

Modélisation du captage post-combustion de CO₂ avec évaluation de la dégradation des solvants

LEONARD Grégoire^{a*}, BELLETANTE Ségolène^{a,b}, CABEZA MOGADOR Bruno^a, TOYE Dominique^a
et HEYEN Georges^a

^aDépartement de chimie appliquée, Université de Liège
Allée de la chimie B6a, 4000 Liège Sart-Tilman, Belgique

^bINP-Ensiacet
Allée Emile Monso 4, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

Résumé

Le captage post-combustion du CO₂ en centrale électrique est une des technologies les plus matures pour réduire rapidement et à grande échelle les émissions de CO₂ tout en répondant à la croissance de la demande mondiale en énergie. Le CO₂ est absorbé chimiquement dans un solvant aminé qui est régénéré à haute température, produisant un flux de CO₂ pur. Cependant, l'impact de cette technique sur le rendement énergétique de la centrale ainsi que l'impact environnemental lié à la dégradation du solvant aminé freinent l'implémentation à grande échelle. Dans ce travail, une approche innovante combinant l'étude des impacts énergétiques et environnementaux est présentée. Sur base de résultats expérimentaux considérant à la fois la dégradation oxydative et la dégradation thermique sous CO₂, la cinétique de dégradation des solvants est évaluée et insérée dans un modèle du procédé réalisé dans le logiciel Aspen Plus. Ce modèle permet d'étudier l'influence des conditions opératoires du procédé telles que la teneur en oxygène des fumées ou la pression de régénération. Il constitue une première étape pour une optimisation multi-objectif du procédé de captage de CO₂ afin d'identifier un compromis entre le coût énergétique de cette technologie et son impact environnemental.

Mots-clés : Captage du CO₂, absorption réactive, dégradation de solvant, modélisation de procédé

1. Introduction

Dans un contexte de croissance mondiale des besoins énergétiques et de préoccupations environnementales grandissantes, la technologie de captage, réutilisation et stockage du CO₂ est une des plus prometteuses pour réduire de façon significative et à court terme les émissions de gaz à effet de serre. Associée à la réduction des gaspillages énergétiques et au développement de sources d'énergies renouvelables, cette technologie peut aider à la transition vers un mix énergétique décarboné. Parmi les différentes méthodes de captage du CO₂, celle qui consiste à traiter les gaz de fumée par absorption du CO₂ dans un solvant aminé est actuellement la plus mature pour une implémentation à grande échelle. Les centrales électriques à combustible fossile (principalement charbon et gaz naturel) sont par leur taille particulièrement adaptées à cette technique. Le procédé de captage consiste en une boucle d'absorption-régénération. Le CO₂ contenu dans les fumées est absorbé chimiquement par une solution aqueuse d'amine, le solvant de référence étant une solution à 30% en poids de monoéthanolamine (MEA, OH-CH₂-CH₂-NH₂). Une fois chargé en CO₂, le solvant est ensuite régénéré dans une colonne par apport de chaleur et le flux de CO₂ produit peut être réutilisé ou stocké dans le sous-sol.

Cependant, deux freins empêchent encore l'implémentation de cette technologie à grande échelle :

- La régénération du solvant requiert une grande quantité d'énergie, fournie sous forme de vapeur prélevée dans la centrale. La pénalité énergétique qui en résulte est importante : il faut fournir 29% d'énergie en plus par kWh produit (Rubin et al., 2012).

* g.leonard@ulg.ac.be

- La pénalité environnementale du procédé ne doit pas être négligée. En effet, des solvants volatils peuvent être émis dans l'atmosphère. De plus, dans les conditions opératoires du procédé, les solvants aminés sont susceptibles de se dégrader et de former des produits nocifs pour l'environnement.

