



HAL
open science

Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique

Thibaut Neveux

► **To cite this version:**

Thibaut Neveux. Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0266 . tel-01750612

HAL Id: tel-01750612

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750612>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THÈSE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2013 à Nancy
pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Discipline : Génie des Procédés et des Produits

Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique

par

Thibaut NEVEUX

Directeur de thèse : Eric FAVRE

Co-directeurs de thèse : Jean-Pierre CORRIOU, Yann LE-MOULLEC

Composition du jury

<i>Président</i>	Christian JALLUT	Professeur à l'Université de Lyon 1
<i>Rapporteurs</i>	Benoit CHACHUAT	Professeur à l'Imperial College
	Diane THOMAS	Professeur à l'Université de Mons
<i>Examineurs</i>	Jean-Pierre CORRIOU	Professeur à l'Université de Lorraine (ENSIC)
	Eric FAVRE	Professeur à l'Université de Lorraine (ENSIC)
	Yann LE MOULLEC	Docteur Ingénieur à EDF R&D
<i>Invité</i>	Mohamed KANNICHE	Docteur Ingénieur à EDF R&D

Avant-propos

Ce travail de thèse a été réalisé entre novembre 2010 et octobre 2013 dans les locaux d'EDF R&D à Chatou (Yvelines), sous la supervision des Professeurs Eric Favre et Jean-Pierre Corriou du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de l'Université de Lorraine et du Docteur Yann Le Moullec d'EDF R&D. Le travail de thèse a été financé par le projet "Vers des centrales zéro émission" d'EDF R&D, ainsi que par l'Agence Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT) au travers du dispositif CIFRE.

Mes premiers remerciements vont vers Eric, Jean-Pierre et Yann, mon triptyque de directeurs de thèse, pour l'encadrement de très grande qualité, pour leur implication tout au long de ce travail, pour les apports scientifiques plus que conséquents et également pour l'excellente ambiance au cours de ces trois années.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail et plus particulièrement Diane Thomas et Benoit Chachuat en tant que rapporteurs et Christian Jallut en tant que président du jury.

Je remercie Etienne Decossin et Fabrice Chopin d'EDF R&D de m'avoir fait confiance et accepté au sein du groupe "Nouvelles filières et production et Thermochimie" et du projet Captage de CO₂. Merci à l'ensemble de l'équipe pour sa bonne humeur, je m'excuse de ne pas avoir tenu tous mes impératifs de productions culinaires mais ce n'est que partie remise. Merci particulièrement à Hayato, Yann, Olivier, Mohamed, Yoann et Ève pour les échanges (de bons procédés) enthousiastes, au bureau ou en dehors.

Du côté nancéien, je remercie l'équipe EMSP pour l'accueil chaleureux malgré ma non-présence à Nancy, ainsi qu'Anthony du centre PROGEPI pour le travail de qualité sur l'identification paramétrique du modèle thermodynamique. Une mention spéciale à l'équipe *Frisco* pour les bons moments passés à l'AIChE.

Plus personnellement, je suis reconnaissant à mes proches, amis et famille, qui m'ont soutenu pendant cette parenthèse de trois ans et avant. Un merci spécifique à Thomas, Isabelle, Marina, Hayato, Yoann, Stéphanie, Tony, sans oublier Marius qui ont fait le déplacement jusqu'à Nancy le jour de ma soutenance (en dépit de la grève des trains!), ainsi qu'à mes parents qui n'ont malheureusement pas pu venir.

De façon générale, je remercie vivement tout ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à faire de ces trois années une formidable aventure humaine et scientifique.

Table des matières

Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Nomenclature	xv
CHAPITRE 1 - Introduction générale	1
1.1 Le captage et stockage du CO ₂	1
1.1.1 Contexte général	1
1.1.2 La chaîne de captage, transport et stockage géologique du CO ₂	3
1.1.3 Le captage en post-combustion par absorption chimique	5
1.2 Voies de réduction de la pénalité énergétique	10
1.2.1 Répartition de la pénalité énergétique	10
1.2.2 Influence du solvant sur les performances du procédé	11
1.2.3 Identification de leviers énergétiques	15
1.3 État des performances	17
1.3.1 Classes de solvants chimiques	17
1.3.2 Un foisonnement technologique	20
1.3.3 Réalisations industrielles	26
1.4 Propos et démarche de la thèse	27
1.4.1 Propos de la thèse	27
1.4.2 Étapes de la thèse et articulation du manuscrit	28
CHAPITRE 2 - Thermodynamique de l'absorption chimique du CO₂	31
2.1 Approches de modélisation	31
2.1.1 Approche idéale	32
2.1.2 Approche purement corrélative	33
2.1.3 Approche fondamentale	34
2.2 Le modèle UNIQUAC étendu aux solutions électrolytiques	35
2.2.1 Expressions du potentiel chimique	36
2.2.2 Énergie de Gibbs d'excès	39
2.2.3 Paramètres du modèle	42
2.3 Équilibres chimiques en phase liquide	42
2.3.1 Équilibre chimique	43
2.3.2 État de référence	45
2.4 Équilibres de phases	48
2.4.1 Condition d'équilibre liquide-vapeur	48
2.4.2 Calcul des points de bulle et de rosée	49
2.5 Identification des paramètres du modèle e-UNIQUAC	50
2.5.1 Procédure d'optimisation	50
2.5.2 Résultats pour la MEA, MDEA, AMP et PZ	51
2.5.3 Amélioration de la prédictibilité	58
2.6 Opérations unitaires à l'équilibre thermodynamique	59
2.6.1 Calcul de flashes	59
2.6.2 Échangeurs de chaleur	62
2.7 Conclusion	65

CHAPITRE 3 - Modélisation du transfert gaz-liquide réactif.	67
3.1 Approches de modélisation	67
3.1.1 Type d'approches	67
3.1.2 Phénomènes physico-chimiques	69
3.2 Films de transfert réactif	72
3.2.1 Film de diffusion-réaction	73
3.2.2 Modèle à facteur d'accélération	74
3.3 Modélisation de colonnes de transfert	75
3.3.1 Équations de bilan	76
3.3.2 Modélisation des colonnes	77
3.4 Comparaison avec des données expérimentales	79
3.4.1 Comparaison pour l'absorbeur	80
3.4.2 Comparaison pour le strippeur	83
3.4.3 Évaluation des performances énergétiques	86
3.5 Phénoménologie de l'absorption chimique aux amines	89
3.5.1 Comparaison entre les modèles de films	89
3.5.2 Analyse de sensibilité sur les phénomènes	90
3.5.3 Contributions au transfert de chaleur	92
3.6 Conclusion	93
CHAPITRE 4 - Simulation et optimisation de procédés	95
4.1 Simulation de procédé	96
4.1.1 Approche de simulation	96
4.1.2 Partitionnement et séquençage	97
4.1.3 Résolution des réseaux cycliques maximum	98
4.2 Évaluation de la performance énergétique	100
4.2.1 Choix d'une fonction objectif énergétique	100
4.2.2 Stratégies d'intégrations avec la centrale	101
4.2.3 Dérivation de corrélations	104
4.3 Intégration énergétique et disponibilité de la centrale	112
4.4 Analyse technico-économique	114
4.4.1 Cadre et propos de l'évaluation économique	114
4.4.2 Étapes du calcul	115
4.4.3 Appoint de solvant	119
4.5 Optimisation paramétrique d'un procédé	122
4.5.1 Élaboration de modèles réduits de transfert	122
4.5.2 Algorithme d'optimisation	124
4.6 Conclusion	126
CHAPITRE 5 - Évaluations énergétique et économique de procédés	129
5.1 Optimisation énergétique du procédé conventionnel	129
5.1.1 Optimisation des paramètres opératoires	130
5.1.2 Stratégie d'intégration avec la centrale	131
5.1.3 Chiffrage économique	133
5.2 Procédé conventionnel économiquement optimal	134
5.2.1 Hauteur des colonnes	135
5.2.2 Pincements thermiques des principaux échangeurs	136
5.2.3 Optimisation multi-paramètres	137
5.2.4 Apport de l'approche économique	139
5.3 Évaluation de modifications de procédés	139
5.3.1 Refroidissement et chauffe intermédiaire de l'absorbeur (ICA, IHA)	140
5.3.2 Alimentation étagée du strippeur (SSF)	142
5.3.3 Compression de la vapeur pauvre (LVC)	144

5.3.4	Compression de la vapeur du strippeur (SOC)	146
5.3.5	Synthèse et discussions	148
5.4	Influence des propriétés du solvant	152
5.5	Conclusion	153
Conclusion générale et perspectives		155
Bibliographie		162

Annexes

ANNEXE A Descriptif de la centrale à charbon de référence		179
ANNEXE B Estimation des propriétés physico-chimiques		183
B.1	Liste de références	183
B.2	Paramètres du modèle e-UNIQUAC	184
B.3	Calcul des enthalpies	185
ANNEXE C Extension à la modélisation de contacteurs membranaires		189
C.1	Adaptation du formalisme	190
C.2	Comparaison expérimentale	192
C.3	Analyse de sensibilité	193
C.4	Effets thermiques et impact de l'eau dans les contacteurs	194
ANNEXE D Dimensionnement et évaluation économique des opérations unitaires		197
D.1	Colonnes et ballons	198
D.2	Échangeurs de chaleur	200
D.3	Compresseurs	201
D.4	Pompes	201
D.5	Mélangeurs, vannes et séparateurs de courant	202
D.6	Pré-conditionnement et train de compression	202
ANNEXE E Aperçu du logiciel développé		205
ANNEXE F Liste de communications		207

Table des figures

1.1	Demande de production d'énergie en 1990, 2010 et trois scénarii de projections en 2035 ; données <i>World Energy Outlook</i> (IEA, 2012b)	1
1.2	Projections de réductions des émissions de CO ₂ liées à l'énergie par technologie à l'horizon 2050 (IEA, 2012a)	2
1.3	Aperçu des trois voies de captage du CO ₂ pour la production d'électricité (crédits : EDF) . .	3
1.4	Schéma de procédé d'une centrale supercritique au charbon pulvérisé	6
1.5	Schéma de procédé d'une centrale supercritique au charbon pulvérisé équipée de captage de CO ₂ en post-combustion	7
1.6	Vue représentant un procédé de captage de CO ₂ par absorption chimique pour une centrale de 600 MW (crédit : Hevok - EDF)	8
1.7	Ordres de grandeur des différentes dépenses énergétiques (thermiques et électriques) du procédé conventionnel opérant à la MEA	10
1.8	Influence des principales propriétés du solvant sur les dimensions et conditions opératoires du procédé et répercussions sur le coût du CO ₂ évité	12
1.9	Évolution relative de la puissance au rebouilleur en fonction de la pression au strippeur pour deux solvants à faible et forte enthalpie d'absorption, adapté de Oexmann et Kather (2010)	14
1.10	Allure du diagramme Température-Enthalpie des différentes opérations unitaires du procédé conventionnel à la MEA	16
1.11	Distribution temporelle des 80 brevets et 24 articles sélectionnés pour la revue de procédés réalisée par Le Moullec, Neveux, Hoff, et Chikukwa (2013)	21
1.12	Modifications individuelles de procédés relevant de l'amélioration de l'absorption (Le Moullec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)	22
1.13	Modifications individuelles de procédés relevant de l'amélioration de l'intégration énergétique (Le Moullec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)	23
1.14	Modifications individuelles de procédés utilisant un effet de pompe à chaleur (Le Moullec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)	25
1.15	Représentation de la démarche de développement de la thèse, partant de la représentation phénoménologique vers la modélisation d'opérations unitaires puis de procédés pour aboutir à l'optimisation à l'échelle du procédé	29
2.1	Comparaison de la solubilité du CO ₂ dans de la MEA (30% _{mass}) obtenue expérimentalement (données de Aronu <i>et al.</i> 2011a) et celle simulée avec une approche idéale (dilution infinie)	33
2.2	Représentation schématique de l'approche $\gamma - \varphi$, basée sur une équation d'état pour la phase gaz et un modèle d'énergie de Gibbs d'excès pour la phase liquide	35
2.3	Illustration des considérations géométriques de Guggenheim (1952) pour un réseau en deux dimensions (nombre de coordination $z_{COO} = 4$), les molécules bleues occupent 2 sites et ont 6 contacts externes ($r=2$, $q=6$) et les rouges 3 sites et 8 contacts ($r=3$, $q=8$)	39
2.4	Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la MEA	54
2.5	Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la MDEA	56
2.6	Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour l'AMP	57
2.7	Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la PZ	58
2.8	Représentation schématique d'équilibre flash	59
2.9	Représentation schématique d'un échangeur de chaleur à deux fluides	64

2.10	Illustration schématique de la méthode du pincement réalisée pour déterminer la quantité de chaleur échangée dans un échangeur de chaleur	64
3.1	Vue d'ensemble des différents niveaux de complexité des modèles (modifié d'après Kenig <i>et al.</i> , 2001)	68
3.2	Modèle de double film sur un élément différentiel de garnissage	77
3.3	Représentation schématique d'un absorbeur (a) et d'un strippeur (b)	78
3.4	Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés pour les essais pilote du projet CASTOR et du pilote NTNU opéré par Tobiesen <i>et al.</i>	81
3.5	Comparaison des profils de température et de concentration de CO ₂ en phase gaz dans l'absorbeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 1A du projet CASTOR	83
3.6	Comparaison des profils de température et de concentration de CO ₂ en phase gaz dans l'absorbeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 7 de Tobiesen <i>et al.</i> (2007)	84
3.7	Comparaison des profils de température dans le strippeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 1B du projet CASTOR	86
3.8	puissance au rebouilleur simulée en fonction du taux de charge pauvre pour trois valeurs de pression au strippeur pour un procédé conventionnel (procédé CASTOR)	87
3.9	Décomposition de la puissance au rebouilleur en fonction du taux de charge à 1.2 bar (courbes rouge) et 2.2 bar (courbes bleues)	88
3.10	Comparaison des flux de CO ₂ transférés le long de l'absorbeur entre le modèle à facteur d'accélération et le modèle de diffusion-réaction	90
3.11	Flux d'énergie total transféré en phase liquide le long des 17 mètres de garnissage de l'absorbeur et contribution de l'eau et du CO ₂ à ce transfert	92
3.12	Flux d'énergie total transféré en phase liquide le long des 10 mètres de garnissage du strippeur et contribution de l'eau et du CO ₂ à ce transfert	93
4.1	Exemple d'un schéma de procédé avec deux contrôleurs (α et β) et du diagramme bloc associé avec partitionnement des opérations unitaires en réseaux cycliques maximum	97
4.2	Illustration de la résolution simultanée des courant coupés et des contrôleurs d'une partition pour les éléments fortement connectés de l'exemple de la Figure 4.1	99
4.3	Stratégies d'intégration thermique entre le procédé de captage et le cycle vapeur de la centrale choisies pour ce travail	103
4.4	Évolution de la charge parasite sans sous-refroidissement du condensat en fonction de la puissance au rebouilleur et de la température de la vapeur pour le cas d'intégration 3	107
4.5	Perte énergétique engendrée par le sous-refroidissement du condensat du rebouilleur en fonction de la différence de température et de la température de la vapeur	108
4.6	Travail de compression du CO ₂ jusqu'à 110 bar en fonction de la pression d'admission et de la température de refroidissement intermédiaire	109
4.7	Valorisation de la chaleur résiduelle du procédé de captage au niveau des préchauffeurs d'eau de cycle	110
4.8	Exemple de détermination des chaleurs valorisées dans les préchauffeurs pour une disponibilité (chaleur résiduelle du procédé) de 40 à 110 °C et un pincement thermique de 10 K	111
4.9	Exemple d'évolution du travail équivalent de la chaleur totale disponible et de ses contributions en fonction de la quantité de chaleur disponible entre 40 et 110 °C	112
4.10	Schéma de procédé simplifié du préchauffeur 1 du cycle vapeur et diagramme température-enthalpie associé. Le prélèvement vapeur p1 est mélangé au liquide	113
4.11	Empilement des différents frais pour calculer le coût d'investissement total à partir du coût des équipements productifs et valeurs retenues en orange (Le Moullec, 2013)	117
4.12	Structure d'un neurone artificiel j , les entrées x_i sont pondérées des poids w_{ij} et ajoutées à une valeur seuil b_j , la valeur résultante passe à travers une fonction d'activation f	123
4.13	Structure du réseau de neurones adopté pour la réduction du modèle d'absorbeur	124

5.1	Pénalité énergétique et coût du CO ₂ évité en fonction de la pression au strippeur et du taux de charge pauvre pour une conception conventionnelle	130
5.2	Comparaison entre les trois cas d'intégration pour le procédé conventionnel à la MEA . . .	132
5.3	Répartition du coût de l'électricité avec captage et compression du CO ₂ et répartition du CAPEX de l'unité de captage. Résultat de l'optimisation énergétique à dimensionnement fixé	133
5.4	Évolution du coût du CO ₂ évité en fonction des hauteurs de garnissage de l'absorbeur et du strippeur (autres paramètres fixés)	135
5.5	Évolution du coût de la tonne de CO ₂ évité en fonction des pincements thermiques des échangeurs de chaleur (autres paramètres fixés)	137
5.6	Répartition du coût de l'électricité avec captage et compression du CO ₂ et répartition du CAPEX de l'unité de captage. Résultat de l'optimisation économique	139
5.7	Modifications individuelles du procédé conventionnel	140
5.8	Illustration de la compétition thermodynamique-cinétique. Pénalité énergétique en fonction de la température de consigne de l'échangeur pour différentes hauteurs relatives de l'échangeur (depuis le pied de colonne)	141
5.9	Profils de différence de températures dans l'économiseur pour le procédés conventionnel heuristique, conventionnel optimisé et alimentation étagée du strippeur (SSF). Le côté absorbeur est à gauche de la Figure et le côté strippeur à droite.	144
5.10	Évolution de la pénalité énergétique et du coût du CO ₂ en fonction de la perte de pression du LVC pour deux pressions au strippeur (autres paramètres constants)	145
5.11	Évolution de la pénalité énergétique et du coût du CO ₂ en fonction du taux de compression du SOC pour deux pressions au strippeur (autres paramètres constants)	147
5.12	Influence d'un changement de +10 % de quelques propriétés de la MEA sur la pénalité énergétique et le coût de la tonne de CO ₂ évitée	152
5.13	Résumé des gains énergétiques et économiques obtenus par intégration avec la centrale, optimisation technico-économique et modification du procédé conventionnel	159
A.1	Représentation de la centrale à charbon de référence	181
C.1	Représentation schématique d'un module de fibres creuses et des résistances en série au sein d'une fibre, le liquide s'écoule ici dans les tubes et le gaz dans la calandre	191
C.2	Validation du modèle avec des membranes PP et PDMS en conditions isotherme et gaz sec en entrée ; données expérimentales de Bounaceur <i>et al.</i> (2012)	193
C.3	Simulations de contacteur membranaire avec un gaz saturé en eau en entrée pour les deux approches. Les encadrés indiquent le taux de captage atteint en sortie de contacteur	196
E.1	Vue générale de l'outil de simulation et d'optimisation de procédé	205
E.2	Arborescence du projet et rôle de chaque fichier (hors bibliothèques numériques)	206

