins la détente au niveau de la vanne (V2) est importante pour atteindre la pureté en CO<sub>2</sub> spécifiée (Figure 78). Le taux de compression du compresseur (MCPR2) est alors moins important limitant sa consommation électrique.

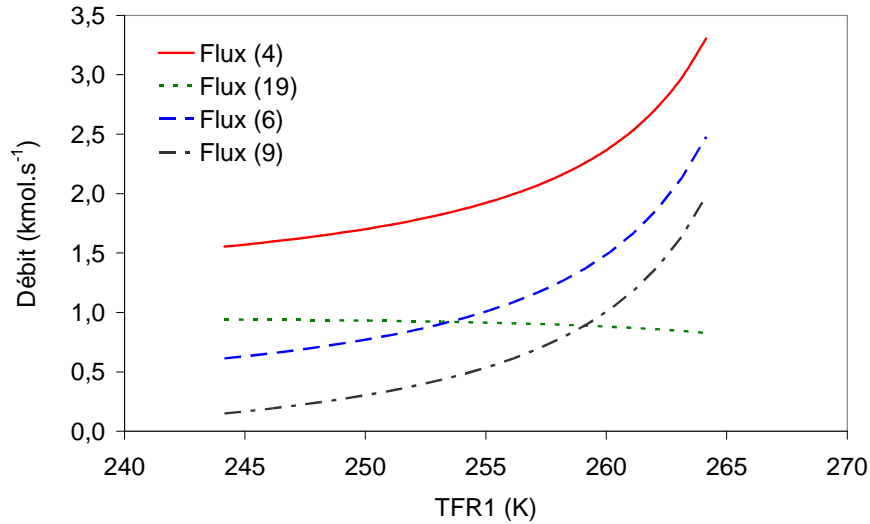


**Figure 78. Détente au niveau de (V2) en fonction de TFR1 - pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.% - TFR2 = 233,15 K**

La puissance consommée au niveau de (CPR2) augmente avec TFR1 et cette augmentation a tendance à s'accroître pour les températures les plus élevées. Cela est dû à une forte augmentation du débit recyclé vers le compresseur (CPR2). La Figure 79 représente l'évolution de différents débits dans le procédé en fonction de TFR1. Le flux (4) représente les fumées entrant dans le premier échangeur frigorifique (MECH1), le flux (19) correspond à l'effluent liquide récupéré au niveau de (F1), le flux (6) est celui entrant dans le deuxième échangeur frigorifique (MECH2) et le flux (9) est le débit qui est recyclé vers (CPR2). On s'aperçoit que le débit de fumées (4) augmente avec TFR1. Dans le cas présent, le débit varie de 1,55 à 3,31 kmol.s<sup>-1</sup> quand TFR1 augmente de 244,15 K à 264,15 K. Cette augmentation est à relier à une augmentation du débit du flux recyclé (9). La séparation au niveau de (F1) étant moins efficace, le flux gazeux (6) contient alors beaucoup de CO<sub>2</sub> qui sera récupéré lors du refroidissement dans l'échangeur frigorifique (MECH2), d'où une augmentation du débit du flux (9). Bien que, entre 244,15 K et 264,15 K, le débit du flux recyclé (9) soit multiplié par 13,2, la puissance consommée au niveau de (CPR2) n'est multipliée que par 4,9. En réalité, la chute de pression cumulée entre le séparateur (F2) et la vanne (V1) est moins importante quand TFR1 augmente, compensant légèrement l'augmentation de débit. Le débit du flux (19) diminue de 24% quand TFR1 varie de 245 à 265 K. Cependant le taux de séparation reste quasiment constant (Figure 76) car la pureté de ce flux en CO<sub>2</sub> augmente avec TFR1.

Pour des valeurs de TFR1 inférieures à T<sub>opt-élec</sub>, la diminution de la puissance consommée par le compresseur (MCPR2) due à une augmentation de TFR1 l'emporte sur l'augmentation de la puissance consommée par le compresseur (CPR2). Mais au-delà de T<sub>opt-élec</sub>, l'effet inverse se produit. Choisir une température supérieure à T<sub>opt-élec</sub> n'est pas une bonne solution car cela implique une augmentation de la puissance à fournir et un taux de séparation plus faible.

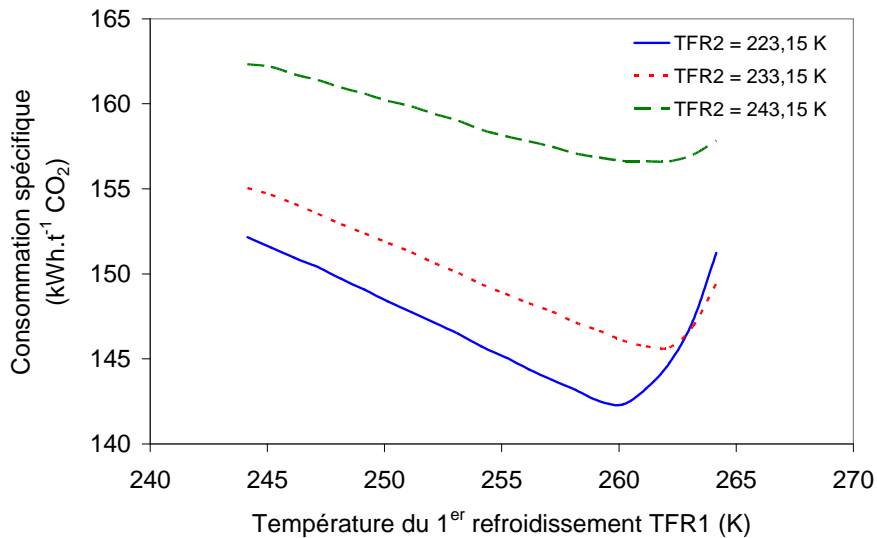




**Figure 79. Variation du débit des effluents dans le procédé de captage en fonction de TFR1  
pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.% - TFR2 = 233,15 K**

### 3.2.3.2 Détermination du point de fonctionnement du procédé

D'un point de vue énergétique, la meilleure solution consiste à prendre TFR1 égale à  $T_{opt-élec}$ . Cependant cette valeur correspond aussi à un taux de récupération relativement faible. Un autre point de vue serait d'examiner la consommation spécifique du procédé pour chaque tonne de CO<sub>2</sub> récupérée (Figure 80). L'évolution de la consommation spécifique est identique quelle que soit la valeur de TFR2. Comme la puissance consommée, la consommation spécifique atteint un minimum aux alentours de  $T_{opt-élec}$ . La température minimisant la consommation spécifique est sensiblement la même pour chaque valeur de TFR2. De plus un écart de quelques Kelvin n'a qu'une légère influence sur la consommation spécifique.



**Figure 80. Consommation spécifique du procédé de captage en fonction de TFR1 et TFR2  
pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.%**

La meilleure solution serait de spécifier la valeur optimale de TFR1 pour chaque taux de captage, c'est à dire pour chaque valeur de TFR2. Mais, dans l'étude présente, une seule température a été choisie pour tous les taux de séparation. Nous désignerons par  $T_{\text{procédé}}$  cette température. Ainsi, pour chaque pureté d'O<sub>2</sub>, une valeur de  $T_{\text{procédé}}$  a été déterminée. Dans l'exemple précédent,  $T_{\text{procédé}}$  a été choisi égal à 260,15 K car la consommation spécifique ne varie que très légèrement autour de cette valeur pour TFR2 comprise entre 223,15 K et 233,15 K. De plus cela permet d'atteindre un taux de séparation du CO<sub>2</sub> plus important que si  $T_{\text{opt-élec}}$  avait été préférée.

Le Tableau 43 et le Tableau 44 présentent respectivement les caractéristiques du procédé de séparation frigorifique pour les deux types de centrales étudiées. Les températures de fonctionnement  $T_{\text{procédé}}$  sont spécifiées pour chaque pureté en O<sub>2</sub>, ainsi que les consommations spécifiques et les taux de captage associés à TFR2. Les différentes simulations rapportent une consommation spécifique comprise entre 125 et 167 kWh par tonne de CO<sub>2</sub> récupérée pour la NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et entre 122 et 138 kWh.t<sup>-1</sup> pour la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

**Tableau 43. Caractéristiques du procédé de séparation frigorifique – NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

Pureté O <sub>2</sub> (mol.%)	$T_{\text{procédé}}$ (K)	TFR2 (K)					
		253,15	248,15	243,15	233,15	223,15	
85	258,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )				167,1	157,9
		Taux de captage (%)				70,8	80,9
90	260,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )			156,6	146,1	142,3
		Taux de captage (%)			67,0	79,7	81,7
95	263,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )		137,6		131,2	131,7
		Taux de captage (%)		74,7		87,9	91,6
97	265,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )	131,6		125,4		128,1
		Taux de captage (%)	74,2		85,4		93,4

**Tableau 44. Caractéristiques du procédé de séparation frigorifique – CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

Pureté O <sub>2</sub> (mol.%)	$T_{\text{procédé}}$ (K)	TFR2 (K)					
		260,15	256,15	253,15	243,15	223,15	
95	264,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )			137,8	130,6	130,6
		Taux de captage (%)			73,9	85,4	93,3
97	264,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )		134,9		127,0	127,7
		Taux de captage (%)		74,3		88,3	94,5
99,5	264,15	Consommation (kWh.t <sup>-1</sup> )	129,9		124,2		122,3
		Taux de captage (%)	75,6		86,2		96,2

Pour un taux de captage donné, la température de refroidissement TFR2 augmente avec la pureté en O<sub>2</sub>, diminuant la consommation énergétique du procédé ainsi que les risques de solidification du CO<sub>2</sub>. De plus, une plus grande pureté du flux d'oxygène permet d'atteindre un taux de captage maximal plus grand. Cependant la consommation énergétique au niveau de l'ASU augmente aussi avec la pureté en CO<sub>2</sub>. Il est donc nécessaire de faire un bilan global sur la centrale pour déterminer la meilleure configuration.

### 3.2.3.3 Performances du procédé de captage

Le Tableau 45 détaille les caractéristiques du procédé de captage dans différentes configurations pour les deux types de centrale. La puissance consommée au niveau de la compression des fumées ne dépend que du débit en entrée de compresseur. Elle est donc d'autant plus faible que la pureté en oxygène est élevée. Ce compresseur représente à lui seul plus de 80% de la consommation totale du procédé.

La puissance nécessaire pour la recompression des flux recyclés diminue avec la pureté en oxygène et augmente avec le taux de séparation spécifié. La compression du CO<sub>2</sub> dépend du débit du CO<sub>2</sub> en entrée de compresseur mais aussi de la pression en entrée. Ainsi, dans le cas NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, lorsque la pureté d'O<sub>2</sub> passe de 85 à 97 mol.%, la puissance consommée diminue de 4,0 à 3,4 MW pour un taux de séparation de 75%. La pression en entrée du compresseur est d'autant plus faible que la pureté du flux d'O<sub>2</sub> est basse, car la purification du flux de CO<sub>2</sub> nécessite une détente plus importante au niveau de (V2) (Figure 71). Un plus grand effort de compression est donc requis au niveau de ce compresseur. Quant à la quantité de puissance récupérée lors de la détente de l'effluent gazeux pauvre en CO<sub>2</sub>, elle dépend de la pureté du flux d'oxygène ainsi que du taux de captage. Ces deux paramètres vont fixer le débit et la pression en entrée de turbine.

En comparant les résultats obtenus pour les centrales NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, on s'aperçoit que le débit de fumées envoyé vers le procédé de captage est trois fois plus important pour la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> alors que la puissance électrique brute de la centrale n'est que 20% supérieure. La consommation électrique au niveau du compresseur des fumées pénalise donc grandement le rendement de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et diminue de manière significative la puissance nette de la centrale.

**Tableau 45. Performances du procédé de captage**

		NGCC-O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>			CP-O <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>		
Pureté O <sub>2</sub>	mol.%	85	97	97	95	97	97
Taux de captage	%	75	75	90	75	75	90
Débit fumées	kg.s <sup>-1</sup>	58,0	48,3	48,3	146,4	143,7	143,7
Compression fumées	MW	17,8	13,6	13,6	42,4	41,4	41,4
Recompression	MW	1,6	0,6	1,1	1,7	1,2	1,8
Compression flux CO <sub>2</sub>	MW	4,0	3,4	4,1	10,6	10,9	13,0
Turbine	MW	-4,3	-2,4	-1,3	-7,2	-6,7	-3,6
Puissance totale	MW	19,1	15,2	17,5	47,5	46,7	52,6
Consommation	kWh.t <sup>-1</sup>	161,7	130	124,6	136,6	134,4	126,1

## 3.2.4 Performances globales des cycles O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

### 3.2.4.1 Cas de la centrale NGCC

Pour chaque pureté d'oxygène, le rendement électrique net a été évalué. La Figure 81 révèle que le rendement électrique net est d'autant plus faible que la pureté de l'oxygène produit par l'ASU est grande. Ainsi, entre une pureté d'O<sub>2</sub> de 85 et 97 mol.%, la différence entre les rendements électriques nets est de l'ordre de 0,4%-point. L'ASU contribue respectivement à une baisse de rendement de 5,4 et 6,3%-points pour une pureté d'O<sub>2</sub> de 85 et 97 mol.%. Sans captage, la différence de rendement atteint donc 0,9%-point entre ces deux puretés. Ainsi le procédé de captage, plus efficace lorsque la pureté du flux d'oxygène augmente, permet de réduire cet écart. Il faut cependant remarquer que, d'une part, le rendement est meilleur avec la plus faible pureté en oxygène mais que, d'autre part, le taux de captage du CO<sub>2</sub> est nettement

limité avec cette pureté. Le choix de la pureté en oxygène est donc dépendant du taux de captage que l'on veut atteindre. Le rendement électrique net de la centrale se situe entre 50,7 et 51,5% pour un taux de captage supérieur à 75%.

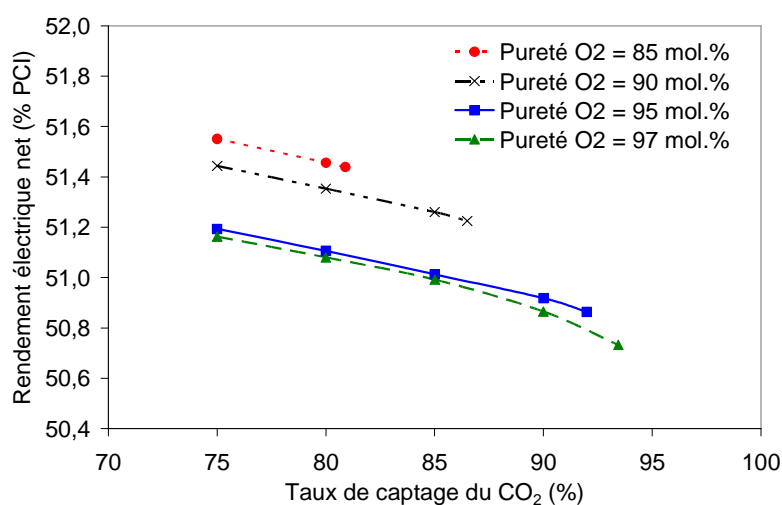


Figure 81. Rendement électrique net de la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

La Figure 82 représente la chute de rendement par rapport à la centrale NGCC de référence sans captage du CO<sub>2</sub>. La baisse de rendement ne varie que légèrement avec le taux de captage car l'ASU et la compression des fumées en entrée de procédé de captage sont indépendants de ce paramètre. La majeure partie de la baisse de rendement est imputable à l'ASU qui représente plus deux tiers de cette chute, entre 67 et 76% suivant le taux de captage. La baisse de rendement global de la centrale est comprise entre 7,9 et 8,7 %-points selon la pureté en oxygène et le taux de captage. Les résultats sont quasiment identiques pour les deux plus fortes puretés en oxygène. En prenant une pureté plus faible (90 mol.%), le rendement augmente de 0,25%-point. Le gain obtenu en diminuant la pureté en oxygène tend à diminuer au-delà de cette valeur. Le rendement n'augmente plus que de 0,1%-point pour une pureté d'oxygène de 85 mol.%. La pénalité due au procédé de captage évolue dans le sens inverse de celle de l'ASU. Cela semble indiquer l'existence d'une pureté d'O<sub>2</sub> optimale pour laquelle la pénalité cumulée entre l'ASU et le procédé de captage du CO<sub>2</sub> est minimale. Mais cette pureté est inférieure à 85 mol.%, ce qui implique un taux de captage du CO<sub>2</sub> assez faible, inférieur à 80%.

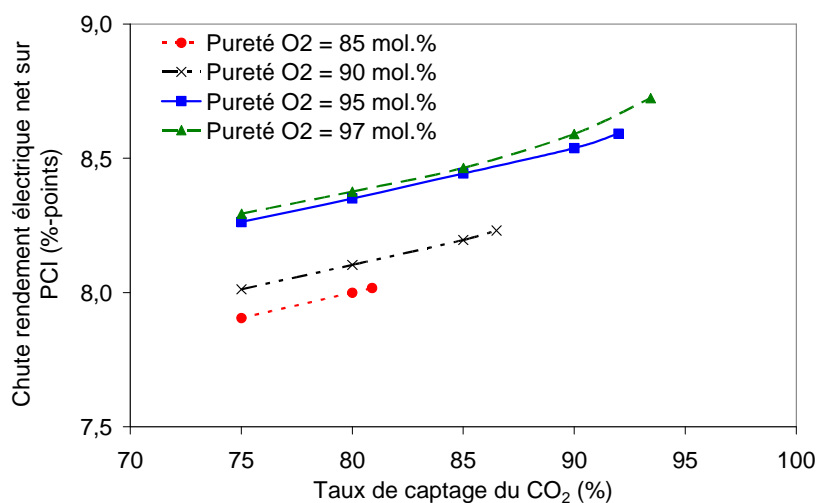


Figure 82. Baisse du rendement électrique net de la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Le Tableau 46 récapitule les résultats pour un cas particulier : une pureté du flux d'oxygène de 90 mol.% associée à un taux de captage de 85%. Par rapport à la littérature (Tableau 8), notre ASU est moins pénalisante car elle utilise une pompe pour augmenter la pression du flux d'oxygène. Un compresseur demandant beaucoup de puissance est ainsi évité. Le procédé de captage développé dans cette étude est légèrement plus pénalisant que ce qui est avancé par la majorité des auteurs. Cependant, dans la plupart des cas, il n'y a pas de purification des fumées avant la compression finale. Les fumées sont simplement refroidies pour condenser la vapeur d'eau. Les fumées sont alors directement compressées pour les besoins du transport et du stockage.

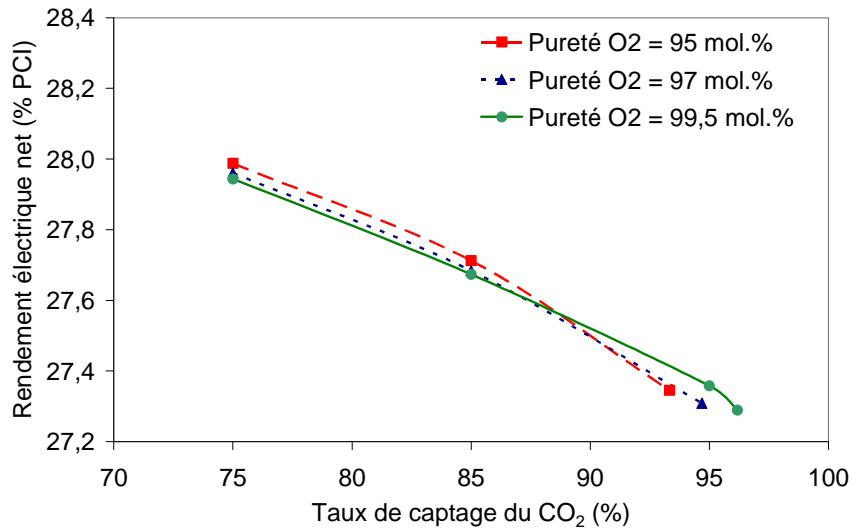
La quantité de CO<sub>2</sub> capturée est de l'ordre de 336 g.kWh<sup>-1</sup>. Mais la quantité de CO<sub>2</sub> évitée par rapport à une centrale NGCC sans captage du CO<sub>2</sub> n'est que de 279 g.kWh<sup>-1</sup>.

**Tableau 46. Résultats obtenus pour la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> – pureté O<sub>2</sub> = 90 mol.%**

Rendement électrique net de la centrale de référence	% (PCI)	59,5
Taux de captage	%	85,0
Puissance thermique gaz naturel	MW	772,4
Puissance brute	MW	478,6
Rendement brut	%	62,0
Conso. Spécifique ASU	kWh t <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	239,2
Puissance ASU	MW	61,2
Puissance captage CO <sub>2</sub>	MW	18,9
Auxiliaires	MW	2,6
Puissance électrique nette	MW	396,0
Rendement électrique net	% (PCI)	51,3
<b>Baisse de rendement</b>	<b>%-points</b>	<b>8,2</b>
Pénalité ASU	%-points	5,8
Pénalité captage CO <sub>2</sub>	%-points	2,4
Emissions CO <sub>2</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>	59
CO <sub>2</sub> capturé	g.kWh <sup>-1</sup>	336
CO <sub>2</sub> évité	g.kWh <sup>-1</sup>	279

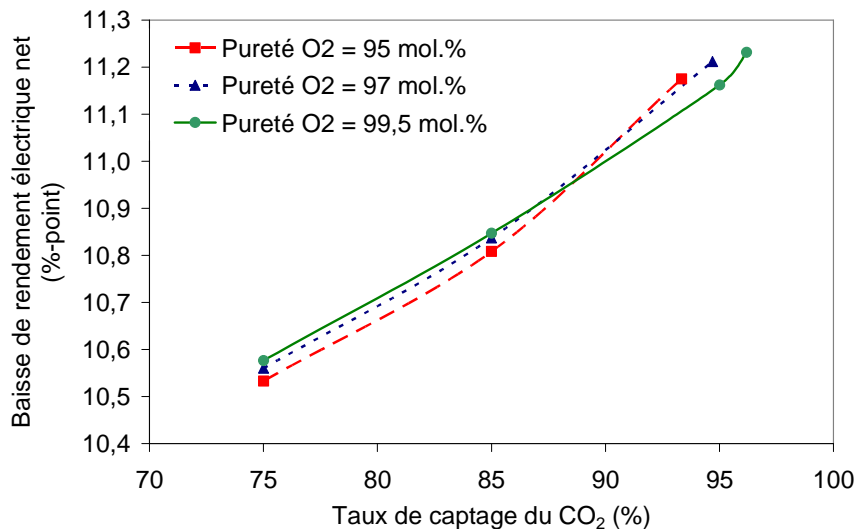
### 3.2.4.2 Cas de la centrale CP

La Figure 83 montre le rendement de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> avec captage du CO<sub>2</sub>. Quelque soit la pureté du flux d'oxygène, le rendement électrique net est quasiment équivalent pour un taux de captage compris entre 75 et 95%. La pénalité plus importante de l'ASU pour les plus grandes puretés d'O<sub>2</sub> est contrebalancée par la pénalité plus faible du procédé de captage. Une pureté d'O<sub>2</sub> plus grande permet d'atteindre des taux de séparation plus élevés. Au-delà d'un taux de captage de 90%, une pureté d'oxygène de 99,5 mol.% semble le choix le plus adapté. Cependant il faudra tenir compte des éventuelles infiltrations d'air dans la chaudière qui pourraient diluer les fumées et augmenter par conséquent la pénalité due au procédé de captage. Une pureté d'oxygène inférieure à 95 mol.% pourrait aussi être envisagée pour améliorer le rendement de la centrale comme dans le cas NGCC. Le rendement électrique net se situe entre 27,3 et 28,0% suivant le taux de captage.