Les conséquences de la dégradation ne se limitent pas à l'émission de produits potentiellement nuisibles à l'environnement mais impactent également les coûts opératoires et de capital du procédé. En effet, la capacité d'absorption du solvant diminue, sa viscosité et sa corrosivité augmentent, l'équilibre liquide-vapeur est modifié, et des phénomènes de moussage et d'encrassement apparaissent dans les colonnes (Bedell, 2009). Jusqu'ici, la plupart des recherches concernant le procédé de captage du CO₂ visent à diminuer sa pénalité énergétique, soit en développant de nouveaux solvants (p.ex. Rochelle et al., 2011), soit en améliorant le procédé existant (p.ex. Knudsen et al., 2011). De nombreuses simulations numériques du procédé ont été publiées ces dernières années dans le but d'évaluer différentes pistes de réduction de son impact énergétique. Cependant, l'impact environnemental du procédé n'est généralement pas considéré dans ces études. L'objectif du présent travail est donc de développer sur base de résultats expérimentaux un modèle prenant en compte les principaux mécanismes de dégradation de la MEA – le solvant de référence. Avec ce modèle, il sera possible de proposer des conditions opératoires optimales tant au niveau énergétique qu'environnemental.

2. Construction du modèle

Deux mécanismes de dégradation interviennent dans les conditions opératoires du procédé de captage post-combustion : la dégradation oxydative, et la dégradation thermique en présence de CO₂¹. Dans cette section, les résultats expérimentaux qui ont servi à la détermination des cinétiques de dégradation thermique sous CO₂ et de dégradation oxydative sont exposés.

2.1 Dégradation oxydative

La dégradation oxydative est le principal mécanisme intervenant dans les conditions réelles du procédé de captage du CO₂ (Lepaumier et al., 2011). Elle a lieu dans l'absorbeur, où le solvant est en contact avec un flux gazeux constamment renouvelé. Cependant, la cinétique apparente de dégradation est lente, si bien qu'il est nécessaire d'accélérer le phénomène pour obtenir une dégradation observable sur une échelle de temps raisonnable. Un banc d'essais a été conçu à cet effet à l'Université de Liège et ses conditions de fonctionnement sont reprises à la Table 1.

Table 1. Paramètres du cas de base pour la dégradation accélérée de solvants aminés

Paramètre	Valeur
Solvant	MEA à 30% en poids dans de l'eau
Température	120°C
Pression	4barg
Vitesse d'agitation	600rpm
Débit de gaz	160Nml/min
Composition du gaz	5% O ₂ / 15% CO ₂ / 80% N ₂
Durée	1 semaine

Dans un réacteur agité, 300 gr de solvant sont pesés. Ce solvant est tout d'abord chargé en CO₂ pendant une heure à 390Nml/min CO₂². Ensuite, le réacteur est amené à la température de test par une coque chauffante tandis que la pression est contrôlée par un régulateur de pression situé en aval du réacteur. Afin de maintenir le bilan d'eau sur la durée de l'expérience, le gaz alimentant le réacteur passe d'abord par un réservoir d'eau d'où il sort saturé et l'eau contenue dans le gaz quittant le réacteur est partiellement condensée et recyclée dans le réacteur. L'effluent gazeux est analysé en ligne par spectrométrie

¹ Un troisième mécanisme est la dégradation en présence d'oxydes de soufre et d'azote dans le cas où ces éléments n'ont pas été séparés au préalable des fumées. Ce mécanisme n'est pas considéré dans cette étude.

² Cette charge préalable en CO₂ n'est pas effectuée pour les tests où le gaz d'alimentation ne contient pas de CO₂.

infrarouge à transformée de Fourier. Les échantillons liquides pris à la fin de l'expérience sont analysés en chromatographie liquide haute performance (HPLC) et en chromatographie gazeuse (GC).

Lorsqu'à la figure 1, on compare en chromatographie gazeuse la MEA dégradée en laboratoire dans les conditions du cas de base avec la MEA dégradée dans deux installations pilotes de captage du CO₂, on constate que les principaux produits de dégradation sont identiques. Ces produits sont repris dans la table 2. Cette bonne correspondance des spectres met en évidence la représentativité des tests en dégradation accélérée par rapport aux conditions industrielles de captage du CO₂.