Liste des tableaux

1.1	Quelques solvants chimiques pour le captage de CO ₂	18
1.2	Critères pour la sélection de solvants et ordres de grandeur pour les solvants sélectionnés	20
1.3	Liste sélective de constructeurs et d'associations solvant/procédé testés sur des fumées de centrales à charbon	26
2.1	Résumé des conditions opératoires des données expérimentales utilisées et écarts obtenus entre le modèle et les mesures	53
2.2	Exemple d'opérations réalisables en fonction des spécifications des flashes	61
3.1	Conditions opératoires pour l'absorbeur des essais du projet CASTOR et comparaison avec les données simulées	81
3.2	Conditions opératoires pour l'absorbeur des essais du pilote NTNU exploité par Tobiesen <i>et al.</i> (2007) et comparaison avec les données simulées	82
3.3	Conditions opératoires pour le strippeur des essais du projet CASTOR et comparaison avec les données simulées	85
3.4	Comparaison des minima énergétiques simulés et expérimentaux pour les 4 pressions du rebouilleur du pilote d'Esbjerg	87
3.5	Analyse de sensibilité sur les principaux paramètres physico-chimiques. Impact d'une variation de $\pm 10\%$ autour de la valeur nominale sur le CO ₂ en phase gaz en sortie de l'absorbeur et du strippeur	91
4.1	Performances de la centrale électrique de référence et fumées émises (données EDF)	101
4.2	Coefficients de l'équation (4.8) pour l'estimation de la charge parasite pour les trois cas d'intégration	106
4.3	Coefficients pour l'estimation du travail de compression et de la chaleur de compression intégrable	108
4.4	Températures d'entrée et de sortie, quantité maximale de chaleur intégrable et rendement marginal des préchauffeurs d'eau basse pression et coefficients pour la fraction de vapeur prélevée	110
4.5	Estimation des pertes en amines à l'échelle du procédé par recoupement de données de la littérature et estimation du coût des amines	121
4.6	Ordre de grandeur des sorties principales des colonnes et écarts moyens absolus entre les réseaux de neurones et les simulations de colonnes de transfert	124
4.7	Comparaison des performances des deux méthodes d'optimisation pour le procédé conventionnel à la MEA en fonction du nombre de paramètres à optimiser	126
5.1	Optimum énergétique et économique pour un dimensionnement classique du procédé conventionnel à la MEA	131
5.2	Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé conventionnel à la MEA	137
5.3	Répartition des chaleurs intégrables dans les préchauffeurs d'eau et disponibilité du procédé de captage et compression	138
5.4	Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé ICA/IHA opérant à la MEA	142
5.5	Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé SSF opérant à la MEA	143
5.6	Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé LVC opérant à la MEA	145
5.7	Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé SOC opérant à la MEA	147

5.8	Études comparatives de la littérature pour les 4 modifications de procédé étudiées et écarts observés par rapport au procédé conventionnel à la MEA pour la puissance au rebouilleur Q_{reb} , pénalité énergétique totale W_{tot} , travaux auxiliaires W_{aux} et coût C_{CO_2} du CO_2 évité .	149
5.9	Résultats de l'optimisation technico-économique pour les différents de procédés opérant avec une solution aqueuse de MEA à 30 % massique	150
A.1	Composition de l'air	179
A.2	Caractéristiques du charbon bitumineux Douglas Premium	180
A.3	Performances de la centrale électrique de référence et fumées émises	180
A.4	Hypothèses détaillées de modélisation de la centrale de référence	182
B.1	Corrélation pour le calcul des constantes de Henry dans l'eau et des pressions de vapeur saturante	183
B.2	Constantes d'équilibres selon l'échelle des fractions molaires et en convention asymétrique	183
B.3	Liste des références utilisées pour le calcul des propriétés	184
B.4	Paramètres r , q , u^0 (en gras) et u^T (en italique) de la littérature pour le système H_2O-CO_2 (Thomsen et Rasmussen, 1999)	184
B.5	Paramètres r et q régressés dans ce travail pour le système Amine- H_2O-CO_2	185
B.6	Paramètres u^0 et u^T régressés dans ce travail pour le système Amine- H_2O-CO_2	185
C.1	Études de modélisation des contacteurs membranaires pour l'absorption du CO_2 dans des amines	190
C.2	Analyse de sensibilité sur les principaux paramètres du modèle de contacteur, impact d'une variation de $\pm 20\%$ sur le taux de captage (en relatif)	194
E.1	Résumé de la métrique du code	205

Nomenclature

Lettres latines

a	activité (-)
a^I	aire interfaciale mouillée ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
A_C	section interne de colonne (m^2)
A_φ	coefficient osmotique de Debye-Hückel (-)
\mathbf{A}	matrice élémentaire
\mathbf{b}	vecteur des nombres d'atomes présents dans le système
C	concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
c_{tot}	concentration molaire totale ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_P	capacité calorifique molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
D	coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
E, E^∞	facteur d'accélération et facteur d'accélération limite (-)
f	fugacité (Pa) ou débits molaires partiels entrant dans un flash ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
F	débit molaire total entrant dans un flash ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathcal{F}	constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
G	énergie libre de Gibbs molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) ou débit molaire de gaz ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
h	coefficient d'échange thermique d'un fluide ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
H	enthalpie molaire ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_c	hauteur de garnissage (m)
\overline{H}_i	enthalpie molaire partielle de i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
\mathcal{H}	constante de Henry (Pa)
I	force ionique molale ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
J_i	flux molaire spécifique de i par diffusion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{App}	constante apparente de réaction (s^{-1})
k	coefficient de transfert de matière ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathcal{K}	constante d'équilibre de réaction basée sur les fractions molaires (-)
K	constante d'équilibre liquide-vapeur (-)
L	débit molaire de liquide ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)
\mathcal{L}	Lagrangien
Le	nombre de Lewis
m	molalité ($\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$)
\dot{m}	débit massique ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)
M	masse molaire ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n	quantité de matière (mol)
N_{App}	nombre de constituants apparents
N_i	flux molaire spécifique de i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
N_C, N_E, N_R	nombre de constituants, d'éléments atomiques, de réactions
Nu	nombre de Nusselt (-)
\mathcal{N}_A	nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
q	paramètre de surface de Van der Waals du modèle e-UNIQUAC (-)

\dot{q}	puissance thermique (W) ou puissance thermique spécifique (GJ/t _{CO2})
Q	débit volumique (m ³ .h ⁻¹)
P	pression (bar) ou production électrique (MW)
\mathcal{P}	production annuelle d'électricité (MWh/an)
Pr	nombre de Prandtl (-)
r	paramètre de volume de Van der Waals du modèle e-UNIQUAC (-)
r_k	vitesse de la réaction k (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
R	constante des gaz parfait (8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Re	nombre de Reynolds (-)
\mathcal{R}_i	flux de production de i dû aux réactions (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
S	surface (m ²)
Sc	nombre de Schmidt (-)
Sh	nombre de Sherwood (-)
t	temps (s)
T	température (K)
u	paramètre d'interaction binaire du modèle e-UNIQUAC (-) ou vitesse de phase (m.s ⁻¹)
U	coefficient d'échange thermique global (W.m ⁻² .K ⁻¹)
W	travail électrique spécifique (kWh/t _{CO2})
x	fraction molaire en phase liquide (-) ou variables d'optimisation
y	fraction molaire en phase gaz (-)
z	coordonnée spatiale (m)
z_{coo}	coordinance (-)

Lettres grecques

α	taux de charge (mol _{CO2} /mol _{Amine})
γ	coefficient d'activité (-)
δ	épaisseur du film liquide (m)
η	rendement net de centrale ou taux de captage (%)
θ	fraction de surface du modèle e-UNIQUAC (-) ou fraction de vapeur pour les flashes
ϵ_0	permittivité du vide (F.m ⁻¹)
ϵ_r	permittivité relative (-)
ϵ	tolérance numérique
λ	paramètre de Lagrange ou conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
μ	potentiel chimique (J.mol ⁻¹)
ν	coefficient stœchiométrique (-)
ξ	coordonnée dans le film liquide (m)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)
τ	taux de dégradation (%)
φ	coefficient de fugacité (-)
Φ	fonction objectif
ϕ	fraction de volume du modèle e-UNIQUAC (-)
ψ	paramètre d'interaction énergétique du modèle e-UNIQUAC (-)

Indices

<i>abs</i>	absorption
<i>comb</i>	combinatoire

<i>comp</i>	compression
<i>D – H</i>	Debye-Hückel
<i>e</i>	électrique
<i>eff</i>	effectif
<i>f</i>	formation
<i>mod</i>	module de contacteur
<i>réf</i>	référence
<i>reb</i>	rebouilleur
<i>refroid</i>	refroidissement
<i>res</i>	résiduel (e-UNIQUEAC)
<i>resid</i>	chaleur résiduelle
<i>ss – ref</i>	sous-refroidissement
<i>th</i>	thermique
<i>turb</i>	turbine
<i>vap</i>	vapeur ou vaporisation
<i>w</i>	eau

Exposants

<i>exp</i>	experimental
<i>E</i>	excès
<i>G</i>	gaz
<i>I</i>	interface
<i>L</i>	liquide
<i>mod</i>	modélisé
<i>M</i>	membrane
<i>s</i>	échelle de concentration
<i>sat</i>	saturation
∞	dilution infinie ou réactions instantanées (facteur d'accélération)
Θ	état de référence
\circ	convention symétrique
*	convention asymétrique

Acronymes

AMP	2-Amino-1-Methyl-1-Propanol
BDA	1,4-ButaneDiAmine
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
CAPEX	CAPital EXpeditures
CCS, CSC	Captage et Stockage du CO ₂
CEP	Coût des équipements productifs
CLC	Chemical Looping
DEA	DiEthanolAmine
DEEA	2-(DiEthylamino)EthanolAmine
EPC	Engineering, Procurement and Construction
GIEC, IPCC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
HIS	Heat Integrated Stripper
IEA, AIE	Agence Internationale de l'Énergie
IEA	Improved Economizer Arrangement
ICA	InterCooled Asborber
IHA	InterHeated Asborber

IHS	InterHeated Stripper
IHP	Integrated Heat Pump
IGCC	Integrated Gazeification Combined Cycle
LCOE	Levelized Cost Of Electricity, coût actualisé de l'électricité
LVC	Lean Vapour Compression
MAPA	3-(MethylAmino)propylAmine
MDEA	Methyl-DiEthanolAmine
MEA	MonoEthanolAmine
MES	MultiEffect Stripper
MFN	Mécanique des Fluides Numérique
MFS	Multistage heated Flash Stripper
MPS	Multipressure Stripper
OCB	Overhead Condensate Bypass
OPEX	OPerating EXpenditures
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PZ	PiperaZine
RCM	Réseau Cyclique Maximal
RSF	Rich Solvent Flashing
RSP	Rich Solvent Preheating
RVC	Rich Vapour Compression
SFA	Split-Flow Arrangement
SOC	Stripper Overhead Compression
SSF	Stripper Split-Feed
TEA	TriEthanolAmine
TOC	Total Overnight Cost
UCC	Unité de Captage et Compression
e-NRTL	electrolyte Non Random Two Liquids
e-UNIQUAC	extended UNIVersal QUAsi Chemical
VLE, ELV	Vapour-Liquid Equilibria, Équilibres Liquide-Vapeur
VOS	Vacuum Operated Stripper

Introduction générale

1.1 LE CAPTAGE ET STOCKAGE DU CO₂

1.1.1 Contexte général

La croissance démographique couplée à la croissance économique et à l'augmentation du niveau de vie moyen par habitant ont induit une augmentation constante de la demande énergétique mondiale. En particulier, entre 1990 et 2010 la demande de production d'énergie a augmenté de 62 % (Figure 1.1).

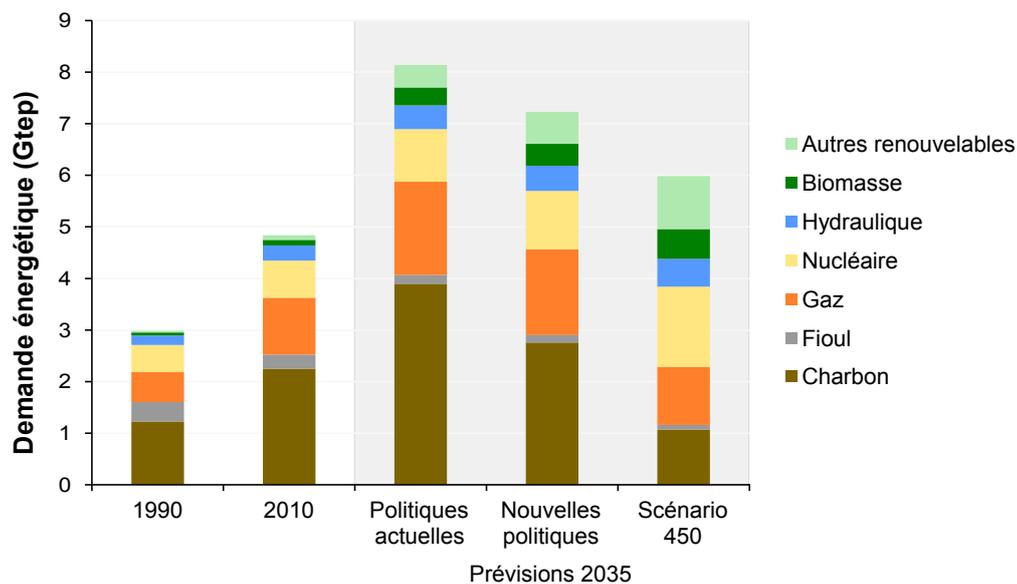
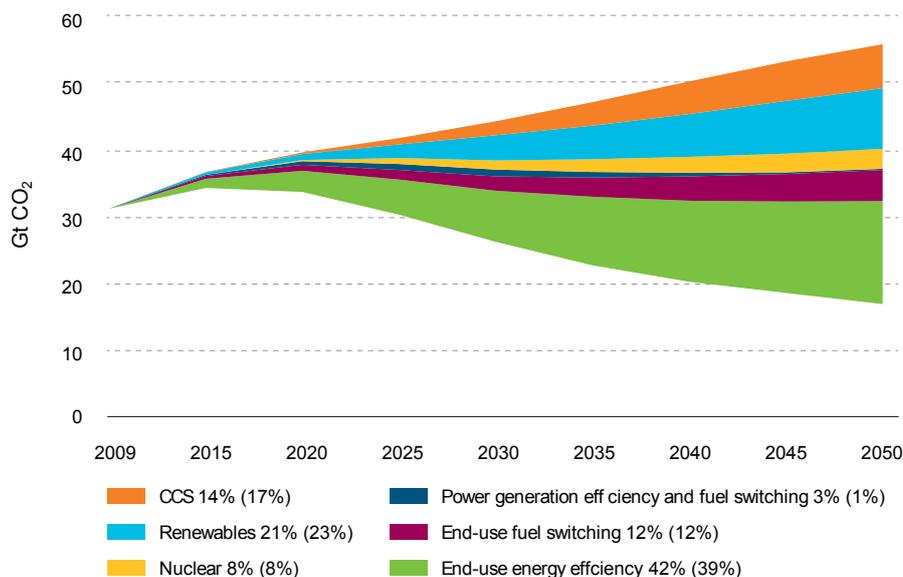


FIGURE 1.1.: Demande de production d'énergie en 1990, 2010 et trois scénarii de projections en 2035 ; données *World Energy Outlook* (IEA, 2012b)

Comme toute activité humaine, l'usage de l'énergie conduit à des impacts sur l'environnement depuis l'extraction des matières premières, leur transport et leur transformation jusqu'à la gestion des rejets et déchets. La progression vers un usage raisonné des énergies passe alors notamment par la maîtrise des impacts environnementaux sur l'air, l'eau, les sols et les populations. Alors que les effets climatiques deviennent mieux compris, l'origine anthropique du changement climatique fait l'objet d'un consensus

scientifique (Cook *et al.*, 2013) et les émissions atmosphériques de CO₂ en constituent la principale contribution. La comptabilisation des émissions anthropiques de gaz à effet de serre (en équivalent CO₂) indique que le CO₂ contribue à hauteur de 77 % aux émissions totales de gaz à effet de serre (GIEC, 2007).

En 2010, les émissions anthropiques de CO₂ atteignent 31,7 GtCO₂ (IEA, 2012b), dont 12,5 GtCO₂ (40 %) pour la production d'électricité à partir de ressources fossiles (gaz, fioul, charbon). La réduction des émissions de CO₂ nécessite alors d'adapter les politiques énergétiques pour passer à des modes de production moins émetteurs de CO₂ tout en satisfaisant la demande énergétique. L'agence internationale de l'énergie (IEA) a notamment réalisé trois scénarii de projection de la demande et du mix énergétique en 2035 (Figure 1.1), le premier scénario *Politiques actuelles* ne présuppose aucun changement de politique, le scénario *Nouvelles politiques* tient compte des volontés affichées par les états pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, et le scénario *450* considère des politiques volontaristes cohérentes avec la limitation à 2 °C d'augmentation de la température moyenne du globe en stabilisant la concentration atmosphérique de CO₂ à 450 ppm. Dans chacun de ces scénarii, la part d'énergie fossile demeure importante.



Note : les pourcentages indiquent la part des réductions cumulées de 2010 à 2050. Les pourcentages entre parenthèses indiquent la part des réductions pour l'année 2050.

FIGURE 1.2.: Projections de réductions des émissions de CO₂ liées à l'énergie par technologie à l'horizon 2050 (IEA, 2012a)

L'IEA a proposé plusieurs voies de réduction des émissions de CO₂ (Figure 1.2). La réduction des émissions liées à l'énergie peut se faire via les économies sur l'énergie finale utilisée, la substitution de combustibles fossiles (e.g. co-combustion biomasse), l'amélioration des moyens de production (centrales à l'état de l'art), le passage aux énergies décarbonées (nucléaire et renouvelables) et via le Captage et Stockage de CO₂ (CSC ou CCS en anglais). La majorité des scénarii de

projections énergétiques juge d'ailleurs le CSC indispensable pour atteindre la cible de concentration atmosphérique de CO₂ à 450 ppm (Page, 2012).

1.1.2 La chaîne de captage, transport et stockage géologique du CO₂

L'idée de base du CSC consiste à capter le CO₂ au niveau d'une source d'émission fixe, concentrée et de fort tonnage, de le comprimer sous forme de phase dense supercritique (pression critique : 73 bar) pour le transporter vers un site de stockage géologique. Le CO₂ n'est alors plus émis vers l'atmosphère et ne contribue plus aux émissions de gaz à effet de serre. Sachant que la production d'électricité par ressources fossiles représente 40 % des émissions anthropiques de dioxyde de carbone, déployer les technologies de CSC à grande échelle reviendrait à réduire substantiellement les émissions de CO₂ liées à l'énergie. Cette filière peut alors jouer un rôle prépondérant dans la gestion de la transition énergétique en offrant du temps pour le développement et le déploiement de modes de production exempts de l'utilisation de ces ressources fossiles.

Le captage de CO₂ sur un site industriel peut être réalisé à l'aide de plusieurs technologies dont le GIEC (2005) a proposé une classification selon trois principales voies pour la production d'électricité : la postcombustion, la précombustion et l'oxycombustion (Figure 1.3).

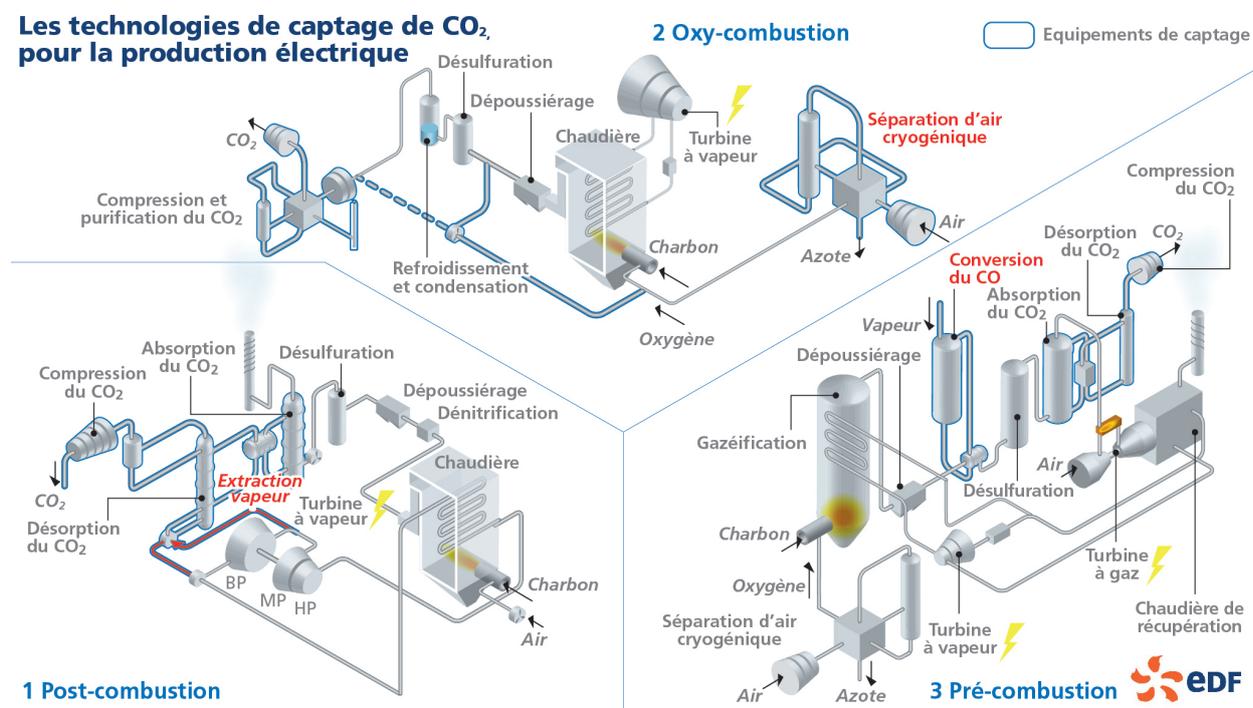


FIGURE 1.3.: Aperçu des trois voies de captage du CO₂ pour la production d'électricité (crédits : EDF)

La post-combustion consiste à capter le CO₂ après la combustion de la ressource fossile, les fumées de combustion à traiter sont alors principalement constituées d'eau, d'azote et de dioxyde de carbone avec

une teneur en CO₂ variant selon le combustible, de l'ordre de 13 % pour le charbon et 4 % pour le gaz. Parmi les technologies envisagées dans cette filière, on compte l'absorption dans un solvant physique ou chimique, la séparation cryogénique par distillation ou condensation solide, la séparation membranaire par perméation ou contacteurs membranaires, ou encore l'adsorption sur des solides fonctionnalisés ou non. La dépense énergétique liée au captage de CO₂ est alors induite directement par l'unité de captage.

