

Optimisation du procédé de captage de CO₂ dans des solvants aminés

Optimization of the CO₂ capture process in amine solvents

LEONARD Grégoire, HEYEN Georges

Laboratoire d'analyse et de synthèse des systèmes chimiques, Université de Liège,
Allée de la Chimie 3, Bât. B6a, 4000 Liège Sart-Tilman, Belgique

Résumé

Le captage du CO₂ en post-combustion par absorption dans une solution aqueuse d'amine est actuellement une des techniques les plus prometteuses pour éviter le rejet de larges quantités de CO₂ dans l'atmosphère. A travers deux modèles (modèle d'équilibre et modèle cinétique) implantés sur le logiciel Aspen Plus, le procédé de captage du CO₂ a été optimisé. Une étude de sensibilité des principales variables a montré que pour un taux de captage de CO₂ fixé, la concentration du solvant, son débit et la pression à laquelle il est régénéré ont une influence majeure sur les besoins énergétiques du procédé. Différentes améliorations du procédé telles que la recompression de vapeur, le refroidissement d'un flux intermédiaire de l'absorbeur, et la configuration split-flow ont également été simulées, entraînant une diminution du coût énergétique de cette technologie. Des tests sur installation pilote seront menés pour valider ce modèle.

Mots-clés : Captage du CO₂, optimisation de procédé, modèle d'absorption, dégradation de solvant aminé

Abstract

Post-combustion carbon capture in amine solvents is currently one of the most promising technologies to prevent large quantities of CO₂ from being emitted into the atmosphere. Two models (equilibrium and kinetics) have been built using the Aspen Plus software in order to optimize the CO₂ capture process. A sensitivity study at constant CO₂ capture rate has shown that the solvent concentration, its flow rate and its regenerating pressure have the largest influence on the process energy requirement. To decrease the energy cost of the process, different modifications of the process flowsheet have been simulated such as the lean vapor compression, an absorber inter-cooling and the split-flow configuration. Tests on a real pilot will be made in the future to validate this model.

Key-words : CO₂ capture, process optimization, absorption model, amine solvent degradation

1. Introduction

Un des plus grands défis technologiques auxquels notre société est actuellement confrontée est la réduction des émissions de gaz à effet de serre combinée à une augmentation de la demande énergétique mondiale. Les techniques de Captage et Stockage du CO₂ sont actuellement étudiées en vue de diminuer les émissions de CO₂ issues des centrales électriques à combustibles fossiles. Cette technologie devrait faire partie du mix énergétique de demain pour réduire les émissions de CO₂ en parallèle avec la réduction des gaspillages énergétiques et le développement des sources d'énergie renouvelables.

La présente étude se concentre sur le procédé de captage du CO₂ en post-combustion par absorption du CO₂ dans des solvants aminés. Le schéma typique d'une telle installation de captage est représenté à la figure 1. Les fumées provenant de la centrale électrique passent à travers un absorbeur où le CO₂ est absorbé sélectivement dans une solution aqueuse d'amine (appelée couramment solvant) via une réaction chimique réversible (carbamataction et / ou carbonataction). Cette réaction est exothermique et se fait à une température typiquement de 60°C. Les fumées une fois traitées sont libérées dans l'atmosphère. Le solvant riche en CO₂ est alors préchauffé dans un échangeur de chaleur avant d'être introduit dans une colonne de régénération également appelée stripper où, du fait d'une température plus élevée

(typiquement 120°C), l'équilibre de la réaction est déplacé et le CO₂ libéré. Après condensation de l'eau et compression, ce flux de CO₂ pourra être stocké dans le sous-sol ou être ré-utilisé à d'autres fins.