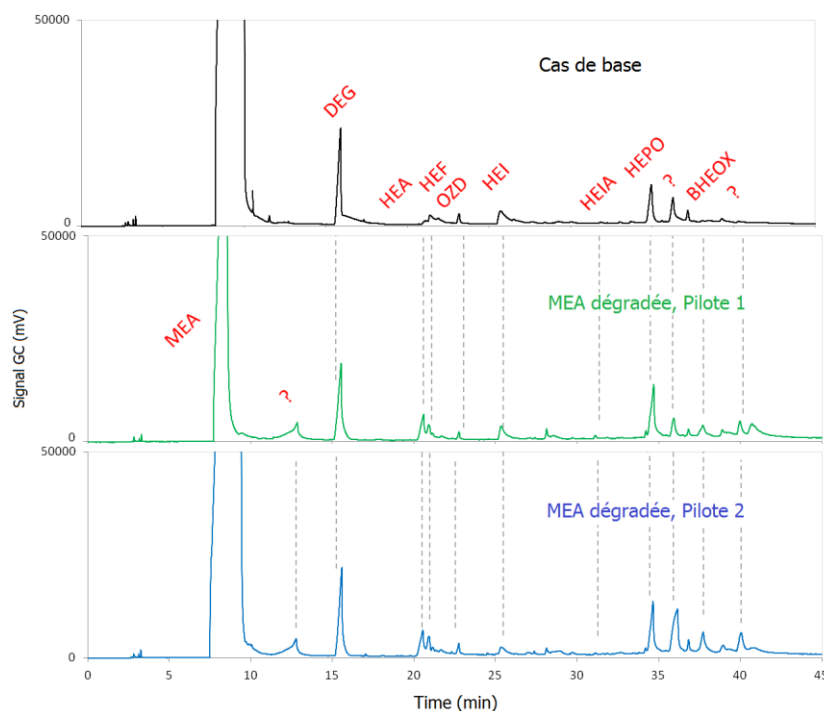


Figure 1. Comparaison GC de MEA dégradée de façon accélérée (120°C, 4barg, 600rpm, 160Nml/min gaz, 5%O₂, 15% CO₂, 80% N₂ pendant une semaine) avec de la MEA dégradée dans deux installations pilotes de captage du CO₂

Table 2. Principaux composés identifiés dans les échantillons de MEA dégradée en GC

	Composé	Formule	Structure
MEA	Monoéthanolamine	C ₂ H ₇ NO	<chem>HOCH2CH2NH2</chem>
DEG	Diéthylène glycol (étalon interne)	C ₄ H ₁₀ O ₃	<chem>HOCH2CH2OCH2CH2OH</chem>
HEA	N-(2-hydroxyethyl)acétamide	C ₄ H ₉ NO ₂	<chem>CC(=O)NCCO</chem>
HEF	N-(2-hydroxyethyl)formamide	C ₃ H ₇ NO ₂	<chem>C=O[NH]CCO</chem>
OZD	2-oxazolidinone	C ₃ H ₅ NO ₂	<chem>O=C1NCCO1</chem>
HEI	N-(2-hydroxyethyl)imidazole	C ₅ H ₈ N ₂ O	<chem>C1=CN=C(N1)CCO</chem>
HEIA	N-(2-hydroxyethyl)imidazolidinone	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	<chem>O=C1N(CCO)CC1</chem>
HEPO	4-(2-hydroxyethyl)piperazine-2-one	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	<chem>O=C1N(CCO)CCN1</chem>
BHEOX	N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)oxamide	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄	<chem>O=C(NCCO)C(=O)NCCO</chem>

Différents tests ont étudié l'influence de la concentration en O₂ et CO₂ dans le gaz d'alimentation³. Comme présenté à la figure 2, la dégradation oxydative augmente de façon linéaire avec la concentration en O₂. Au contraire, la présence de CO₂ dans la solution réduit le taux de dégradation dans les conditions du test, ce qui est attribué à une diminution de la solubilité de l'oxygène dans les solutions chargées en CO₂ (Goff et Rochelle, 2004). Cependant, comme cet effet inhibiteur du CO₂ ne semble pas dépendre de la concentration en CO₂ dans le gaz d'alimentation, il peut être attribué à la charge préalable en CO₂ qui n'a pas lieu dans le cas où le gaz d'alimentation ne contient pas de CO₂.