**Figure 83. Rendement électrique net de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

Pour les différents cas étudiés, la baisse de rendement varie entre 10,5 et 11,2%-points par rapport à la centrale CP de référence (Figure 84). Comme pour la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, c'est l'ASU qui est l'élément le plus pénalisant, avec une pénalité comprise entre 7,1 et 7,3%-points.



**Figure 84. Baisse du rendement électrique net de la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

Le Tableau 47 récapitule les résultats obtenus pour la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> avec un flux d'oxygène de 95 mol.% et un taux de captage de 85%. La baisse de rendement trouvée dans cette étude est légèrement plus élevée que celle avancée par d'autres auteurs (Tableau 9). La quantité de CO<sub>2</sub> évitée est de l'ordre de 679 g.kWh<sup>-1</sup> par rapport à une centrale CP sous-critique sans captage. Cette valeur est bien plus importante que dans le cas de la centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Ramenée au kilowattheure, la quantité de CO<sub>2</sub> évitée est 2,5 fois plus importante pour une centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que pour une centrale NGCC-O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

**Tableau 47. Résultats obtenus pour la centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> – pureté O<sub>2</sub> = 95 mol.%**

Rendement net centrale de référence	% (PCI)	38,5
Taux de captage	%	85,0
Débit charbon	kg.s <sup>-1</sup>	54,5
Puissance thermique charbon (PCI)	MW	1403,7
Puissance turbine à vapeur	MW	586,5
Puissance ASU	MW	113,9
Puissance captage CO <sub>2</sub>	MW	51,3
Auxiliaires	MW	32,2
Puissance électrique nette	MW	388,6
Rendement électrique net	%	27,7
<b>Baisse de rendement</b>	<b>%-points</b>	<b>10,8</b>
Pénalité ASU	%-points	7,1
Pénalité captage CO <sub>2</sub>	%-points	3,7
Emissions CO <sub>2</sub>	g.kWh <sup>-1</sup>	179
CO <sub>2</sub> capturé	g.kWh <sup>-1</sup>	1013
CO <sub>2</sub> évité	g.kWh <sup>-1</sup>	678

### 3.3 Conclusions

Dans la littérature, le procédé de séparation du CO<sub>2</sub> se limite souvent à un compresseur et un condenseur. Seul l'eau est réellement retirée des fumées, cependant sa teneur résiduelle est encore trop importante pour les besoins du transport. Les auteurs (Bolland et al., 1998 ; Bolland et Undrum, 2003 ; Dillon et al., 2004 ; Kvamsdal et al., 2007) ne tiennent pas compte de la présence des autres constituants gazeux tels que l'azote. Le taux de séparation du CO<sub>2</sub> avancé par ces auteurs est alors proche de 100%. Or la présente étude a montré qu'il n'était pas possible de récupérer la totalité du CO<sub>2</sub> produit. La pureté du flux d'oxygène a une grande influence sur le taux de récupération maximale du CO<sub>2</sub>.

Pour la centrale NGCC, la littérature donne une baisse de rendement comprise entre 9,7 et 11,3%-points (Bolland et Mathieu, 1998 ; Bolland et Undrum, 2003 ; Dillon et al., 2004, Kvamsdal et al., 2007 ; Davison, 2007). La baisse de rendement due à l'ASU se situe aux alentours de 7-8%-points alors qu'elle n'est que 5,8%-points dans notre étude pour un taux de captage du CO<sub>2</sub> de 85%. Les différences au niveau du procédé de séparation du CO<sub>2</sub> sont peu importantes car l'élément le plus consommateur est la compression des fumées en entrée de procédé. Un procédé de purification après cette étape de compression n'engendre pas de pénalité très importante car les efforts de compression sont plus ou moins compensés par la détente des gaz rejetés à l'atmosphère. Ainsi grâce à une ASU plus économique, nos résultats affichent un meilleur rendement par rapport la littérature avec une baisse de rendement de 8,2%-points.

Pour la centrale CP, nos résultats affichent une baisse de rendement supérieure à ce qui peut être trouvé dans la littérature, 10,8%-points au lieu de 8,4%-points pour Davison et al. (2007), 8,6%-points pour Andersson et Maksinen (2002) et 9,4%-points pour Allam et Spilisbury (1992). Liljedahl et al. (2001) annoncent, quant à eux, une baisse de rendement de 13,3%-points, soit 2,6%-points de plus que notre résultat. Le fait que nous obtenions une baisse de rendement supérieure s'explique par le fait que notre ASU consomme plus d'énergie que celle utilisée par ces auteurs (Tableau 38) et que nous avons proposé un procédé de purification du CO<sub>2</sub>.

La baisse de rendement de la centrale est plus importante pour une centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que pour une centrale NGCC-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Cependant la quantité de CO<sub>2</sub> évitée par kilowattheure produit est largement supérieure dans le cas d'une centrale CP-O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Le captage du CO<sub>2</sub> appliqué à ce type de centrale est donc bien plus efficace d'un point de vue environnemental.

L'oxy-combustion présente plusieurs avantages. Le premier est la réduction de la quantité de fumées à traiter pour capter le CO<sub>2</sub> grâce au recyclage d'une partie des fumées. Ce recyclage concentre aussi les différents polluants permettant une réduction des installations de traitement et une amélioration de l'efficacité des procédés (Jensen et al., 2005). Le changement dans la composition des fumées devrait aussi augmenter l'efficacité de la chaudière de récupération de la chaleur.

Cependant l'utilisation d'une centrale O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> engendre quelques inconvénients. Le premier est l'installation d'une ASU produisant la quantité d'oxygène nécessaire au processus de combustion. Plusieurs unités devront être installées pour assurer la demande. Dans le cas d'un cycle combiné, une turbine spécialement conçue pour fonctionner avec des fumées riches en CO<sub>2</sub> devra être développée. Bolland et Undrum (2003) rapportent que le développement d'une turbine adaptée à ce fluide de travail est un inconvénient majeur pour le développement de cette technologie. Et enfin il faudra localiser les différents endroits où des problèmes de corrosion, liés à la composition des fumées, sont susceptibles d'apparaître. Ainsi Croiset et Thambimuthu (2001) ont mesuré la concentration et le débit des NO<sub>x</sub> et du SO<sub>2</sub> dans les fumées dans différentes configurations (% en oxygène dans les fumées, condensation des fumées avant recyclage...).

L'ASU est un élément très consommateur d'énergie. Les cycles utilisant l'oxy-combustion profiteront des avancées technologiques dans la séparation de l'oxygène de l'air. La séparation cryogénique de l'air, seule technologie à l'heure actuelle à pouvoir produire de grandes quantités d'oxygène, est une technologie mature ne permettant que peu d'amélioration d'un point de vue énergétique. Les technologies membranaires en plein développement devraient permettre de réduire les coûts de production. Duan et al. (2004) rapportent qu'une unité de séparation de l'air s'appuyant sur les deux technologies permettrait d'atteindre un gain d'efficacité de 10% par rapport à une ASU classique.

Dans cette étude, les infiltrations d'air au niveau de la chaudière n'ont pas été prises en compte. Ces infiltrations vont avoir un impact sur la concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées et donc sur les performances du procédé de captage. Les infiltrations vont augmenter le travail de compression en entrée du procédé de séparation du CO<sub>2</sub> et limiter le taux de récupération du CO<sub>2</sub>. Dans ces cas-là, il est inutile de produire un flux d'oxygène très pur, le bénéfice au niveau du procédé de captage étant annulé par les infiltrations. Hermsdorf et al. (2005) rapportent que dans les plus vieilles centrales CP, les infiltrations d'air peuvent atteindre 10% du débit de fumées et 3% dans les centrales plus récentes. Leur étude a montré que, dans ce dernier cas, la concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées passait de 90 mol.% sans infiltration à 80 mol.%. Ce facteur sera donc à prendre en considération, soit en concevant des chaudières plus hermétiques soit en tenant compte de ces infiltrations dans les bilans matière et énergétiques.





## 4 Captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion à partir du reformage du gaz naturel

### 4.1 Modélisation des procédés

Une centrale électrique type NGCC peut être transformée en utilisant le reformage du gaz naturel pour capter le CO<sub>2</sub> avant le système de production d'électricité. Ce type de centrale est constitué d'une ASU (dans le cas d'un reformage à l'oxygène), d'un four de reformage, de réacteurs de conversion shift, d'un système de captage du CO<sub>2</sub> et du système de production d'électricité.

Pour cette étude, un four de reformage auto-thermique a été choisi. L'oxygène requis pour l'oxydation partielle du gaz naturel est fourni soit par une ASU (reformage à l'oxygène) soit directement par de l'air soustrait du compresseur de la turbine à combustion (reformage à l'air).

Les différents modèles ASPEN développés pour cette étude sont basés sur le modèle EDF décrit dans le paragraphe 2.3.2.1. Dans ce qui suit, la centrale NGCC avec reformage du gaz naturel sera nommée NGCC-REF. Les rendements sont exprimés par rapport au PCI du gaz naturel.

#### 4.1.1 Description globale de la centrale NGCC-REF

Le schéma de principe de la centrale NGCC-REF est précisé sur la Figure 85. Ce schéma présente les deux options, reformage à l'air et reformage à l'oxygène.

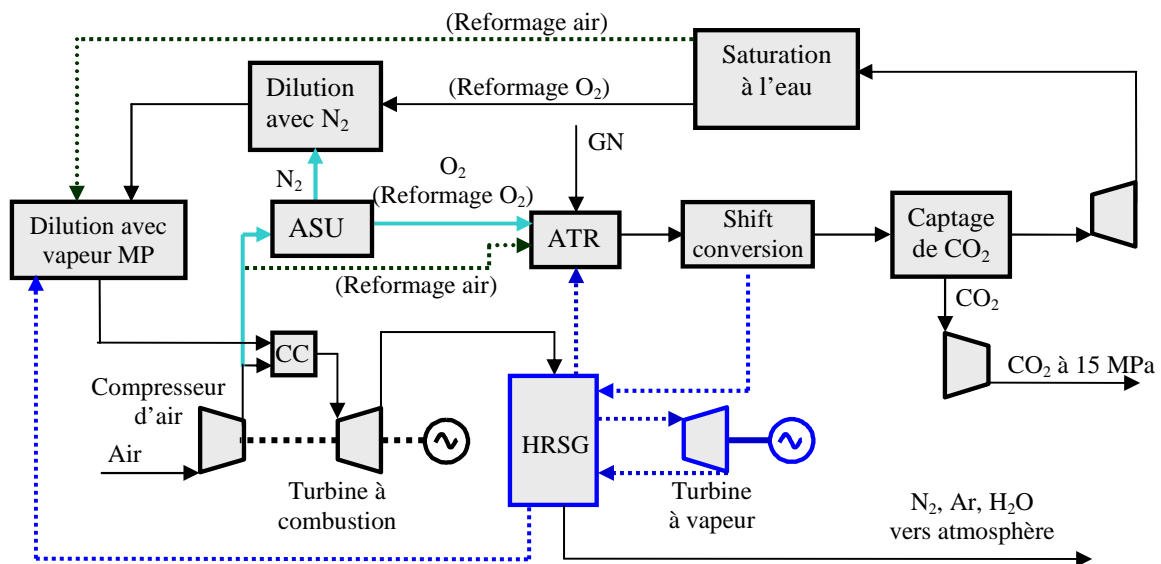


Figure 85. Schéma de principe de la centrale avec reformage du gaz naturel

Le gaz naturel utilisé est celui dont la composition est détaillée dans le Tableau 19. Il est injecté avec la vapeur d'eau et l'oxygène dans le four de reformage (ATR) et converti en gaz de synthèse constitué principalement de CO et de H<sub>2</sub>. Pour le reformage à l'air, l'air soutiré au niveau du compresseur de la TAC sert d'oxydant. Pour le reformage à l'oxygène, l'air est d'abord envoyé dans une ASU qui produit de l'oxygène liquide à faible pression. Cet oxygène

est pompé jusqu'à la pression désirée puis vaporisé avant d'être envoyé vers le procédé de reformage.

Les réacteurs de conversion shift permettent de convertir le CO en CO<sub>2</sub> avec la vapeur d'eau restante et de produire du H<sub>2</sub> supplémentaire. Le gaz de synthèse contient alors une part importante de CO<sub>2</sub> qui est capturé avant la turbine à combustion par un procédé d'absorption physique au méthanol. Ce procédé permet de tirer avantage de la haute pression partielle du CO<sub>2</sub>. Une fois capturé, le CO<sub>2</sub> est compressé jusqu'à 15 MPa.

Le gaz de synthèse épuré en CO<sub>2</sub> est alors très riche en H<sub>2</sub>. Son PCI est abaissé pour contrôler la formation des NO<sub>x</sub> dans la chambre de combustion de la TAC. Il est d'abord saturé avec de l'eau, puis mélangé avec l'azote récupéré au niveau de l'ASU (dans le cas d'un reformage à l'oxygène) puis de la vapeur d'eau est ajoutée pour atteindre la spécification sur le PCI.

La turbine à combustion est du type GE9H. Le gaz de synthèse est injecté dans la chambre de combustion où il est brûlé avec de l'air provenant du compresseur de la TAC. Les fumées sont alors détendues dans la turbine. La température de sortie des fumées est plus importante que dans la centrale NGCC de référence. Or la chaudière a été optimisée pour une température d'entrée des fumées de 917 K. La chaleur disponible sert à préchauffer l'azote avant dilution du gaz de synthèse et l'air avant la chambre de combustion. Cela permet l'économie d'un peu de gaz naturel. Les fumées entrent dans la chaudière de récupération de la chaleur (HRSG). Les niveaux de température et de pression du cycle vapeur ont été conservés lors de la conversion de la centrale. A la sortie de la chaudière, les fumées, principalement constituées d'eau et d'azote, sont directement rejetées vers l'atmosphère.

Pour les besoins du reformage et de la dilution du gaz de synthèse à la vapeur d'eau, le cycle vapeur a été modifié. La détente de la vapeur haute pression (HP) se fait en deux temps. La vapeur HP est d'abord détendue jusqu'à la pression de fonctionnement du four de reformage. Une partie est prélevée pour les besoins du four auto-thermique. La vapeur restante est détendue normalement jusqu'à la pression de la vapeur moyenne pression (MP). La vapeur nécessaire à l'abaissement du PCI du gaz de synthèse est soutirée en sortie de turbine HP. En ce qui concerne la régénération du méthanol, de la vapeur basse pression (BP) saturée est soutirée du cycle vapeur après l'évaporateur BP. Le débit et le niveau de température de cette vapeur sont suffisants pour la régénération du méthanol.

Dans les simulations, il faut distinguer le taux de captage du CO<sub>2</sub> au niveau du procédé de captage et le taux de captage global de la centrale. En effet le taux de conversion des hydrocarbures dans le four auto-thermique et celui du CO dans les réacteurs de conversion shift sont inférieurs à 100%. Une partie des hydrocarbures et le CO non converti seront donc convertis en CO<sub>2</sub> dans la chambre de combustion de la TAC, située après le procédé de captage. Le taux de captage global sera donc inférieur au taux de captage spécifié dans la colonne d'absorption.

L'équation d'état Redlich-Kwong-Soave a été utilisée dans les simulations sauf pour le cycle vapeur où le modèle STEAMNBS a été appliqué et pour le procédé de captage du CO<sub>2</sub> où le modèle Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) a été utilisé en prenant le modèle UNIQUAC pour le calcul des activités en phase liquide (Annexe 5).

Les caractéristiques de la centrale NGCC-REF sont données dans le Tableau 48.

**Tableau 48. Caractéristiques de la centrale NGCC-REF**

		NGCC-REF
Pression sortie compresseur TAC	MPa	2,27 – 2,37
Température entrée turbine	K	1700
Température sortie turbine	K	937 – 974
Pression sortie turbine	MPa	0,116
Pression vapeur HP	MPa	16,50
Pression de condensation	Pa	3900
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	837
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	840

### 4.1.2 Fonctionnement de l'ASU

Pour un reformage à l'oxygène, une ASU est nécessaire pour produire un flux d'oxygène dont la pureté varie entre 85 et 97 mol.%. L'ASU utilisée est totalement intégrée avec le compresseur d'air de la TAC pour faire l'économie d'un compresseur d'air supplémentaire. La quantité d'air comprimé soutirée est calculée pour avoir une température en sortie de four de reformage de 1323 K. L'ASU étant intégrée, la pression de fonctionnement est fixée par la pression en sortie du compresseur de la TAC.

L'ASU (Figure 86) est légèrement différente de celle développée pour l'oxy-combustion (paragraphe 3.1.2) du fait de la plus haute pression de l'air entrant dans le procédé. L'air entrant dans l'ASU est à haute température, aux alentours de 743 K. Cet air est refroidi à 393,15 K dans l'échangeur (ECHSAT). La chaleur récupérée est utilisée lors de saturation à l'eau du gaz de synthèse (paragraphe 4.1.5). L'air est ensuite refroidi à 303,15 K avant le filtre. Les principaux changements par rapport à l'ASU utilisée pour les centrales O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> sont :

- Un recyclage d'une partie du flux d'azote récupéré en tête de colonne BP. Il est nécessaire pour augmenter le taux de récupération de l'oxygène et purifier le flux d'azote qui diluera le gaz de synthèse.
- L'apparition d'un groupe compresseur-turbine qui produit les frigorifiques nécessaires au fonctionnement de l'ASU. L'azote gazeux récupéré en tête de colonne BP est utilisé comme fluide de travail. Ce système est nécessaire pour satisfaire les besoins accrus de l'ASU à cause du recyclage de l'azote.

Le niveau de compression du flux d'air secondaire atteint 3 MPa avant l'échangeur cryogénique (ECH2). Le flux d'azote (1) récupéré en tête de colonne BP cède ses frigorifiques dans l'échangeur cryogénique (ECH3) puis dans l'échangeur (ECH1) qui sert à refroidir le flux d'air primaire jusqu'à son point de rosée et le flux d'azote recyclé (2) jusqu'à 168,15 K. Le flux d'azote qui a cédé ses frigorifiques (3) est alors comprimé jusqu'à 3 MPa et refroidi à 303,15 K. Il est envoyé dans l'échangeur (ECH1) où sa température de sortie est fixée à 213,15 K. Il est alors détendu pour produire des frigorifiques. La pression de sortie de la turbine est calculée pour que le flux sortant (4) ait une pression supérieure de 0,1 MPa à la pression de la colonne HP. Il cède ses frigorifiques dans l'échangeur (ECH1). 35% du flux d'azote est recyclé dans l'ASU (2), le restant étant utilisé pour diluer le gaz de synthèse. Le débit recyclé peut être modifié pour atteindre le niveau de purification souhaité. Avec les conditions précédentes, la pureté du flux d'azote se situe aux alentours de 97,5 mol.%. Le flux (2) recyclé est envoyé vers l'échangeur (ECH1) où il est refroidi une première fois puis dans l'échangeur (ECH2) où sa température de sortie est fixée à 5 K au-dessus du point de rosée. Il est ensuite réinjecté dans la colonne HP. La pompe à oxygène augmente la pression du flux d'oxygène jusqu'à une pression légèrement supérieure à celle du four de reformage.

Dans cette ASU, c'est la pression dans la colonne BP qui est calculée pour satisfaire la température de pincement au niveau du condenseur-évaporateur de la double colonne, car la pression de la colonne HP est fixée par celle du compresseur de la TAC.

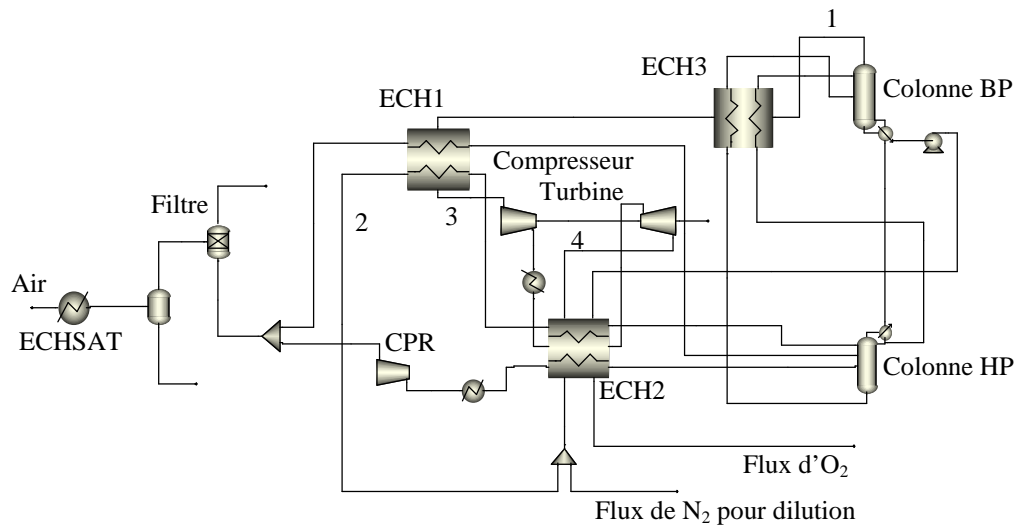


Figure 86. L'unité de séparation de l'air pour le reformage du gaz naturel

#### 4.1.3 Le reformage du gaz naturel

Le reformage auto-thermique du gaz naturel nécessite de la vapeur d'eau surchauffée soutirée au cycle combiné et de l'oxygène. Le débit d'oxygène produit ou le débit d'air soutiré est calculé pour avoir une température en sortie du four auto-thermique (ATR) de 1323,15 K. Cela permet d'obtenir un taux de conversion du méthane compris entre 93,9 et 99,8% suivant les configurations étudiées.