La pré-combustion consiste à brûler un combustible déjà décarboné : l'hydrogène (H₂). Dans l'exemple du charbon, un tel système passe alors par la gazéification préliminaire du combustible solide pour récupérer un gaz de synthèse (mélange H₂/CO) qui subit ensuite une réaction chimique pour convertir le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, qui est alors séparé par les mêmes types de procédé que ceux de post-combustion, mais opérant à haute pression partielle en CO₂. De telles centrales, dites à cycle combiné à gazéification intégrée du charbon (IGCC, *Integrated Gazeification Combined Cycle*) existent déjà sur ce principe sans la conversion du CO et le captage du dioxyde de carbone. La dépense énergétique de cette voie est répartie entre la conversion du CO (perte d'énergie chimique) et le captage.

L'oxy-combustion consiste à s'affranchir de la dilution à l'azote dans les fumées de combustion. Pour ce faire, l'oxygène de l'air est séparé à l'aide d'une unité de séparation d'air, généralement par distillation cryogénique. L'oxygène sert alors de comburant dans la chaudière au lieu de l'air et les fumées de combustion sont essentiellement composées de CO₂ et d'eau. Le CO₂ est alors récupéré par condensation de l'eau. La consommation énergétique est en majeure partie due à la distillation cryogénique et dans une moindre mesure à la purification du CO₂.

D'autres technologies ne rentrent pas exactement dans la classification à trois voies proposée par le GIEC mais peuvent être vues comme des variantes. Par exemple, la combustion en boucle chimique (CLC, *Chemical Looping Combustion*) consiste à apporter l'oxygène pour la combustion par un oxyde métallique afin de fournir des fumées de combustion exemptes d'azote, se rapprochant alors d'un fonctionnement en oxy-combustion. Le métal est ensuite recirculé dans un autre réacteur pour être réoxydé avec de l'air.

Une fois capté, le CO₂ est déshydraté, comprimé en phase dense et acheminé via un réseau de transport de pipelines ou par des bateaux. À l'heure actuelle, ce type de transport existe déjà pour les besoins de l'industrie ou pour réaliser de la récupération assistée d'hydrocarbures. Le déploiement du CSC nécessiterait la construction de nouvelles infrastructures à même de gérer ces nouveaux volumes très importants.

Les sites de stockage géologique compatibles avec une rétention du CO₂ sur le long terme incluent les champs de gaz ou de pétrole en fin d'exploitation et les aquifères salins. Ces formations rocheuses disposent d'une couche étanche ayant permis la rétention des fluides pendant des millions d'années

et peuvent garantir la rétention du CO₂ dans le sous-sol. Les périodes de vie d'un site de stockage comprennent : une période de conception au cours de laquelle le site est identifié et caractérisé, une phase d'injection pendant laquelle le CO₂ est injecté et le système de surveillance mis en place, une période d'abandon après fermeture des sites pendant laquelle le site est surveillé pour identifier le risque de fuites (INERIS, 2010).

1.1.3 Le captage en post-combustion par absorption chimique

Parmi les voies de captage proposées dans la littérature, le captage en post-combustion est à l'heure actuelle la filière la plus mature et parmi les technologies envisagées, les procédés de post-combustion sont les plus adaptés au mélange gazeux de la post-combustion. Les autres technologies comme l'adsorption ou les membranes nécessitent a priori une pression partielle en CO₂ plus élevée et la cryogénie est difficile à mettre en œuvre du fait des larges quantités de poussières, impuretés comme les SO_x et NO_x et des gaz incondensables (Kanniche *et al.*, 2010). L'absorption chimique bénéficie d'une grande expérience industrielle liée au traitement du gaz naturel et la synthèse de l'ammoniac depuis des décennies (Kohl et Nielsen, 1997). De plus, cette voie a l'avantage d'être utilisable sur des installations déjà existantes sans lourdes modifications puisque la séparation a lieu en fin de processus.

Les Figures 1.4 et 1.5 présentent un schéma de procédé simplifié d'une centrale supercritique au charbon pulvérisé. Le charbon est pulvérisé dans des broyeurs et injecté avec de l'air préchauffé dans la chaudière où s'opère la combustion. La chaleur, radiative et convective, est récupérée par des tubes écrans et des échangeurs suspendus pour servir de source chaude et fournir la vapeur à un cycle de Hirn avec resurchauffe pour produire l'électricité. Les fumées de combustion sortant de la chaudière sont d'abord dénitrifiées par réduction catalytique sélective, dépeussierées dans des filtres électrostatiques et désulfurées par absorption chimique dans une suspension de calcaire. Les caractéristiques complètes d'une centrale de 1 GW et des fumées de combustion peuvent être consultées dans l'Annexe A.

Sur une telle centrale, il est possible de rajouter une unité de captage et de compression du CO₂ entre l'unité de désulfuration et la cheminée (Figure 1.5). La régénération du solvant nécessitant un apport d'énergie, un prélèvement de vapeur est alors effectué entre les corps Moyenne Pression et Basse Pression du cycle vapeur de la centrale. Cette vapeur prélevée va se condenser dans le procédé de captage en libérant son enthalpie de condensation et le condensat est réinjecté dans le cycle au niveau de température idoine. Une vue d'une telle installation de captage par absorption chimique est présentée en Figure 1.6 où les équipements ont été dimensionnés pour traiter les fumées d'une centrale sous-critique de 600 MW. Deux trains en parallèle sont installés du fait de la limitation à 20 mètres de diamètre des colonnes à garnissages (Reddy, 2008).

Dans ce type de procédé, il est nécessaire de purifier les fumées avant de séparer le CO₂ pour réduire

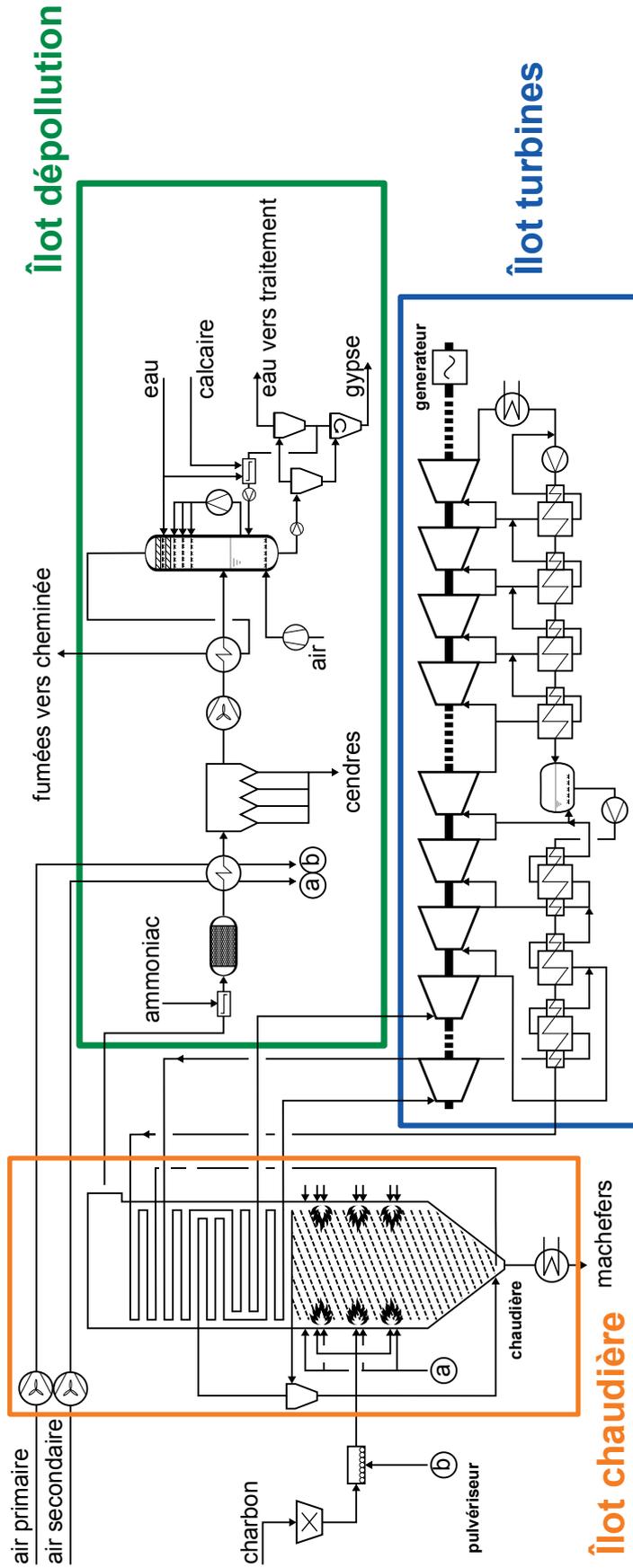


FIGURE 1.4.: Schéma de procédé d'une centrale supercritique au charbon pulvérisé

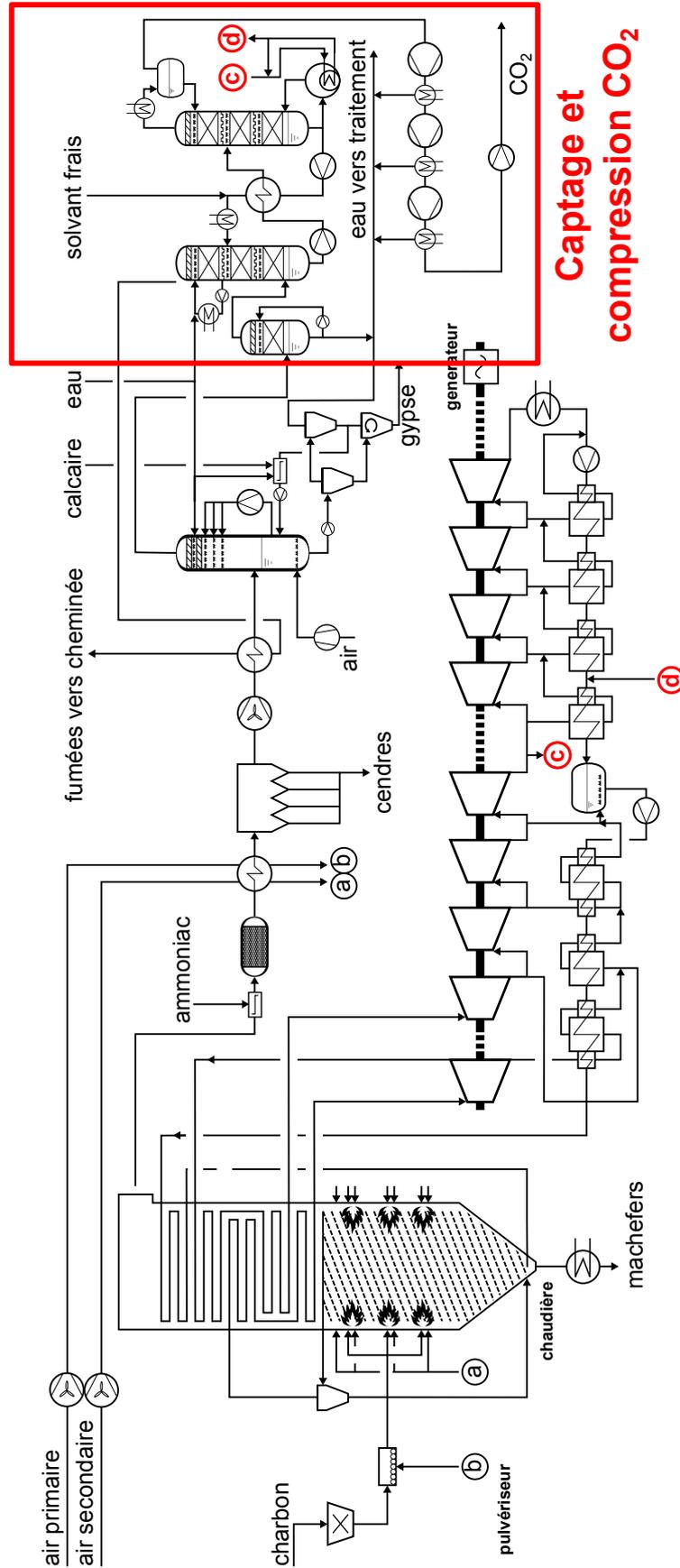


FIGURE 1.5.: Schéma de procédé d'une centrale supercritique au charbon pulvérisé équipée de captage de CO₂ en post-combustion

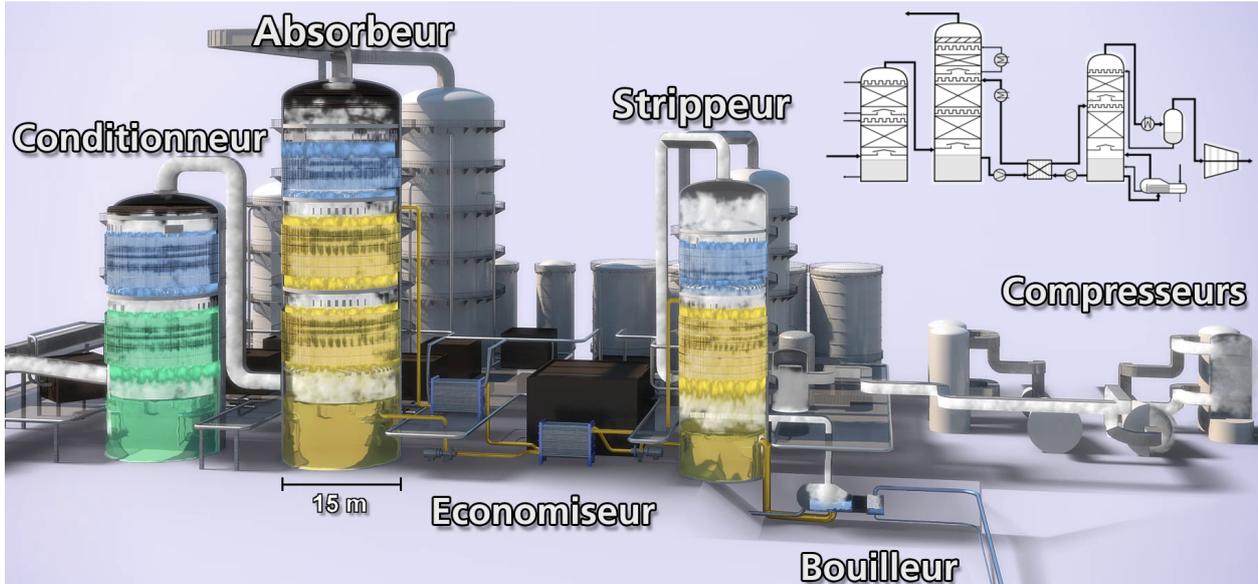


FIGURE 1.6.: Vue représentant un procédé de captage de CO₂ par absorption chimique pour une centrale de 600 MW (crédit : Hevok - EDF)

la dégradation du solvant en abaissant les teneurs en oxydes d'azote et de soufre. Elles sont alors mises en contact à contre-courant avec une solution de soude dans une colonne appelée *conditionneur* afin d'en réduire les teneurs en-dessous de 10 ppm (Rao et Rubin, 2002) puis refroidies autour de 45 °C et saturées par contact direct avec de l'eau. Les fumées passent alors dans un ventilateur compensant les pertes de charge dans l'installation de captage, ce ventilateur peut également être positionné avant le conditionneur voire avant l'unité de désulfuration pour réduire les coûts (Priest *et al.*, 2012). Dans une deuxième colonne à garnissage appelée *absorbeur*, les fumées sont mises en contact à contre-courant avec un solvant chimique, usuellement une solution aqueuse d'aminoalcools, dans lequel le CO₂ va se solubiliser puis réagir avec les molécules actives, ces réactions chimiques permettent d'accélérer le transfert de matière et donc de réduire la taille des colonnes d'absorption. Le solvant de référence utilisé pour les procédés aux amines est la monoéthanolamine (MEA), une amine primaire de formule brute C₂H₇NO. Les fumées une fois décarbonées passent alors dans un laveur de gaz souvent positionné en tête d'absorbeur afin d'équilibrer le bilan en eau et de limiter les émissions de composés volatils (amine et produits de dégradation). Le solvant chimique est dit *solvant pauvre* lorsqu'il contient peu de CO₂ et *riche* dans le cas contraire, respectivement en tête et en pied d'absorbeur. Le *taux de charge* du solvant permet de quantifier cette concentration et s'exprime en mole de CO₂ par mole d'amine. Le solvant riche est pompé puis réchauffé dans un échangeur de chaleur appelé *économiseur* avant d'être injecté en tête d'une troisième colonne à garnissage appelée *strippeur*. Dans cette colonne, la condensation de la vapeur va fournir l'énergie nécessaire pour inverser la réaction d'absorption et le CO₂ est ainsi relargué en phase gaz. La vapeur de stripping est produite par ébullition du solvant en

pied de strippeur dans un *rebouilleur*, dont la puissance thermique est fournie par condensation d'une fraction de vapeur prélevée sur la centrale. Cette puissance au rebouilleur est usuellement rapportée au débit de CO₂ capté et s'exprime en gigajoules par tonne de CO₂. Le solvant pauvre résultant de la régénération est alors recyclé vers l'absorbeur après avoir cédé sa chaleur sensible dans l'économiseur. Le mélange CO₂ / vapeur sortant du strippeur est partiellement condensé dans un *condenseur*, l'eau est recyclée en tête de strippeur et le CO₂ envoyé vers l'unité de compression et déshydratation du CO₂. Pour une centrale d'1 GW, il est nécessaire de traiter environ 3 millions de Nm³ par heure (environ 3800 t/h), ce qui correspond à deux absorbeurs de 18 mètres de diamètre pour 30 à 40 mètres de haut.

Les deux principales limitations technologiques du captage par absorption chimique sont la pénalité énergétique d'un tel procédé et la dégradation des solvants utilisés. En effet, les solvants aminés se dégradent sous l'effet de la température et des oxydants en présence (oxygène et oxydes d'azote et de soufre) pour donner des produits de dégradation comme de l'ammoniac, des aldéhydes, des acides carboxyliques ou des sels organiques (Gouedard *et al.*, 2012). Cette dégradation conduit à une perte de solvant qui devra être compensée et qui représente un coût opératoire supplémentaire. De plus, certains produits de dégradation, comme les nitrosamines, sont nuisibles à l'environnement et à la santé et il faudra en contrôler les émissions avant rejet dans l'environnement. Des études sont en cours pour identifier précisément les produits de dégradation et leurs mécanismes de formation afin de déterminer les solvants les moins néfastes pour l'environnement et de proposer des dispositifs de réduction de ces émissions.