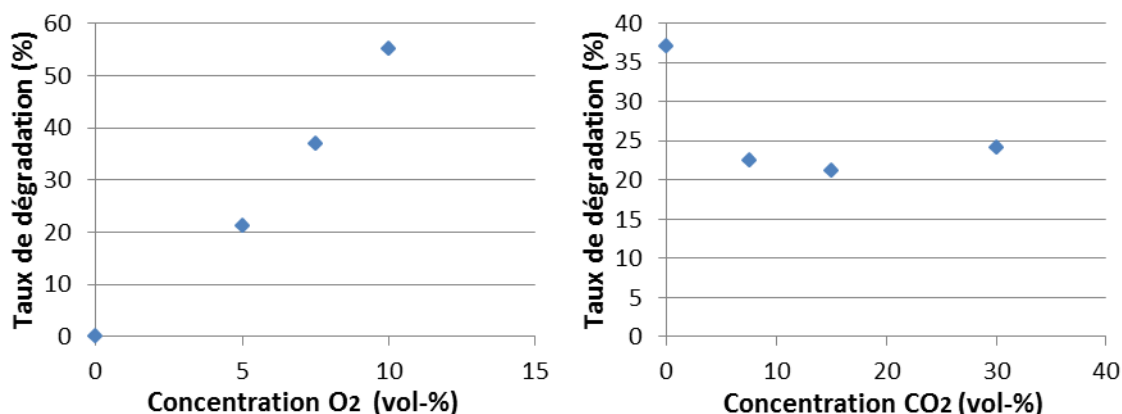


Figure 2. Taux de dégradation de MEA en fonction de la concentration en O₂ (gauche, 15% CO₂) et en CO₂ (droite, 5% O₂) dans le gaz d'alimentation, 120°C, 4barg, 600rpm, 160Nml/min de gaz pendant 1 semaine.

La figure 3 montre l'influence de la température et la répartition des produits de dégradation. Il apparaît que l'ammoniac est de loin le principal produit de la dégradation oxydative de la MEA, les autres produits détectés en quantités significatives étant HEI et HEPO.

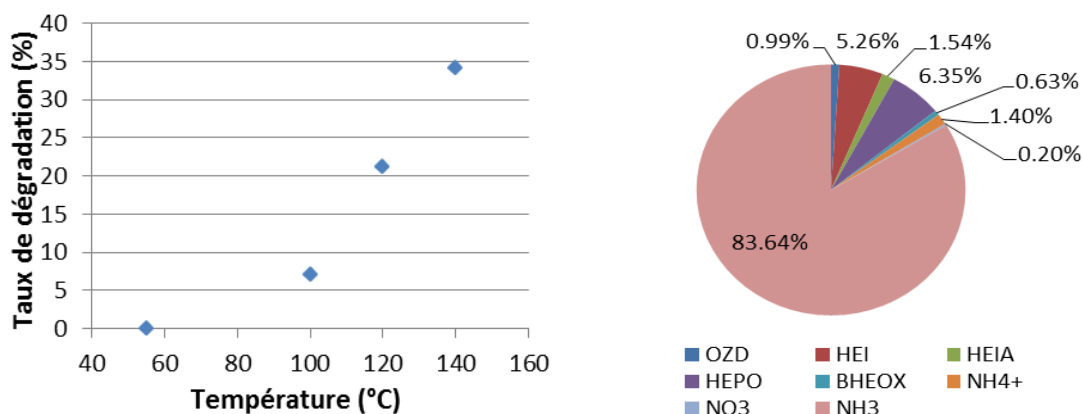


Figure 3. Taux de dégradation de MEA en fonction de la température (gauche, 4barg, 600rpm, 160Nml/min de gaz, 5%O₂, 15% CO₂, 80% N₂ pendant une semaine) et répartition des principaux produits de dégradation (droite).