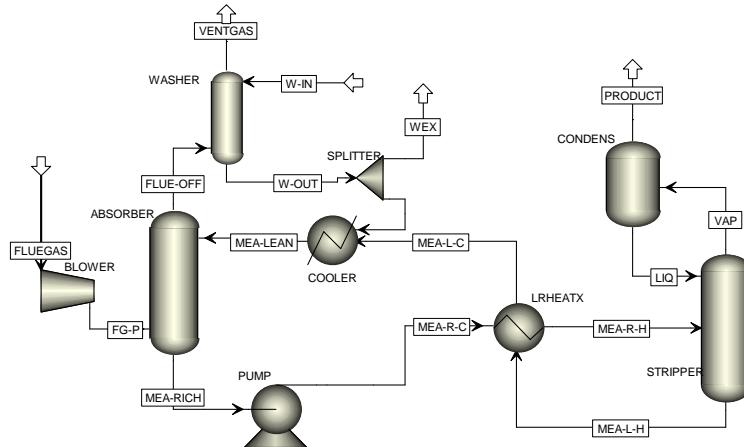


Figure 1. Schéma type d'une installation de captage de CO₂

Les principaux désavantages de ce procédé sont une importante pénalité sur le rendement énergétique de la centrale et un coût important lié au renouvellement du solvant. En effet, le solvant dans les conditions opératoires appliquées est susceptible de se dégrader. Compte tenu de l'impact sur l'environnement, la dégradation est un facteur important à étudier avant toute implémentation à grande échelle.

Récemment, différents modèles de simulation ont été construits pour reproduire les résultats obtenus sur des installations pilotes (Abu-Zahra, 2009 ; Zhang et al., 2009). Ces modèles se focalisent sur l'impact énergétique du procédé sans toutefois prendre en compte les phénomènes de dégradation des solvants. Ces modèles ont été construits sans utilisation de paramètres empiriques d'adaptation du modèle aux résultats expérimentaux, ils sont donc prédictifs et devraient permettre d'épargner de coûteuses campagnes de tests. Cependant, parmi les études pré-citées, seul Abu-Zahra (2009) a également réalisé une étude de sensibilité de différentes variables afin d'étudier leur influence sur les besoins énergétiques du procédé. Dans le présent travail, l'étude de sensibilité menée par Abu-Zahra (2009) a été poursuivie. L'influence sur les besoins énergétiques des principales variables du procédé a pu être quantifiée et les variables les plus intéressantes à optimiser ont été identifiées. De plus, l'impact de certaines modifications du procédé a été étudié alors que dans la réalité il aurait été nécessaire d'implémenter des équipements supplémentaires. Ces modifications devraient permettre de diminuer substantiellement l'impact du captage de CO₂ sur le rendement énergétique de la centrale électrique.

2. Méthodes

Ce travail présente les résultats d'une simulation menée sur le logiciel Aspen Plus V7.2 en utilisant le solvant de référence, la mono-éthanolamine (MEA). Deux approches sont étudiées pour la modélisation des échanges de matière dans les colonnes d'absorption et de régénération, et leurs résultats sont comparés. La première approche considère les étages de colonne à un état d'équilibre thermodynamique, tandis que la deuxième tient compte des limitations de transfert de masse et des cinétiques de réaction. Cette section décrit les hypothèses qui ont été posées ainsi que les paramètres de simulation qui ont été employés pour chacun des deux modèles.

1.1 Hypothèses générales

On considère un flux de gaz de 2500 Nm³/h à traiter. Ce gaz provient d'une centrale au charbon et contient 12 vol-% de dioxyde de carbone. L'objectif est d'atteindre un taux de captage de 90% du CO₂ entrant. Le solvant utilisé est une solution de mono-éthanolamine à 30% en poids. Les propriétés thermodynamiques nécessaires à la modélisation du procédé de captage proviennent d'un modèle Electrolyte-NRTL. Les constantes d'équilibre chimique et cinétique décrivant l'absorption du CO₂ dans la MEA proviennent de la littérature (Abu Zahra et al., 2009; Aspentech support 2010). Les pertes de

charges dans les conduites ont été négligées. Une spécification sur la fraction d'eau de lavage redirigée dans le procédé permet de réguler le bilan d'eau. Dans certains cas, un flux de purge a également dû être simulé pour permettre au modèle de converger. La fraction purgée est alors prélevée sur l'eau condensée en tête de la colonne de désorption.