La pénalité énergétique de ces procédés est principalement due au prélèvement de vapeur sur le cycle de la centrale, vapeur qui ne va pas turbiner et donc qui ne va pas fournir de travail. La compression du CO₂ jusqu'à sa pression de transport (environ 110 bar) va également contribuer à hauteur d'un tiers à la pénalité énergétique du procédé de captage et compression du dioxyde de carbone. Pour un procédé conventionnel constitué d'un absorbeur, d'un économiseur et d'un strippeur et opérant avec le solvant de référence, une solution de monoéthanolamine (MEA) à 30 % massique, la pénalité énergétique a notamment été déterminée sur le pilote industriel du projet européen CASTOR, opéré à Esbjerg au Danemark, sur une centrale DONG Energy. Pour la centrale de référence utilisée dans cette thèse et le procédé du projet CASTOR à la MEA, la pénalité énergétique est estimée à 11 %-pts pour un rendement net de 46,1 %_{PCI} sans captage, ce qui amène le rendement net de production à 35,1 %_{PCI} avec captage et compression. En conséquence, pour produire la même quantité d'électricité, il est nécessaire de brûler environ 24 % de charbon supplémentaire.

1.2 VOIES DE RÉDUCTION DE LA PÉNALITÉ ÉNERGÉTIQUE

1.2.1 Répartition de la pénalité énergétique

Avant de s'intéresser aux moyens de réduire la pénalité énergétique, il convient d'analyser les différents pôles de dépense énergétique du procédé conventionnel. La Figure 1.7 représente un tel procédé avec les différents types de dépenses énergétiques ainsi que leurs ordres de grandeur.

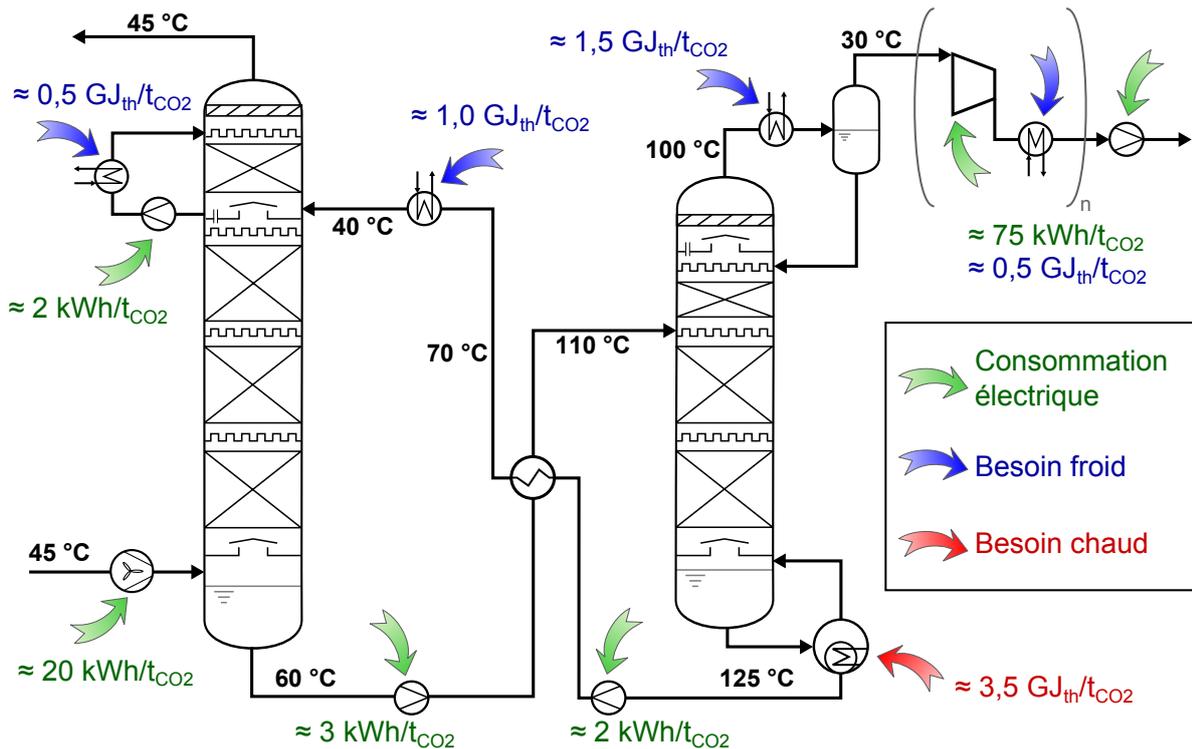


FIGURE 1.7.: Ordres de grandeur des différentes dépenses énergétiques (thermiques et électriques) du procédé conventionnel opérant à la MEA

Les dépenses thermiques correspondent aux besoins en chaleur au niveau du rebouilleur du strippeur, une partie de cette quantité de chaleur sert à fournir l'énergie de séparation, et l'autre partie est dissipée dans des puits de chaleur (besoins en froid du procédé). Les dépenses électriques correspondent aux consommations des machines tournantes du procédé pour fournir le travail mécanique aux fluides, c'est-à-dire le ventilateur des fumées, les pompes de solvant et d'eau de refroidissement, les compresseurs de CO_2 et éventuels compresseurs additionnels du procédé.

La dépense énergétique totale du procédé doit alors prendre en compte des énergies de natures différentes, bien que les dépenses électriques soient sommables, ce n'est pas le cas des dépenses thermiques dont le contenu énergétique dépend de leur niveau de température. Puisque cette dépense énergétique totale va *in fine* se répercuter sur la production électrique de la centrale et représente un manque à produire, il est commode d'exprimer celle-ci en termes de perte de production électrique de

la centrale à charbon.

Plusieurs auteurs expriment ainsi la pénalité énergétique en termes de travail équivalent (notamment Lucquiaud et Gibbins 2011; Liebenthal *et al.* 2011; Kanniche *et al.* 2010), exprimée en kWh/tCO₂ et décomposable en plusieurs termes :

$$W_{total} [\text{kWh/tCO}_2] = W_{parasite} + W_{auxiliaires} + W_{compression} \quad (1.1)$$

où W_{total} est la pénalité énergétique totale, $W_{parasite}$ le travail équivalent à la charge parasite, c'est-à-dire l'impact du prélèvement de vapeur sur la production d'électricité, $W_{auxiliaires}$ l'ensemble des travaux électriques auxiliaires du procédé et $W_{compression}$ le travail de compression du CO₂ jusqu'à 110 bar. Ce travail équivalent permet de calculer directement la perte de rendement de la centrale.

1.2.2 Influence du solvant sur les performances du procédé

Une autre mesure de la performance d'une technologie de captage est l'impact sur le coût de revient de l'électricité. Celui-ci fournit plus d'informations que la seule pénalité énergétique puisqu'il englobe non seulement les coûts opératoires supplémentaires liés à la dépense énergétique, mais également le coût de l'appoint de solvant pour fournir le surcoût opératoire du procédé de captage (OPEX, *OPERating EXpenditures*) ainsi que les investissements supplémentaires nécessaires (CAPEX, *CAPital EXpenditures*). Ce coût requiert la précision des hypothèses macro-économiques et la définition d'une centrale de référence (Rubin *et al.*, 2013b) et peut se mesurer soit en termes de coût actualisé de l'électricité (LCOE, *Levelized Cost of Electricity*) ou de coût du CO₂ évité.

La pénalité énergétique tout comme le coût du procédé va bien entendu dépendre fortement du procédé et particulièrement du choix d'une architecture, des conditions opératoires et des dimensions des équipements. Ces grandeurs vont elles-mêmes différer en fonction du solvant utilisé, et la performance d'un procédé donné va fortement en dépendre. Ce point a été clairement mis en lumière sur le pilote industriel Esbjerg des projets européens CASTOR et CESAR (Knudsen *et al.*, 2011) où plusieurs solvants ont été testés sur différentes modifications de procédés et ont montré des performances énergétiques très différentes. L'influence des principales propriétés des solvants sur le procédé de captage est schématisée en Figure 1.8 où cinq catégories de propriétés ont été choisies : enthalpie d'absorption, solubilité du CO₂, cinétique réactionnelle, volatilité et résistance à la dégradation. La cinétique réactionnelle, la solubilité du CO₂ et l'enthalpie d'absorption sont les trois grandeurs les plus étudiées et utilisées pour la sélection de solvant puisqu'elles sont les principales grandeurs impactant la pénalité énergétique d'un procédé. La volatilité et la résistance à la dégradation sont elles liées aux limites du procédé et constituent plutôt des contraintes sur les conditions opératoires

du procédé. L'influence de ses cinq propriétés sur le dimensionnement des équipements (en vert) d'une part et les principales grandeurs du procédé de captage (en orange) d'autre part y est représentée. Les éléments constitutifs du coût du procédé y sont également présentés.

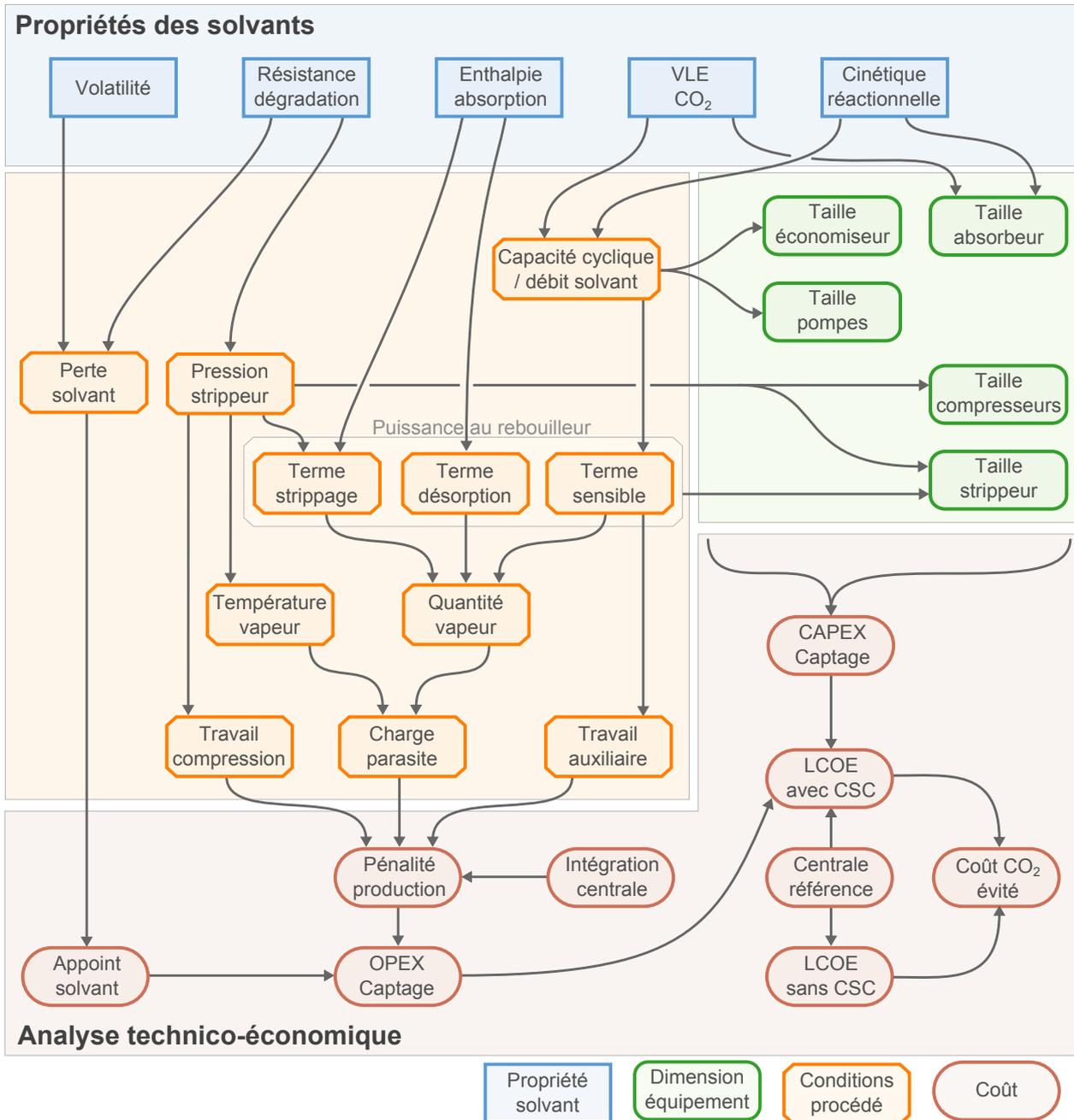


FIGURE 1.8.: Influence des principales propriétés du solvant sur les dimensions et conditions opératoires du procédé et répercussions sur le coût du CO₂ évité

- o La volatilité du solvant va conditionner une partie de la perte de solvant dans les écoulements gazeux. Plus le solvant sera volatil, plus il faudra mettre en place des systèmes de lavage des fumées performants pour limiter la perte.

- La résistance à la dégradation aura un effet similaire, plus le solvant sera résistant à la dégradation thermique et oxydante, moins la perte de solvant sera importante. À noter que la résistance à la dégradation thermique va directement conditionner la pression maximale au niveau du strippeur, celle-ci devra être choisie de sorte que la température de bulle du solvant à cette pression soit inférieure à une valeur seuil, Freeman et Rochelle (2012) ont estimé cette valeur limite pour différents solvants en comparant les taux de dégradation thermique.
- L'enthalpie d'absorption fixe la quantité d'énergie à apporter pour inverser la réaction d'absorption et va donc impacter l'énergie à apporter au rebouilleur. Cet effet est discuté ci-après.
- Les courbes d'équilibre liquide-vapeur (VLE, *Vapor-Liquid Equilibria*) vont déterminer la solubilité du CO₂ dans le solvant et ainsi conditionner à la fois la hauteur de l'absorbeur et le débit de solvant. La hauteur de l'absorbeur est en effet conditionnée par la facilité de la séparation. D'autre part, la solubilité du CO₂ à la pression partielle considérée (environ 13 kPa en pied de colonne) va déterminer le taux de charge maximal atteignable dans ces conditions, d'où le débit de solvant nécessaire pour atteindre l'efficacité de captage imposée.
- La cinétique réactionnelle va similairement influencer la hauteur de l'absorbeur et le débit de solvant. Si la solubilité du CO₂ fournit la limite thermodynamique du solvant en terme de capacité d'absorption, la cinétique va en déterminer la faisabilité.

Pour analyser l'influence de l'enthalpie d'absorption (incluant les enthalpies de solubilisation, de réaction et d'excès du mélange), il faut tout d'abord considérer les trois différentes contributions de la puissance thermique à apporter au rebouilleur $\dot{q}_{rebouilleur}$ (en GJ/tCO₂) :

$$\dot{q}_{rebouilleur} = \dot{q}_{sensible} + \dot{q}_{strippage} + \dot{q}_{désorption} \quad (1.2)$$

où $\dot{q}_{sensible}$ est la chaleur sensible nécessaire pour élever le solvant de la température d'entrée en tête de strippeur à la température du rebouilleur en pied ; $\dot{q}_{strippage}$ est la puissance nécessaire pour produire la vapeur de strippage qui ne se condense pas le long du strippeur ; $\dot{q}_{désorption}$ est la puissance requise pour désorber le CO₂. Il est évident qu'une augmentation de l'enthalpie d'absorption va directement conduire à une augmentation du terme de désorption mais le sens de variation n'est pas aussi simple concernant l'effet de l'enthalpie d'absorption sur le terme de strippage. Comme expliqué par Oexmann et Kather (2010), la focalisation sur la puissance au rebouilleur et plus particulièrement sur l'enthalpie d'absorption des solvants n'est pas suffisante pour réaliser une sélection de solvant à l'échelle du procédé. En effet, la quantité de vapeur nécessaire pour régénérer une quantité donnée de CO₂ va fortement dépendre de la température et de la valeur de l'enthalpie d'absorption du CO₂ par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Oexmann et Kather (2010) ont réalisé une analyse en supposant que

la vapeur sortant du strippeur est à l'équilibre thermodynamique avec la solution y entrant, ils expriment alors le rapport des pressions partielles d'eau à saturation $p_{H_2O}^{sat}$ et de CO₂ à l'équilibre $p_{CO_2}^{éq}$ comme :

$$\frac{p_{H_2O}^{sat}}{p_{CO_2}^{éq}} = \frac{p_{H_2O,réf}^{sat}}{p_{CO_2,réf}^{éq}} \exp \left[\left(\frac{T - T_{réf}}{RT_{réf}} \right) (|\Delta H_{vap,H_2O}| - |\Delta H_{abs,CO_2}|) \right] \quad (1.3)$$

où $\Delta H_{vap,H_2O}$ est l'enthalpie de vaporisation de l'eau et $\Delta H_{abs,CO_2}$ l'enthalpie d'absorption du CO₂ dans le solvant considéré.

Ainsi, la puissance au rebouilleur évolue différemment en fonction de la valeur de l'enthalpie d'absorption par rapport à l'enthalpie de vaporisation de l'eau (Figure 1.9). Un solvant avec une enthalpie d'absorption élevée pourra bénéficier d'une diminution du terme de stripping à mesure que la pression du strippeur (et donc la température) augmente.

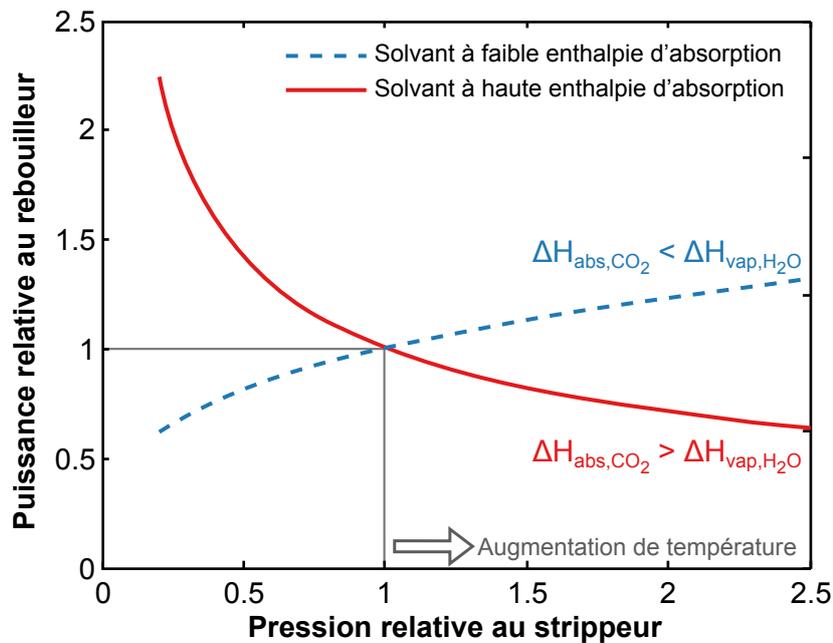


FIGURE 1.9.: Évolution relative de la puissance au rebouilleur en fonction de la pression au strippeur pour deux solvants à faible et forte enthalpie d'absorption, adapté de Oexmann et Kather (2010)

Une fois connues toutes les grandeurs représentatives du procédé de captage, il devient possible de déterminer la pénalité énergétique totale ainsi que les dimensions des équipements requises pour réaliser les opérations de captage et compression du dioxyde de carbone. En définissant une stratégie d'intégration énergétique avec le cycle vapeur de la centrale et au moyen d'hypothèses économiques, le coût de l'électricité produite avec captage et compression du CO₂ peut être calculé ainsi que le coût de la tonne de CO₂ évitée.

1.2.3 Identification de leviers énergétiques

Dans ce contexte où la pénalité énergétique résulte des interactions complexes entre solvant et procédé, il apparaît nécessaire de considérer l'ensemble du procédé de captage et son intégration avec la centrale de production électrique pour l'analyse des performances des procédés par absorption chimique.

Dans la recherche d'un solvant *optimal*, certaines propriétés ont un effet assez tranché. Il est par exemple toujours bénéfique que le solvant soit résistant à la dégradation et peu volatil pour en réduire les pertes, que le CO₂ soit très soluble dans celui-ci et que la cinétique réactionnelle soit élevée pour réduire la taille de l'absorbeur et qu'il ait une grande capacité cyclique (différence entre les taux de charge riche et pauvre) pour réduire le débit de solvant. En revanche, son enthalpie d'absorption aura une influence positive ou négative en fonction du procédé considéré et de ses paramètres opératoires et il devient nécessaire de travailler directement à l'échelle du procédé. Un des points essentiels pour l'étude de ces procédés est le compromis entre la qualité de la vapeur (température du rebouilleur) nécessaire et la quantité (énergie de régénération) couplée au travail de compression qui diminue avec la pression au strippeur.