2.2 Dégradation thermique sous CO₂

La dégradation thermique sous CO₂ de la MEA a généralement lieu dans la colonne de régénération du solvant (appelée aussi stripper) où la température est plus élevée (~120°C). Pour ce type de dégradation, les expériences en laboratoire ont été effectuées sans apport continu de gaz. 100gr de solvant (MEA à 30% en poids dans de l'eau ; charge préalable en CO₂ sauf dans le test sans CO₂) sont versés dans un récipient cylindrique fermé de façon étanche et placé à l'étuve pendant 3 semaines. Chaque semaine, le récipient est refroidi et, après prélèvement d'un échantillon, remis directement à l'étuve. La figure 4

³ Lorsque la concentration d'O₂ ou de CO₂ est variée dans le gaz d'alimentation, ces variations sont compensées par une variation opposée de la concentration d'N₂.

montre l'évolution du nombre de moles de MEA en fonction du temps. Comme attendu, l'augmentation de la température et la présence de CO₂ accélèrent la dégradation thermique sous CO₂. Le principal produit de dégradation identifié est HEIA qui compte pour 80% des produits identifiés.

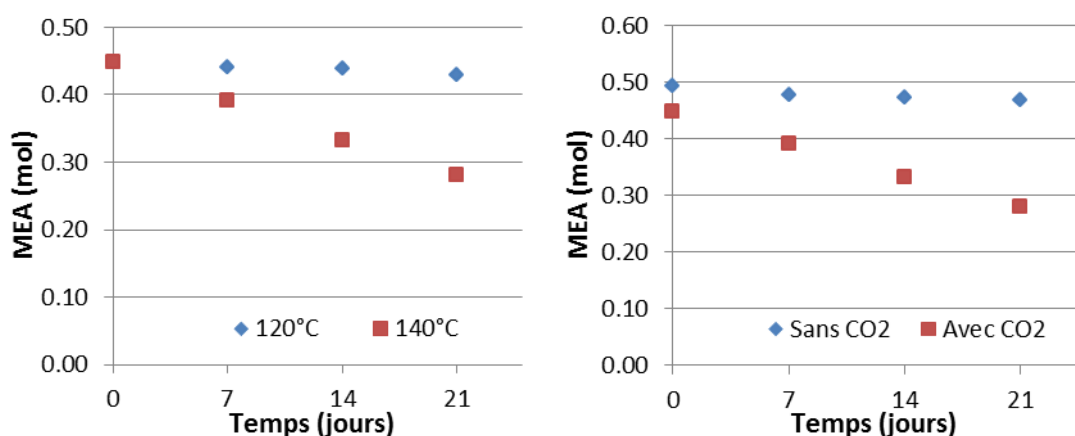
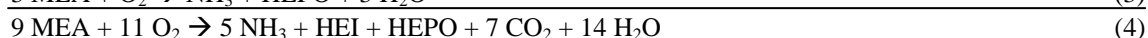


Figure 4. Evolution du nombre de moles de MEA en fonction de la température (gauche, solutions chargées en CO₂) et de la présence de CO₂ (droite, 140°C)

2.3 Cinétiques de dégradation

Sur base des résultats expérimentaux résumés ci-dessus, NH₃, HEI et HEPO sont les principaux produits de la dégradation oxydative de la MEA. On obtient donc les équations suivantes après pondération :



Dans le cas de la dégradation thermique sous CO₂, HEIA est le principal produit selon la réaction :



Pour exprimer les paramètres cinétiques de ces deux mécanismes de dégradation, nous nous basons sur la vitesse de disparition de la MEA selon l'équation (6) :

$$-d[\text{MEA}]/dt = k \cdot e^{-(E_a/RT)} \cdot [\text{O}_2]^a \cdot [\text{CO}_2]^b \quad (6)$$

R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K), T la température (°K) et les concentrations en MEA, O₂ et CO₂ sont exprimées en mol/l. La concentration en oxygène dissous est obtenue en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène sur base de simulations dans le logiciel Aspen Plus, tandis que la concentration en CO₂ est directement fonction du taux de charge en CO₂ de la solution. Les paramètres cinétiques des dégradations oxydative et thermique sous CO₂ sont repris dans la table 3. Ils ont été calculés de façon à minimiser l'erreur entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Table 3. Paramètres cinétiques de dégradation de la MEA

Paramètre	Dégradation oxydative	Dégradation thermique sous CO ₂
k	8,05.10 ³	6,27.10 ¹¹
E _a	41 522,5	143 106
a	1,46	/
b	0 ^a	0,9

^a La concentration en CO₂ n'ayant pas d'influence sur la cinétique de dégradation oxydative pour autant que l'amine contienne du CO₂ (ce qui est le cas dans le procédé industriel de captage), elle n'est pas considérée ici.