Trois pressions de reformage ont été évaluées : 1,95 MPa, 4 MPa et 7 MPa. La première valeur a seulement été utilisée pour le reformage à l'air car l'air qui provient du compresseur de la TAC est déjà aux alentours de 2,3 MPa. Le gaz naturel étant déjà sous pression, il n'y a pas besoin de compression supplémentaire pour ces deux flux. Pour les deux autres pressions, le gaz naturel est comprimé. Pour un reformage à l'oxygène, l'ASU produit directement un flux d'oxygène à la pression souhaitée.

En ce qui concerne le reformage à l'air, le flux d'air soutiré au niveau du compresseur de la TAC est à haute température. En entrée de procédé de reformage, il est refroidi à 303,15 K pour limiter les efforts de compression. La chaleur est utilisée lors de la saturation à l'eau du gaz de synthèse (paragraphe 4.1.5). L'air est ensuite comprimé jusqu'à la pression de fonctionnement de l'ATR. La vapeur d'eau est directement soutirée de la turbine HP à la pression de reformage et ne nécessite pas de compression.

Deux rapports molaires  $H_2O/C$  au niveau de l'ATR ont été étudiés : 1,4 et 1,6. Le rapport molaire  $O_2/C$  est, quant à lui, situé entre 0,54 et 0,56 pour un reformage à l'oxygène et égal à 0,63 pour un reformage à l'air.

La Figure 87 représente le procédé de reformage auto-thermique du gaz naturel développé sous Aspen Plus<sup>TM</sup>. Le gaz naturel (GN) comprimé et la vapeur d'eau sont préchauffés jusqu'à 923,15 K et le flux contenant l'oxygène jusqu'à 873,15 K. Le préchauffage a lieu dans l'échangeur thermique (HATR) grâce au gaz de synthèse sortant de l'ATR. Cet échangeur gaz-

gaz fonctionnant à haute température est une hypothèse forte car le gaz sortant de l'ATR est riche en H<sub>2</sub> et est susceptible altérer les parois de l'échangeur (Ertesvåg et al., 2005). Ces flux sont injectés dans l'ATR où le gaz naturel est converti en H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>. Après l'échangeur (HATR), le gaz de synthèse est encore trop chaud pour pouvoir entrer dans les réacteurs de conversion shift (SCR1 et SCR2). La chaleur disponible va servir à produire de la vapeur HP dans l'échangeur (HS1) dans lequel arrive de l'eau liquide saturée sortant du séparateur gaz-liquide (F1) à 16,79 MPa. Le gaz de synthèse sort de l'échangeur (HS1) à 623,15 K, température d'entrée du premier réacteur de conversion shift (SCR1). Le CO y est converti en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. La réaction de conversion étant exothermique, le gaz de synthèse va céder sa chaleur utile dans l'échangeur thermique (HS2) en préchauffant de l'eau, provenant du réservoir d'eau de la centrale, pompée à 17 MPa. Cette eau est directement envoyée dans le séparateur gaz-liquide (F1). Le gaz de synthèse sort de (HS2) à 473,15 K, température d'entrée du second réacteur de conversion shift SCR2 où la conversion du CO en CO<sub>2</sub> s'achève.

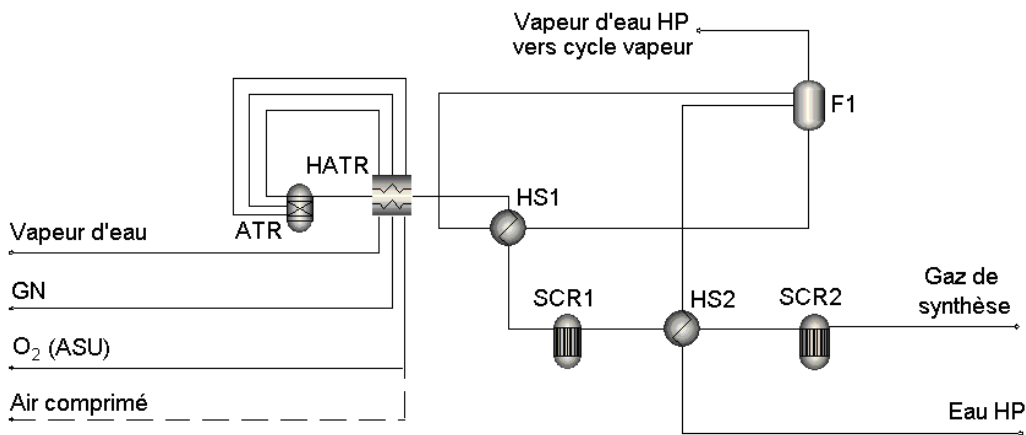


Figure 87. Modélisation du reformage auto-thermique du gaz naturel sous Aspen Plus™

Les pertes de charge dans les différentes opérations unitaires représentent 3% de la pression du flux entrant (Kvamsdal et al., 2007). Dans les différentes configurations étudiées, le taux de conversion minimal du méthane est de 93,9% et celui du monoxyde de carbone de 92%.

#### 4.1.4 Le procédé de captage du CO<sub>2</sub>

##### 4.1.4.1 Choix du procédé de captage

Descamps (2004) a étudié l'intégration d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> dans une centrale IGCC. L'absorption chimique s'est révélée moins performante que les solvants physiques due à une consommation énergétique trop importante au niveau de la colonne de régénération. Le méthanol s'est révélé plus performant, profitant de la grande pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse. En comparaison avec d'autres solvants physiques à leur température de fonctionnement, la capacité d'absorption du méthanol est plus importante. Le procédé de captage utilisé dans cette étude s'inspire fortement du travail de Descamps (2004).

#### 4.1.4.2 Description du procédé de captage

Le procédé de captage (Figure 88) est basé sur l'absorption physique du CO<sub>2</sub> par du méthanol. Ce solvant permet une bonne séparation du CO<sub>2</sub>. De plus l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse est peu soluble dans ce solvant (Kohl et Nielsen, 1997).

La température de fonctionnement de la colonne d'absorption est fixée à 243,15 K, la capacité d'absorption du méthanol pour le CO<sub>2</sub> étant d'autant plus importante que la température est basse. Il est intéressant de diminuer la température de fonctionnement car la solubilité du CO<sub>2</sub> augmente de manière significative alors que celle de H<sub>2</sub> ne varie que très légèrement. Cependant, bien que le procédé au méthanol accepte une température minimale de 203 K, il n'est pas conseillé de descendre si bas. D'une part, l'augmentation de la viscosité du solvant, quoiqu'assez faible avec le méthanol, aura un impact négatif sur les transferts de matière et de chaleur. D'autre part, le procédé consommera trop de puissance pour produire les frigorifiques nécessaires.

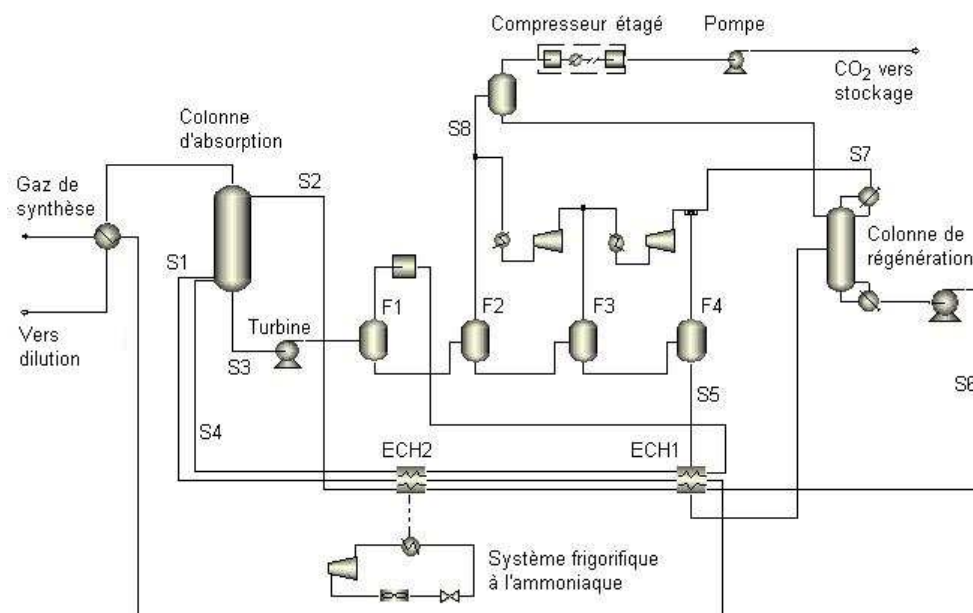


Figure 88. Captage du CO<sub>2</sub> par un procédé au méthanol

Le gaz de synthèse riche en CO<sub>2</sub> est refroidi par le gaz épuré récupéré en tête de colonne d'absorption. Le pincement de température a été fixé à 10 K entre le flux chaud entrant et le flux froid sortant. Pour atteindre la température de fonctionnement de la colonne de 243,15 K, le gaz de synthèse est refroidi dans deux échangeurs (ECH1) et (ECH2). Le premier échangeur thermique récupère les frigorifiques du solvant enrichi en CO<sub>2</sub> (S5) en sortie du séparateur gaz-liquide (F4). Un procédé frigorifique complémentaire fonctionnant à l'ammoniaque fournit des frigorifiques pour atteindre les 243,15 K. Ce procédé frigorifique est conventionnel et est composé d'un compresseur, un condenseur, une vanne de détente et d'un évaporateur. Le niveau de pression de l'ammoniaque avant le compresseur est fixé de telle façon à avoir une différence de 5 K entre l'ammoniaque et les flux devant être refroidis, soit 238,15 K. Le débit d'ammoniaque est calculé pour répondre à la demande de frigorifiques du procédé. Le coefficient de performance du système frigorifique à l'ammoniaque est de 1,7. Le gaz de synthèse refroidi (S1) est envoyé dans la colonne d'absorption où il est lavé à contre-courant par le méthanol (S2). Le débit de solvant est calculé pour atteindre le taux de captage spécifié. Le solvant riche en CO<sub>2</sub> (S3) est à haute pression. Il est détendu dans une turbine hydraulique jusqu'à 1 MPa. Cette turbine fournit une partie de la puissance nécessaire au pompage du solvant régénéré en sortie de colonne de régénération. Le solvant riche en CO<sub>2</sub> rentre dans un premier séparateur gaz-liquide (F1). Le solvant est pompé (Pompe) vers un compresseur étagé (Compresseur étagé) qui le dirige vers le stockage (CO<sub>2</sub> vers stockage). Le solvant pauvre en CO<sub>2</sub> (S5) est pompé vers un deuxième séparateur gaz-liquide (F4). Un système frigorifique à l'ammoniaque (Système frigorifique à l'ammoniaque) fournit des frigorifiques pour atteindre les 243,15 K. Ce système frigorifique est conventionnel et est composé d'un compresseur, un condenseur, une vanne de détente et d'un évaporateur. Le niveau de pression de l'ammoniaque avant le compresseur est fixé de telle façon à avoir une différence de 5 K entre l'ammoniaque et les flux devant être refroidis, soit 238,15 K. Le débit d'ammoniaque est calculé pour répondre à la demande de frigorifiques du procédé. Le coefficient de performance du système frigorifique à l'ammoniaque est de 1,7.

fraction de vapeur est recomprimée puis refroidie dans les deux échangeurs (ECH1) et (ECH2) avant d'être réinjectée (S4) dans la colonne d'absorption. Cela permet de récupérer une partie de l'hydrogène qui s'est solubilisé dans le méthanol et d'en améliorer le taux de récupération. Les trois séparateurs gaz-liquide suivants (F2), (F3) et (F4) permettent de récupérer le CO<sub>2</sub> à différents niveaux de pression : 0,5 MPa, 0,27 MPa et 0,14 MPa. Le solvant récupéré au pied du dernier séparateur (S5) cède ses frigories au niveau de l'échangeur thermique ECH1. La température de pincement dans cet échangeur est de 5 K. Le solvant est ensuite envoyé dans la colonne de régénération pour finaliser la récupération du CO<sub>2</sub>. La chaleur de régénération est fournie par de la vapeur BP saturée récupérée au niveau du ballon BP du cycle vapeur. Le solvant régénéré est récupéré en pied de colonne, puis pompé (S6) et refroidi dans les deux échangeurs. Il peut alors être réutilisé (S2) dans la colonne d'absorption. La température du condenseur au niveau de la colonne de régénération est fixée à 243,15 K pour limiter les pertes en méthanol. Les frigories sont fournies par le système à l'ammoniac. Le flux de CO<sub>2</sub> récupéré en tête de colonne de régénération (S7) est comprimé pour être mélangé avec les autres flux de CO<sub>2</sub> issus des trois séparateurs gaz-liquide. Le flux résultant (S8) est refroidi à 243,15 K pour récupérer encore du méthanol qui est renvoyé vers la colonne de régénération. La phase gazeuse, quant à elle, entre dans un train de compression à 4 étages avec refroidissements intermédiaires et une pression de sortie de 9,5 MPa. Le rendement isentropique est égal à 87% et le rendement mécanique à 98%. A la sortie, le flux de CO<sub>2</sub> est liquide et une pompe supercritique est utilisée pour avoir une pression finale de 15 MPa. Le rendement isentropique des différents compresseurs vaut 85%.

#### 4.1.4.3 Configuration du procédé de captage

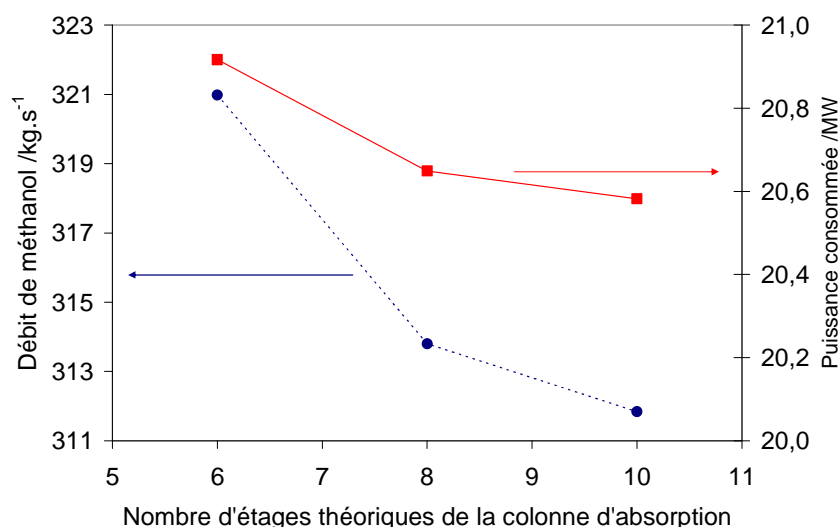
Descamps (2004) a étudié l'influence de la pression de régénération ainsi que du nombre de séparateurs gaz-liquide sur les performances de l'IGCC. Une augmentation de pression permet de diminuer la puissance de compression du flux de CO<sub>2</sub>, mais la demande en frigories augmente ainsi que la consommation énergétique de la colonne de régénération. Un bilan énergétique montre qu'une augmentation de pression n'est pas la meilleure solution. Une pression de régénération de 0,14 MPa a donc été conservée. Quant au nombre d'unités de séparation gaz-liquide, il apparaît que la consommation électrique due à la compression du CO<sub>2</sub> récupéré diminue avec le nombre d'unités, alors que la quantité de CO<sub>2</sub> récupérée reste sensiblement la même. Quatre séparateurs en série ont été sélectionnés pour cette étude. L'ajout de séparateurs supplémentaires permettrait de diminuer encore les efforts de compression mais cela augmenterait aussi le coût d'investissement du procédé.

Une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre d'étages théoriques pour la colonne d'absorption et de régénération afin d'optimiser le procédé. Cette étude a été réalisée pour un reformage à l'oxygène (85 mol.%) à 4 MPa. Le taux de captage du CO<sub>2</sub> dans la colonne d'absorption a été fixé à 85%. La Figure 89 montre qu'une augmentation du nombre d'étages théoriques est bénéfique au procédé, diminuant le débit de méthanol ainsi que la consommation électrique totale. Ce gain tend à diminuer avec le nombre d'étages théoriques de la colonne. Le bénéfice dû à une plus grande colonne reste très léger. En effet, entre une colonne avec 6 étages théoriques et une autre avec 10 étages, la différence au niveau du rendement n'est que de 0,05%-point. La variation du débit de solvant n'est que de 0,6% entre une colonne à 8 étages et une à 10 étages. Dans la suite de l'étude, une colonne d'absorption avec 8 étages théoriques a été sélectionnée.

Similairement, une étude de sensibilité sur le nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération a été réalisée. Le nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération a encore moins d'influence que celui de la colonne d'absorption. En effet, la majeure partie du CO<sub>2</sub> a été récupérée dans les différents séparateurs gaz-liquide. La consommation de vapeur BP est donc très faible (environ 2,7 kg.s<sup>-1</sup> dans le cas présent) et l'influence du nombre d'étages



théoriques est négligeable. La consommation de vapeur BP ne diminue que 0,7% entre une colonne à 5 étages et une à 7 étages. Dans la suite de l'étude, une colonne de régénération avec 5 étages théoriques a été sélectionnée.



**Figure 89. Influence du nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption sur le débit de méthanol et la consommation électrique du procédé – reformage à l'oxygène (85 mol.%) à 4 MPa**

#### 4.1.4.4 Modèle thermodynamique

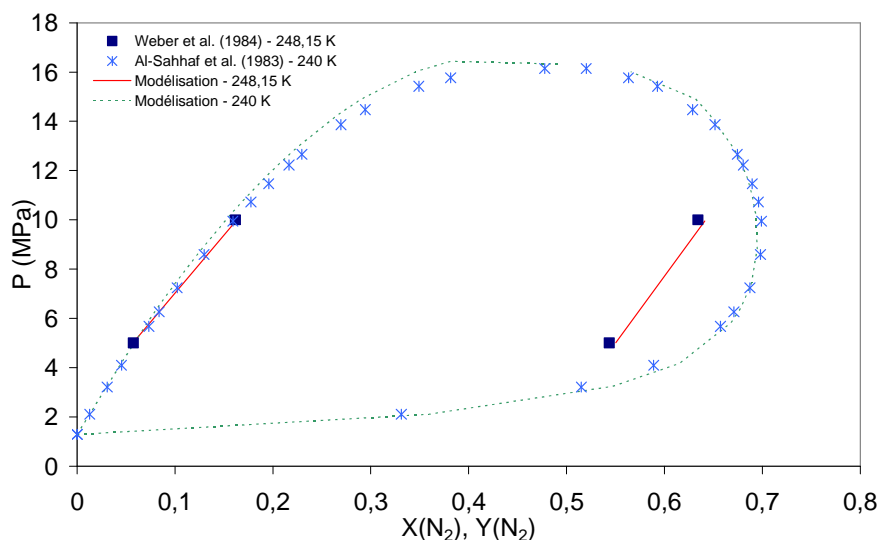
Pour calculer la solubilité des différents composés gazeux dans le méthanol, le modèle thermodynamique PSRK a été sélectionné dans le procédé de captage. Ce modèle est conseillé pour les systèmes contenant des composés polaires comme le méthanol avec des gaz légers comme le dioxyde de carbone (AspenTech, 2003a). Pour mieux représenter la solubilité des différents constituants gazeux dans le méthanol, le modèle UNIQUAC a été utilisé pour le calcul des coefficients d'activité en phase liquide (Annexe 5) La littérature utilisée pour déterminer les différents paramètres d'interaction est répertoriée dans le Tableau 49.

Les paramètres d'interaction binaire pour le système N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> ont été ajustés sur les données expérimentales de Weber et al. (1984) et de Yorzane et al. (1985). Les données de Al-Sahhaf et al. (1983) n'ont été utilisées que pour vérifier la validité du modèle. Comme on peut le voir sur la Figure 90, il y a une bonne cohérence entre les points expérimentaux et le modèle.

Pour le système N<sub>2</sub>-méthanol, les données de Weber et al. (1984), Zeck et Knapp (1986) et Laursen et Andersen (2002) ont été utilisées. Comme pour le système précédent, les données expérimentales sont bien représentées par le modèle. Cependant, seuls Laursen et Andersen (2002) ont considéré la présence de méthanol dans la phase vapeur. Les résultats obtenus grâce au modèle montrent que l'écart-type sur l'erreur relative de la fraction molaire du méthanol en phase gazeuse est de 14,9%. L'erreur maximale est de 64,3%. Etant donné que la quantité de méthanol est très faible par rapport aux autres constituants gazeux, cette erreur reste acceptable.

**Tableau 49. Données d'équilibre liquide-vapeur sur les systèmes N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, méthanol-N<sub>2</sub>, méthanol-CO<sub>2</sub>, méthanol-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> et méthanol-H<sub>2</sub>**

	Gamme de température (K)	Gamme de pression (MPa)
<b>N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub></b>		
Al-Sahhaf et al. (1983)	220 - 240	0,6 - 16,71
Weber et al. (1984)	223,15 - 273,15	5 - 10
Yorizane et al. (1985)	273,2 - 298,2	4,5 - 11,45
<b>Méthanol-N<sub>2</sub></b>		
Weber et al. (1984)	223,15 - 300	2,1 - 17,93
Zeck et Knapp (1986)	240 - 260	1,5 - 7,5
Laursen et Andersen (2002)	298,15 - 318,15	0,67 - 10,19
<b>Méthanol-CO<sub>2</sub></b>		
Weber et al. (1984)	233,15 - 298,15	0,3 - 5,08
<b>Méthanol-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub></b>		
Weber et al. (1984)	223,15 - 273,15	5,0 - 12,5
<b>Méthanol-H<sub>2</sub></b>		
Descamps et al. (2004, 2005)	233,15 - 300	2,1 - 17,93

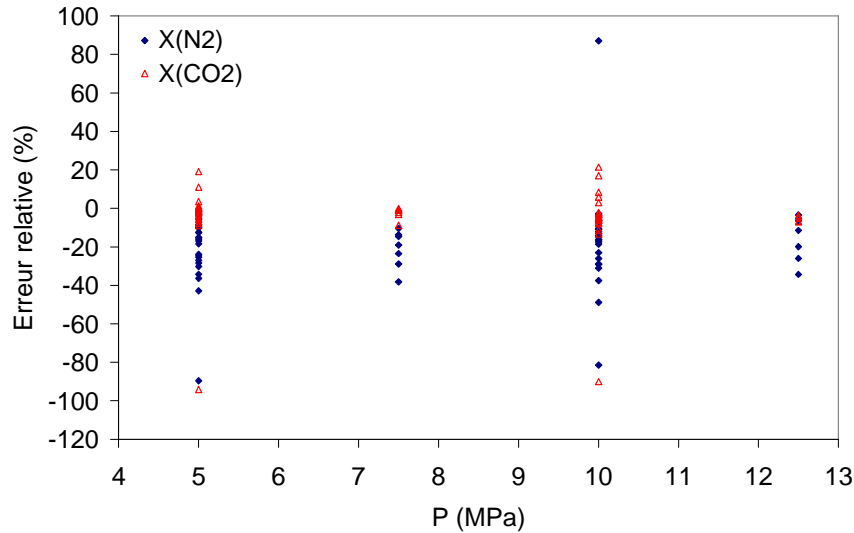


**Figure 90. Equilibre liquide-vapeur du système N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> : Weber et al. (1984), Al-Sahhaf et al. (1983) et modélisation avec le modèle thermodynamique PSRK-UNIQUAC**

Pour le système méthanol-CO<sub>2</sub>, les paramètres d'interaction binaire ont déjà été ajustés par Descamps (2004). Les résultats obtenus par le modèle ont été comparés avec les données de Weber et al. (1984). La cohérence entre le modèle et les données de ces auteurs est très bonne.