1.2 Modèle d'équilibre

Le modèle d'équilibre Radfrac disponible dans le logiciel Aspen Plus considère qu'à chaque étage des colonnes d'échange de matière et de chaleur, un état d'équilibre thermodynamique s'établit instantanément entre le gaz et le liquide. Ce modèle néglige donc les limitations physiques de transfert de chaleur et de matière, ainsi que la cinétique des réactions chimiques. Il n'est donc pas nécessaire de spécifier les caractéristiques de l'empilage, ni la géométrie de la colonne, puisqu'il s'agit d'étages d'équilibre théoriques n'ayant aucun lien avec les étages d'empilage dans les colonnes réelles. La table 1 donne les principales caractéristiques des colonnes d'absorption et de désorption dans ce modèle.

Table 1. Caractéristiques des colonnes dans le modèle d'équilibre Radfrac

Paramètre	Absorbeur	Stripper
Pertes de charge	0,1 bar	0,3 bar
Nombre d'étages	4	6
Section de lavage	Une colonne de lavage à 2 étages	2 étages de lavage inclus dans le stripper

1.3 Modèle cinétique

Dans le modèle cinétique RateSep d'Aspen Plus, il est possible de tenir compte des limitations physiques d'échange de matière et de chaleur liées à la performance de l'empilage et à la géométrie des colonnes d'échange. A titre d'exemple, nous nous sommes basés sur les données du pilote d'absorption construit dans le cadre du projet européen Castor et situé à Esbjerg au Danemark (Knudsen et al., 2009). La cinétique des réactions chimiques a également été prise en compte dans ce modèle. Les paramètres requis par le logiciel Aspen Plus pour ce modèle figurent dans la table 2. Ils ont été choisis après comparaison des différents paramètres proposés dans la littérature (Abu-Zahra et al., 2009 ; Zhang et al., 2009).

Table 2. Caractéristiques des colonnes dans le modèle cinétique RateSep

Paramètre	Absorbeur	Stripper
Type d'empilage	IMTP50, Norton, Metal	IMTP50, Norton, Metal
Hauteur d'empilage	17 m	13 m
Diamètre de l'empilage	1,1 m	1,1 m
Facteur de condition de réaction ^a	0,5	0,5
Ratio de discréttisation du film	2	2
Modèle pour la résistance du film	Film discréttisé en phase liquide, simple film en phase vapeur	Film discréttisé en phase liquide, simple film en phase vapeur
Facteur d'aire interfaciale ^b	1,5	2
Modèle de flux ^c	Mélangé	Mélangé
Points de discréttisation du film liquide	5	5
Pertes de charge	0,1 bar	0,3 bar
Nombre d'étages	17	23
Section de lavage	Une colonne de lavage à 2 étages	3 étages de lavage inclus dans le stripper

^a Facteur de pondération entre les conditions du liquide et celles du film pour le calcul des vitesses de réaction

^b Facteur d'interpolation pour le calcul de l'aire d'interface liquide – vapeur

^c Modèle décrivant l'état du liquide à la frontière de l'interface

3. Résultats

L'optimisation du procédé d'un point de vue énergétique a été menée selon deux approches complémentaires. Les variables possédant la plus grande influence sur le rendement du procédé ont tout d'abord été identifiées et optimisées. Cette optimisation a été effectuée sur base d'une étude de sensibilité, la variable étudiée étant optimisée et les autres variables maintenues constantes. Cette partie a été menée aussi bien pour le modèle d'équilibre que pour le modèle cinétique. Ensuite, certaines modifications du schéma de captage de CO₂ faisant appel à un équipement supplémentaire ont été implémentées dans le modèle cinétique qui s'est avéré plus précis pour la description des profils internes des colonnes. Tout au long de ce travail et sauf indication contraire, le critère de comparaison choisi est le besoin en énergie thermique du stripper qui détermine la part essentielle de la consommation énergétique du procédé.