Ces équations et paramètres sont introduits dans un modèle du procédé de captage créé dans le logiciel Aspen Plus V8.0 et décrit précédemment (Léonard et Heyen, 2011). Ce modèle a été modifié pour considérer un débit de fumées de 5000Nm³/h et correspondre au pilote décrit par Knudsen et al. (2011). Il a été également amélioré en supprimant le flux d'appoint en eau dans le procédé, la régulation du bilan d'eau se faisant maintenant par le contrôle de la température de sortie des fumées dans la section de lavage. Les équations de dégradation interviennent uniquement dans l'absorbeur et le stripper. Cette approche nous a semblé la plus pertinente pour prendre en compte les limitations de transfert entre la phase gazeuse et la phase liquide. Finalement, afin de faciliter la convergence du procédé, une purge de solvant s'avère nécessaire pour éviter l'accumulation de produits de dégradation. En conséquence, un appoint de solvant est également requis. Le schéma du procédé est représenté à la figure 5.

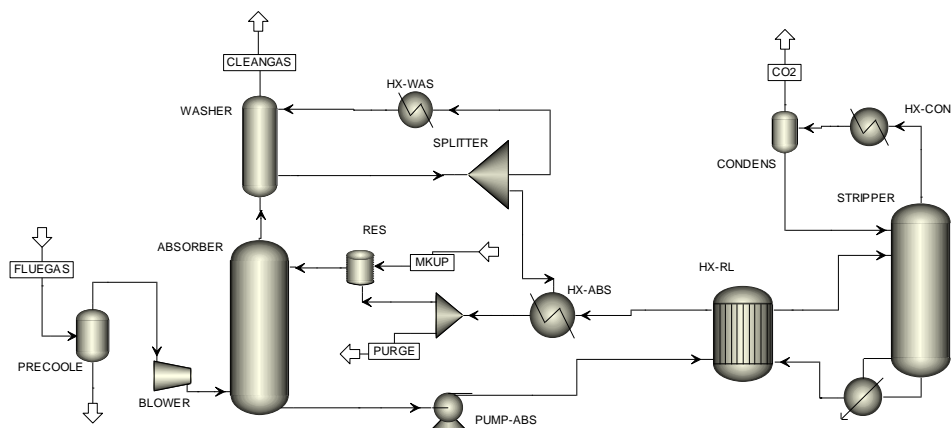


Figure 5. Schéma du procédé de captage du CO₂ post-combustion

3. Résultats

Si nous observons la formation de produits de dégradation (table 4), nous pouvons avant toute chose remarquer que la quantité de produits formés semble minime, de même que la quantité totale de MEA dégradée dans l'absorbeur et le stripper. Cependant, considérant qu'une installation de captage de CO₂ tourne en permanence, la quantité de MEA dégradée en un mois est de 1,15 kg. Or il s'agit dans ce modèle d'une installation de taille pilote traitant un débit de fumées de 5000Nm³/h. Si nous extrapolons ces valeurs à un procédé de captage à échelle industrielle tel que le projet ROAD (Huizeling et van der Weijde, 2011 ; démarrage prévu en 2015), la consommation de MEA due à la dégradation s'élève à près de 200 kg/mois, et autant de produits de dégradation sont formés. A la table 4, nous constatons également que la dégradation oxydative a principalement lieu dans l'absorbeur. En effet, c'est là que le solvant est mis en contact avec l'oxygène des fumées à traiter, et que la concentration en oxygène dissous est donc la plus grande. Par contre, la température plus élevée de la colonne de régénération ne favorise pas la dégradation oxydative. En effet, à cette température, la solubilité de l'oxygène est minime et la réaction est limitée par la disponibilité de l'oxygène.