En ce qui concerne le système ternaire N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-méthanol, il n'y a pas eu de régression de paramètres d'interaction binaire, seulement une évaluation à partir des paramètres déjà ajustés. La Figure 91 représente l'erreur relative sur la composition de la phase liquide avec les données de Weber et al. (1984). La représentation du système ternaire n'est pas très bonne. En particulier, trois points amènent à une incertitude supérieure à 80%, correspondant à une

fraction molaire élevée en CO<sub>2</sub> dans la phase liquide. Cependant étant donné que, dans nos simulations, la fraction molaire du CO<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> dans le méthanol reste faible, l'erreur reste acceptable. En écartant les trois points précédents, l'erreur relative maximale sur la composition en N<sub>2</sub> en phase liquide est de 48,9% avec une déviation moyenne de -19,2%. Pour la fraction molaire du CO<sub>2</sub> en phase liquide, l'erreur relative maximale est de 19,1% avec une déviation moyenne de -2,1%.



**Figure 91.** Erreur relative sur la fraction molaire du N<sub>2</sub> et du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide entre les données de Weber et al. (2004) et le modèle thermodynamique : système méthanol-N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>

Pour le système méthanol-H<sub>2</sub>, les paramètres d'interaction binaire trouvés par Descamps et al. (2005) ont été utilisés et sont disponibles dans le Tableau 50 avec les autres paramètres d'interaction binaire.

**Tableau 50.** Paramètres d'interaction binaire des systèmes N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-méthanol, CO<sub>2</sub>-méthanol et H<sub>2</sub>-méthanol

Paramètres (Annexe 5)	unités	N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> -méthanol	CO <sub>2</sub> -méthanol	H <sub>2</sub> -méthanol
		Régression	Régression	Descamps (2004)	Descamps et al. (2005)
a <sub>ij</sub>	-	19,687	37,918	-19,948	-58,247
a <sub>ji</sub>	-	-91,648	7,811	8,115	2,237
b <sub>ij</sub>	K	-10000,0	-5925,5	1572,3	-2984,6
b <sub>ji</sub>	K	8833,6	-2385,3	-924,5	-1023,9
c <sub>ij</sub>	-	12,103	-0,835	0,0	0,0
c <sub>ji</sub>	-	5,107	2,748	0,0	0,0
d <sub>ij</sub>	K <sup>-1</sup>	-0,185535	-0,045066	0,043883	0,0
d <sub>ji</sub>	K <sup>-1</sup>	0,108976	-0,055871	-19,948	-58,247

#### 4.1.5 Réduction du PCI du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse récupéré en sortie du procédé de captage contient une grande quantité de  $H_2$  et affiche un PCI trop élevé pour la turbine à combustion. Ce gaz doit être dilué avant d'être brûlé dans la chambre de combustion pour contrôler la formation des  $NO_x$ . Le gaz de synthèse est d'abord saturé à l'eau, puis, dans le cas d'un reformage à l'oxygène, dilué avec l'azote récupéré en sortie d'ASU (Farina et Bressan, 1998) et finalement dilué avec de la vapeur d'eau pour atteindre la valeur du PCI spécifiée.

La Figure 92 représente le procédé de saturation à l'eau. En sortie d'unité de captage du  $CO_2$ , le gaz de synthèse est à 298,15 K après avoir cédé ses frigories au gaz de synthèse entrant dans le procédé de captage. Avant la saturation à l'eau, la pression du gaz de synthèse est fixée à 2,8 MPa. Le gaz de synthèse est comprimé pour le reformage à l'air à 1,95 MPa ou détendu pour une pression de reformage supérieure ou égale à 4 MPa. Dans ces cas-là, le gaz de synthèse est préchauffé (ECH1) avant la détente par l'effluent sortant de la deuxième unité de conversion shift. Une température de pincement de 10 K entre les deux flux a été choisie. La détente du gaz de synthèse permet de produire de la puissance supplémentaire. Pour le reformage à l'air à 1,95 MPa, le gaz de synthèse est directement envoyé dans le compresseur. Le gaz de synthèse est ensuite préchauffé à 523,15 K (ECH2) puis saturé à l'eau. Le gaz de synthèse sort de la colonne de saturation chargé en eau. L'eau recueillie en pied de colonne est réchauffée (ECH3) jusqu'à la température de l'eau de saturation en entrée de colonne. Un appoint d'eau a été ajouté pour prendre en compte la consommation d'eau lors de la saturation. De l'eau liquide à 293,15 K et 0,1 MPa est pompée jusqu'à la pression de la colonne d'absorption puis préchauffée (ECH4) jusqu'à la température d'entrée du flux d'eau de saturation.

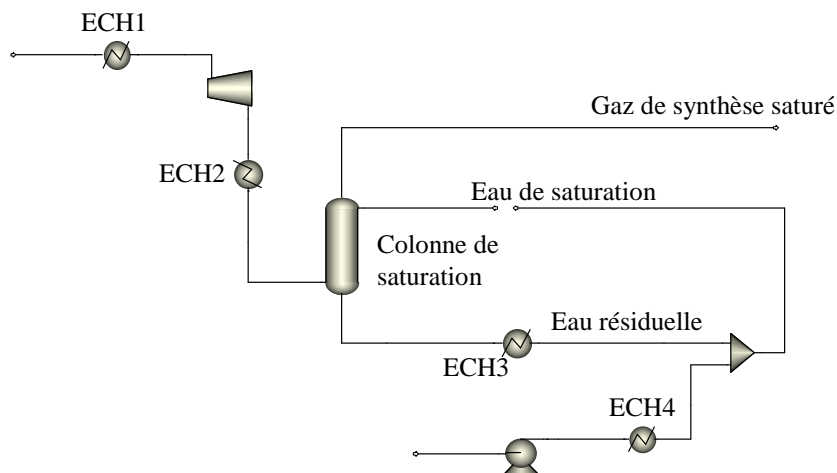


Figure 92. Modélisation de la saturation à l'eau du gaz de synthèse

La chaleur nécessaire aux échangeurs ECH2, ECH3 et ECH4 est fournie par le refroidissement d'air en entrée d'ASU ou du procédé de reformage. Dans le cas d'un reformage à 1,95 MPa, la chaleur recueillie dans l'échangeur ECH1 lors du refroidissement du gaz de synthèse entrant dans le procédé de captage est aussi utilisée.

Dans le cas d'un reformage à l'oxygène, l'azote récupéré en sortie d'ASU va être ajouté au gaz de synthèse pour diminuer le PCI. Pour un reformage à l'air, le gaz de synthèse est déjà dilué avec l'azote. Pour finaliser l'abaissement du PCI, de la vapeur MP récupérée en sortie de turbine HP est prélevée. Le débit de vapeur est calculé pour atteindre la valeur du PCI spécifiée. Deux valeurs pour le PCI final ont été choisies : une valeur conservatrice de  $4,8 \text{ MJ.kg}^{-1}$

représente le cas de base mais une valeur plus importante ( $7,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) a aussi été choisie pour évaluer l'impact de la dilution du gaz de synthèse sur le rendement de la centrale.

## 4.2 Résultats des simulations

Plusieurs paramètres ont été modifiés dans les simulations afin de trouver la configuration optimale. Dans le cadre d'un reformage à l'oxygène, différentes puretés du flux d' $\text{O}_2$  issu de l'ASU ont été testées pour évaluer l'impact de ce paramètre sur l'unité de captage. Trois pressions de reformage ont été testées : 1,95 MPa, 4 MPa et 7 MPa. L'influence de l'injection de vapeur dans le four de reformage a été considérée avec la comparaison de deux rapports molaires  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ . Un rapport molaire de 1,6 constitue le cas de base dans les simulations. Des tests pour une valeur de 1,4 ont été réalisés. Pour chaque configuration, la baisse de rendement a été calculée en fonction du taux de captage du  $\text{CO}_2$ .

### 4.2.1 Influence de la pureté en oxygène

Pour le reformage à l'oxygène, plusieurs puretés en oxygène ont été testées, entre 85 et 95 mol.% pour un reformage à 4 MPa et un rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  de 1,6 (Figure 93). L'unité de captage du  $\text{CO}_2$  est indépendante de la pureté en oxygène. En effet, l'évolution du rendement de la centrale en fonction du taux de captage est identique pour chaque pureté en oxygène. La différence entre les rendements provient uniquement de l'ASU. En fait, le procédé de captage est insensible aux faibles variations de la concentration en  $\text{CO}_2$  dans les fumées. En effet lorsque la pureté en oxygène croît de 85 à 95 mol.%, la concentration en  $\text{CO}_2$  dans le gaz de synthèse en entrée de procédé de captage ne varie que de 24,7 à 25,1 mol.%. Dans le même temps, le débit de fumées diminue de  $75,0$  à  $72,1 \text{ kg.s}^{-1}$ . Le bénéfice sur la taille de l'installation reste donc assez faible alors que le rendement diminue de 0,3%-point. Au vu de ces résultats, seule une pureté d'oxygène de 85 mol.% a été considérée dans les autres simulations.

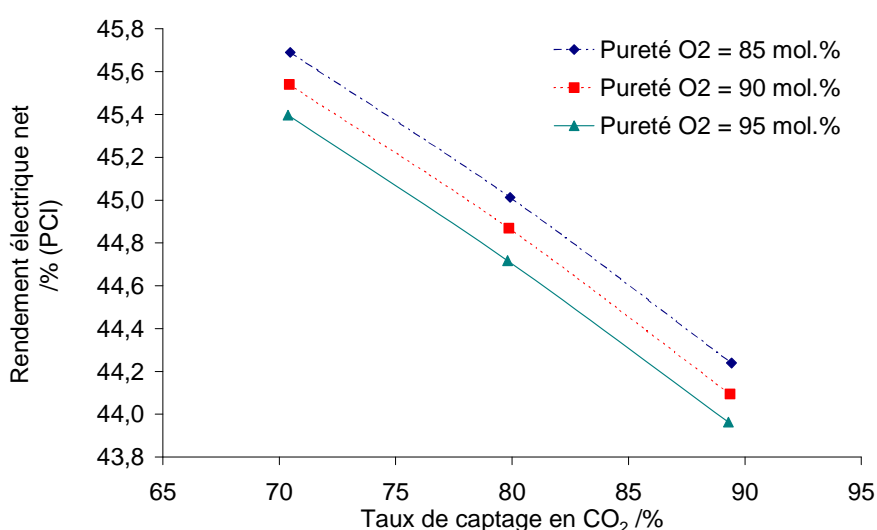


Figure 93. Influence de la pureté en oxygène sur le rendement électrique net de la centrale pression de reformage = 4 MPa – rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  = 1,6

## 4.2.2 Influence de la pression de reformage

Cinq configurations ont été étudiées (Figure 94): deux pour le reformage à l'oxygène et trois pour le reformage à l'air.

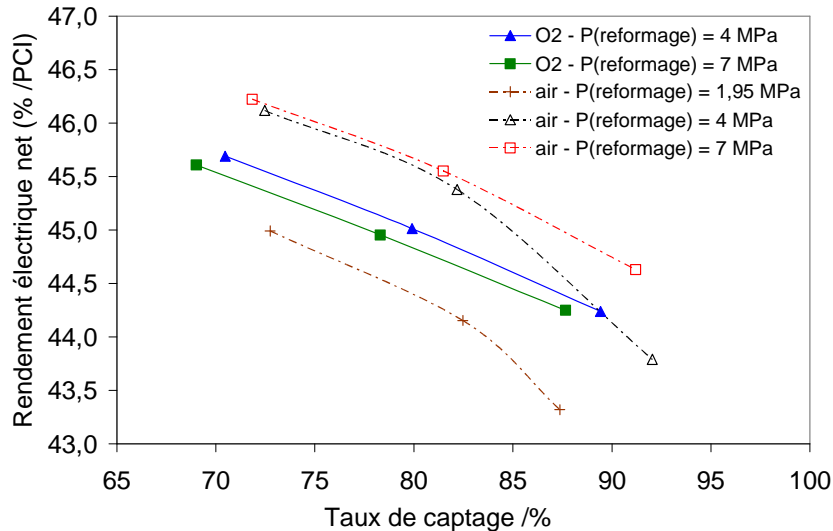


Figure 94. Influence de la pression de reformage sur le rendement électrique net rapport molaire  $H_2O/C = 1,6$

Entre 4 et 7 MPa, la pression de reformage n'a qu'une influence limitée sur le rendement électrique net de la centrale pour des taux de captage inférieurs à 85%. Ceci est vérifié pour un reformage à l'air et à l'oxygène. Les inconvénients dus à une plus haute pression de reformage sont contrebalancés par les bénéfices que cela amène en aval du procédé de reformage. Les inconvénients sont :

- Travail de compression plus important (air, gaz naturel et oxygène).
- Soutirage de vapeur MP à plus haute pression pour l'ATR.
- Moins bonne conversion des hydrocarbures dans l'ATR limitant le taux de captage global du  $CO_2$ .
- Consommation de vapeur MP plus importante pour diminuer le PCI. La conversion des hydrocarbures étant moins bonne dans l'ATR, le gaz de synthèse en sortie d'unité de captage est moins dilué avec le  $CO_2$  pour un taux de captage global donné, augmentant la quantité de vapeur soutirée au cycle vapeur. Ce point sera plus détaillé dans le paragraphe 4.2.6.

Les principaux bénéfices d'une plus haute pression de reformage sont :

- Taille des installations plus petites.
- Débit de méthanol plus faible : pour un taux de captage de 85%, le débit de méthanol baisse de 346 à 246  $kg.s^{-1}$  quand la pression de reformage passe de 4 à 7 MPa.
- Diminution du débit de vapeur BP soutiré pour le fonctionnement de la colonne de régénération.
- Diminution de la puissance consommée par le système de production de frigories dans l'unité de captage due à :
  - un débit de solvant plus faible.
  - une détente plus importante du solvant riche en  $CO_2$  dans le premier séparateur gaz-liquide.
- Augmentation de la puissance récupérée lors de la détente jusqu'à 2,8 MPa du gaz de synthèse avant la saturation à l'eau.

Sur la Figure 94, on remarque que le rendement électrique net déterminé pour un reformage à l'air à 4 MPa diminue rapidement lorsque le taux de captage est supérieur à 85%. Le débit de méthanol augmente très rapidement au-delà de ce taux de captage, augmentant la consommation électrique du système de production de frigories.

Le rendement électrique net obtenu pour le reformage à l'air à 1,95 MPa est inférieur aux quatre autres cas étudiés. Ce cas présente une configuration différente par rapport aux deux autres pressions de reformage. Il n'y a plus de compression du flux d'air ni du gaz naturel et le gaz de synthèse est comprimé en sortie du procédé de captage du CO<sub>2</sub> pour atteindre une pression de 2,8 MPa. La baisse de pression dans le procédé de captage entraîne une augmentation du débit de solvant et donc de la consommation électrique du procédé. L'augmentation de la puissance consommée par l'unité de captage et pour la compression du gaz de synthèse en sortie d'unité de captage n'est compensée qu'en partie par l'absence de compression des flux entrants dans le four auto-thermique.

Pour une pression de reformage supérieure à 4 MPa, la centrale utilisant un reformage à l'air affiche un rendement supérieur à celui d'une centrale avec reformage à l'oxygène. Pour des taux de captage inférieurs à 80%, l'écart entre les rendements est de l'ordre de 0,6-0,8%-point suivant la pression de reformage. Au-delà, la baisse de rendement s'accélère plus rapidement dans le cas d'un reformage à l'air car l'unité de captage est défavorisée par la dilution du CO<sub>2</sub> par l'azote de l'air. En effet, alors que la concentration du CO<sub>2</sub> dans le gaz de synthèse atteint 24,7 mol.% pour un reformage à l'oxygène, elle n'est plus que de 16,2 mol.% pour un reformage à l'air.

### 4.2.3 Influence du rapport molaire H<sub>2</sub>O/C

Pour un reformage à l'oxygène à 7 MPa, le rapport molaire H<sub>2</sub>O/C a été diminué de 1,6 à 1,4.

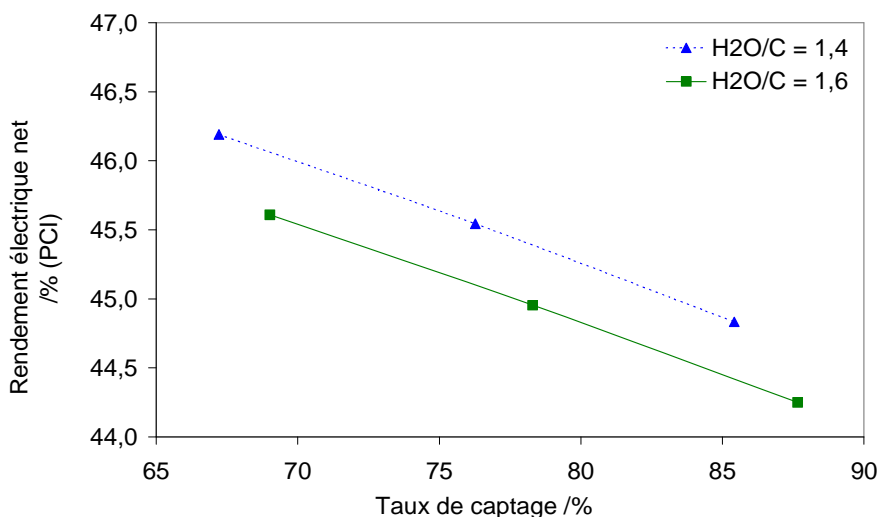


Figure 95. Influence du rapport molaire H<sub>2</sub>O/C sur le rendement de la centrale  
Reformage à l'oxygène à 7 MPa

Le rendement électrique net de la centrale augmente alors approximativement de 0,4%-point (Figure 95) grâce à un soutirage de vapeur MP moins important. Cependant ce cas doit être considéré avec précaution car une plus faible quantité de vapeur peut entraîner une formation de carbone qui, en se déposant sur les catalyseurs du four de reformage, dégraderait la

conversion des hydrocarbures. De plus une diminution du rapport molaire  $H_2O/C$  entraîne une baisse du taux de conversion des hydrocarbures et du CO. Pour le cas présent, le taux de conversion du méthane décroît de 95,0 à 93,9% et celui du CO de 94,1 à 92,0%. Le taux de captage global qu'il est possible d'obtenir est donc plus faible car plus de  $CO_2$  sera formé dans la chambre de combustion de la TAC. Les performances de l'unité de captage du  $CO_2$  restent, quant à elles, quasiment inchangées, mis à part un débit de méthanol plus important à cause d'une diminution de l'efficacité de la four de reformage et des réacteurs de conversion shift.

#### 4.2.4 Influence de la valeur du PCI du gaz de synthèse

Dans le cas de base, le PCI du gaz de synthèse est fixé à  $4,8 MJ.kg^{-1}$ . Un essai à  $7,0 MJ.kg^{-1}$  pour un reformage à l'oxygène (85 mol.%) à 7,0 MPa montre que le rendement électrique net de la centrale augmente de 2,3%-points quelque soit le taux de captage (Figure 96). La quantité de vapeur d'eau extraite du cycle vapeur pour réduire le PCI diminue drastiquement. Pour un taux de captage du  $CO_2$  de 85%, le débit soutiré passe de 78,4 à 11,3  $kg.s^{-1}$  soit une diminution de 75,6% alors que dans le même temps le débit de gaz naturel ne diminue que de 9,9% pour respecter le taux de compression du compresseur de la TAC. Le rendement de la turbine à combustion diminue de 44,8 à 40,3%, soit une réduction du rendement de 10%. La puissance produite par la TAC diminue de 436,8 à 354,2 MW, soit une réduction de 18,9%. La réduction du débit de gaz naturel et la plus faible dilution du gaz de synthèse à la vapeur d'eau expliquent cette baisse. Dans le même temps, la puissance récupérée au niveau de la turbine à vapeur augmente de 124,2 à 175,2 MW, soit une augmentation de 41,1%, malgré un débit de combustible inférieur.