Afin d'identifier des marges de réduction de la pénalité énergétique, il est possible de s'appuyer sur les principes énoncés par Leites *et al.* (2003) pour réaliser des économies d'énergies sur les procédés du génie chimique. En résumé, des économies d'énergie peuvent être réalisées en limitant les irréversibilités dans les procédés en réduisant par exemple la force motrice (e.g. gradients de pression, température, potentiel chimique) le long des échanges ou en appliquant le principe de contre-action (e.g. principe de Le Chatelier). L'illustration la plus simple des principes expliqués par Leites est de considérer un échangeur de chaleur à contre-courant. Dans ce cas simple, la force motrice du transfert est la différence de température entre le fluide chaud et le fluide froid. Le fait de réduire cette force motrice le long de l'échangeur (par ajustement des débits par exemple) permet un meilleur usage de la chaleur échangée. Dans le cas de colonnes de séparation, qui plus est réactive, l'analyse est moins intuitive, mais tout aussi efficace.

Afin d'identifier les zones du procédé où il est possible d'agir pour réduire la consommation énergétique, le diagramme Température-Enthalpie des opérations unitaires du procédé peut être utilisé. Ce diagramme est présenté en Figure 1.10 pour le procédé conventionnel à la MEA représenté en Figure 1.7. Ce type de diagramme représente les profils de température en fonction de la chaleur échangée dans les opérations unitaires du procédé et permet d'identifier les gains potentiels ; Kishimoto *et al.* (2011) ont notamment utilisé ces diagrammes pour proposer un procédé exergetiquement intégré. Les traits rouges indiquent le fluide chaud de l'équipement et les bleus le fluide froid, les traits en

pointillés correspondent aux colonnes d'absorption et de stripping et ne correspondent pas aux profils réels, mais fournissent une indication sur les entrées et sorties des colonnes. Les données utilisées pour tracer ce diagramme proviennent des simulations effectuées pour le procédé conventionnel (voir Chapitre 4).

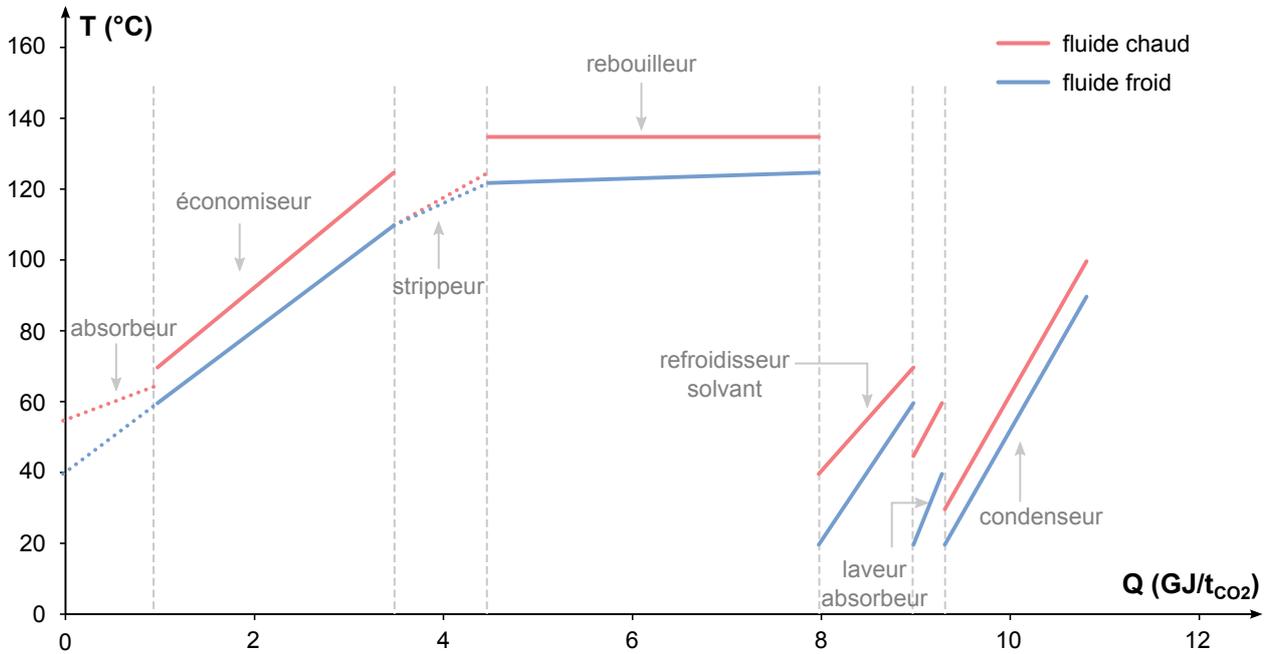


FIGURE 1.10.: Allure du diagramme Température-Enthalpie des différentes opérations unitaires du procédé conventionnel à la MEA

La lecture de ce diagramme montre tout d'abord que le rebouilleur constitue le principal pôle de dépense thermique du procédé. Il est cependant difficile de réduire les irréversibilités de cet équipement puisque les profils de température sont déjà quasi parallèles du fait du palier de condensation de la vapeur d'un côté et de l'évaporation du solvant de l'autre. Hormis réduire le pincement thermique du rebouilleur (pris égal à 10 K ici), il semble difficile d'économiser de l'énergie sur cet équipement. Le deuxième constat apparaissant de la lecture du diagramme est la quantité importante d'énergie dissipée pour le refroidissement des flux du procédé, presque autant que l'énergie apportée au rebouilleur. Bien que les pincements soient corrects dans le condenseur, la quantité d'énergie dissipée est importante, de même pour l'échangeur de refroidissement du solvant pauvre et le laveur de gaz en tête d'absorbeur. Réduire ces puits énergétiques en valorisant la chaleur en d'autres points du procédé permettrait directement de réduire la consommation énergétique globale du procédé. Au niveau de l'économiseur, l'échange thermique est réalisé avec un pincement satisfaisant mais améliorable puisqu'il est de 10 K d'un côté mais presque de 15 K de l'autre. Finalement, il est envisageable d'intervenir sur les profils dans les colonnes à l'aide d'échangeurs de chaleur externes afin de limiter les irréversibilités.

De cette simple analyse du diagramme à l'aide des principes de Leites *et al.* (2003) peuvent alors se

dégager quelques idées générales à appliquer pour l'étude de modifications de procédés pour réduire les différentes contributions de la pénalité. L'excédent de chaleur sensible apportée au rebouilleur et non récupérée dans l'économiseur est perdue. Ce puits de chaleur peut être réduit de plusieurs façons : en réduisant le débit de solvant par augmentation la capacité cyclique ; en diminuant la différence de température dans le strippeur par exemple en préchauffant le solvant riche en tête à une température proche de celle en pied ; en intégrant thermiquement la chaleur résiduelle directement ou via une pompe à chaleur pour relever son niveau de température.

Le terme de strippage de la puissance au rebouilleur est liée à la quantité de vapeur d'eau à haute température sortant du strippeur. Cette quantité de chaleur est intégralement perdue dans le condenseur du strippeur et cette perte doit être évitée soit en valorisant la chaleur pour préchauffer un autre fluide du procédé, soit en limitant la quantité d'eau contenue dans le gaz sortant du strippeur.

De façon générale, améliorer l'échange thermique dans les échangeurs de chaleur pour avoir un pincement le plus faible et le plus constant possible est toujours bénéfique d'un point de vue énergétique, ce qui peut être réalisé par ajustement des débits ou des températures.

1.3 ÉTAT DES PERFORMANCES

La section précédente proposait un aperçu des grandeurs caractéristiques d'un procédé de captage par absorption chimique avec des principes généraux concernant l'appréhension et l'amélioration des performances énergétiques de ces procédés. Cette section synthétise les différentes modifications de procédé et catégories de solvants proposées dans la littérature pour améliorer les performances du captage par absorption chimique.

1.3.1 Classes de solvants chimiques

La séparation du CO₂ dans les fumées en post-combustion se déroule dans des conditions peu favorables puisque les fumées sont à pression atmosphérique et peu concentrées en CO₂ (entre 12 et 15 % pour des fumées de charbon), soit des pressions partielles assez faibles. Les solvants physiques utilisés pour le lavage de gaz sous pression tel le méthanol (procédé Rectisol de LINDE) ne sont alors pas adaptés du fait de la trop faible force motrice et il devient plus intéressant de travailler avec un solvant chimique pour accélérer le transfert.

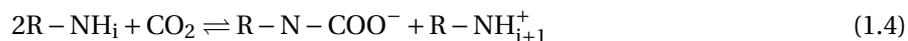
Parmi les solvants chimiques, on peut faire la distinction entre les solvants basés sur des molécules déjà connues et utilisées dans le traitement du gaz, les solvants basés sur des mélanges de molécules choisies pour bénéficier de synergies entre elles et les solvants innovants impliquant des ruptures technologiques. Le Tableau 1.1 présente quelques exemples de solvants chimiques proposés pour le

captage de CO₂ avec les bailleurs correspondants et les tendances en termes de cinétique réactionnelle et enthalpie d'absorption.

Tableau 1.1.: Quelques solvants chimiques pour le captage de CO₂

Type	Exemple	Bailleur	Cinétique	Régénération
Amines primaires	Econamine (MEA), HiCapt (MEA)	Fluor Daniel, Prosernat	⊕	⊖
Amines stériquement encombrées	AMP, KS-1, KS-2, KS-3	MHI	⊖	⊖
Amines tertiaires	MDEA, TEA	BASF, DOW	⊖	⊕
Ammoniac	NH ₃	Alstom	⊖	⊖
Sels amino-acides	DECAB, CORAL	TNO, Siemens	⊖	⊕
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	CO2CRC	⊖	⊕
Amines démixantes	DMX, MAPA+DEEA, BDA+MAPA	IFP	⊖	⊕

Concernant les amines, différentes réactions globales sont considérées en fonction de la classe de l'amine. Pour les amines primaires et secondaires possédant un hydrogène lié à l'amine, la réaction de captage consiste en la formation d'un carbamate et la réaction globale s'écrit :



où R - NH_i est l'amine primaire (i=2) ou secondaire (i=1), R - NH - COO⁻ le carbamate et R - NH_{i+1}⁺ la forme protonée de l'amine. En fonction de l'amine, plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature, principalement des mécanismes avec passage par un zwitterion (Capflow, 1968; Danckwerts, 1979) ou mécanismes termoléculaires (Crooks et Donellan, 1989; Versteeg *et al.*, 1996).

Les amines tertiaires ne pouvant réagir directement avec le CO₂ à pH inférieur à 12 (Benitez-Garcia *et al.*, 1991), on assiste à un effet catalytique de la molécule sur l'hydrolyse du dioxyde de carbone aqueux (Donaldsen et Nguyen, 1980) :



Les amines dont l'encombrement stérique empêche la formation d'un carbamate stable réagissent également selon cette réaction globale. Là encore, on peut utiliser le schéma réactionnel avec passage par un zwitterion pour expliquer la catalyse de l'hydrolyse. Yu *et al.* (1985) ont proposé un mécanisme de type zwitterion pour caractériser la réactivité des amines tertiaires avec formation d'un complexe instable R - N - COO⁻, qui s'hydrolyse directement. da Silva et Svendsen (2007) notent que ce type de mécanisme apparaît avec toutes les amines mais celui-ci est plus marqué avec la basicité de l'amine. Ce type de mécanisme peut en effet aussi bien s'appliquer à toute base suffisamment forte, mais dans

le cas des amines primaires et secondaires, le pKa n'est pas suffisamment élevé (stabilisation par les groupements insuffisante) et la formation de carbamates sera dominante.

La tendance générale observée est que les solvants présentant une cinétique réactionnelle élevée possèdent également une grande enthalpie d'absorption qui pénalise la régénération. C'est pourquoi les solvants modernes consistent en des mélanges de solvants de façon à bénéficier des avantages des deux solvants, comme l'AMP+PZ (Knudsen *et al.*, 2011) ou la MDEA+PZ (Clossmann *et al.*, 2009).

La monoethanolamine (MEA) constitue le solvant de référence pour le captage de CO₂ des fumées à pression atmosphérique. Cette amine primaire possède une cinétique réactionnelle rapide facilitant l'absorption, mais sa régénération thermique est gourmande en énergie. D'autres solvants ont alors été proposés et caractérisés dans la littérature (voir par exemple les revues de Puxty *et al.* 2009 et Dubois et Thomas 2012). Plusieurs critères peuvent être utilisés pour identifier des solvants prometteurs en fonction de considérations énergétiques, économiques et environnementales. Pour des études énergétiques et économiques, les quatre critères suivants peuvent être retenus pour le choix de solvants : la cinétique réactionnelle, l'enthalpie d'absorption, la capacité cyclique et la résistance à la dégradation.

- La cinétique de la réaction entre le CO₂ et l'amine impacte directement la hauteur d'absorbeur nécessaire pour atteindre l'efficacité de captage, soit le coût d'investissement de l'unité de captage.
- L'enthalpie d'absorption contribue à la demande en vapeur au niveau du bouilleur, avec la chaleur sensible et la chaleur de stripping.
- La capacité cyclique (différence entre le taux de charge riche et le taux de charge pauvre) détermine le débit de solvant nécessaire, impactant la puissance au rebouilleur via la chaleur sensible, le travail de pompage et les coûts opératoires (inventaire de solvant, appoint nécessaire).
- La résistance à la dégradation thermique et oxydante détermine la perte de solvant qui doit être compensée par un appoint, impactant les coûts opératoires ainsi que les émissions de produits de dégradation dans l'environnement. L'usage de solvants thermiquement résistants permet également de travailler à des pressions plus élevées.

Dans ce travail de thèse, quatre solvants ont été identifiés comme intéressants en plus du solvant de référence, la monoethanolamine. Un cinquième critère inhérent à la modélisation à l'échelle du procédé est la quantité d'informations disponibles sur ces amines. Il est en effet nécessaire que les amines soient entièrement caractérisées expérimentalement avant d'envisager une modélisation fine. Ce cinquième critère a donc orienté le choix des solvants vers des molécules pour lesquelles on dispose d'informations permettant de calculer toutes les propriétés thermochimiques, cinétiques et de transport nécessaires à la modélisation.

Sur la base de ces critères, plusieurs amines ont été sélectionnées : MEA (référence), MDEA, AMP et les mélanges MDEA+PZ, AMP+PZ. Des ordres de grandeur des quatre critères sont donnés dans le

Tableau 1.2. Les constantes cinétique apparentes proviennent de Dubois et Thomas (2012), les taux de dégradation thermique de Lepaumier (2008), les enthalpies d'absorption et capacités cycliques proviennent de Kim et Svendsen (2011), Aronu *et al.* (2011b), Bedel et Baburao (2012), Dash *et al.* (2012) et Chen *et al.* (2011).

Tableau 1.2.: Critères pour la sélection de solvants et ordres de grandeur pour les solvants sélectionnés

	MEA 30 % _{mass}	AMP 30 % _{mass}	MDEA 30 % _{mass}	AMP+PZ 15+15 % _{mass}	MDEA+PZ 15+15 % _{mass}
Constante cinétique apparente $\log k_{App}$ à 25°C (s^{-1})	4,63	3,35	1,33	5,12	5,12
Plage d'enthalpie d'absorption (kJ/mol)	80-85	50-90	50-60	60-90	60-80
Capacité cyclique (mol _{CO2} /mol _{Amine})	0,25	0,5	0,2	0,4	0,35
Taux de dégradation thermique à 140°C (% par semaine)	5,3	0	1,7	0 (AMP) 0,25 (PZ)	1,7 (MDEA) 0,25 (PZ)

La *N*-methyldiethanolamine (MDEA) est une amine tertiaire historiquement utilisée dans le traitement du gaz naturel (Kohl et Nielsen, 1997) à des pressions partielles de CO₂ relativement élevées (20-30 bar). Sa faible enthalpie d'absorption permet une régénération thermique peu coûteuse en énergie au détriment d'une cinétique réactionnelle très faible qui réduit le taux d'absorption.

La 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) est une amine primaire stériquement encombrée possédant une cinétique réactionnelle moyenne et une grande capacité cyclique. Cette amine est particulièrement intéressante, car elle est très résistante à la dégradation oxydante (Gouedard *et al.*, 2012) et thermique (Lepaumier, 2008). De plus, son carbamate n'est pas stable dans les conditions de pression de la post-combustion (Chakraborty *et al.*, 1986) de sorte que seuls des bicarbonates et carbonates se forment, d'où une enthalpie d'absorption relativement faible.

La Piperazine (PZ) est une molécule cyclique comportant deux groupements amine secondaire avec une cinétique réactionnelle élevée. Ce solvant peut être utilisé concentré (Freeman *et al.*, 2010) mais avec le risque de cristallisation (composé solide à température ambiante) ou dilué comme activateur (Xu *et al.*, 1992).

Les deux mélanges AMP+PZ et MDEA+PZ apparaissent alors comme intéressants de manière à disposer d'une vitesse d'absorption élevée tout en bénéficiant des propriétés favorables d'une amine principale. Ces deux mélanges ont déjà été identifiés comme prometteurs dans la littérature (par exemple par (Puxty et Rowland, 2011)), le mélange AMP+PZ a été testé sur le pilote industriel d'Esbjerg dans le cadre du projet européen CESAR (Knudsen *et al.*, 2011).

1.3.2 Un foisonnement technologique

Depuis le premier dépôt de brevet par Bottoms (1930), les procédés de traitement de gaz acides ont fait l'objet de nombreux développements afin de réduire la dépense énergétique requise pour la séparation.

La recherche de procédés plus efficaces, conjointement à la recherche de nouveaux solvants, s'est tout d'abord accélérée après les chocs pétroliers de 1975 et 1979 avec une augmentation du nombre de brevets déposés. Ces procédés étaient alors principalement utilisés pour la séparation du gaz naturel, la synthèse de l'ammoniac ou encore la production d'engrais (Kohl et Nielsen, 1997).

Les discussions autour du réchauffement climatique et l'évocation du Captage et Stockage géologique du CO₂ comme solution pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre (IPCC, 2005) ont amené de nouveaux développements technologiques. Cette tendance est observable à partir des années 2000 à la fois dans les brevets déposés et dans la littérature ouverte (Figure 1.11).

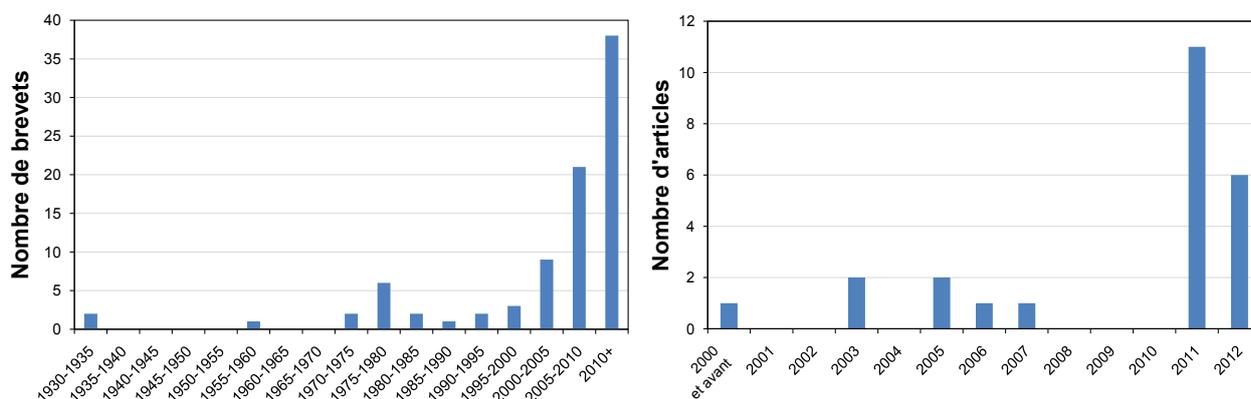


FIGURE 1.11.: Distribution temporelle des 80 brevets et 24 articles sélectionnés pour la revue de procédés réalisée par Le Moulec, Neveux, Hoff, et Chikukwa (2013)

Une revue des brevets portant sur les modifications de procédés réduisant la consommation énergétique du captage de CO₂ par absorption chimique a été réalisée dans le cadre du projet européen OCTAVIUS (Le Moulec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013). En recherchant à l'aide de mots-clés génériques liés au captage de CO₂ et des principaux développeurs de technologies, environ 500 brevets ont été trouvés dont 80 ont été retenus comme pertinents ainsi que 24 articles de la littérature scientifique. Une version condensée de l'étude est présentée dans cette section.