Table 4. Caractéristiques des colonnes et formation de produits de dégradation de la MEA

	Colonne d'absorption	Colonne de régénération
Température du liquide en pied de colonne (°C)	51.8	115.7
O ₂ (mol-%)	6,0.10 ⁻⁶	5,97.10 ⁻²⁰
MEA (kmol/s) ^a	-7,18.10 ⁻⁹	-6,13.10 ⁻¹¹
O ₂ (kmol/s)	-9,32.10 ⁻⁹	-5,97.10 ⁻¹³
NH ₃ (kmol/s)	4,30.10 ⁻⁹	2,76.10 ⁻¹³
HEI (kmol/s)	7,17.10 ⁻¹⁰	4,59.10 ⁻¹⁴
HEPO (kmol/s)	7,17.10 ⁻¹⁰	4,59.10 ⁻¹⁴
HEIA (kmol/s)	4,29.10 ⁻¹⁴	2,97.10 ⁻¹¹

^a Les valeurs négatives indiquent une consommation nette de réactif

En ce qui concerne la dégradation thermique sous CO_2 , elle a principalement lieu à haute température dans le stripper, ce qui était attendu vu la valeur de son énergie d'activation. Cependant, la quantité d'HEIA produite dans le stripper reste inférieure à celle des produits de dégradation oxydative dans l'absorbeur, confirmant que le principal mécanisme de dégradation en conditions industrielles est la dégradation oxydative.

Si on étudie séparément l'absorbeur et le stripper, on observe que lorsque la concentration en oxygène dans les fumées à l'entrée de l'absorbeur augmente, la consommation de MEA varie linéairement (la figure 6 (gauche) ; vitesse de réaction en valeur absolue). De même, la formation des principaux produits de dégradation augmente linéairement, la différence de pente étant justifiée par la stœchiométrie de la réaction. Finalement, la figure 6 (droite) nous montre qu'une pression de régénération plus élevée réduit la consommation énergétique du procédé, mais entraîne une augmentation de la consommation de solvant. Cela peut être attribué à une température de régénération plus élevée lorsque la pression de régénération augmente. Dans ce cas, une pression de 1.7 bar semble être un bon compromis.

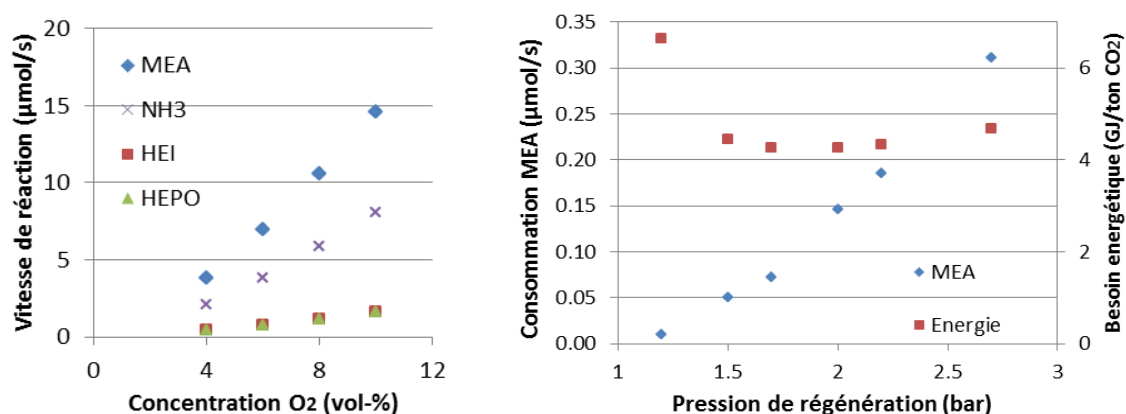


Figure 6. Influence de la teneur en oxygène des fumées sur la dégradation dans l'absorbeur (gauche) et influence de la pression de régénération sur la dégradation et le besoin en énergie au stripper (droite)

4. Aspects nouveaux, conclusions et perspectives

Ce travail présente une approche innovante pour la modélisation du procédé de captage de CO_2 par absorption dans un solvant aminé. En effet, il propose de considérer la dégradation du solvant et les émissions de produits de dégradation dans le modèle du procédé de captage, ce qui permet d'en quantifier l'impact environnemental. Jusqu'ici, les modèles du procédé se limitaient à une approche énergétique.