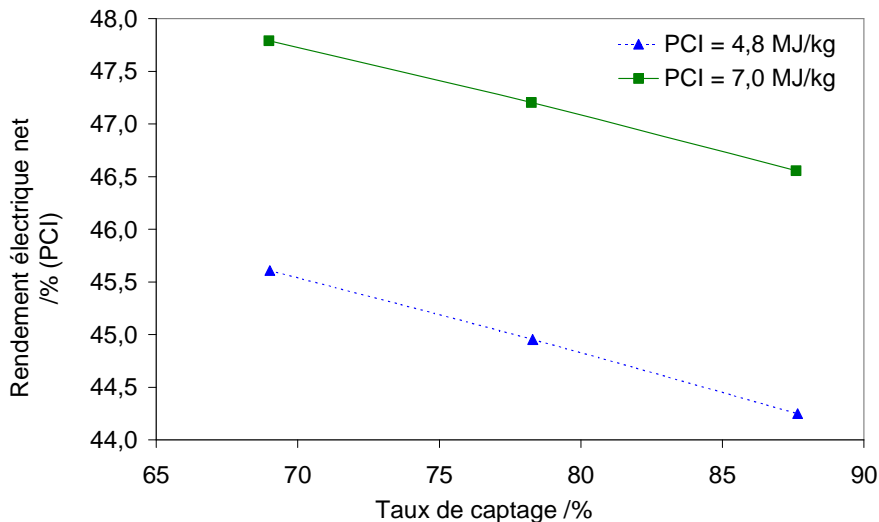


Figure 96. Influence du PCI final du gaz de synthèse sur le rendement de la centrale  
Reformage à l'oxygène à 7 MPa - rapport molaire  $H_2O/C = 1,6$

#### 4.2.5 Abaissement du PCI par une surproduction d'azote

Dans les simulations précédentes avec reformage à l'oxygène, le débit d'air envoyé vers l'ASU était calculé pour avoir une température en sortie d'ATR de 1323 K. Le débit d'azote récupéré en sortie d'ASU servait à diluer le gaz de synthèse avant la dilution à la vapeur d'eau. Cependant une autre configuration peut être envisagée : envoyer un excès d'air vers l'ASU pour



produire plus d'azote. Le débit de vapeur d'eau soutirée pour diminuer le PCI est alors plus faible. Des essais ont été réalisés pour une pression de reformage de 4 et 7 MPa avec un rapport  $H_2O/C$  de 1,6. La valeur du PCI du gaz de synthèse avant la chambre à combustion de la turbine a été fixée à  $4,8 MJ.kg^{-1}$  et le taux de captage du  $CO_2$  à 85%. Les résultats exposés ci-dessous sont relatifs à la pression de reformage de 4 MPa. Les résultats obtenus pour une pression de 7 MPa sont très proches de ceux obtenus pour 4 MPa.

La Figure 97 représente l'évolution du débit de vapeur MP soutiré du cycle vapeur pour atteindre la spécification sur le PCI ainsi que le débit d'oxygène produit par l'ASU en fonction du débit d'air envoyé vers l'ASU. Lorsque le débit d'air est calculé pour produire la quantité d'oxygène nécessaire au reformage, la consommation de vapeur MP est maximale à  $67,6 kg.s^{-1}$ . Puis la production d'azote supplémentaire permet de diminuer la consommation de vapeur MP. Approximativement nous pouvons dire que chaque kilogramme d'azote supplémentaire permet d'économiser un 1,2 kg de vapeur MP. Théoriquement, chaque kilogramme de vapeur devrait être remplacé par 1 kg d'azote. Cependant l'intégration du procédé de saturation à l'eau avec le refroidissement de l'air en entrée d'ASU permet d'économiser de la vapeur supplémentaire. En effet, la quantité de chaleur disponible augmente avec le débit d'air. Cela permet d'atteindre des températures plus élevées dans le procédé de saturation et donc d'augmenter la dilution du gaz de synthèse. Quant au surplus d'oxygène, il pourra être revendu ou stocké. Cependant cette configuration nécessite une ASU plus grande et un système de stockage de l'oxygène.

La TAC produit moins de puissance car l'azote est moins énergétique que la vapeur d'eau. Cependant le cycle vapeur bénéficie du soutirage plus faible de vapeur MP. Globalement, la puissance nette de la centrale reste quasiment constante quelque soit le taux de dilution à l'azote.

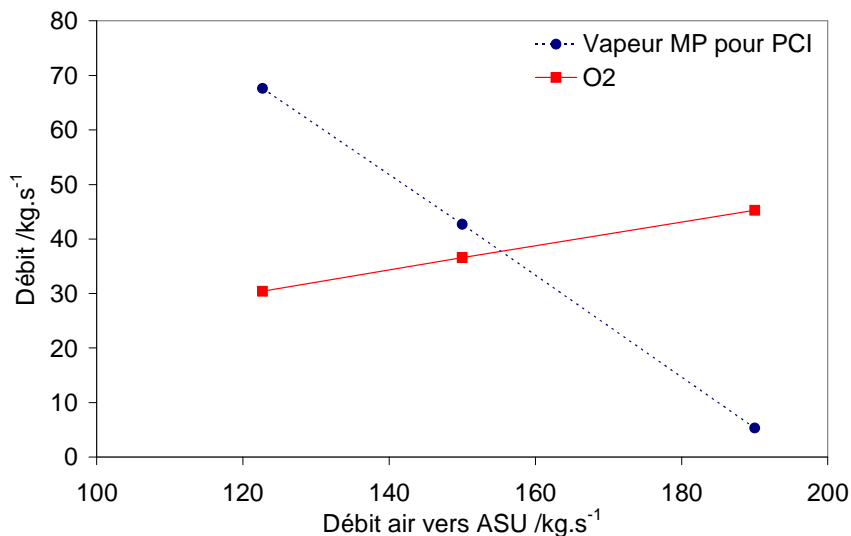


Figure 97. Consommation de vapeur MP pour abaisser le PCI et quantité d'oxygène produit en fonction du débit d'air envoyé vers l'ASU – reformage à 4 MPa

#### 4.2.6 Influence du taux de captage du $CO_2$

La baisse de rendement avec le taux de captage est à relier principalement au soutirage de vapeur MP pour atteindre la spécification sur le PCI du gaz de synthèse avant la chambre de combustion. Le  $CO_2$  non capturé par l'unité de captage dilue l'hydrogène et abaisse par conséquent le PCI du gaz de synthèse. Ainsi, plus le taux de captage est élevé plus le débit de vapeur d'eau soutiré est important. Le Tableau 51 représente l'évolution du PCI du gaz de

synthèse depuis le procédé de captage du CO<sub>2</sub> jusqu'à la dilution finale du gaz de synthèse à la vapeur d'eau. Un reformage à l'oxygène avec un rapport molaire H<sub>2</sub>O/C de 1,6 et une pression de 4,0 MPa a été choisi pour cet essai. Après le procédé de captage, le PCI du gaz de synthèse passe de 33,2 MJ.kg<sup>-1</sup> pour un taux de captage de 70,5% à 56,1 MJ.kg<sup>-1</sup> pour un taux de captage de 89,4%. Cela amène à une augmentation du débit de vapeur d'eau soutirée de 60,5 à 74,6 kg.s<sup>-1</sup>. La fraction de vapeur moyenne pression soutirée passe approximativement de 62 à 69%. Le rendement diminue de 1,5%-point entre les deux taux de captage.

**Tableau 51. PCI du gaz de synthèse dans les différentes étapes - Reformage O<sub>2</sub> à 4 MPa – H<sub>2</sub>O/C = 1,6**

Taux de captage du CO <sub>2</sub>	%	70,5	89,4
PCI du gaz de synthèse	MJ.kg <sup>-1</sup>		
Avant le procédé de captage du CO <sub>2</sub>		13,1	13,1
Après le procédé de captage du CO <sub>2</sub>		33,2	56,1
Après la saturation à l'eau		19,1	25,5
Après dilution à l'azote		6,8	7,6
Après dilution à la vapeur MP		4,8	4,8
Débit de vapeur MP	kg.s <sup>-1</sup>	60,5	74,6

#### 4.2.7 Bilan

Les résultats précédents ont montré qu'une pureté en oxygène de 85 mol.% était la meilleure solution parmi les valeurs étudiées pour le reformage à l'oxygène. Quatre configurations ont été évaluées dans le cas d'un reformage à l'oxygène et trois dans le cas d'un reformage à l'air (Tableau 52).

**Tableau 52. Performances de la centrale NGCC-REF pour un taux de captage du CO<sub>2</sub> de 85%**

Oxydant reformage	Pression reformage (MPa)	Rapport molaire H <sub>2</sub> O/C	PCI (MJ.kg <sup>-1</sup> )	Pureté CO <sub>2</sub> (mol.%)	η <sub>élec-net</sub> (% / PCI)	Δη (%-points)
O <sub>2</sub> (85 mol.%)	4	1,6	4,8	98,6	44,6	14,9
O <sub>2</sub> (85 mol.%)	7	1,6	4,8	98,6	44,5	15,0
O <sub>2</sub> (85 mol.%)	7	1,6	7,0	98,6	46,7	12,7
O <sub>2</sub> (85 mol.%)	7	1,4	4,8	98,3	44,9	14,6
Air	2	1,6	4,8	95,6	43,7	15,8
Air	4	1,6	4,8	97,1	44,8	14,7
Air	7	1,6	4,8	98,2	45,2	14,3

En ce qui concerne le reformage à l'oxygène, la pureté du flux de CO<sub>2</sub> est comprise entre 98,3 et 98,6 mol.%. Les impuretés correspondent principalement à un mélange de N<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>, CO et d'hydrocarbures non convertis. Avec un reformage à l'air, la pureté en CO<sub>2</sub> diminue, notamment pour les plus faibles pressions de reformage. En effet, le débit de méthanol étant plus important à faible pression, le solvant solubilise plus d'azote présent dans le gaz de synthèse. L'azote est récupéré au niveau des différents séparateurs gaz-liquide. Il se retrouve alors dans le flux de CO<sub>2</sub>.

Pour un taux de captage global du CO<sub>2</sub> de 85%, le rendement de la centrale NGCC-REF varie entre 43,7 et 46,7 % correspondant respectivement à une baisse de rendement par rapport à

la centrale NGCC de référence de 15,8 et 12,7%-points. La quantité de CO<sub>2</sub> évité est de l'ordre de 270 g.kWh<sup>-1</sup>.

Le Tableau 53 détaille la baisse de rendement pour deux pressions de reformage : 4 et 7 MPa. La baisse de rendement due au reformage a été déterminée grâce à des simulations sans captage. Or cette baisse dépend du taux de captage car la vapeur d'eau extraite pour diminuer le PCI sera détendue dans la TAC. Pour prendre en compte l'effet du captage du CO<sub>2</sub>, la puissance délivrée par la TAC a donc été recalculée en considérant le même rendement de la TAC que dans les simulations avec captage. Avec un PCI de 4,8 MJ.kg<sup>-1</sup>, la baisse de rendement due à la conversion de la centrale diminue de 0,7%-point lorsque la pression de reformage varie de 4 à 7 MPa. Avec une augmentation du taux de captage de 70% et 90%, la conversion de la centrale devient moins pénalisante avec une diminution de la baisse de rendement d'environ 0,6%-point. La turbine à combustion profite de l'addition de vapeur dans le gaz de synthèse. La part du soutirage de vapeur MP, nécessaire au reformage, sur la baisse de rendement a été évaluée en considérant l'injection de vapeur dans le four de reformage mais sans soutirage au niveau du cycle vapeur. La vapeur injectée est donc « gratuite ». Le soutirage de vapeur MP, nécessaire au reformage, représente approximativement 60% de la baisse de rendement relative à la conversion de la centrale. Le reste est dû aux différents compresseurs nécessaires au reformage et la combustion partielle du combustible. L'énergie libérée lors de cette combustion est récupérée seulement en partie avec la production de vapeur HP.

**Tableau 53. Performances du reformage à l'oxygène (85 mol.%) à 4 et 7 MPa**

Pression de reformage	MPa	4		7		7	
PCI	MJ.kg <sup>-1</sup>	4,8		4,8		7,0	
Taux de captage global	%	70,5	89,4	69,0	87,7	69,0	87,6
η <sub>élec-net</sub>	% (PCI)	45,7	44,2	45,6	44,2	47,8	46,6
<b>Δη</b>	<b>%-points</b>	<b>13,8</b>	<b>15,2</b>	<b>13,9</b>	<b>15,2</b>	<b>11,6</b>	<b>12,8</b>
<b>Δη conversion centrale</b>	<b>%-points</b>	<b>6,3</b>	<b>5,7</b>	<b>5,6</b>	<b>5,0</b>	<b>9,5</b>	<b>8,8</b>
<b>Δη captage CO<sub>2</sub></b>	<b>%-points</b>	<b>7,4</b>	<b>9,4</b>	<b>8,2</b>	<b>10,1</b>	<b>2,2</b>	<b>4,0</b>
dont Δη compresseurs + soutirage vapeur BP pour la régénération du solvant	%	22		19		72	
dont Δη soutirage vapeur MP pour abaisser le PCI	%	78		81		28	
							51

Pour un PCI de 7,0 MJ.kg<sup>-1</sup>, la baisse de rendement due à la conversion de la centrale est plus importante, atteignant 8,8%-points pour un taux de captage de 87,6%. En effet le rendement de la TAC est plus faible car le débit d'air en entrée de compresseur de la TAC augmente afin de compenser la plus faible injection de vapeur et respecter le débit réduit de la turbine. Le soutirage de vapeur MP, nécessaire au reformage, représente approximativement 50% de la baisse de rendement relative à la conversion de la centrale.

L'analyse a porté sur deux taux de captage au niveau de la colonne d'absorption : 75 et 95%. Le taux de captage a une influence importante sur le rendement (paragraphe 4.2.6). Le soutirage de vapeur pour atteindre la spécification sur la valeur du PCI représente environ 80% de la baisse de rendement liée au captage lorsque le PCI du gaz de synthèse est fixé à 4,8 MJ.kg<sup>-1</sup>. Pour un PCI de 7,0 MJ.kg<sup>-1</sup>, la part du soutirage de vapeur sur la baisse de rendement dépend largement de taux de captage.

Pour un PCI de 4,8 MJ.kg<sup>-1</sup>, ce n'est pas le procédé de captage à proprement parlé qui est coûteux mais la vapeur d'eau soutirée pour diminuer le PCI du gaz de synthèse. Pour un PCI de 7,0 MJ.kg<sup>-1</sup>, c'est la conversion de la centrale qui est le plus coûteux.

### **4.3 Conclusions**

---

La baisse de rendement évaluée dans cette étude pour les différentes configurations est supérieure à celle avancée par d'autres auteurs (Lozza et Chiesa, 2002a, 2002b ; Bolland et Undrum, 2003 ; Ertesvåg et al., 2005 ; Kvamsdal et al., 2007). Mais l'ensemble de ces auteurs ne considère pas l'abaissement de la valeur du PCI du gaz de synthèse. Or, plus le taux de captage du CO<sub>2</sub> est important moins le gaz de synthèse est dilué par le CO<sub>2</sub>. Il faut donc plus de vapeur MP pour atteindre la spécification sur le PCI du gaz de synthèse avant la chambre de combustion de la TAC.

Le cycle est pénalisé par le soutirage de vapeur nécessaire pour le reformage et la dilution du gaz de synthèse. La meilleure configuration est celle admettant une valeur de PCI du gaz de synthèse de 7,0 MJ.kg<sup>-1</sup>. Le rendement obtenu est alors de 46,7% pour un taux de captage du CO<sub>2</sub> de 85%. Cela correspond à une baisse de rendement de 12,7%-points par rapport à la centrale NGCC de référence. Le procédé de captage n'entraîne qu'une faible baisse de rendement de la centrale. Par contre l'impact de la conversion de la centrale est très important, notamment pour cette valeur de PCI.

Un reformage à l'air nécessite des installations plus importantes pour le reformage du gaz naturel et le captage du CO<sub>2</sub> mais en contrepartie une ASU est nécessaire dans le cas d'un reformage à l'oxygène. Dans les deux cas, le reformage du gaz naturel nécessitera énormément de place et augmentera le coût d'achat de la centrale.



## Conclusions et perspectives

---

La lutte contre les gaz à effet de serre passera par le captage du CO<sub>2</sub> dans les grandes unités émettrices de CO<sub>2</sub>. Les centrales électriques thermiques, qui représentent 40% des émissions anthropogéniques dans le monde, sont des lieux privilégiés pour capter le CO<sub>2</sub>. Il faut donc proposer des procédés permettant de récupérer le CO<sub>2</sub> à moindre coût.

Dans cette optique, des mesures préliminaires d'absorption du CO<sub>2</sub> avec différentes amines ont amené à proposer un solvant aqueux à base du mélange MDEA-TETA. Ce solvant permet d'augmenter la vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> en comparaison avec un solvant à base de MDEA. Ce gain au niveau de la réactivité permet, en plus, de limiter le débit de solvant et de réduire la consommation énergétique au moment de la régénération du solvant.

Les données d'équilibre du système H<sub>2</sub>O-MDEA-TETA-CO<sub>2</sub> ont été modélisées avec le logiciel de procédés Aspen Plus<sup>TM</sup>. Cette modélisation permet d'évaluer la consommation énergétique d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> post-combustion. Deux types de centrales électriques ont été utilisés : un cycle combiné au gaz naturel (NGCC) et une centrale au charbon pulvérisé sous-critique (CP). Les résultats obtenus avec ce solvant ont été comparés avec ceux trouvés avec des solvants plus conventionnels à base de MEA et de MDEA. Pour compléter l'étude, d'autres procédés ont été évalués. Les centrales électriques ont été modifiées pour un fonctionnement en oxy-combustion. Les fumées recueillies sont très riches en CO<sub>2</sub> mais contiennent encore des impuretés telles qu'azote, argon et oxygène. Un procédé d'absorption chimique n'est pas adapté à des fumées riches en CO<sub>2</sub>. Un procédé de séparation frigorifique du CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux a donc été développé et optimisé. Une dernière option a été étudiée : la décarbonisation du combustible avant le système de production d'électricité. Pour cette option, seul le reformage du gaz naturel a été étudié.

En ce qui concerne la centrale NGCC, une comparaison entre tous les procédés présentés dans cette étude (Figure 98) montre que le reformage du gaz naturel ne semble pas la solution la plus appropriée au captage du CO<sub>2</sub>. La conversion de la centrale aboutit à une chute de rendement trop importante pour être viable. Même en prenant une hypothèse optimiste acceptant un PCI de 7,0 MJ.kg<sup>-1</sup> pour le gaz de synthèse, la baisse de rendement atteint 12,7%-points. De plus, le reformage du gaz naturel implique une grande complexité des installations. Entre l'oxy-combustion et le captage en post-combustion par absorption chimique, la baisse de rendement reste du même ordre. L'oxy-combustion pourrait être une solution adéquate car elle ne fait pas intervenir de réaction chimique avec les problèmes techniques que cela entraîne, tels que la dégradation des solvants et les problèmes environnementaux dus aux produits chimiques utilisés. Cependant avant de construire une centrale NGCC pour un fonctionnement en oxy-combustion, il faut développer une turbine à combustion adaptée à un fluide riche en CO<sub>2</sub>. Ce coût de développement pénalise fortement cette option alors que, dans le même temps, des procédés d'absorption chimique peuvent être commercialisés assez rapidement. Le procédé de captage du CO<sub>2</sub> par absorption chimique est celui le plus à même d'être utilisé à court terme. De plus, comme le montre le solvant développé dans cette étude, le captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion par absorption chimique a encore beaucoup de marge de progrès. A plus long terme, de nouvelles technologies telles que l'AZEP (Advanced Zero Emission Power Plant), le SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ou encore le CLC (Chemical Looping Combustion) devraient permettre d'atteindre de meilleurs rendements.

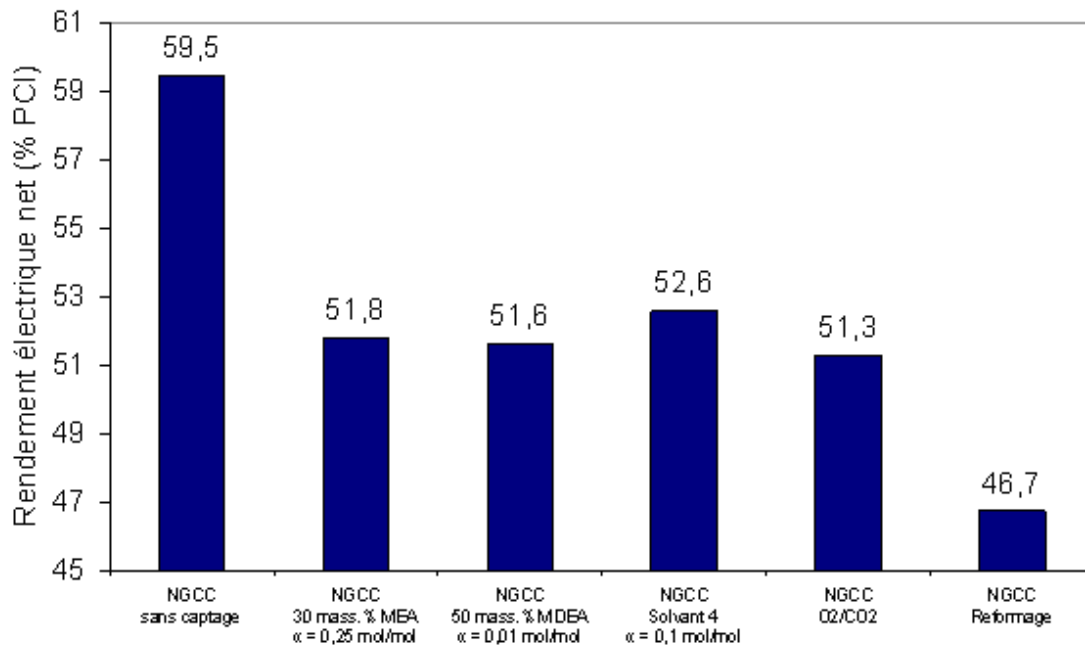


Figure 98. Comparaison des différents procédés de captage – centrale NGCC

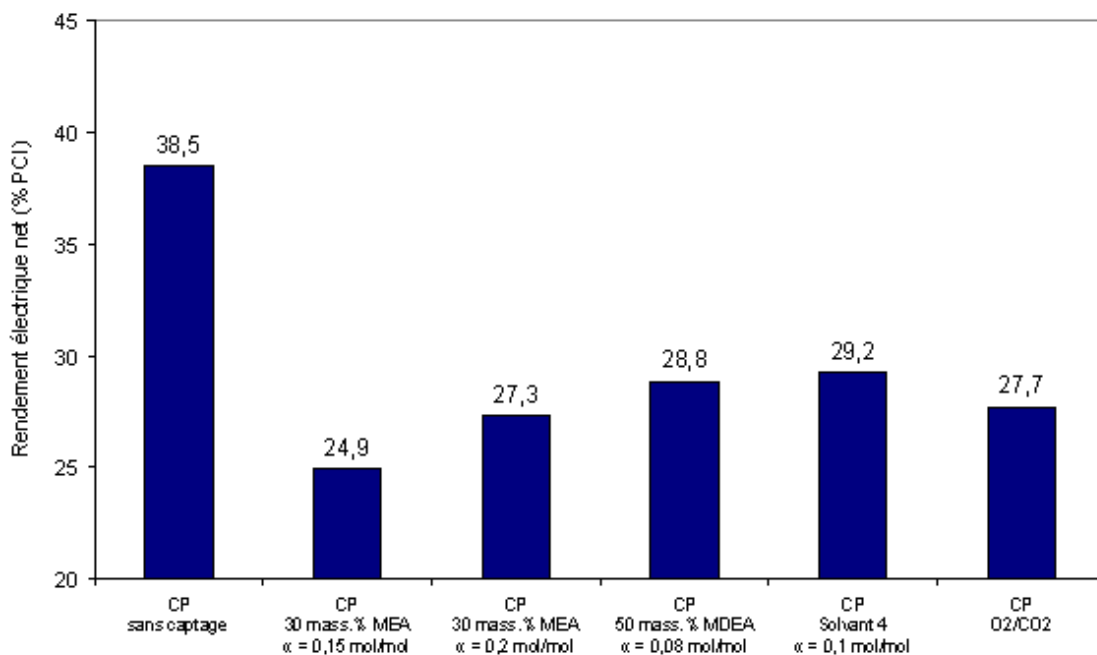


Figure 99. Comparaison des différents procédés de captage – centrale CP

Pour les centrales CP, l'oxy-combustion donne une baisse de rendement sensiblement égale à celle obtenue avec une absorption chimique à base de MDEA ou MEA avec un taux de charge pauvre élevé (Figure 99). Pour un solvant utilisant de la MEA avec  $\alpha_{pauvre} = 0,15 \text{ mol CO}_2 / \text{mol MEA}$ , la baisse de rendement est environ 3%-points supérieure. L'oxy-combustion semble ici une solution appropriée car elle ne nécessite pas le même niveau de développement que pour une NGCC. Il faudra déterminer les différents lieux où des problèmes de corrosion pourraient intervenir et s'assurer de l'étanchéité de la chaudière pour ne pas dégrader l'efficacité du procédé de captage. La concentration des différents polluants dans les fumées devrait permettre

de réduire la taille des installations de traitement des fumées. L'absorption chimique est aussi une solution à développer. Le nouveau solvant étudié permet de réduire la baisse de rendement à 9,3%-points.