La revue de procédés a permis d'identifier les modifications individuelles et de proposer une classification selon trois catégories en fonction du mode d'action : amélioration de l'absorption, intégration énergétique, et utilisation d'un effet de pompe à chaleur. Dans la plupart des cas, les procédés avancés proposés par les développeurs de technologies utilisent plusieurs modifications de procédés pour obtenir des synergies positives et réduire sensiblement la demande énergétique. La classification complète des modifications individuelles de procédés est présentée en Figures 1.12 à 1.14. Ces modifications relèvent de l'application directe des principes énoncés plus haut.

Amélioration de l'absorption

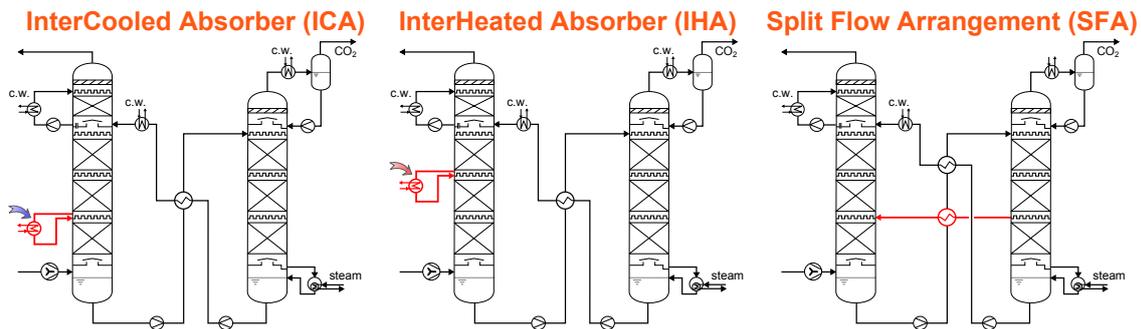


FIGURE 1.12.: Modifications individuelles de procédés relevant de l'amélioration de l'absorption (Le Moulec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)

L'amélioration de l'absorption consiste à maximiser la concentration en CO_2 en pied de colonne. Le débit de solvant nécessaire pour atteindre une efficacité de captage donnée s'en trouve ainsi réduit, d'où une réduction du terme de chaleur sensible à apporter au rebouilleur. Cette maximisation fait intervenir la compétition entre les phénomènes cinétiques favorisés à haute température et thermodynamiques favorisés à basse température. À l'aide d'échangeurs de chaleur, il est possible de soutirer une fraction du solvant au niveau de l'absorbeur, de le refroidir pour favoriser la thermodynamique (ICA, brevet Union Carbide Butwell et Kubek 1980) et de le renvoyer dans l'absorbeur. Un brevet de l'Université de Régina (Aroonwilas et Veawab, 2011) propose également de réchauffer le solvant en certains points de la colonne (IHA), le profil de température étant ainsi contrôlé à différents niveaux de l'absorbeur. De cette manière, le transfert de matière est amélioré par refroidissement dans les zones à limitation thermodynamique et par chauffage dans les zones à limitation cinétique.

En plus du contrôle de la température, il est possible de contrôler les profils de concentration à l'aide d'arrangement à écoulement fractionné (SFA). L'arrangement en écoulement fractionné *split flow* a été conçu initialement pour la séparation du H_2S mais le concept est adaptable au captage de CO_2 . Le principe général est d'opérer à deux, ou plus, taux de charge pauvre : un taux de charge pauvre alimentant le haut de l'absorbeur et un semi-pauvre alimentant le milieu de l'absorbeur. Cette modification permet de réduire l'énergie à fournir pour régénérer le solvant puisque moins de solvant riche entre dans la section basse du strippeur. L'économiseur est divisé en plusieurs parties pour récupérer la chaleur aux niveaux de températures adéquats. Les solvants pauvre et semi-pauvre peuvent être produits dans un seul strippeur (brevet de Shoeld, 1934) ou dans deux strippeurs séparés pour plus de facilités opérationnelles (Mak, 2008).

Dans ce type de systèmes à maximisation de l'absorption, les paramètres supplémentaires à prendre en compte pour un bon fonctionnement sont les hauteurs, débits, ainsi que les températures et taux de charge des prélèvements et des injections.

Intégration énergétique

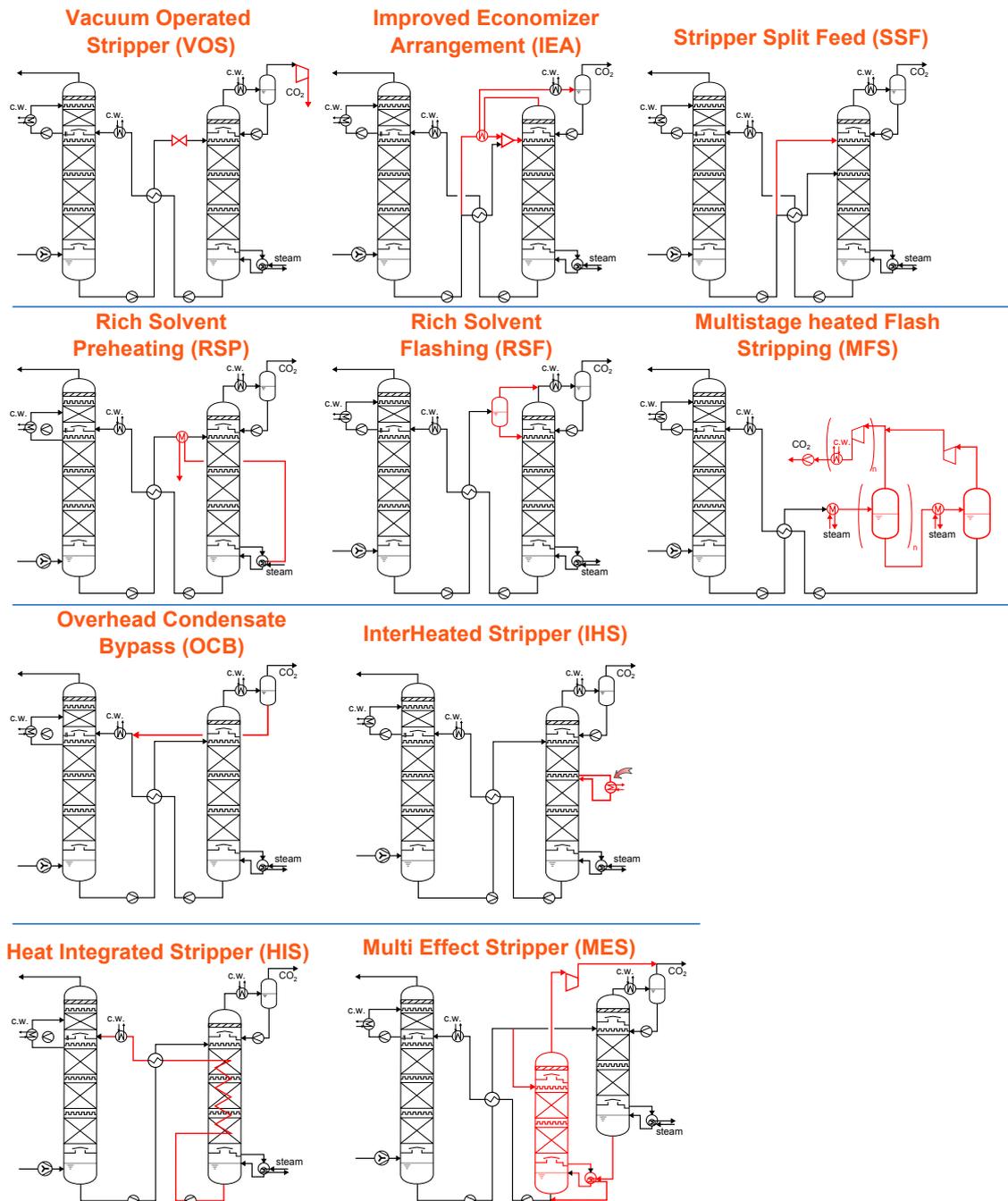


FIGURE 1.13.: Modifications individuelles de procédés relevant de l'amélioration de l'intégration énergétique (Le Moulec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)

Les modifications impliquant une intégration énergétique consistent à améliorer l'échange thermique entre les différents fluides du procédé pour réduire les puits de chaleur et *in fine* la puissance au rebouilleur.

Il peut s'agir d'opérer le strippeur sous vide (VOC) afin de réduire la qualité de la vapeur à soutirer du cycle vapeur (Oyenekan et Rochelle, 2005). Cette modification est plus efficace pour des solvants pour

lesquels l'enthalpie d'absorption du CO₂ est inférieure à l'enthalpie de vaporisation de l'eau pour réduire à la fois la qualité et la quantité de vapeur nécessaire. Des arrangements avancés de l'économiseur (IEA) peuvent également être utilisés pour maximiser la quantité totale de chaleur échangée, par exemple en minimisant le pincement thermique en créant une zone d'écoulement biphasique, augmentant ainsi le coefficient d'échange thermique. Ce type d'arrangement de procédé est très couramment utilisé conjointement avec d'autres modifications de procédés. De très nombreuses configurations entre 2 et 5 échangeurs ont été proposées dans les brevets notamment par MHI (Iijima *et al.*, 2005), Alstom (Baburao *et al.*, 2010) et l'université de Regina (Gelowitz *et al.*, 2010). L'alimentation étagée du strippeur (SSF) permet d'égaliser les pincements dans l'économiseur et réaliser une précondensation de la vapeur en tête de strippeur (Van Hecke, 1977). Le préchauffage du solvant riche (RSP) valorise la condensation de la vapeur sortant du strippeur pour préchauffer le solvant riche et réduire à la fois la chaleur sensible et la perte au condenseur (Herin, 1989). Le flash du solvant riche (RSF) récupère l'éventuel CO₂ désorbé par changement de pression, cette modification n'est intéressante que si la pression du strippeur est inférieure à celle de l'absorbeur (brevet Union Carbide de Butwell et Kubek, 1980). Le stripping à l'aide de ballons flashes en série (MFS) proposé par Van Wagener et Rochelle (2011) consiste à remplacer le strippeur par des ballons flashes en séries pouvant opérer à différentes pressions, le but étant de réduire les coûts. L'implémentation d'un contournement du condensat du strippeur (OCB) vers l'absorbeur permet de réduire la quantité d'eau envoyée au rebouilleur (Gelowitz *et al.*, 2010). Le strippeur avec chauffe intermédiaire (IHS) consiste à prélever une partie du solvant en milieu de strippeur, à le chauffer et à le réinjecter afin de réduire les irréversibilités en lissant les profils de température et se rapprochant d'une marche isotherme (brevet MHI, Iijima *et al.*, 2005). De façon similaire, le strippeur intégré thermiquement (HIS) implique l'intégration complète de l'économiseur dans le strippeur pour rapprocher au maximum les courbes opératoires et d'équilibres dans le strippeur (Leites *et al.*, 2003), il s'agit d'une version améliorée du IHS mais vraisemblablement plus chère en investissement. Le principe du strippeur multieffets (MES) est de fournir la puissance au rebouilleur d'un strippeur à basse pression en intégrant la quantité de chaleur perdue d'un deuxième strippeur à haute pression (Giammarco et Giammarco, 1976).

Pompes à chaleur

Lorsque de la chaleur est disponible à un niveau de température trop bas pour pouvoir être valorisée ou plus généralement lorsqu'il est souhaitable d'augmenter la qualité de cette chaleur, il peut être intéressant d'utiliser un effet de pompe à chaleur pour en augmenter la qualité au moyen d'un travail mécanique supplémentaire. La recompression de la vapeur pauvre (LVC) et riche (RVC) exploite cet effet de pompe à chaleur en détendant le solvant dans un ballon sous vide relatif et en recomprimant

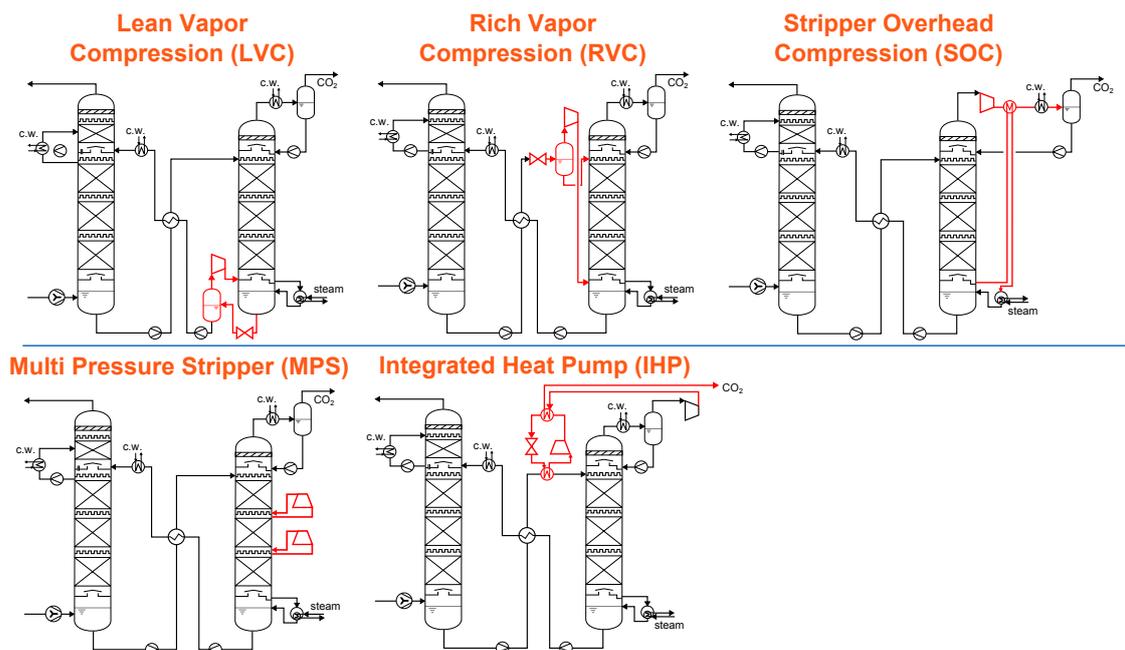


FIGURE 1.14.: Modifications individuelles de procédés utilisant un effet de pompe à chaleur (Le Moullec, Neveux, Hoff, et Chikukwa, 2013)

la vapeur résultante à l'aide d'un compresseur ou d'un éjecteur de vapeur pour utilisation à la place de la vapeur du rebouilleur. Le LVC (brevet Elf Aquitaine de Bateux et Godard, 1983) convertit la chaleur sensible du solvant pauvre en pied de strippeur alors que le RVC (brevet Alstom de Koch et Naumovitz, 2012) convertit la chaleur sensible du solvant riche en tête de strippeur. La compression de la vapeur du strippeur (SOC) exploite le même principe en utilisant la condensation de la vapeur pour faire bouillir le solvant (Woodhouse, 2008). Le strippeur multipression (MPS) consiste à opérer le strippeur en pression croissante à mesure que le gaz s'écoule de manière à bénéficier d'un rebouilleur à basse pression au prix d'un travail de compression supplémentaire, mais avec intégration complète de la chaleur de compression (Rochelle, 2007). Enfin, les pompes à chaleur intégrées (IHP) utilisent une pompe à chaleur en circuit fermé en choisissant le fluide de travail et des conditions de pression pour correspondre aux températures des besoins et disponibilités de chaleur (brevet Toshiba de Yamashita *et al.*, 2010 et CO2CRC de Hooper *et al.*, 2008).

Comme indiqué par Lucquiaud et Gibbins (2011), ce genre d'amélioration est uniquement intéressant lorsque le coefficient de performance (COP) de la pompe à chaleur est supérieur à celui du cycle équivalent au prélèvement de vapeur, c'est-à-dire que le travail électrique utilisé par la pompe à chaleur est inférieur au travail équivalent au prélèvement de vapeur économisé grâce à ce système.

1.3.3 Réalisations industrielles

Des pilotes industriels de captage de CO₂ ont d'ores et déjà été implémentés sur des fumées de centrales à charbon afin de tester différents solvants et/ou architectures de procédé. Le Tableau 1.3 donne une liste sélective de telles implémentations par absorption aux amines sur des fumées de centrale à charbon ainsi qu'une estimation de la perte de rendement obtenue après intégration avec la centrale électrique (stratégie d'intégration détaillée dans le Chapitre 4).

Tableau 1.3.: Liste sélective de constructeurs et d'associations solvant/procédé testés sur des fumées de centrales à charbon

Constructeur	Capacité ¹	Hôte ¹	Solvant ¹	Procédé ¹	Puissance au rebouilleur ¹	Perte estimée ²
Projet CASTOR	1 t/h	DONG (Esbjerg, DK)	MEA	Conventionnel	3,6 GJ/tCO ₂	11,2 %-pts
Projet CESAR	1 t/h	DONG (Esbjerg, DK)	AMP + PZ	ICA + LVC	2,4 GJ/tCO ₂	8,4 %-pts
Fluor Daniel	0,6 t/h	SaskPower (Boundary Dam, CA)	MEA	ICA + LVC	2,6 GJ/tCO ₂	8,6 %-pts
Prosernat	2 t/h	ENEL (Brindisi, IT)	MEA	Conventionnel	3,0 GJ/tCO ₂	8,8 %-pts
MHI-KEP	0,4 t/h	J-Power (Nagasaki, JP)	KS-1	ICA+HIS	2,3 GJ/tCO ₂	7,3 %-pts
LINDE-BASF	0,3 t/h	RWE (Niederaussen, DE)	OASE Blue	ICA+IHS	2,4 GJ/tCO ₂	7,3 %-pts
ALSTOM-DOW	1,1 t/h	EDF (Le Havre, FR)	UCARSOL FGC 3000	Intégration avancée	2,2 GJ/tCO ₂ (annoncé)	7,2 %-pts

¹ Données collectées aux congrès PCCC'1 (17-19 mai 2011, Abu Dhabi) et GHGT'11 (28-22 novembre 2012, Kyoto) et communications des constructeurs

² Pertes de rendement estimées pour une intégration avancée avec la centrale

Le cas de référence d'un procédé conventionnel à la MEA a été testé lors du projet CASTOR et amène une puissance au rebouilleur de 3,6 GJ/tCO₂ pour une perte de rendement (compression incluse) de 11,2 %-pts. Lors du projet CESAR, deux modifications de procédés ont été ajoutées : un refroidissement intermédiaire de l'absorbeur (ICA) et une recompression de la vapeur pauvre (LVC) ; l'économiseur a également été amélioré en passant d'un pincement de 10 à 5 K. En opérant avec de l'AMP+PZ, des puissances au rebouilleur de 2,4 GJ/tCO₂ ont été obtenues pour une perte de rendement incluant la consommation du LVC de 8,4 %-pts.

A l'heure actuelle, trois constructeurs partagent des performances énergétiques similaires : MHI-KEP, LINDE-BASF et ALSTOM-DOW. Mitsubishi Heavy Industry (MHI) avec Kansai Electric Power (KEP) proposent le solvant KS-1TM en association avec un refroidissement intermédiaire de l'absorbeur (ICA) et un strippeur intégré thermiquement (HIS). LINDE et BASF proposent une configuration similaire avec le solvant OASE-BlueTM en association avec un refroidissement intermédiaire de l'absorbeur (ICA) à écoulement gravitaire et un strippeur avec chauffe intermédiaire (IHS). ALSTOM et DOW proposent le solvant UCARSOL FGC3000TM en association avec une maximisation de l'absorption et une intégration avancée (architecture précise non publiquement accessible).

1.4 PROPOS ET DÉMARCHE DE LA THÈSE

1.4.1 Propos de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le projet de recherche d'EDF R&D "Vers des centrales zéro émission", principalement centré autour du captage, transport et stockage du CO₂ émis par les centrales thermiques à flamme. Les différentes voies de captage de CO₂ sont analysées à la fois en termes de pénalité énergétique sur la production d'électricité mais également en termes d'impact sur le coût de revient de l'électricité (Kanniche *et al.*, 2010). Les procédés par post-combustion y font l'objet d'une attention particulière et plus spécifiquement les procédés aux amines (Le Moullec et Kanniche, 2011), qui sont à l'heure actuelle la filière technologique la plus mature et compatibles avec un déploiement à court-terme.