3.1 Optimisation du procédé

Parmi les variables étudiées, trois se sont avérées avoir une influence majeure sur l'efficacité du procédé. Il s'agit de la pression au niveau du stripper, de la concentration du solvant et du débit du solvant. La table 3 présente pour chaque modèle la valeur de référence, la valeur optimisée et l'impact sur le besoin énergétique du procédé par rapport au cas de référence.

Table 3. Optimisation des variables du procédé

	Pression au stripper	Concentration du solvant	Débit du solvant
Modèle d'équilibre			
Valeur de référence	1,2 bar	30 % en poids	15 m ³ /h
Valeur optimisée	2,2 bar	37 % en poids	12,8 m ³ /h
Impact énergétique	-11,6%	-8,2%	-1,6%
Modèle cinétique			
Valeur de référence	1,2 bar	30 % en poids	15 m ³ /h
Valeur optimisée	2,2 bar	37 % en poids	12,4 m ³ /h
Impact énergétique	-16,9%	-5,4%	-2,8%

En augmentant la pression de fonctionnement du stripper, il faut fournir moins d'énergie au procédé pour capter la même quantité de CO₂. Cela s'explique par le fait qu'une pression plus élevée dans le stripper permet d'effectuer la régénération du solvant à une température plus élevée, ce qui s'avère bénéfique pour la désorption du CO₂. La figure 2 (a) met ce comportement en évidence. En pratique, il faudra trouver un compromis entre les coûts supplémentaires induits par une pression plus élevée (coûts de compression et d'équipement, dégradation accélérée du solvant, ...) et le bénéfice mis en évidence dans ce travail.

Lorsque la concentration du solvant augmente comme représenté à la figure 2 (b), le besoin énergétique du procédé diminue également. Il faudra cependant tenir compte du caractère corrosif d'une solution plus concentrée. On remarque surtout que le besoin énergétique calculé par le modèle d'équilibre est systématiquement moindre que celui calculé par le modèle cinétique. Cela s'explique par le fait que le modèle d'équilibre est un modèle idéal négligeant les limitations liées à l'efficacité des empilages.

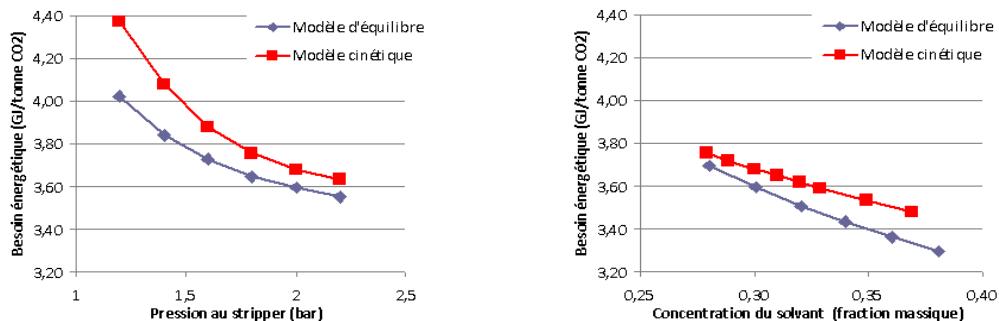


Figure 2. Influence de la pression au stripper (a) et de la concentration du solvant (b) sur le besoin énergétique du procédé

La figure 3 indique que le besoin énergétique du procédé atteint un minimum en fonction du débit de solvant pour une valeur de $12,4 \text{ m}^3/\text{h}$ dans le modèle cinétique et de $12,8 \text{ m}^3/\text{h}$ dans le modèle d'équilibre. La présence de ce minimum a été observée expérimentalement (Knudsen et al., 2009). Elle est due au fait que la chaleur à fournir au procédé se répartit en trois contributions évoluant différemment en fonction du débit de solvant. Ces contributions sont reprises dans l'équation (1).