La Figure 100 représente les émissions de CO<sub>2</sub> dans les centrales de référence et les centrales avec captage de CO<sub>2</sub> (85%). La centrale NGCC avec captage n'émet quasiment pas de CO<sub>2</sub> alors que la centrale CP avec captage émet encore environ 200 g de CO<sub>2</sub> par kilowattheure produit. Cependant ramené à la centrale de référence, la centrale CP avec captage représente 680 g de CO<sub>2</sub> évité par kilowattheure produit contre 280 g.kWh<sup>-1</sup> pour la centrale NGCC avec captage. Il est donc préférable de capter le CO<sub>2</sub> dans une centrale au charbon.

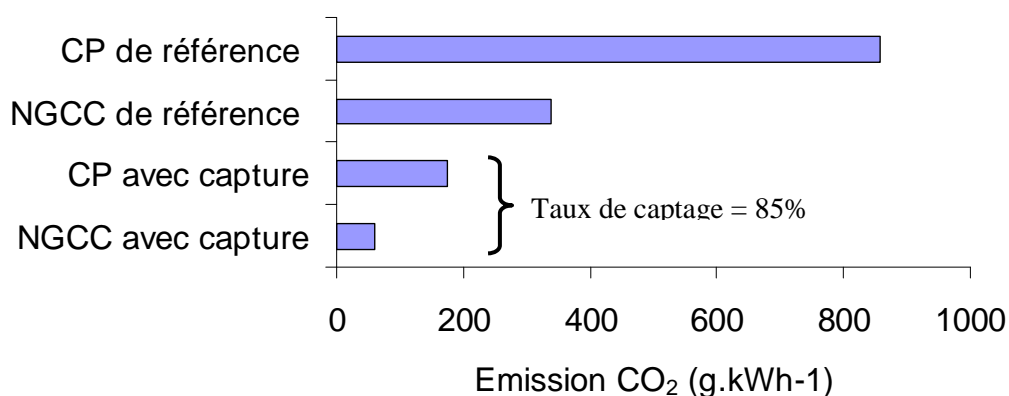


Figure 100. Emission de CO<sub>2</sub>

En ce qui concerne le solvant développé dans cette étude, les résultats expérimentaux ont montré que le mélange d'amines MDEA et TETA était très intéressante. La TETA, qui est une tétramine, a une grande capacité d'absorption par rapport à la MEA. Elle permet donc d'accélérer le flux d'absorption du CO<sub>2</sub> même lorsque le taux de charge en CO<sub>2</sub> augmente. Les simulations utilisant ce procédé ont montré des résultats prometteurs par rapport à autres options étudiées.

Cependant il reste de nombreux points à améliorer, Il faudra en outre améliorer la compréhension du chemin réactionnel. La difficulté réside dans la complexité de la TETA. En effet, d'une part, la forme linéaire de l'amine ne représente que 60% de la composition, laissant autant d'incertitudes sur le mécanisme réactionnel avec le CO<sub>2</sub>. Des hypothèses devront être avancées pour surmonter cette difficulté. D'autre part, il n'existe quasiment aucune donnée sur la TETA (constante de dissociation, constante d'équilibre avec le CO<sub>2</sub>...). Il est pourtant nécessaire de proposer un système de réactions chimiques représentant plus fidèlement la réalité pour déterminer plus précisément la constante cinétique de la réaction entre le CO<sub>2</sub> et la TETA et pour mieux représenter les données d'équilibre liquide-vapeur du système H<sub>2</sub>O-MDEA-TETA-CO<sub>2</sub>. Des tests complémentaires devront aussi être réalisés pour vérifier la dégradation du solvant au cours de cycles d'absorption-régénération. L'influence de l'oxygène sur les performances du procédé devra notamment être clairement identifiée. En effet, la TETA, en tant qu'amine primaire, serait susceptible d'être dégradée par contact avec de l'oxygène.

Le captage du CO<sub>2</sub> est une solution très coûteuse mais devrait connaître des améliorations substantielles dans les années à venir avec la multiplication des projets de recherche et de développement.





## Annexe 1 : Les paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses d'amines

---

La constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub>

La constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA est déterminée par analogie avec le N<sub>2</sub>O.

$$\left(H_{CO_2}\right)_{sol-MDEA} = \left(H_{N_2O}\right)_{sol-MDEA} \cdot \left(\frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}}\right)_{eau} \quad (\text{Eq. 1})$$

La constante de la loi d'Henry du N<sub>2</sub>O dans une solution aqueuse de MDEA est déterminée par la relation établie par Vinel (2003) qui s'est inspiré des travaux de Wang et al. (1992). Cette constante est considérée indépendante du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$\ln\left(\left(H_{N_2O}\right)_{sol-MDEA}\right) = HE_{eau-MDEA} + x_{eau} \cdot \ln\left(\left(H_{N_2O}\right)_{eau}\right) + x_{MDEA} \cdot \ln\left(\left(H_{N_2O}\right)_{MDEA}\right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$HE_{water-MDEA} = x_{eau} \cdot x_{MDEA} \cdot (23,378 - 0,0659 \cdot T - 2,427 \cdot x_{MDEA}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Les constantes de la loi de Henry du N<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure sont données par :

$$\left(H_{N_2O}\right)_{water} = 8,7407 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{2284}{T}\right) \quad (Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\left(H_{CO_2}\right)_{water} = 2,82 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{2044}{T}\right) \quad (Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Pour les solutions aqueuses de TETA, il n'existe pas dans la littérature de données sur la solubilité du N<sub>2</sub>O. La constante de la loi de Henry pour le CO<sub>2</sub> est calculée en remplaçant la fraction massique de la MDEA par celle de la TETA dans Eq. 2 et Eq. 3.

En ce qui concerne les solutions aqueuses de MDEA-TETA, la concentration en TETA reste faible par rapport à celle de la MDEA. La constante de la loi de Henry du CO<sub>2</sub> dans ce type de solvant est approchée par celle dans une solution aqueuse ayant la même concentration massique en MDEA. Autrement dit la TETA est négligée pour le calcul de la constante de la loi de Henry du CO<sub>2</sub>. Pour prendre en compte l'effet de la TETA, on aurait pu considérer que la concentration massique en MDEA était égale à la somme des concentrations en MDEA et en TETA. Cependant cela ne faisait varier que très légèrement la constante de la loi de Henry du CO<sub>2</sub>.

*Densité*

La densité d'une solution aqueuse de MDEA est calculée à partir de la corrélation d'Al-Ghawas et al. (1989) pour une concentration massique en MDEA comprise entre 0 et 50%. Elle est considérée indépendante du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$\rho_{sol} = 10^3 \cdot (A_1 + A_2 \cdot T + A_3 T^2) \quad (kg \cdot m^{-3}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec

$$A_1 = 0,715929 + 0,395951.w_{MDEA} + 0,927974.w_{MDEA}^2 - 0,794931.w_{MDEA}^3$$

$$A_2 = 2,13799.10^{-3} - 1,91173.10^{-3}.w_{MDEA} - 3,87553.10^{-3}.w_{MDEA}^2 + 3,04228.10^{-3}.w_{MDEA}^3$$

$$A_3 = -4,00912.10^{-6} + 3,07038.10^{-6}.w_{MDEA} + 3,58483.10^{-6}.w_{MDEA}^2 - 2,70947.10^{-6}.w_{MDEA}^3$$

Pour les solutions aqueuses de TETA, il n'existe pas dans la littérature de données sur la densité. La densité est donc calculée en remplaçant la fraction massique de la MDEA par celle de la TETA.

Pour les solutions aqueuses de MDEA-TETA, des mesures ont été réalisées entre 298,15 K et 333,15 K (Tableau 54).

**Tableau 54. Mesures expérimentales de densité des solvants aqueux à base de MDEA et de TETA**

T (K)	Densité (kg.m <sup>-3</sup> )			
	MDEA 20 mass.% TETA 3 mass.%	MDEA 20 mass.% TETA 6 mass.%	MDEA 40 mass.% TETA 3 mass.%	MDEA 40 mass.% TETA 6 mass.%
298,15 K	1017,3	1019,3	1036,4	1038,5
313,15 K	1010,8	1012,4	1027,9	1029,3
333,15 K	999,9	1001,3	1014,4	1015,8

#### Viscosité

La viscosité d'une solution aqueuse de MDEA est calculée à partir de la corrélation d'Al-Ghawas et al. (1989) pour une fraction massique en MDEA comprise entre 0 et 0,5. Elle est considérée indépendante du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$\mu_{sol} = 10^{-3} \cdot \exp\left(B_1 + \frac{B_2}{T} + B_3 T\right) \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec

$$B_1 = -19,5214 - 23,3979.w_{MDEA} - 31,2363.w_{MDEA}^2 + 36,1735.w_{MDEA}^3$$

$$B_2 = 3912,73 + 4858,80.w_{MDEA} + 8477,05.w_{MDEA}^2 - 8357,76.w_{MDEA}^3$$

$$B_3 = 0,021122 + 0,033389.w_{MDEA} + 0,027798.w_{MDEA}^2 - 0,040367.w_{MDEA}^3$$

Pour les solutions aqueuses de TETA, des mesures ont été réalisées entre 293,15 et 333,15 K (Tableau 55). Pour les températures supérieures à 333,15 K, les valeurs ont été extrapolées par une loi de puissance.

**Tableau 55. Mesures de viscosité pour les solutions aqueuses de TETA**

Fraction massique en TETA	Température					
	293,15 K	303,15 K	313,15 K	323,15 K	333,15 K	353,15 K
0,0	1,000	0,804	0,657	0,549	0,470	
0,05	1,116	0,912	0,723	0,592	0,496	0,331 <sup>1</sup>
0,1	1,438	1,141	0,870	0,699	0,567	0,367 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Estimation

Pour les solutions aqueuses de MDEA-TETA, des mesures ont été réalisées entre 298,15 K et 333,15 K (Tableau 56).

**Tableau 56. Mesures expérimentales de densité des solvants aqueux à base de MDEA et de TETA**

T (K)	Viscosité (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
	MDEA 20 mass.% TETA 3 mass.%	MDEA 20 mass.% TETA 6 mass.%	MDEA 40 mass.% TETA 3 mass.%	MDEA 40 mass.% TETA 6 mass.%
298,15 K	2,32 10 <sup>-3</sup>	2,74 10 <sup>-3</sup>	6,55 10 <sup>-3</sup>	8,32 10 <sup>-3</sup>
313,15 K	1,54 10 <sup>-3</sup>	1,78 10 <sup>-3</sup>	3,79 10 <sup>-3</sup>	4,59 10 <sup>-3</sup>
333,15 K	1,00 10 <sup>-3</sup>	1,12 10 <sup>-3</sup>	2,11 10 <sup>-3</sup>	2,46 10 <sup>-3</sup>

Pour les solvants 3 et 4, ces valeurs ont été utilisées. Pour les solvants 1 et 2, la concentration en MDEA est inférieure à celle utilisée lors des mesures. Etant donné la faible concentration massique de la TETA par rapport à celle de la MDEA, il a été décidé d'utiliser la corrélation d'Al-Ghawas et al. (1989) donnant la viscosité pour une solution aqueuse de MDEA. Pour tenir compte de la présence de la TETA, la fraction massique de la MDEA dans la corrélation a été remplacée par la somme des fractions massiques de la MDEA et de la TETA. Cette hypothèse conduit à une erreur relative inférieure à 6,7% par rapport aux mesures sur les solvants contenant 20 mass.% de MDEA. L'erreur pour une solution aqueuse ne contenant que 17,5 mass.% de MDEA devrait donc être du même ordre.

#### *Coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub>*

Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse d'amine est estimé en s'appuyant sur l'analogie N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> et en utilisant la relation de Stokes-Einstein modifiée (Eq. 9). Ce coefficient est considéré indépendant du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$(D_{CO_2})_{sol} = (D_{N_2O})_{sol} \cdot \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{N_2O}} \right)_{eau} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\frac{(D_{N_2O})_{eau}}{(D_{N_2O})_{sol}} = \left( \frac{\mu_{sol}}{\mu_{eau}} \right)^{0,8} \quad (\text{Eq. 9})$$

Les coefficients de diffusion de N<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure sont donnés par :

$$(D_{N_2O})_{eau} = 5,07 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{2371}{T}\right) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$(D_{CO_2})_{eau} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{2119}{T}\right) \quad (\text{Eq. 11})$$

La viscosité de l'eau est donnée par :

$$\mu_{eau} = \left( -52,845 + \frac{3703,6}{T} + 5,866 \ln(T) \right) \quad (\text{kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq. 12})$$

### Coefficient de diffusion des amines

Le coefficient de diffusion de la MDEA est donné par la corrélation proposée par Pani et al. (1997):

$$(D_{MDEA})_{sol} = (D_{CO_2})_{sol} \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{MDEA}} \right)_{eau} \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}} \right)^{0,2} \quad (\text{Eq. 13})$$

Le rapport des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> et de la MDEA dans l'eau est déterminé à partir des volumes molaires du CO<sub>2</sub> et de la MDEA à leur point d'ébullition :

$$\left( \frac{D_{CO_2}}{D_{MDEA}} \right)_{eau} = \left( \frac{v_{MDEA}}{v_{CO_2}} \right)^{0,6} \quad (\text{Eq. 14})$$

Le coefficient de diffusion de la MDEA dans la solution aqueuse est alors donné par :

$$(D_{MDEA})_{sol} = \frac{(D_{CO_2})_{sol}}{2,43} \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}} \right)^{0,2} \quad (\text{Eq. 15})$$

De la même manière, on déduit le coefficient de diffusion de la TETA.

$$(D_{TETA})_{sol} = \frac{(D_{CO_2})_{sol}}{2,83} \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}} \right)^{0,2} \quad (\text{Eq. 16})$$

Ces coefficients sont considérés indépendants du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

## Annexe 2 : Caractérisation hydrodynamique

Tableau 57. Détermination de l'hydrodynamique de la cellule

Essai n°	C <sub>MDEA</sub> (mass.%)	T (K)	N <sub>g</sub> (tr.min <sup>-1</sup> )	N <sub>l</sub> (tr.min <sup>-1</sup> )	k <sub>L</sub> (10 <sup>-5</sup> m.s <sup>-1</sup> )	Re	Sc	Sh
1	0,0	297,8	302	39,4	1,28	1255	522	433
2	0,0	329,4	302	39,4	2,75	2273	134	435
3	0,0	354,8	302	39,4	4,89	3263	56	462
4	0,0	355,4	595	39,6	5,37	3303	55	502
5	0,0	296,7	600	39,4	1,16	1227	549	406
6	0,0	296,7	150	39,2	1,55	1219	552	544
7	0,0	298,8	150	39,4	1,37	1283	498	454
8	0,0	328,9	150	37,3	3,08	2132	137	493
9	0,0	328,9	150	37,0	3,22	2117	137	515
10	0,0	361,4	150	38,6	5,05	3460	46	423
11	0,0	330,1	600	38,0	2,81	2217	131	437
12	24,09	298,1	200	52,6	0,69	672	2754	497
13	24,09	330,5	200	52,0	1,96	1479	482	549
14	24,09	361,7	200	50,0	2,60	2258	158	378
15	24,09	329,8	200	130,0	3,47	3652	496	985
16	24,07	330,6	200	90,0	2,47	2567	479	689
17	24,07	358,5	200	130,0	4,54	5666	173	697
18	24,07	355,2	200	90,0	3,57	3772	191	584
19	24,07	309,0	200	90,0	1,33	1574	1410	671
20	23,91	299,3	200	70,0	0,77	937	2499	526
21	23,91	359,5	200	120,0	5,12	5313	167	771
22	27,64	297,4	200	110,0	1,03	1160	3921	868
23	27,64	297,3	200	110,0	0,89	1156	3947	757
24	49,71	330,2	200	50,0	0,73	522	2971	463
25	49,71	324,3	200	128,0	1,05	1128	4261	803
26	47,58	358,0	200	129,0	3,12	2676	668	883
27	47,58	360,3	200	90,0	2,55	1936	613	686
28	49,66	330,5	200	90,0	1,02	949	2915	638
29	49,66	360,9	200	47,0	1,52	956	674	426
30	48,18	303,0	200	121,0	0,54	547	17334	859
31	48,18	301,7	200	50,0	0,39	215	19209	662
32	47,86	299,9	200	89,0	0,47	361	21710	853
33	47,86	359,7	200	90,0	2,48	1903	636	679



## Annexe 3 : Résultats expérimentaux sur le système H<sub>2</sub>O-MDEA-TETA-CO<sub>2</sub>

**Tableau 58. Résultats des essais d'absorption du CO<sub>2</sub> dans le solvant 1**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	Taux de charge (mol/mol)	ΔP (Pa)	Re	Sc	Sh	Flux (10 <sup>-3</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
298,83	1474,7	217,5	0,036	10025	906	1811	581	1,62
298,87	1474,7	217,5	0,093	9994	907	1806	581	1,30
298,88	1474,7	217,5	0,148	10000	908	1805	581	1,04
298,88	1474,7	217,5	0,199	9983	908	1805	581	0,85
298,87	1474,7	217,5	0,263	10004	907	1806	581	0,64
298,86	1474,7	217,5	0,296	10012	907	1807	581	0,57
298,86	1474,7	217,5	0,333	9990	907	1807	581	0,47
298,87	1474,7	217,5	0,391	10004	907	1806	581	0,34
298,86	1474,7	217,5	0,426	10002	907	1807	581	0,28
298,88	1474,7	217,5	0,468	10001	908	1805	581	0,21
298,90	1474,7	217,5	0,516	10004	908	1803	581	0,13
298,90	1474,7	217,5	0,604	9999	908	1803	581	0,03
313,45	1466,6	216,3	0,024	9961	1376	823	579	2,40
313,43	1466,6	216,3	0,085	10021	1375	824	579	1,92
313,42	1466,6	216,3	0,164	10004	1375	824	579	1,33
313,42	1466,6	216,3	0,216	9982	1375	824	579	1,00
313,42	1466,6	216,3	0,245	9996	1375	824	579	0,89
313,42	1466,6	216,3	0,285	10008	1375	824	579	0,71
313,42	1466,6	216,3	0,320	10012	1375	824	579	0,57
313,41	1466,6	216,3	0,353	9993	1375	824	579	0,45
313,41	1466,6	216,3	0,386	9993	1375	825	579	0,35
313,43	1466,6	216,3	0,419	10005	1375	824	579	0,24
313,38	1466,6	216,3	0,462	9997	1374	826	579	0,12
335,12	1474,0	225,9	0,009	10089	2098	332	554	4,22
335,15	1474,0	225,9	0,062	10065	2099	332	554	2,47
335,17	1474,0	225,9	0,155	10002	2099	332	554	1,38
335,17	1474,0	225,9	0,234	10010	2099	332	554	0,67



**Tableau 59. Résultats des essais d'absorption du CO<sub>2</sub> dans le solvant 2**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	Taux de charge (mol/mol)	ΔP (Pa)	Re	Sc	Sh	Flux (10 <sup>-3</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
298,32	1502,2	413,2	0,014	10036	784	2432	586	2,78
298,57	1502,2	413,2	0,098	9972	790	2395	586	2,25
299,01	1502,2	413,2	0,196	9974	801	2331	585	1,72
299,02	1502,2	413,2	0,294	9996	801	2330	585	1,25
298,96	1502,2	413,2	0,393	9993	799	2339	585	0,84
298,95	1502,2	413,2	0,491	10006	799	2340	585	0,54
298,98	1502,2	413,2	0,588	10000	800	2335	585	0,31
298,97	1502,2	413,2	0,686	9998	800	2336	585	0,13
313,17	1520,7	414,4	0,022	10026	1164	1082	570	3,33
313,46	1488,9	409,5	0,103	9962	1194	1031	571	2,81
313,44	1488,9	409,5	0,204	10013	1194	1032	571	2,06
313,41	1488,9	409,5	0,316	10011	1193	1034	571	1,33
313,40	1488,9	409,5	0,415	9991	1192	1035	571	0,80
313,41	1488,9	409,5	0,530	10008	1193	1034	571	0,35
313,39	1488,9	409,5	0,625	10000	1192	1035	571	0,06
333,40	1474,2	405,5	0,013	10064	1828	418	549	4,70
333,39	1474,2	405,5	0,090	9979	1828	418	549	3,47
333,39	1474,2	405,5	0,181	9994	1828	418	549	2,48
333,26	1474,2	405,5	0,274	9977	1823	420	550	1,60
333,24	1474,2	405,5	0,367	9997	1823	421	550	0,85
333,13	1474,2	405,5	0,459	10005	1819	423	550	0,21