Ce chapitre introductif a permis de mettre en exergue la complexité des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique aux amines avec un accent mis sur les interactions entre le design du procédé et les propriétés du solvant. Compte-tenu de ces interactions, la détermination précise du potentiel d'une configuration donnée est complexe, à savoir une architecture de procédé associée à l'utilisation d'un solvant. Au regard des différentes modifications présentées précédemment, il convient de considérer de nombreux paramètres pour l'évaluation de la performance d'une configuration. En effet, les paramètres opératoires du procédé ainsi que les grandeurs dimensionnantes des équipements vont directement impacter la pénalité énergétique des procédés mais également le coût de l'électricité produite. Les grandeurs dimensionnantes des équipements principaux sont par exemple :

- les hauteurs de garnissage des colonnes d'absorption et de strippage,
- les pincements thermiques des échangeurs de chaleur (ou surfaces d'échange),
- les spécifications de pression de refoulement des compresseurs, ventilateurs et pompes du procédé.

Les paramètres opératoires du procédé sont par exemple :

- le débit de solvant,
- le taux de charge pauvre du solvant,
- la ou les pression(s) au(x) strippeur(s),
- la puissance au rebouilleur,
- le taux de captage,
- les niveaux de températures,
- les taux de recyclage.

Dans ces conditions, il apparaît comme difficile de déterminer les paramètres apportant les pénalités énergétiques ou coûts de revient de l'électricité les plus faibles.

Cette thèse vise donc à concevoir et valider une méthodologie à même d'évaluer précisément le potentiel d'un procédé de captage, dans le but d'aboutir à un code de calcul permettant la conception rationnelle de procédés. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de comprendre la phénoménologie de ces procédés pour quantifier l'impact de ces phénomènes sur les performances énergétiques, et d'en déduire une représentation rigoureuse en utilisant le niveau de complexité adapté aux besoins de simulation. Il devient alors essentiel de conserver le contrôle sur tout le corps d'hypothèses.

Ces considérations ont motivé le choix du développement en propre d'un outil de simulation et d'optimisation dédié à l'étude de ces procédés. Par rapport à l'utilisation d'une solution commerciale, ce choix permet de disposer d'une grande liberté de développement et d'usage. Ainsi, il est possible de bénéficier de la connaissance que l'utilisateur a du système pour développer des méthodes spécifiquement adaptées aux procédés étudiés. Le langage Fortran 90 est utilisé pour la réalisation d'un tel code de calcul.

Tout au long de la thèse, les fumées à traiter seront issues de la combustion de charbon et la centrale considérée sera une centrale à charbon pulvérisé supercritique. La méthodologie est toutefois transposable à d'autres types de système industriel similaires (cycles combinés gaz, cimenterie etc.) en modifiant les conditions d'entrées et l'intégration énergétique entre le procédé de captage et l'unité industrielle.

1.4.2 Étapes de la thèse et articulation du manuscrit

Un point important de cette thèse est le fait que certains phénomènes physico-chimiques à l'œuvre à une échelle spatiale (et temporelle) réduite conditionnent fortement les performances à l'échelle du procédé complet, comme par exemple les interactions thermodynamiques non-idéales ou le transfert aux interfaces gaz-liquide. La représentation fine des phénomènes physico-chimiques limitants à l'échelle du procédé est alors de rigueur ; la thèse a alors suivi une démarche classique de génie chimique (Figure 1.15).

Une telle démarche, que l'on peut qualifier de *bottom-up* ou ascendante, consiste à partir de la représentation de l'échelle spatiale la plus petite et à construire progressivement des représentations des échelles spatiales supérieures en s'appuyant sur les échelons inférieurs. Ainsi, il convient d'abord de représenter les interactions moléculaires, notamment la thermodynamique, les réactions chimiques et la diffusion moléculaire à l'œuvre dans des mélanges multiconstituants. Puis, les phénomènes de transfert entre phases gaz et liquide peuvent être représentés, considérant l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide, le transfert couplé de matière et de chaleur dans les films ainsi que l'accélération du transfert due aux réactions dans le film liquide. Sur la base de cette représentation phénoménologique, des modèles d'opérations unitaires 0D ou 1D sont élaborés, s'appuyant par exemple

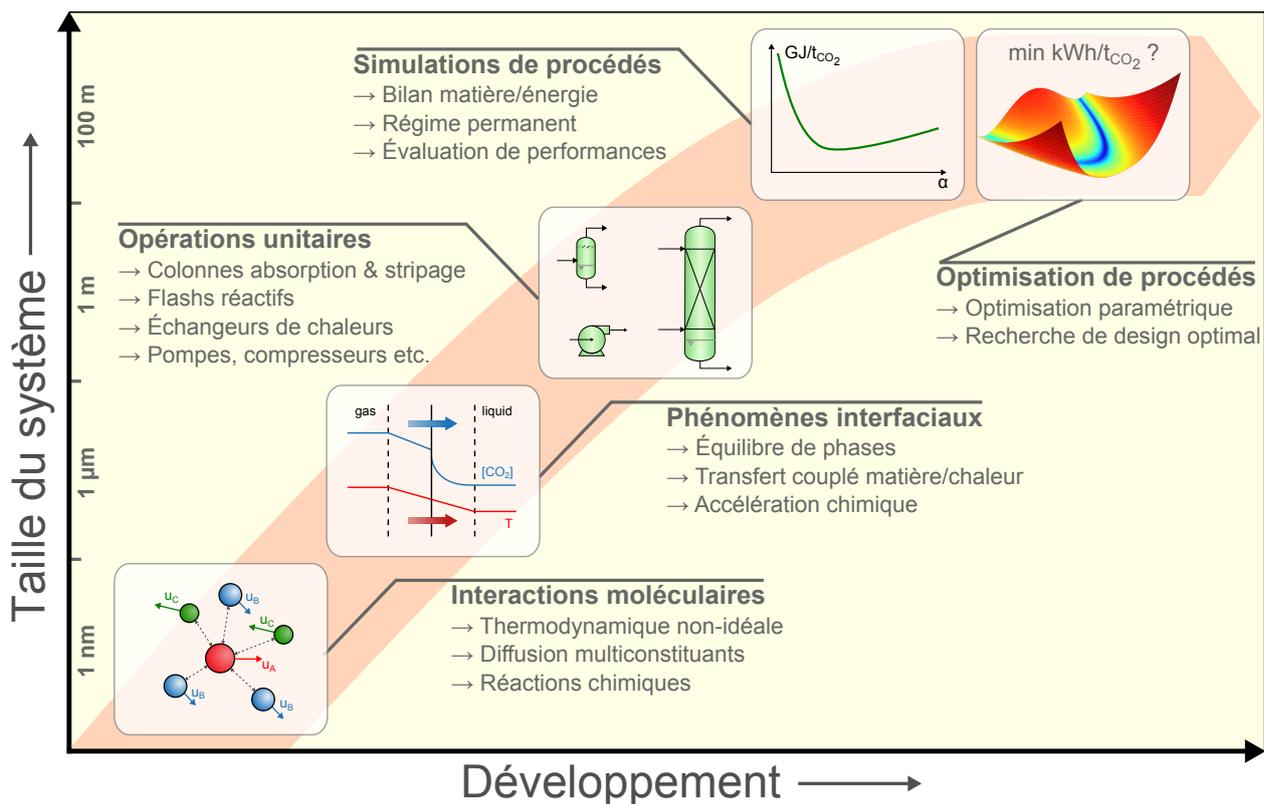


FIGURE 1.15.: Représentation de la démarche de développement de la thèse, partant de la représentation phénoménologique vers la modélisation d'opérations unitaires puis de procédés pour aboutir à l'optimisation à l'échelle du procédé

sur les équations de transport avec transfert entre phases pour les colonnes. Les opérations unitaires peuvent alors être utilisées pour construire un modèle de procédé, basé sur la résolution en régime permanent des bilans de matière et d'énergie. Enfin, des optimisations de procédés peuvent être réalisées en cherchant les paramètres opératoires et dimensions des équipements amenant les meilleures performances.

Ce manuscrit décrit l'ensemble de cette démarche et s'articule selon le plan qui suit. La thèse a par ailleurs fait l'objet de plusieurs communications détaillées en Annexe F.

Le chapitre 2 détaille l'approche adoptée pour la **représentation de la thermodynamique du captage par absorption chimique**. Les paramètres du modèle utilisés sont identifiés à l'aide de données expérimentales de la littérature pour quatre amines. L'utilisation de la thermodynamique dans les différentes opérations unitaires du procédé de captage est également présentée : calculs d'équilibres chimiques, d'équilibres liquide-vapeur et d'échangeurs de chaleur.

Le chapitre 3 présente la **modélisation des deux opérations unitaires limitées par le transfert couplé de matière et d'énergie en présence de réactions chimiques**, à savoir les colonnes d'absorption et de stripping. Ces modèles sont alors validés avec succès sur des données expérimentales provenant

d'un pilote industriel et d'un pilote de laboratoire. L'influence des différents phénomènes sur les performances a été mise en lumière afin de conclure sur les phénomènes les plus limitants pour cette application.

Le chapitre 4 aborde succinctement l'approche utilisée pour la **résolution des bilans à l'échelle du procédé**. Une méthodologie est ensuite détaillée d'une part pour l'**évaluation de la performance énergétique** d'un procédé de captage et de compression intégré avec la centrale électrique, et d'autre part pour l'**estimation du coût du CO₂ évité** à l'aide d'une analyse technico-économique. Une méthode d'optimisation est proposée pour la détermination des paramètres d'un procédé donné, optimaux vis-à-vis de la fonction objectif choisie.

Le dernier chapitre utilise la méthodologie et l'outil développés pour évaluer le **potentiel de différentes configurations de procédés**. La stratégie d'intégration énergétique avec la centrale électrique est discutée et son impact quantifié. Un nouveau dimensionnement du procédé conventionnel à deux colonnes est proposé avec les paramètres opératoires associés, de même que pour quatre modifications de procédé proposées dans la littérature ; ces nouveaux paramètres amènent des gains énergétiques et économiques conséquents.

Des conclusions et remarques générales sont alors tirées de ce travail, en particulier concernant l'intérêt de l'approche technico-économique couplée à une méthode optimisation systématique, et des perspectives d'études et d'amélioration de l'outil développé sont proposées.

Thermodynamique de l'absorption chimique du CO₂

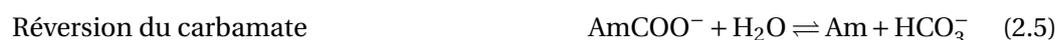
Les procédés de captage de CO₂ par absorption chimique reposent sur la séparation préférentielle du dioxyde de carbone contenu dans le gaz à traiter dans un solvant dit chimique. Dans ce type de solvant, le CO₂ commence par s'absorber en phase liquide (absorption physique) puis réagit avec certains composés du solvant en fonction de sa réactivité. La thermodynamique va conditionner d'une part la solubilité maximale du CO₂ dans le solvant, c'est-à-dire la quantité maximale de CO₂ que le solvant peut absorber, et d'autre part la spéciation de la phase liquide au travers des constantes d'équilibres chimiques. En termes de phénomènes limitants, la thermodynamique affecte alors à la fois la force motrice de l'absorption mais également la cinétique réactionnelle à travers les compositions des espèces réactionnelles en phase liquide. Sur ce constat, il est alors crucial d'avoir une représentation précise des phénomènes et de choisir un modèle à même de décrire rigoureusement la thermodynamique des systèmes étudiés.

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'approche retenue pour la modélisation thermodynamique des solutions électrolytiques ainsi que sa mise en œuvre dans les différentes opérations unitaires du procédé de captage : calculs d'équilibres chimiques, d'équilibre liquide-vapeur et d'échangeurs de chaleur.

2.1 APPROCHES DE MODÉLISATION

La littérature scientifique fournit de nombreuses données thermodynamiques expérimentales pour des solutions d'amines pour différents teneurs en amine, températures et pressions partielles de CO₂. Ces données permettent tout d'abord de déterminer l'intérêt d'un solvant en termes de solubilité du CO₂, de capacité cyclique et d'enthalpie d'absorption comme spécifié dans le chapitre d'introduction générale (page 17). Outre la sélection de solvants, ces données permettent de valider et/ou de développer des modèles thermodynamiques utilisables dans des simulateurs de procédés pour la détermination des équilibres liquide-vapeur.

Le solvant, une fois chargé, est constitué de plusieurs espèces moléculaires et électrolytiques provenant de l'eau, du CO₂ et des amines. Les équilibres chimiques génériques permettant de décrire la spéciation des espèces pour un système H₂O-CO₂-Amines peuvent s'écrire de la façon suivante :



(amines primaires et secondaires seulement)

où Am, AmH⁺ et AmCOO⁻ représentent respectivement l'amine moléculaire, la forme protonée de l'amine et le carbamate issu de l'amine.

On peut distinguer principalement trois types d'approches pour la modélisation des phénomènes thermodynamiques : l'idéalité thermodynamique supposant un état de dilution infinie, une approche corrélative estimant la solubilité du CO₂ de façon empirique et les approches plus fondamentales basées sur des théories phénoménologiques.

2.1.1 Approche idéale

L'approche idéale considère le système comme suffisamment dilué pour se trouver un état de dilution infinie. Afin d'étudier la validité de cette hypothèse, considérons les données expérimentales de Aronu *et al.* (2011a) fournissant la solubilité du CO₂ dans de la MEA à 30%_{mass} pour différentes températures et comparons-les à des simulations effectuées en utilisant un modèle idéal (Figure 2.1).

Le modèle idéal n'utilise pas de coefficients d'activité ni de fugacité et utilise la constante de Henry à dilution infinie pour représenter l'équilibre liquide-vapeur du CO₂. Dans la zone d'absorption (pressions partielles CO₂ inférieures à la pression partielle d'entrée des fumées, de l'ordre de 15 kPa), l'écart entre les prédictions du modèle idéal et les données expérimentales peut atteindre une décade sur la pression partielle (voir la comparaison entre expériences et résultats de simulation en Figure 2.1), les constantes de Henry utilisées sont reportées en Annexe B. Par exemple, pour un taux de charge pauvre de 0,20 mol/mol à 40°C (condition représentative en tête de colonne), Aronu *et al.* (2011a) ont mesuré une pression partielle de 12,3 Pa et le modèle idéal prédit une pression partielle de 1,6 Pa, soit une valeur dix fois inférieure. Cet écart se répercute immédiatement sur la force motrice d'absorption, ce qui aura pour conséquence, à l'échelle du procédé, d'induire des biais sur les hauteurs de colonnes nécessaires à la séparation ainsi que les taux de charge riche et pauvre du solvant, et donc sur la chaleur de régénération.

L'approche idéale ne permettant pas de représenter convenablement la solubilité du CO₂ dans les

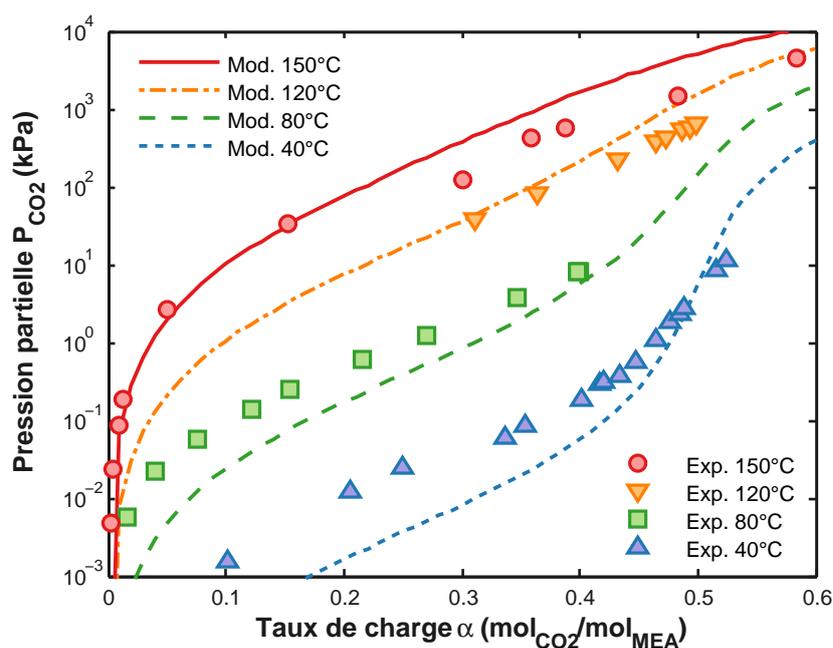


FIGURE 2.1.: Comparaison de la solubilité du CO₂ dans de la MEA (30%_{mass}) obtenue expérimentalement (données de Aronu *et al.* 2011a) et celle simulée avec une approche idéale (dilution infinie)

solutions d'amines, il est nécessaire de s'orienter vers des modèles thermodynamiques plus élaborés.

2.1.2 Approche purement corrélative

Le modèle idéal n'offrant pas une prédictibilité suffisante de la solubilité du CO₂, il est alors envisageable de dériver des corrélations purement mathématiques à partir des données d'équilibre liquide-vapeur comme celles de la Figure 2.1 afin de prédire les pressions partielles de CO₂ à partir de la température et du taux de charge. Bruder *et al.* (2011) ont par exemple proposé une expression mathématique reliant la pression partielle en CO₂ à la température et au taux de charge pour des solutions aqueuses de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP) + piperazine (PZ) et de monoéthanolamine (MEA), de la forme suivante :

$$P_{CO_2} [\text{kPa}] = A \ln \alpha + k_1 + \frac{k_2}{T} + \frac{B}{1 + \exp(k_3 + k_4/T) \exp(\ln \alpha \exp(k_5 + k_6/T))} \quad (2.6)$$

où α est le taux de charge (mol_{CO₂}/mol_{Amine}), T la température (K), A , B , k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 et k_6 des constantes déterminées pour chaque amine et chaque concentration en solvant.

Cette approche fournit de très bons résultats en termes de solubilité du CO₂ dans les solvants considérés. En revanche, elle n'offre aucune extrapolabilité et n'est valable que pour les concentrations en amines et dans les gammes de températures et de taux de charge utilisées pour la détermination des coefficients.

De plus, ce type de relation n'offre aucune garantie sur la détermination des grandeurs autres que la solubilité du CO₂, comme la volatilité de l'amine, la spéciation ionique de la solution ou encore l'écart à l'idéalité de l'enthalpie (terme d'excès). À partir d'un modèle d'équilibre liquide-vapeur, il est théoriquement possible de remonter à une estimation de l'enthalpie d'absorption du CO₂ par la relation de Gibbs-Helmholtz mais cette méthode ne fournit pas une valeur suffisamment précise d'après Kim et Svendsen (2007) puisqu'une erreur de l'ordre de 2 à 3% sur les données de solubilité conduit à un écart de 20 à 30% sur la valeur de l'enthalpie.

Les approches corrélatives sont donc intéressantes pour disposer facilement d'une expression de la solubilité du CO₂ dans les solutions d'amines et réaliser des analyses préliminaires pour la sélection de solvant. Toutefois, elles n'offrent pas le fondement théorique nécessaire pour l'obtention d'une prédictibilité suffisante afin d'être utilisées en simulation de procédé pour des besoins exploratoires, en particulier lorsque le procédé opère en dehors des concentrations en amines et gamme de température et taux de charge utilisés pour la détermination des coefficients.

2.1.3 Approche fondamentale

Afin d'offrir une prédictibilité satisfaisante, des méthodes plus fondamentales ont été proposées pour représenter l'absorption des gaz acides dans des solutions d'amines. On peut distinguer deux approches pour caractériser l'équilibre liquide-vapeur : l'approche homogène, dite $\varphi - \varphi$, qui utilise des coefficients de fugacité pour les deux phases et l'approche hétérogène, dite $\gamma - \varphi$, qui utilise des coefficients de fugacité pour la phase gaz et des coefficients d'activité pour la phase liquide.

L'approche homogène nécessite l'emploi d'une équation d'état à même de représenter correctement les deux phases (espèces ioniques incluses). La plupart des approches sont basées sur l'équation d'état présentée par Furst et Renon (1993); Vallée *et al.* (1999) l'ont par exemple utilisée pour représenter l'absorption de gaz acides dans une solution de DEA. Button et Gubbins (1999) ont eux étendu la théorie SAFT pour pouvoir traiter des mêmes systèmes.