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{sensible}} + \Delta H_{\text{désorption}} + Q_{\text{vapeur de stripping}} \quad (1)$$

Lorsque le débit de solvant augmente, il faut fournir moins de chaleur pour générer la vapeur de stripping mais plus de chaleur sensible pour chauffer le solvant, l'enthalpie de désorption restant constante.

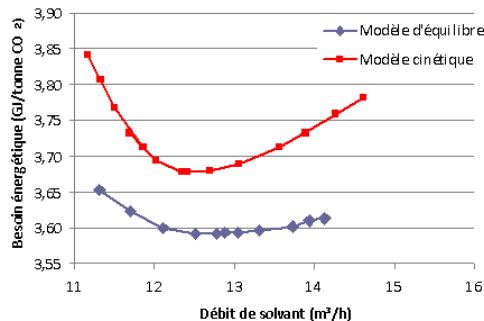


Figure 3: Optimisation du débit de solvant

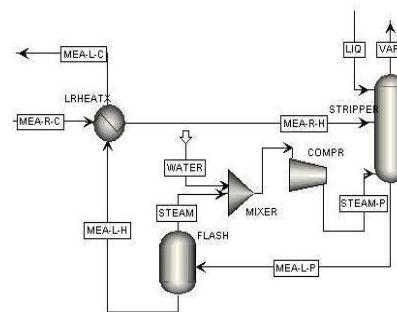


Figure 4: Schéma de la recompression de vapeur

3.2 Modifications du procédé

Le schéma de la première modification est montré à la figure 4. Il s'agit de la recompression de vapeur ou LVC¹. A la sortie du stripper, une partie du solvant régénéré est évaporé dans un ballon flash. La vapeur, composée principalement d'eau, est compressée et renvoyée au stripper. En fonction de la différence de pression entre le stripper et le ballon flash, la quantité de vapeur change. Dans le cas d'un stripper opérant à 2 bar et d'une détente adiabatique à pression atmosphérique, le besoin en énergie du procédé passe de 3,6 à 2,9 GJ/tonne de CO_2 , ce qui correspond à une réduction de 20%. Si on se base sur un bilan exergétique pour prendre en compte l'énergie électrique fournie pour comprimer la vapeur, on observe une réduction de 14% du besoin exergétique du procédé.

La deuxième modification consiste à refroidir un flux intermédiaire dans l'absorbeur². L'absorption dans le solvant a alors lieu à une température moyenne plus basse comme on peut le voir à la figure 5 (a) pour différents positionnements du flux intermédiaire refroidi, ce qui est avantageux vu le caractère exothermique de la réaction d'absorption. L'influence de la position du flux intermédiaire a été déterminée et il apparaît selon la figure 5 (b) que l'optimum se situe dans le premier tiers de la colonne. Dans ce cas, on arrive à une diminution de 4% du besoin énergétique du procédé.

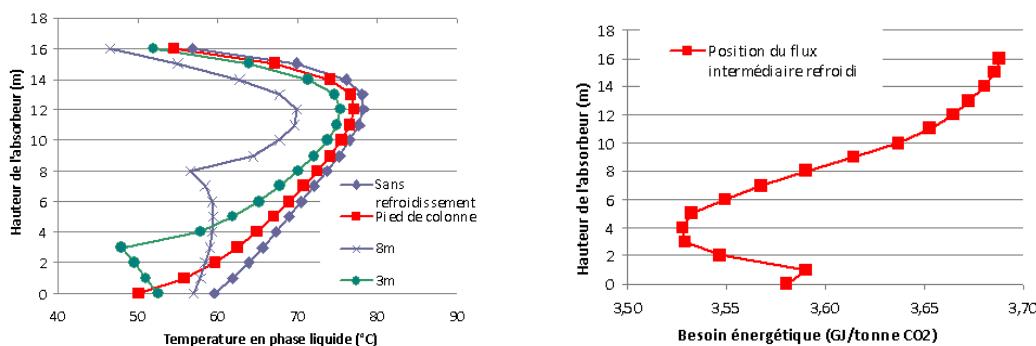


Figure 5. Profils de température de l'absorbeur (a) et influence de la position du flux intermédiaire refroidi (b)