**Tableau 60. Résultats des essais d'absorption du CO<sub>2</sub> dans le solvant 3**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	Taux de charge (mol/mol)	ΔP (Pa)	Re	Sc	Sh	Flux (10 <sup>-3</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
298,36	3470,3	212,4	0,008	10001	279	15923	577	0,87
298,36	3470,3	212,4	0,051	9980	279	15922	577	0,66
298,35	3470,3	212,4	0,101	10017	279	15923	577	0,49
298,37	3470,3	212,4	0,151	10009	279	15922	577	0,36
298,36	3470,3	212,4	0,202	9998	279	15923	577	0,27
298,08	3470,3	212,4	0,251	10001	279	15948	578	0,19
298,32	3470,3	212,4	0,350	9997	279	15926	577	0,06
313,43	3443,1	210,7	0,010	9966	477	5457	563	1,07
313,41	3443,1	210,7	0,051	9989	477	5458	563	0,77
313,42	3443,1	210,7	0,100	9993	477	5458	563	0,54
313,39	3443,1	210,7	0,150	9993	477	5459	563	0,38
313,44	3443,1	210,7	0,199	9997	477	5457	563	0,26
313,42	3443,1	210,7	0,271	9999	477	5458	563	0,10
333,32	3402,2	208,7	0,014	9934	848	1691	544	1,45
333,31	3402,2	208,7	0,060	9976	848	1691	544	1,00
333,28	3402,2	208,7	0,109	10002	848	1691	544	0,60
333,27	3402,2	208,7	0,163	9995	848	1691	544	0,23

**Tableau 61. Résultats des essais d'absorption du CO<sub>2</sub> dans le solvant 4**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	Taux de charge (mol/mol)	ΔP (Pa)	Re	Sc	Sh	Flux (10 <sup>-3</sup> mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
298,40	3474,5	425,3	0,015	9992	219	24470	574	1,09
298,40	3474,5	425,3	0,062	9994	219	24469	574	0,85
298,38	3474,5	425,3	0,111	10029	219	24471	574	0,68
298,35	3474,5	425,3	0,206	10004	219	24476	574	0,41
298,28	3474,5	425,3	0,294	10003	219	24486	575	0,25
298,34	3474,5	425,3	0,387	10007	219	24477	574	0,13
298,35	3474,5	425,3	0,483	10001	219	24476	574	0,04
313,41	3447,4	422,0	0,015	9986	394	7690	561	1,71
313,43	3447,4	422,0	0,063	10017	394	7689	561	1,32
313,40	3447,4	422,0	0,109	9994	394	7690	561	1,06
313,38	3447,4	422,0	0,120	10000	394	7692	561	1,02
313,38	3447,4	422,0	0,133	10008	394	7691	561	0,96
313,39	3447,4	422,0	0,144	9995	657	7691	780	0,95
313,34	3447,4	422,0	0,157	10004	394	7693	561	0,82
313,35	3447,4	422,0	0,204	10001	394	7693	561	0,59
313,40	3447,4	422,0	0,252	9986	394	7690	561	0,43
313,38	3447,4	422,0	0,299	10016	394	7691	561	0,28
313,36	3447,4	422,0	0,347	10001	394	7692	561	0,14
313,35	3447,4	422,0	0,395	10003	394	7693	561	0,03
333,23	3402,9	416,4	0,013	9979	727	2230	542	2,19
333,18	3402,9	416,4	0,058	10033	727	2231	542	1,61
333,13	3402,9	416,4	0,104	9958	727	2231	542	1,13
333,13	3402,9	416,4	0,150	10014	727	2231	542	0,76
333,12	3402,9	416,4	0,240	9996	727	2231	542	0,13

**Tableau 62. Résultats des mesures d'équilibre - solvant 1**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)
298,9	1474,7	217,5	0,038	243	0,392	4635
			0,095	519	0,426	5154
			0,150	937	0,469	5969
			0,200	1383	0,516	6899
			0,264	2064	0,603	9037
			0,297	2791	0,660	11128
			0,334	3487	0,763	16879
313,4	1466,6	216,3	0,026	379	0,355	4622
			0,087	1262	0,387	5490
			0,166	1889	0,420	6351
			0,218	2332	0,462	7922
			0,247	2664	0,506	9887
			0,286	3240	0,551	12454
			0,321	3767		
335,3	1474,0	225,9	0,011	232	0,316	10823
			0,063	987	0,394	17986
			0,154	2414	0,474	29898
			0,231	5798		
364,5	1445,1	221,5	0,075	1522	0,621	243617
			0,152	6067	0,678	327104
			0,229	15610	0,754	389877
			0,327	34522	0,770	487715
			0,400	62153	0,792	536730
			0,552	170188		
373,4	1424,3	212,0	0,099	3717	0,616	330863
			0,196	15790	0,674	437448
			0,292	43309	0,716	526264
			0,545	236681		
393,4	1397,9	208,0	0,093	10049	0,404	282265
			0,178	41186	0,454	378297
			0,260	97992	0,491	457915
			0,334	179390		

**Tableau 63. Résultats des mesures d'équilibre - solvant 2**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)
298,9	1502,2	413,2	0,016	47	0,588	4440
			0,100	335	0,686	6492
			0,198	831	0,783	10756
			0,295	1718	0,878	18523
			0,393	2529	0,970	35288
			0,491	3231	0,527	5187
313,4	1488,9	409,5	0,006	56	0,621	8571
			0,105	667	0,714	15246
			0,205	1037	0,805	26664
			0,315	1741	0,901	50975
			0,414	2786	0,992	98998
333,3	1474,2	405,5	0,014	138	0,452	7687
			0,090	457	0,544	15641
			0,180	950	0,634	28838
			0,270	1687	0,720	49488
			0,362	3618	0,804	83228
363,1	1449,9	398,8	0,019	130	0,431	40450
			0,093	1030	0,507	74594
			0,175	3099	0,583	122512
			0,261	8686	0,652	183504
			0,347	19442		
373,7	1435,1	394,9	0,043	487	0,528	123383
			0,212	8531	0,598	198513
			0,298	21230	0,663	281739
			0,380	42941		
393,7	1408,1	387,5	0,053	1497	0,432	208230
			0,139	12117	0,484	286157
			0,220	34345	0,525	362636
			0,298	74480	0,575	459810
			0,371	134703		

**Tableau 64. Résultats des mesures d'équilibre - solvant 3**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO<sub>2</sub>,eq</sub> (Pa)	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO<sub>2</sub>,eq</sub> (Pa)
298,5	3470,3	212,4	0,009	163	0,459	12729
			0,052	458	0,565	19048
			0,101	905	0,614	22510
			0,151	1446	0,662	27689
			0,202	2511	0,712	36028
			0,251	3472	0,751	43666
			0,300	4995	0,797	57799
313,3	3443,1	210,7	0,411	9913		
			0,010	111	0,409	16214
			0,051	445	0,456	21357
			0,149	1847	0,503	27181
			0,197	3383	0,560	36981
			0,269	6785	0,606	46100
			0,317	9084	0,657	58041
333,2	3402,2	208,7	0,363	12619	0,693	70745
			0,015	205	0,395	47682
			0,061	733	0,441	61186
			0,110	2033	0,485	78616
			0,211	10500	0,530	97981
			0,257	17272	0,572	123265
			0,304	25816	0,607	160019
363,3	3333,2	203,0	0,350	35274		
			0,014	225	0,313	157657
			0,057	3598	0,350	199104
			0,102	12435	0,384	247788
			0,147	27196	0,417	295763
			0,191	52524	0,444	340746
			0,234	81313	0,469	388289
373,2	3298,6	201,5	0,275	118273		
			0,046	5703	0,296	245898
			0,092	19968	0,331	311035
			0,136	45844	0,380	414649
			0,179	84033	0,438	562065
393,1	3236,8	197,9	0,220	131549		
			0,045	15562	0,190	271596
			0,085	53839	0,217	347522
			0,124	113158	0,238	418434
			0,157	185033	0,267	521696

**Tableau 65. Résultats des mesures d'équilibre - solvant 4**

T (K)	MDEA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	TETA <sub>0</sub> (mol.m <sup>-3</sup> )	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)	taux de charge (mol / mol)	P <sub>CO2,eq</sub> (Pa)
298,3	3474,5	425,3	0,015	19	0,483	6770
			0,063	182	0,577	11672
			0,111	305	0,670	21077
			0,207	872	0,761	38477
			0,295	1709	0,837	61477
			0,387	3560		
313,3	3447,4	422,0	0,016	54	0,300	4169
			0,064	212	0,347	6013
			0,110	547	0,395	8803
			0,121	640	0,443	12398
			0,133	703	0,490	17481
			0,145	801	0,539	22967
			0,158	889	0,585	31200
			0,205	1473	0,632	39909
			0,253	2556	0,721	67131
333,1	3402,9	416,4	0,013	97	0,241	8312
			0,058	390	0,409	34890
			0,105	973	0,495	63481
			0,150	2300	0,575	99234
363,0	3328,2	407,3	0,107	5289	0,365	148469
			0,151	12566	0,402	191133
			0,197	24953	0,470	290935
			0,284	73294	0,529	407706
373,2	3297,5	403,6	0,036	2331	0,357	238332
			0,080	6406	0,420	363946
			0,124	15601	0,466	480349
			0,285	131103		



## Annexe 4 : Etalonnage du chromatographe gaz

### Pour la validation de la détermination de la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre (cf. paragraphe 2.2.2.9)

La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre dans la cellule est déterminée par la relation suivante :

$$P_{CO_2} = P_T - P_{solv} \quad (\text{Eq. 17})$$

Nous avons vérifié que cette relation était toujours vérifiée pour les plus hautes pressions. Nous avons effectué des prélèvements de la phase gazeuse pour l'analyser au moyen d'un chromatographe gaz STANG 200 utilisant une colonne PORAPAK Q 80/100 d'une longueur de 3 mètres. Un échantillonneur Rolsi<sup>TM</sup> (brevet Armines) est utilisé pour prélever de petites quantités de la phase vapeur. La phase vapeur constituée de CO<sub>2</sub> et d'eau a été analysée par un détecteur à conductivité thermique (TCD). La température du four du chromatographe a été fixée à 433,15 K. Cette température permet une séparation rapide du CO<sub>2</sub> et de l'eau. La température du TCD est de 453,15 K. L'étalonnage nous donne la relation suivante entre le nombre de mole calculé  $n_{cal}$  et le nombre de mole réel  $n_{vrai}$  :

$$n_{cal} = A.n_{vrai} + B \quad (\text{Eq. 18})$$

La fraction molaire en CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse est calculée par :

$$y_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{H_2O}} \quad (\text{Eq. 19})$$

La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre est alors déterminée par :

$$P_{CO_2} = y_{CO_2} \cdot P_T \quad (\text{Eq. 20})$$

Pour le CO<sub>2</sub>, le TCD a été étalonné entre  $1,65 \cdot 10^{-5}$  et  $2,48 \cdot 10^{-5}$  mole. L'écart relatif maximal est de 0,5% (Figure 101) avec un écart-type de l'ordre de 0,3%. Pour H<sub>2</sub>O, le TCD a été étalonné entre  $5,44 \cdot 10^{-6}$  et  $2,77 \cdot 10^{-5}$  mole. L'écart relatif maximal est de 6,4% (Figure 102) avec un écart-type de l'ordre de 3,7%. L'erreur relative est plus importante pour l'eau que pour le CO<sub>2</sub>. L'étalonnage d'un constituant liquide est plus difficile. Les coefficients de l'étalonnage A et B sont donnés dans le Tableau 66. Le paramètre B correspond au volume mort de la seringue utilisée.

**Tableau 66. Corrélations pour l'étalonnage du CO<sub>2</sub> et de l'eau**

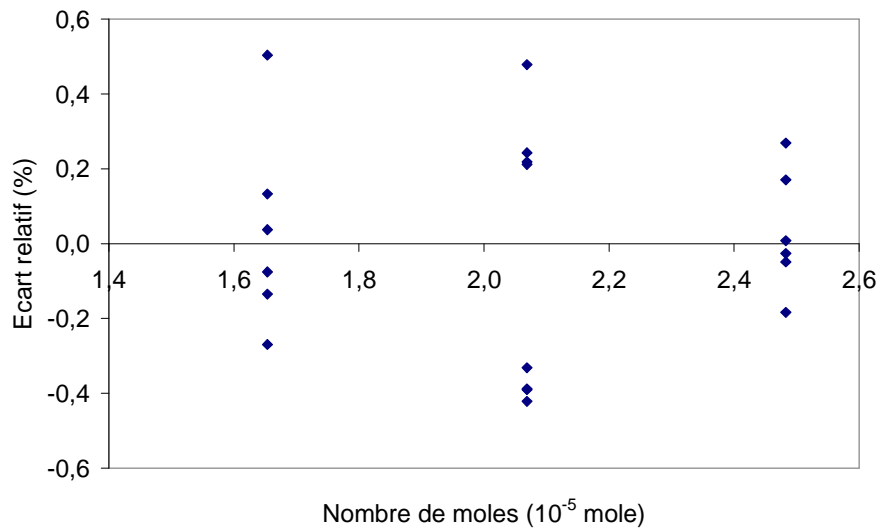
	A	B
CO <sub>2</sub>	$5,294 \cdot 10^{-12}$	$5,151 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O	$8,786 \cdot 10^{-12}$	$7,848 \cdot 10^{-7}$

La validité de la première équation a été vérifiée pour un point expérimental pour le solvant 3 (Tableau 67). Le nombre de mole de CO<sub>2</sub> et d'eau a été moyenné sur treize prélèvements. L'écart entre les deux méthodes de détermination de la pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre est inférieur à 2%. Il est donc possible d'utiliser l'équation 17 pour déterminer la pression partielle en CO<sub>2</sub> à l'équilibre. La précision sur l'étalonnage du composé H<sub>2</sub>O entraîne une incertitude de  $\pm 8000$  Pa.

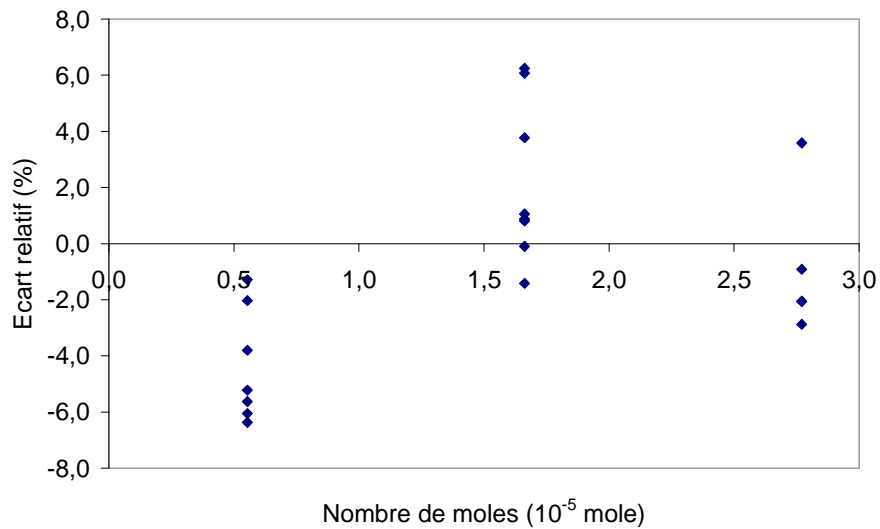


**Tableau 67. Validation de l'équation 2-42**

$P_{\text{solv}}$	178690 Pa
$P_T$	700390 Pa
<b><math>P(\text{CO}_2)</math> (Eq. 17)</b>	<b>521700 Pa</b>
Chromatographie	
$n(\text{CO}_2)$	$2,12 \cdot 10^{-5}$ mole
Ecart-type sur $n(\text{CO}_2)$	$6,21 \cdot 10^{-7}$ mole
$n(\text{H}_2\text{O})$	$6,79 \cdot 10^{-6}$ mole
Ecart-type sur $n(\text{H}_2\text{O})$	$3,40 \cdot 10^{-7}$ mole
<b><math>P(\text{CO}_2)</math> (chromatographie)</b>	<b>530090 Pa</b>



**Figure 101. Ecart relatif sur l'étalonnage du TCD pour le  $\text{CO}_2$**



**Figure 102. Ecart relatif sur l'étalonnage du TCD pour  $\text{H}_2\text{O}$**

## Annexe 5 : Modèles thermodynamiques

---

### Redlich-Kwong-Soave

Le modèle thermodynamique Redlich-Kwong-Soave est adapté pour des mélanges non-polaires ou moyennement polaires, tels que les hydrocarbures et les gaz légers (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...). Ce modèle est utilisé pour les applications à haute température et haute pression, tels que les procédés utilisant des hydrocarbures (AspenTech, 2003a).

L'équation d'état de Redlich-Kwong-Soave pour un corps pur est donnée par :

$$P = \frac{R.T}{v-b} - \frac{a}{v.(v+b)} \quad (\text{Eq. 21})$$

Avec  $v$  le volume molaire,  $a$  le paramètre de cohésion et  $b$  le covolume.

$$a = \alpha(T) \cdot \frac{0,42747.R^2.T_c^2}{P_c} \quad (\text{Eq. 22})$$

Où  $\alpha(T)$  représente l'écart par rapport au point critique,  $T_c$  la température critique et  $P_c$  la pression critique.

$$\alpha(T) = \left[ 1 + (0,48508 + 1,55171.\omega - 0,15613.\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\alpha(T_c) = 1 \quad (\text{Eq. 24})$$

Où  $\omega$  est le facteur acentrique et  $T_r$  la température réduite.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$b = \frac{0,08664.R.T_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 26})$$

Pour un mélange, les paramètres  $a$  et  $b$  s'expriment par :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{Eq. 27})$$

Avec  $k_{ij}$  paramètres d'interaction binaire.

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Eq. 28})$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (\text{Eq. 29})$$

L'équilibre liquide-vapeur est calculé en considérant, pour chaque composant, l'égalité des fugacités entre la phase liquide et la phase gazeuse.

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{Eq. 30})$$

Le modèle thermodynamique Redlich-Kwong-Soave a une approche symétrique pour déterminer l'équilibre du système, c'est à dire qu'il utilise la même équation d'état pour calculer la fugacité des composants en phase vapeur et en phase liquide. On obtient alors le système suivant :

$$\begin{aligned} f_i^v &= \varphi_i^v y_i P \\ f_i^l &= \varphi_i^l x_i P \end{aligned} \quad (\text{Eq. 31})$$

Avec  $\varphi$  le coefficient de fugacité.

Ce coefficient de fugacité est calculé par :

$$\ln(\varphi_i^k) = -\frac{1}{RT} \int_{\infty}^{v^k} \left( \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{v,T,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln(Z_m^k) \quad (\text{Eq. 32})$$

Avec  $k = l$  ou  $v$ .

$$Z_m^k = \frac{PV}{\sum n_i^k RT} \quad (\text{Eq. 33})$$

## PSRK-UNIQUAC

Le modèle PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) est recommandé pour la prédiction des équilibres thermodynamiques relatifs au lavage des gaz acides par du méthanol (AspenTech, 2003a). Il se base sur l'équation d'état Redlich-Kwong-Soave. La règle de mélange est celle de Holderbaum-Gmehling qui est une modification de la règle de mélange de Huron-Vidal. Cette modification permet de prédire la non-idéalité d'un système à basse pression comme à haute pression.

Le modèle UNIQUAC calcule le coefficient d'activité en phase liquide. Le coefficient d'activité est fonction de paramètres d'interaction binaire :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q_i \ln t_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{t_j} + l_i + q_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{Eq. 34})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (\text{Eq. 35})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (\text{Eq. 36})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (\text{Eq. 37})$$

$$z = 10 \quad (\text{Eq. 38})$$

$$t_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (\text{Eq. 39})$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T\right) \quad (\text{Eq. 40})$$

$$\tau_{ij} \neq \tau_{ji} \quad (\text{Eq. 41})$$

Pour chaque couple de constituant, huit paramètres peuvent être régressés pour calculer l'équilibre liquide-vapeur.

## STEAMNBS

Le modèle thermodynamique STEAMNBS utilise les corrélations des tables de vapeur NBS/NRC 1984 pour les propriétés thermodynamiques et les corrélations de l'International Association for Properties of Steam (IAPS) pour les propriétés de transport.

## ELECNRTL (NRTL électrolyte)

Ce modèle est adapté au calcul des coefficients d'activité de système électrolytique en utilisant des paramètres d'interaction entre les différentes espèces. Le coefficient d'activité en phase liquide de chaque constituant est calculé à partir de l'énergie d'excès de Gibbs.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial(n_i g^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{Eq. 42})$$

L'énergie d'excès de Gibbs est la somme des interactions locales  $g^{ex,lc}$  et des interactions longue distance  $g^{ex,LR}$ .

$$g^{ex} = g^{ex,LR} + g^{ex,lc} \quad (\text{Eq. 43})$$

$$g^{ex,LR} = - \left( \sum_k X_k \right) \left( \frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} \left( \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{1/2} \right) + \frac{Q_e^2}{2kT} \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \left( \frac{\sum_i X_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (\text{Eq. 44})$$

Cette dernière équation tient compte du terme de Pitzer-Debye-Hückel provenant du model NRTL et du terme de Born.

$$g^{ex,Lc} = \left( \sum_B X_B \right) \left( \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} \right) + \sum_c X_c \sum_{a'} \left( \frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'} \tau_{jc,a'}}{\sum_k X_k G_{kc,a'}} + \sum_a X_a \sum_{c'} \left( \frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'} \tau_{ja,c'}}{\sum_k X_k G_{ka,c'}} \quad (\text{Eq. 45})$$

Avec l'indice B représentant les molécules, les indices c, c' et c'' les cations et les indices a, a' et a'' les anions.

Cette équation tient compte des interactions locales entre les molécules, les anions et les cations.

$$G_{cB} = \frac{\sum_a X_a G_{ca,B}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{Eq. 46})$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{ca,B}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{Eq. 47})$$

$$\alpha_{Bc} = \alpha_{cB} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{B,ca}}{\sum_{a'} X_{a'}} \quad (\text{Eq. 48})$$

$$\alpha_{Ba} = \alpha_{aB} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{B,ca}}{\sum_{c'} X_{c'}} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$\tau_{jB} = -\frac{\ln G_{jB}}{\alpha_{jB}} \quad (\text{Eq. 50})$$

$$\tau_{jc,ac} = -\frac{\ln G_{jc,ac}}{\alpha_{jc,ac}} \quad (\text{Eq. 51})$$

$$\tau_{ja,ca} = -\frac{\ln G_{ja,ca}}{\alpha_{ja,ca}} \quad (\text{Eq. 52})$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{Eq. 53})$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{Eq. 54})$$

Les paramètres d'interaction peuvent être régressés sur des données expérimentales.

$$\tau = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (\text{Eq. 55})$$

Avec  $\tau = \tau_{BB'}, \tau_{ca,B}, \tau_{B,ca}, \tau_{c'a,c''a}$  et  $\tau_{ca',ca''}$ ,

## Références

**Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R.**, Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO<sub>2</sub>-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions, *Chemical Engineering Science*, 58, pp 5195-5210, 2003.