Les réactions de dégradation et les paramètres cinétique sont obtenus sur base de résultats expérimentaux qui prennent en compte la dégradation oxydative ainsi que la dégradation thermique sous CO_2 . La représentativité des tests en laboratoire est confirmée par la comparaison avec des échantillons d'amine dégradée provenant d'installations industrielles de captage du CO_2 . A l'aide du modèle ainsi réalisé, les influences de la teneur en oxygène des fumées et de la pression de régénération sont étudiées. Il en ressort qu'un compromis doit se faire entre le coût énergétique du procédé et son coût environnemental.

Finalement, ce modèle est un premier pas vers une optimisation multi-objectif du procédé de captage de CO_2 . Une importante piste d'amélioration serait de considérer l'influence des produits de dégradation formés sur les propriétés du solvant aminé. Cependant, il subsiste à l'heure actuelle un manque de données scientifiques qui permettraient de quantifier cette influence pourtant critique pour le développement à grande échelle du captage de CO_2 .

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.

Références

- Bedell S., 2009, Oxidative degradation mechanisms for amine in flue gas capture, *Energy Procedia* 1, 771–778.
- Goff G. et Rochelle G., 2004, Monoethanolamine Degradation: O₂ Mass Transfer Effects under CO₂ Capture Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6400-6408.
- Huizeling E. et van der Weijde G., 2011, Non-confidential FEED study report – Special report for the Global Carbon Capture and Storage Institute, www.road2020.nl
- Knudsen J., Andersen J., Jensen J. et Biede O., 2011, Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale, *Energy Procedia* 4, 1558–1565.
- Léonard G. et Heyen G., 2011, Optimisation du procédé de captage de CO₂ dans des solvants aminés, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 101.
- Lepaumier H., da Silva E., Einbu A., Grimstvedt A., Knudsen J., Zahlens K. et Svendsen H., 2011, Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments, *Energy Procedia* 4, 1652–1659.
- Rochelle G., Chen E., Freeman S., Van Wagener D., Xu Q. et Voice A., 2011, Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology, *Chemical Engineering Journal* 171, 725–733.
- Rubin E.S., Mantripragada H., Marks A., Versteeg P. et Kitchin J., 2012, The outlook for improved carbon capture technology, *Progress in Energy and Combustion Science* 38, 630-671.

Modeling post-combustion CO₂ capture with assessment of solvent degradation

LEONARD Grégoire^{a*}, BELLETANTE Ségolène^{a,b}, CABEZA MOGADOR Bruno^a, TOYE Dominique^a and HEYEN Georges^a

^aDépartement de chimie appliquée, Université de Liège
Allée de la chimie B6a, 4000 Liège Sart-Tilman, Belgique

^bINP-Ensiacet
Allée Emile Monso 4, BP 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

Abstract

Post-combustion CO₂ capture in power plants is one of the most mature technologies for a short-term and large-scale decrease of CO₂ emissions while simultaneously addressing the growing global energy demand. CO₂ is chemically absorbed in an amine solvent that can be regenerated at higher temperature, producing a pure CO₂ stream. However, the large impact of this technology on the power plant efficiency and the environmental penalty are the main drawbacks for large-scale implementation. In this work, an innovative approach combining process modeling and evaluation of the environmental penalty due to amine degradation is presented. Based on experimental results, the kinetics of solvent oxidative and thermal degradation is estimated and included in the process model developed in Aspen Plus. Using this model, the influence of operating parameters like the oxygen concentration in the flue gas or the solvent regeneration pressure is studied. This model is a first step for a multi-objective optimization of the CO₂ capture process, assessing both energy and environmental penalties of this technology.

Keywords : CO₂ capture, reactive absorption, solvent degradation, process modeling

* g.leonard@ulg.ac.be