¹ Lean vapor compression en anglais

² Absorber intercooling en anglais

Enfin, la dernière modification de procédé consiste à prélever dans le stripper du solvant partiellement régénéré pour le renvoyer à mi-hauteur dans l'absorbeur comme représenté à la figure 6. Cette configuration split-flow permet dans le meilleur des cas de diminuer le besoin énergétique du procédé de 4% mais engendrant des coûts importants dus à des équipements supplémentaires. La position idéale du retour dans l'absorbeur a été optimisée et se situe pratiquement à mi-hauteur, sur le 11^{ème} étage de l'absorbeur. Le débit total de solvant dans le cas de cette configuration a également été optimisé en considérant que le débit du solvant partiellement régénéré vaut le quart du débit total de solvant. Dans le cas optimum, le débit total de solvant circulant dans le procédé vaut 12m³/h, ce qui n'est pas très éloigné de la valeur de 12,4m³/h obtenue sans cette modification.

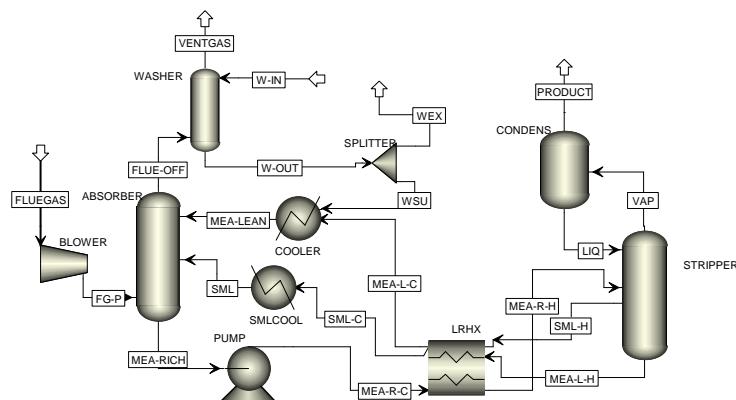


Figure 6. Schéma de la configuration Split-flow

4. Conclusion et perspectives

La simulation s'avère être un outil nécessaire pour le développement du procédé de captage du CO₂ en post-combustion au moyen de solvant aminés. Une optimisation des variables clés et l'ajout de certaines modifications des équipements a montré qu'il était possible de diminuer significativement les besoins énergétiques du procédé pour un taux de CO₂ capté constant. Les modèles développés dans ce travail devront encore être validés sur une installation pilote de captage en collaboration avec la société Laborelec, membre du groupe GDF SUEZ. Parallèlement à ce travail de modélisation, un équipement de laboratoire a été mis en place afin d'étudier la dégradation de solvants dans des conditions poussées, l'objectif étant de déterminer les conditions opératoires optimales minimisant la dégradation.

Au final, l'objectif de cette étude sera de proposer une optimisation multi-objectif du procédé de captage du CO₂ en centrale électrique prenant en compte le coût énergétique du procédé mais également le coût lié à la dégradation (renouvellement de solvant et traitement des produits de dégradation). Des conditions opératoires optimales pourront ainsi être proposées minimisant à la fois les besoins énergétiques du procédé et l'impact environnemental de celui-ci.

Références

- Abu Zahra, M., 2009, Carbon dioxide capture from flue gas, Ph.D. Thesis at Delft University, Netherlands.
- Knudsen, J., P. Vilhelmsen, J. Jensen, O. Biede, 2009, Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot scale, Energy Procedia 1, 783-790.
- Zhang, Y., H. Chen, C.-C. Chen, J. Plaza, R. Dugas, G. Rochelle, 2009, Rate-based process modeling of CO₂ capture with aqueous monoethanolamine solution, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 9233–9246.

Remerciements

Les auteurs remercient le Fond National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S., Belgique, bourse FRIA) ainsi que la société Laborelec du groupe GDF SUEZ pour leur support financier et leur collaboration technique.