**Abu-Zahra M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F.**, CO<sub>2</sub> capture from power plants – Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, pp. 37-46, 2007a.

**Abu-Zahra M.R.M., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F.**, CO<sub>2</sub> capture from power plants – Part II. A parametric study of the economical performance based on monoethanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, pp. 135-142, 2007b.

**Al-Ghawas H.A., Hagewiesche D.P., Ruiz-Ibanez G., Sandall O.C.**, Physicochemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 34(4), pp. 385-391, 1989.

**Alie C.F.**, CO<sub>2</sub> capture with MEA: Integrating the absorption process and steam cycle of an existing coal-fired power plant, thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.

**Allam R. J., Spilsbury C. G.**, A study of the extraction of CO<sub>2</sub> from the flue gas of a 500 MW pulverised coal fired boiler, *Energy Conversion and Management*, vol. 33, no 5-8, pp 373 - 378, 1992.

**Al-Sahhaf T.A., Kidnay A.J., Dedy Sloan E.**, Liquid + vapor equilibria in the N<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> system, *Industrial and engineering chemistry Fundamentals*, 22, pp. 372-380, 1983.

**Andersson K., Johnsson F., Strömberg L.**, An 865 MWe lignite-fired power plant with CO<sub>2</sub> capture – a technical feasibility study, VGB Conference “Power Plants in Competition – Technology, Operation and Environment, Cologne, mars 2003.

**Andersson K., Maksinen P.**, Chalmers – Process evaluation of CO<sub>2</sub> free combustion in an O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> power plant, Master thesis, 2002.

**Aroonwilas A., Veawab A.**, Integration of CO<sub>2</sub> capture unit using single- and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, pp. 143-150, 2007.

**Aroua M.K., Haji-Sulaiman M.Z., Ramasamy K.**, Modelling of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of AMP and MDEA and their blends using Aspenplus, *Separation and Purification Technology*, 29, pp. 153-162, 2002.

**Arpentinier P., Cavani F., Trifirò F.**, The technology of Catalytic Oxidations, *Chemical, catalytic & engineering aspects*, pp. 23 – 48, Editions TECHNIP, 2001.

**AspenTech**, Aspen Physical Property System - Physical Property Data 12.1, juin 2003b.

**AspenTech**, Aspen Physical Property System - Physical Property Methods and Models 12.1, juin 2003a.

**Austgen D. M., Rochelle G. T.**, Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 30(3), pp. 543-555, 1991.

**Babatunde A. O., Rochelle G. T.**, Alternative stripper configurations to minimize energy for CO<sub>2</sub> capture, 8<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norvège, 19-22 Juin, 2006.

**Bailey D.W., Feron P.H.M.**, Post-combustion Decarbonisation Processes, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 60, n° 3, pp. 461-474, 2005.

**Barth D., Tondre C., Delpuech J-J.**, Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: a discussion concerning the cases of MDEA and DEA, Chemical Engineering Science, vol. 39, n° 12, pp. 1753-1757, 1984.

**Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., Van Swaaij P.M.**, A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions, Chemical Engineering Science, Vol. 39, No. 2, pp 207-225, 1984.

**Bohm M.C., Herzog H.J., Parsons J.E., Sekar R.C.**, Capture-ready coal plants-options, technologies and economics, International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, pp. 113-120, 2007.

**Bolland O., Undrum H.**, A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants, Advances in Environmental Research, 7, pp. 901-911, 2003.

**Bolland O., Mathieu P.**, Comparison of two CO<sub>2</sub> removal options in combined cycle power plants, Energy Conversion and Management, Vol. 39, No 16-18, pp 1653 - 1663, 1998.

**Bozzuto C., Scheffknecht G., Fouilloux J.-P.**, Clean power generation technologies utilizing solid fuels, World Energy Council, 18<sup>th</sup> Congress, octobre 2001.

**Butwell K. F., Kubek D. J., Sigmund P. W.**, Alkanolamine treating – The chemistry, engineering and operational aspects of the primary and secondary amines utilized in syngas purification are explored, Hydrocarbon Processing, mars 1982.

**Cadours R.**, Absorption-désorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'amines, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 1998.

**Cadours R., Bouallou C.**, Rigorous simulation of gas absorption into aqueous solutions, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 37, pp. 1063-1070, 1998.

**Chang C-S, Rochelle G. T.**, Mass transfer enhanced by equilibrium reactions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 21, pp. 379-385, 1982.

**Christensen T. S., Primdahl I. I.**, Improve syngas production using autothermal reforming, Hydrocarbon Processing, mars 1994.

**Claverie M., Clément D., Girard C., Benkhalifa F., Labrousse M.**, Mission d'évaluation économique de la filière nucléaire - La prospective technologique des filières non nucléaires, Commissariat général du plan, <http://www.ladocumentationfrancaise.fr>, juillet 2000.

**Croiset E., Thambimuthu K. V.**, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions from O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> recycle coal combustion, Fuel, vol. 80, pp. 2117 -2121, 2001.

**Cullinane J.T., Rochelle G.T.**, Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine, Chemical Engineering Science, 59, pp. 3619-3630, 2004.

**Cullinane J.T., Rochelle G.T.**, Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria, 227, pp. 197-213, 2005.

**Dang H., Rochelle G.T.**, CO<sub>2</sub> absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, 14-17 mai, 2001.

**Davison J.**, Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>, *Energy*, 32, pp. 1163-1176, 2007.

**de Molliens P.**, Calcul des réacteurs catalytiques - Conversion du CO par la vapeur d'eau, *Technique de l'Ingénieur*, J4080, 1993.

**Dechamps P., Pilavachi P.A.**, Research and Development Actions to Reduce CO<sub>2</sub> Emissions within the European Union, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59, n° 3, pp. 323-330, 2004.

**Descamps C., Coquelet C., Bouallou C., Richon D.**, Solubility of hydrogen in methanol at temperatures from 248.41 to 308.20 K, *Thermochimica Acta*, 430, pp. 1 – 7, 2005.

**Descamps C.**, Etude de la capture du CO<sub>2</sub> par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité bases sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2004.

**Descamps C., Bouallou C., Kanniche M.**, Efficiency of an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant including CO<sub>2</sub> removal, *Energy*, doi:10.1016/j.energy.2007.07.013, 2007.

**Dillon D. J., Pansesar, R. S., Wall R. A., Allam R. J. V. White, Gibbins J., Haines M. R.**, Oxy-combustion processes for CO<sub>2</sub> capture from advanced supercritical PF and NGCC power plant, 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Canada, 5-9 septembre 2004.

**Duan L., Lin R., Deng S., Jin H., Cai R.**, A novel IGCC system with steam injected H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> cycle with CO<sub>2</sub> recovery, *Energy Conversion and Management*, 45, pp. 797-809, 2004.

**Edwards T.J., Maurer G., Newman J., Prausnitz J.M.**, Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes, *AIChE Journal*, vol. 24, n° 6, pp. 966-976, 1978.

**Ertesvåg I. S., Kvamsdal H. M., Boland O.**, Exergy analysis of a gas-turbine combined cycle power plant with precombustion CO<sub>2</sub> capture, *Energy* 30, pp 5-39, 2005.

**Farina G.L., Bressan L.**, Optimisation of the Degree of Integration of IGCC Design, *Power-Gen Europe*, 1998.

**Hagewiesche D.P., Ashour S.S., Al-Ghawas H.A., Sandall O.C.**, Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and N-methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, n° 7, pp. 1071-1079, 1995.

**Hermsdorf C., Kather A., Klostermann M., Mieske K.**, Oxyfuel process for hard coal with CO<sub>2</sub> capture, Fourth Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Helsinki, 8-9 septembre, 2005.

**Hornig S.-Y., Li M.-H.**, Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + triethanolamine, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 257-266, 2002.



**Jensen M., Musich M., Ruby J., Steadman E., Harju J.**, Carbon separation and capture, Plains CO<sub>2</sub> reduction (PCOR) Partnership, EERC-UND, juin 2005.

**Jordal K., Anheden M., Yan J., Strömberg L.**, Oxyfuel combustion for coal-fired power generation with CO<sub>2</sub> capture – opportunities and challenges, 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Canada, 5-9 septembre 2004.

**Jou F-Y, Mather A., Otto F.**, Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in aqueous methyldiethanolamine solutions, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 21, pp. 539-544, 1982.

**Jou F-Y, Mather A., Otto F.**, The solubility of CO<sub>2</sub> in a 30 mass percent monoethanolamine solution, The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 73, pp. 140-147, Février 1995.

**Jou F-Y, Otto F., Mather A.**, Vapor-Liquid Equilibrium of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 33, pp. 2002-2005, 1994.

**Kanniche M., Bouallou C.**, CO<sub>2</sub> capture study in advanced integrated gasification combined cycle, Applied Thermal Engineering, vol. 27, pp. 2693-2702, 2007.

**Klaeylé M., Nandjee F.**, Technologie de gazéification intégrée à un cycle combiné, Technique de l'Ingénieur, B8920, avril 1997.

**Knapp H., Döring R., Oellrich L., Plöcker U., Prausnitz J. M.**, Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, Demecha chemistry data series, vol. 6, 1982.

**Ko J-J, Li M-H.**, Kinetics of absorption of carbon dioxide into solutions of N-methyldiethanolamine + water, Chemical Engineering Science, 55, pp. 4139-4147, 2000.

**Kohl A., Nielsen R.**, Gas purification, Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

**Kvamsdal H., Jordal K., Bolland O.**, A quantitative comparison of gas turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture, Energy, Vol. 32, pp. 10-24, 2007.

**Kvamsdal H., Maurstad O., Jordal K., Bolland O.**, Benchmarking of gas-turbine cycles with CO<sub>2</sub> capture, 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Canada, 5-9 septembre 2004.

**Laursen T., Andersen S. I.**, High-pressure vapor-liquid equilibrium for nitrogen + methanol, Journal of Chemical and Engineering Data, 47; pp. 1173-1174, 2002.

**Li Y.-G., Mather A. E.**, Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution, Industrial and Engineering Chemistry Research, 33, pp. 2006-2015, 1994.

**Liao C.-H., Li M.-H.**, Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine, Chemical Engineering Science, 57, pp. 4569-4582, 2002.

**Liljedahl G. N., Marion J., Nsakala N., Bozzuto C., Palkes M., Vogel D., Gupta J.C., Guha M., Johnson H., Plasynski S.**, Technical and economic feasibility of CO<sub>2</sub> capture on an existing US coal-fired power plant, 2001 International Joint Power Generation Conference, 4-7 juin, New Orleans, 2001.

**Littel R.J., van Swaaij W.P.M., Versteeg G.F.**, Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solution, *AIChE Journal*, Vol. 36, No. 11, pp. 1633-1640, novembre 1990.

**Lozza G., Chiesa P.**, Natural gas decarbonization to reduce CO<sub>2</sub> emission from combined cycles - Part I: Partial oxidation, *Journal of engineering for gas turbines and power*, vol. 124, no.1, pp. 82 – 88, 2002a.

**Lozza G., Chiesa P.**, Natural gas decarbonization to reduce CO<sub>2</sub> emission from combined cycles - Part II: Steam-methane reforming, *Journal of engineering for gas turbines and power*, vol. 124, no. 1, pp. 89-95, 2002b.

**Ma'mun S., Svendsen H.F., Hoff K.A., Juliussen O.**, Selection of new absorbents for carbon dioxide capture, *Energy Conversion and Management*, 48, pp. 251-258, 2007.

**Mandal B.P., Bandyopadhyay S.S.**, Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine, *Chemical Engineering Science*, 61, pp. 5440-5447, 2006.

**Mandal B.P., Gupa M., Biswas A.K., Bandyopadhyay S.S.**, Removal of carbon dioxide by absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 6217-6224, 2001.

**Marion J., Bozzuto C.,** Nsakala N., Liljedahl G., Greenhouse gas emissions control by oxygen firing in circulating fluidized bed boilers: Phase 1 – A preliminary systems evaluation, ALSTOM POWER INC., Rapport no. PPL-03-CT-09, 15 mai, 2003.

**Matta R.K., Mercer G.D., Tuthill R.S.**, Power systems for the 21st century – “H” gas turbine combined-cycles, GE Power Systems, GER-3935B, 2000.

**Mazaud J.-P.**, Production des gaz de synthèse, *Technique de l'Ingénieur*, J5480, 1996.

**Monteil J.-M.**, Centrale à cycle combiné, *Technique de l'Ingénieur*, BE 8 905, 2003.

**Muirbrook N. K., Prausnitz J. M.**, Multicomponent Vapour-Liquid Equilibriums at High Pressures. I. Experimental Study of the Nitrogen-Oxygen-Carbon Dioxide System at 0°C, *AIChE. Journal.*, 11, pp. 1092-1097, 1965.

**Naqvi R., Bolland O.**, Multi-stage chemical looping combustion (CLC) for combined cycles with CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, pp. 19-30, 2007.

**Nsakala N., Liljedahl G. N., Marion J., Levasseur A. A., Turek D., Chamberland R., MacWhinnie R., Morin J.-X., Cohen K.**, Oxygen-fired circulating fluidized bed boilers for greenhouse gas emissions control and other applications, Third annual conference on carbon capture and sequestration, Alexandria, VA, USA, 3-6 mai, 2004.

**Pani F., Gaunand A., Cadours R., Bouallou C., Richon D.**, Kinetics of Absorption of CO<sub>2</sub> in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solutions in the Range 296 K – 343 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42 (2); 353, 1997.

**Ramachandran N., Aboudheir A., Idem R., Tontiwachwuthikul P.**, Kinetics of the absorption of CO<sub>2</sub> in mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, pp. 2608-2616, 2006.

**Rinker E.B., Ashour S.S., Sandall O.C.**, Kinetics and Modelling of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine, Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 5, pp. 755-768, 1995.

**Roizard C., Wild G., Charpentier J.-C.**, Absorption avec réaction chimique, Techniques de l'ingénieur - J 1 079, juin 1997.

**Sakwattanapong R., Aroonwilas A., Veawab A.**, Behavior of reboiler heat duty for CO<sub>2</sub> capture plants using regenerable single and blended alkanolamines, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, pp. 4465-4473, 2005.

**Soave G., Feliu J.A.**, Saving energy in distillation towers by feed splitting, Applied Thermal Engineering, 22, pp. 889-896, 2002.

**Somait F.A., Kidnay A.J.**, Liquid-vapor equilibriums at 270.00 K for systems containing nitrogen, methane, and carbon dioxide, Journal of chemical engineering data, 23(4), pp. 301-305, 1978.

**Tan C-S, Chen J-E**, Absorption of carbon dioxide with piperazine and its mixtures in a rotating packed bed, Separation and Purification Technology, 49, pp. 174-180, 2006.

**Tarun C.B., Croiset E., Douglas P.L., Gupta M., Chowdhury M.H.M.**, Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture from natural gas based hydrogen plants, International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, pp. 55-61, 2007.

**Thambimuthu K., Davison J.**, Overview of CO<sub>2</sub> capture, 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Canada, 5-9 septembre 2004.

**Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M.**, Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) in Aqueous Alkanolamine Solutions, Journal of Chemical and Engineering Data, 32(29), 1988.

**Versteeg, G. F., Van Dijck L. A. J., Van Swaaij W. P. M.**, On the kinetics between CO<sub>2</sub> and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An overview, Chemical Engineering Communications, vol. 144, pp. 113-158, 1996.

**Vinel D.-J.**, Modélisation d'une colonne d'absorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'alcanolamines, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 2003.

**Viswanathan R., Romanosky R., Rao U., Purgert R., Johnson H.**, Boiler Materials for USC Plant, 17<sup>th</sup> Annual Conference on Fossil Energy Materials, Pittsburgh, 22-24 avril, 2003.

**Wang Y.W., Xu S., Otto F.D., Mather A.E.**, Solubility of N<sub>2</sub>O in alkanolamines and in mixed solvents, The Chemical Engineering Journal, 48, pp 31-40, 1992.

**Weber W., Zeck S., Knapp H.**, Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>3</sub>OH, Fluid phase equilibria, 18, pp. 253-278, 1984.

**Wilkinson M. B., Boden J. C., Panesar R S., Allam R. J.**, A study of the capture of carbon dioxide from a large refinery power station boiler conversion to oxyfuel operation, 5<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Australia, 13-16 août, 2000.

**Wilkinson M. B., Boden J. C., Panesar R S., Allam R. J.**, CO<sub>2</sub> capture via oxyfuel firing: optimisation of a retrofit design concept for a refinery power station boiler, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, 15-17 mai, 2001.

**Xu G-W., Zhang C-F., Qin S-J., Gao W-H., Liu H-B.**, Gas-liquid equilibrium in a CO<sub>2</sub>-MDEA-H<sub>2</sub>O system and the effect of piperazine on it, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 74, pp. 1473-1477, 1998.

**Yokoyama T.**, Japanese R&D on large-scale CO<sub>2</sub> capture, Conference on Separations Technology VI: New Perspectives on Very Large-Scale Operations, Kingfisher Resort, Fraser Island, Queensland, Australia, 2-8 octobere, 2004.

**Yorizane M., Yoshimura S., Masuoka H., Miyano Y., Kakimoto Y.**, New procedure for vapour-liquid equilibria. Nitrogen + Carbon Dioxide, Methane + Freon 22, and Methane + Freon 12, *Journal of chemical engineering data*, 30, pp. 174-176, 1985.

**Zeck S., Knapp H.**, Vapor-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibria for binary and ternary systems of nitrogen, ethane and methanol: experiment and data reduction, *Fluid Phase Equilibria*, 25, pp. 303-322, 1986.

**Zenner G. H., Dana L. I.**, Liquid-Vapour Equilibrium Compositions of Carbon Dioxide-Oxygen-Nitrogen Mixtures. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 59(44), pp. 36-41, 1963.



---

## ETUDE DE PROCÉDES DE CAPTAGE DU CO<sub>2</sub> DANS LES CENTRALES THERMIQUES

### Résumé

La présente étude a pour objectif d'évaluer et de comparer entre eux divers procédés de captage du CO<sub>2</sub> appliqués aux centrales thermiques alimentées en gaz naturel (NGCC) et au charbon pulvérisé (CP). Ces procédés consistent en un captage du CO<sub>2</sub> des fumées en post-combustion par des solvants chimiques, une décarbonisation du gaz naturel avec captage du CO<sub>2</sub> en pré-combustion par un solvant physique et l'oxy-combustion du combustible avec séparation frigorifique du CO<sub>2</sub>. Ces procédés ont été évalués à l'aide du logiciel de procédés Aspen Plus<sup>TM</sup> pour aider à choisir la meilleure option pour chaque type de centrale.

Pour la post-combustion, une solution aqueuse basée sur un mélange d'amines (N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et triéthylène tétramine (TETA)) a été évaluée. Des mesures d'absorption ont été réalisées entre 298 et 333 K dans un réacteur fermé type cellule de Lewis. La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre, caractéristique de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant, a été déterminée jusqu'à 393 K. Les performances ont été comparées vis à vis de solvants plus conventionnels tels que la MDEA et la monoéthanolamine (MEA).

Pour l'oxy-combustion, un procédé de captage, basé sur une séparation des composants des fumées à faible température, a été développé et appliqué aux centrales NGCC et CP. L'étude a montré que la pureté du flux d'O<sub>2</sub> avait une influence non négligeable sur la concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées et donc sur les performances du procédé de séparation.

La dernière option étudiée est le reformage du gaz naturel qui permet un captage du CO<sub>2</sub> en amont du système de production de l'électricité. Plusieurs configurations ont été évaluées : reformage à l'air ou à l'oxygène, pression de reformage et dilution du gaz de synthèse.

La comparaison de ces différents concepts suggère que, à court et moyen terme, l'absorption chimique soit le procédé le plus intéressant pour la centrale NGCC. Pour la centrale CP, l'oxy-combustion peut être une option très intéressante, au même titre que le captage en post-combustion par absorption chimique.

*Mots clés : captage, dioxyde de carbone, NGCC, CP, oxy-combustion, reformage, pré-combustion, post-combustion, N-méthyl-diéthanolamine, triéthylène tétramine*

---

## STUDY OF CO<sub>2</sub> CAPTURE PROCESSES IN POWER PLANTS

### Abstract

The aim of the present study is to assess and compare various processes aiming at recover CO<sub>2</sub> from power plants fed with natural gas (NGCC) and pulverized coal (PC). These processes are post-combustion CO<sub>2</sub> capture using chemical solvents, natural gas reforming for pre-combustion capture by methanol and oxy-fuel combustion with cryogenic recovery of CO<sub>2</sub>. These processes were evaluated using the process software Aspen Plus<sup>TM</sup> to give some clues for choosing the best option for each type of power plant.

With regard to post-combustion, an aqueous solution based on a mixture of amines (N-methyl-diethanolamine (MDEA) and triethylene tetramine (TETA)) was developed. Measurements of absorption were carried out between 298 and 333 K in a Lewis cell. CO<sub>2</sub> partial pressure at equilibrium, characteristic of the CO<sub>2</sub> solubility in the solvent, was determined up to 393 K. The solvent performances were compared with respect to more conventional solvents such as MDEA and monoethanolamine (MEA).

For oxy-fuel combustion, a recovery process, based on a cryogenic separation of the components of the flue gas, was developed and applied to power plants. The study showed that O<sub>2</sub> purity acts on the CO<sub>2</sub> concentration in the flue gas and thus on the performances of the recovery process.

The last option is natural gas reforming with CO<sub>2</sub> pre-combustion capture. Several configurations were assessed: air reforming and oxygen reforming, reforming pressure and dilution of the synthesis gas.

The comparison of these various concepts suggests that, in the short and medium term, chemical absorption is the most interesting process for NGCC power plants. For CP power plants, oxy-combustion can be a very interesting option, as well as post-combustion capture by chemical solvents.

*Key words: capture, carbon dioxide, NGCC, PC, oxy-fuel combustion, reforming, pre-combustion, post-combustion, N-methyl-diethanolamine, triethylene tetramine*

---

<b>Laboratoire d'accueil :</b>	Centre Energétique et Procédés - Ecole des Mines de Paris 60 Bd Saint-Michel - F-75272 Paris Cedex 06 35 rue Saint Honoré - F-77305 Fontainebleau Cedex
<b>Thèse présentée par :</b>	AMANN, Jean-Marc, le : 13 décembre 2007
<b>Discipline :</b>	" Génie des Procédés " - Ecole des Mines de Paris

---