L'approche hétérogène est l'option la plus couramment employée pour les systèmes électrolytiques, elle repose sur l'évaluation de l'énergie de Gibbs d'excès de laquelle sont déduits les coefficients d'activité de la phase liquide pour la représentation du ternaire Amine-eau-CO₂. Des modèles basés sur la théorie de Debye-Hückel corrigée par un terme d'interaction empirique furent d'abord employés. C'est le cas du modèle de Kent et Eisenberg (1976), ou celui de Deshmukh et Mather (1981) régressé pour des amines usuelles par Weiland *et al.* (1993) (MEA, MDEA, DEA, DGA) ou encore le modèle de (Pitzer, 1973) notamment utilisé par Böttinger *et al.* (2008). Ces modèles semi-empiriques ont l'inconvénient d'être utilisables uniquement pour des teneurs en amines et températures proches de celles utilisées pour la régression des termes d'interaction. Les modèles basés sur la composition

locale du mélange fournissent eux un fondement théorique plus abouti et permettent de représenter correctement l'ensemble de la gamme des concentrations. Ainsi, Austgen *et al.* (1989) ont appliqué le premier un modèle NRTL électrolytique (noté e-NRTL) pour prédire la solubilité du CO₂ dans de la MEA et MDEA et ce type de modèle est très employé depuis (Posey, 1996; Hilliard, 2008). Le modèle NRTL électrolytique (Austgen *et al.*, 1989) tend à s'imposer comme référence à l'heure actuelle pour la modélisation des procédés de captage dans une solution aqueuse d'amines, en partie de par son implémentation dans le simulateur de procédé *Aspen Plus*TM. Il prend en compte les interactions de courte portée complétées par un terme de Pitzer-Debye-Hückel pour les interactions électrostatiques et un terme de Born pour tenir compte des variations du potentiel chimique quand la permittivité diélectrique du solvant change ; un solvant mixte eau-amines est donc considéré. Le modèle UNIQUAC étendu aux solutions électrolytiques (noté e-UNIQUAC) tel que formulé par Sander (1984) puis Thomsen et Rasmussen (1999) apporte également le cadre théorique nécessaire à la représentation de ce type de mélange. Il a été utilisé pour représenter l'absorption du CO₂ dans de l'ammoniac (Darde *et al.*, 2010), de la monoéthanolamine (Aronu *et al.*, 2011a; Faramarzi *et al.*, 2009), de la *N*-methyldiethanolamine (Faramarzi *et al.*, 2009) et de la piperazine (Mehdizadeh *et al.*, 2013).

2.2 LE MODÈLE UNIQUAC ÉTENDU AUX SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

L'approche $\gamma - \varphi$ a été adoptée dans ce travail avec l'équation de Peng-Robinson pour caractériser la phase gaz et le modèle e-UNIQUAC pour la phase liquide (Figure 2.2).

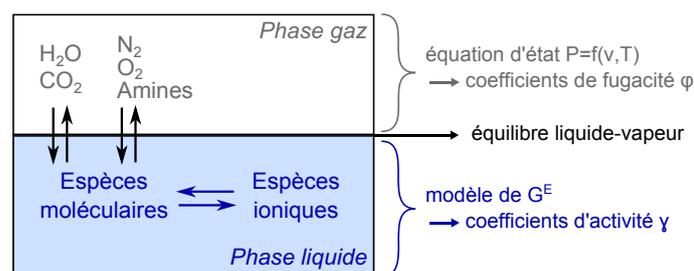


FIGURE 2.2.: Représentation schématique de l'approche $\gamma - \varphi$, basée sur une équation d'état pour la phase gaz et un modèle d'énergie de Gibbs d'excès pour la phase liquide

Les modèles d'énergie de Gibbs sont basés sur la composition locale du mélange. Ce type de modèle distribue l'énergie de Gibbs en différentes contributions pour les interactions de courte, moyenne et longue portée. Les interactions de courte portée (potentiel énergétique en $1/r^6$) sont liées aux forces de répulsion et d'attraction entre les molécules non chargées. Les interactions de longue portée (potentiel proportionnel à $1/r$) correspondent aux interactions entre les espèces ioniques. Les interactions ion-

dipole (potentiel en $1/r^2$) et dipôle-dipôle (potentiel en $1/r^3$) sont des interactions de moyenne portée et sont négligées la plupart du temps.

Le modèle UNIQUAC (pour *UNI*versal *QU*asi *C*hemical) initialement formulé par Abrams et Prausnitz (1975) est aussi un modèle d'énergie de Gibbs d'excès basé sur la composition locale du mélange. Il a été étendu aux solutions électrolytiques par Sander (1984) afin de tenir compte des interactions électrostatiques entre les espèces chargées via un terme de Debye-Hückel.

Dans les procédés de captage, le CO₂ s'absorbe dans un mélange d'eau et d'amines, la prise en compte de ce solvant mixte complexifie la caractérisation thermodynamique des mélanges. Pérez-Salado Kamps (2005) a développé un modèle d'énergie de Gibbs pour des systèmes électrolytiques de plusieurs solvants dans lequel la masse volumique et la constante diélectrique du solvant sont les grandeurs du mélange et dépendent de la composition. Toutefois, considérer l'eau comme unique solvant se révèle beaucoup moins complexe à mettre en œuvre et fournit une représentation suffisamment fidèle du système (Faramarzi, 2010).

Ce travail utilise le modèle UNIQUAC étendu aux solutions électrolytiques (noté e-UNIQUAC) tel que formulé par Thomsen et Rasmussen (1999). Ce modèle a été choisi car sa formulation a recours à moins de paramètres que le modèle e-NRTL tout en offrant la même base théorique. L'eau est considérée comme unique solvant et les coefficients d'activité sont déterminés en utilisant la convention asymétrique.

2.2.1 Expressions du potentiel chimique

Les grandeurs énergétiques telles que l'énergie libre de Gibbs G ou l'enthalpie H ne peuvent pas être exprimées de façon absolue, c'est pourquoi la modélisation des phénomènes thermodynamiques fait toujours intervenir des variations par rapport à un état connu. Le choix de cet état de référence va dépendre du système à représenter et de notre connaissance de celui-ci. Les gaz sont ainsi souvent modélisés en termes d'écart par rapport au gaz parfait dans les mêmes conditions de température et de pression. Pour des liquides, on peut soit prendre comme référence le gaz parfait, le constituant liquide pur ou encore le constituant pris dans un état de dilution infinie.

Outre le choix de l'état de référence, plusieurs échelles peuvent être utilisées pour quantifier les concentrations, il peut s'agir des fractions molaires x , de la molalité m (mol par unité de masse de solvant) ou encore de la molarité c (mol par unité de volume de solution). Les valeurs des propriétés

thermodynamiques dans l'état de référence vont dépendre de l'échelle choisie.

$$\begin{cases} x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \\ m_i = \frac{n_i}{n_{solv} M_{solv}} \\ c_i = x_i \frac{\rho_{solution}}{M_{solution}} \end{cases} \quad (2.7)$$

avec n la quantité de matière (mol), M la masse molaire (kg.mol^{-1}), ρ la masse volumique (kg.m^{-3}), x la fraction molaire (-), m la molalité ($\text{mol.kg}_{\text{solvant}}^{-1}$) et c la concentration ($\text{mol.m}_{\text{solution}}^{-3}$).

Prenons l'exemple de l'énergie de Gibbs G , à T et P fixé, la variation d'énergie de Gibbs molaire totale (J/mol) s'écrit :

$$dnG = \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

avec μ_i le potentiel chimique du constituant i à T et P (J/mol), défini par :

$$\mu_i = \left(\frac{dnG}{dn_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.9)$$

À partir du potentiel chimique, on définit f_i la fugacité d'un constituant (sans unité) dans la phase considérée :

$$(d\mu_i)_T = RT d \ln f_i \quad (2.10)$$

Pour obtenir la valeur du potentiel chimique à une température et une pression données, il faut alors choisir un état de référence (noté Θ) ainsi qu'une échelle de concentration (notée s). Par intégration de l'équation précédente, le potentiel chimique s'exprime alors par :

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i^{\Theta, s}(T, P) + RT \ln \left(\frac{f_i(T, P, \mathbf{n})}{f_i^{\Theta, s}(T, P, \mathbf{n})} \right) \quad (2.11)$$

où $\mu_i^{\Theta, s}$ et $f_i^{\Theta, s}$ sont respectivement le potentiel chimique et la fugacité de i dans l'état de référence Θ choisi et exprimés dans l'échelle de concentration s (i.e. fraction molaires x , molalités m ou concentrations c). Cette équation peut se réécrire en termes d'activité et de coefficients d'activité :

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P, \mathbf{n}) &= \mu_i^{\Theta, s}(T, P) + RT \ln a_i^{\Theta, s}(T, P, \mathbf{n}) \\ &= \mu_i^{\Theta, s}(T, P) + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^{\Theta, s}(T, P, \mathbf{n}) s_i}{s_i^{\Theta}} \right) \end{aligned} \quad (2.12)$$

où $a_i^{\Theta, s}$ et $\gamma_i^{\Theta, s}$ sont l'activité et le coefficient d'activité (sans unité) de i dans l'état de référence Θ et l'échelle de concentration s (x , m , c), s_i^{Θ} est la concentration de référence. Cette concentration de

référence est prise égale à l'unité exprimée dans l'échelle s .

État de référence et échelles de concentrations

Pour les solutions aqueuses, deux états de références Θ sont couramment employés et on leur associe deux conventions dites *symétrique* et *asymétrique*.

La *convention symétrique* (notée par $\Theta = \circ$) exprime la fugacité de référence $f_i^{\circ,s}$ par :

$$f_i^{\circ,s} = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i s_i^{\circ}}{s_i} \quad \text{soit en terme d'activité} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^{\circ,s} = 1 \quad (2.13)$$

cette convention prend comme référence chaque constituant pur.

La *convention asymétrique* (notée par $\Theta = *$) différencie le solvant des solutés et exprime la fugacité de référence $f_i^{*,s}$ des solutés par :

$$f_i^{*,s} = \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_{solv} \rightarrow 1}} \frac{f_i s_i^*}{s_i} \quad \text{soit en terme d'activité} \quad \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_{solv} \rightarrow 1}} \gamma_i^{*,s} = 1 \quad (2.14)$$

cette convention prend comme référence un solvant pur et les autres espèces sont considérées comme des solutés infiniment dilués ; si plusieurs solvants sont présents, un seul est choisi comme référence et les autres sont exprimées comme étant des solutés.

Toutes ces conventions sont équivalentes et on peut donc écrire le potentiel chimique de plusieurs façons à partir de l'équation (2.12), par exemple :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ,x} + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^{\circ,x} x_i}{x_i^{\circ}} \right) \quad (2.15)$$

$$= \mu_i^{*,x} + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^{*,x} x_i}{x_i^*} \right) \quad (2.16)$$

$$= \mu_i^{*,m} + RT \ln \left(\frac{\gamma_i^{*,m} m_i}{m_i^*} \right) \quad (2.17)$$

Convention adoptée

Dans ce travail, l'échelle des fractions molaire est utilisée et la convention asymétrique est choisie puisque le système est majoritairement constitué d'eau (donc proche de l'état pur), et d'ions dilués (proche de l'état de dilution infinie). Afin d'alléger les notations, on notera γ_w et γ_i^* les coefficients d'activité de l'eau et des solutés respectivement, de sorte que

$$\gamma_w = 1 \quad \text{quand} \quad \begin{cases} x_w \rightarrow 1 \\ x_{i \neq w} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

avec le potentiel chimique s'exprimant comme :

$$\mu_i = \mu_i^{*,x} + RT \ln(\gamma_i^{*,x} x_i) \quad (2.19)$$

la fraction molaire de référence étant égale à 1, elle n'est pas écrite dans l'équation ci-dessus. Si besoin, le coefficient d'activité asymétrique γ_i^* peut être converti selon la convention symétrique par :

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \quad \text{avec le coefficient d'activité à dilution infinie} \quad \gamma_i^\infty = \lim_{\substack{x_i \rightarrow 0 \\ x_{solv} \rightarrow 1}} \gamma_i \quad (2.20)$$

2.2.2 Énergie de Gibbs d'excès

L'énergie de Gibbs d'excès est définie comme l'écart entre l'énergie de Gibbs totale et celle dans l'état de référence, cette énergie est donc fonction d'une part de l'état de référence choisi et d'autre part de l'échelle des concentrations adoptée.

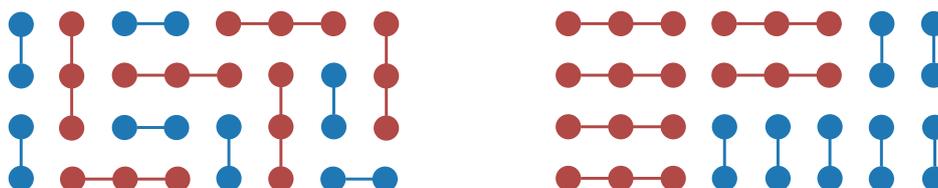


FIGURE 2.3.: Illustration des considérations géométriques de Guggenheim (1952) pour un réseau en deux dimensions (nombre de coordination $z_{coo} = 4$), les molécules bleues occupent 2 sites et ont 6 contacts externes ($r=2$, $q=6$) et les rouges 3 sites et 8 contacts ($r=3$, $q=8$)

Le modèle UNIQUAC original repose sur les hypothèses statistiques et géométriques de Guggenheim (1952), les molécules sont supposées s'organiser dans un réseau régulier en trois dimensions dont les mailles sont équidistantes. La Figure 2.3 illustre le principe pour un mélange binaire dans un réseau à deux dimensions, les molécules rouges occupent trois sites et ont huit contacts alors que les molécules bleues occupent deux sites et ont six contacts.

Sur la base de ces hypothèses, Abrams et Prausnitz (1975) ont formulé un modèle d'énergie de Gibbs d'excès (approximé à l'énergie d'Helmholtz d'excès) où les interactions de courtes distances sont représentées par un terme, dit *combinatoire*, correspondant à l'organisation spatiale des molécules et un terme, dit *résiduel*, lié au passage des molécules de l'état de référence à celui de mélange. Sander (1984) a étendu ce modèle en rajoutant un troisième terme de Debye-Hückel, dit *électrostatique*, pour tenir compte des interactions de longue portée.

L'énergie de Gibbs en convention symétrique se décompose alors comme la somme de ces trois

termes :

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{Comb} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{Res} + \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{D-H} \quad (2.21)$$

Terme combinatoire

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{Comb} = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) - \frac{z_{coo}}{2} \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{\theta_i}\right) \quad (2.22)$$

avec z_{coo} la coordinence comprise entre 6 (structure octaédrique) et 12 (structure hexagonale compacte et cubique à faces centrées) et usuellement prise égale à 10, x_i la fraction molaire, ϕ_i la fraction de volume et θ_i la fraction d'aire surfacique :

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_k x_k r_k} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_k x_k q_k} \quad (2.23)$$

r_i et q_i sont respectivement les paramètres de volume et de surface de Van der Waals du composé i . Pour l'exemple de la Figure 2.3, on aura $r_{rouge} = 3$, $r_{bleue} = 2$, $q_{rouge} = 8$ et $q_{bleue} = 6$.

Ce terme reflète la multiplicité des arrangements possibles des molécules dans l'espace géométrique (Abrams et Prausnitz, 1975). Dans le cas de la Figure 2.3, deux arrangements possibles sont représentés. Dans les deux cas, les fractions de volume ϕ_i et de surface θ_i sont les mêmes, mais les compositions locales x_i sont différentes.

Terme résiduel

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{Res} = - \sum_i x_i q_i \ln\left(\sum_j \theta_j \psi_{ji}\right) \quad (2.24)$$

avec $\psi_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{T}\right)$. Les paramètres u_{ji} sont les paramètres d'interaction énergétique assimilables à des énergies d'activation. Ces paramètres sont symétriques : $u_{ji} = u_{ij} \quad \forall i, j$.

Ce terme reflète les interactions entre les molécules, exprimées sous forme de barrières énergétiques à franchir à l'instar d'une réaction chimique (d'où le nom du modèle : QUasi Chemical).

Terme électrostatique

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{D-H} = -x_w M_w \frac{4A_\varphi}{b^3} \left[\ln\left(1 + b\sqrt{I}\right) - b\sqrt{I} + \frac{b^2 I}{2} \right] \quad (2.25)$$

avec M_w la masse molaire de l'eau (kg/mol). b est une constante égale à 1.50 (kg.mol⁻¹)^{1/2}. I est la force ionique (kg.mol⁻¹) et A_φ le coefficient osmotique de Debye-Hückel.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i \quad ; \quad m_i = \frac{x_i}{x_w M_w} \quad (2.26)$$

$$A_\varphi = \frac{\mathcal{F}^3}{4\pi\mathcal{N}_A} \left(\frac{\rho_w}{2(\epsilon_0\epsilon_{r,w}RT)^3} \right)^{1/2} \quad (2.27)$$

avec \mathcal{F} la constante de Faraday (C/mol), \mathcal{N}_A la constante d'Avogadro (mol^{-1}), ρ_w la masse volumique de l'eau à T (kg/m^3), ϵ_0 la permittivité du vide ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température (K) et $\epsilon_{r,w}$ la permittivité relative de l'eau (reliée à la pression et la température par Bradley et Pitzer, 1979).

Dérivation d'autres grandeurs

À partir de l'énergie de Gibbs d'excès, il est possible d'exprimer les autres grandeurs thermodynamiques nécessaires pour la description des mélanges, comme les coefficients d'activité utiles pour la détermination des équilibres chimiques et de phases ou l'enthalpie d'excès pour la détermination de l'enthalpie des mélanges.

Les coefficients d'activité s'expriment par dérivation de l'énergie de Gibbs d'excès par rapport aux compositions :

$$\ln \gamma_i = \left. \frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq i} = (\ln \gamma_i)_{Comb} + (\ln \gamma_i)_{Res} + (\ln \gamma_i)_{D-H} \quad (2.28)$$

avec les contributions des termes combinatoire, résiduel et de Debye-Hückel. Dans la convention asymétrique adoptée dans ce travail, le coefficient d'activité de l'eau et ceux des solutés s'expriment comme :

$$\ln \gamma_w = (\ln \gamma_w)_{Comb} + (\ln \gamma_w)_{Res} + (\ln \gamma_w)_{D-H} \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma_i^* = (\ln \gamma_i^*)_{Comb} + (\ln \gamma_i^*)_{Res} + (\ln \gamma_i^*)_{D-H} \quad (2.30)$$

avec la convention : $\gamma_i \xrightarrow{x_i \rightarrow 1} 1$ et $\gamma_i^* \xrightarrow{x_i \rightarrow 0} 1$. Les différents termes sont calculés à partir des paramètres du modèle en utilisant les expressions analytiques des dérivées partielles de G^E/RT par rapport aux compositions.

De façon similaire, l'enthalpie d'excès du mélange H^E (J/mol) est obtenue à l'aide de la relation de Gibbs-Helmoltz par dérivation de l'enthalpie libre d'excès par rapport à la température :

$$H^E = -T^2 \left. \frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right|_{P,x} = (H^E)_{Comb} + (H^E)_{D-H} \quad (2.31)$$

Le terme combinatoire ne dépend pas de la température, seuls les termes résiduels et électrostatiques sont donc calculés en utilisant les expressions analytiques des dérivées partielles de G^E/T par rapport à T.

2.2.3 Paramètres du modèle

Le modèle e-UNIQUAC nécessite la connaissance pour chaque molécule des aires et volumes de Van der Waals r_i et q_i pour le terme combinatoire. Pour les espèces moléculaires, Abrams et Prausnitz (1975) utilisent les considérations géométriques décrites par Bondi (1968). Pour les espèces ioniques en revanche, Thomsen (1997) explique que les dimensions effectives des ions en solution sont différentes des dimensions qu'elles auraient dans un réseau cristallin du fait de la couche de solvation. En conséquence, les paramètres r_i et q_i des espèces ioniques sont considérés comme ajustables dans le modèle UNIQUAC étendu aux électrolytes.

Le terme résiduel de l'énergie de Gibbs d'excès requiert la connaissance des paramètres d'interaction pour chaque binaire considéré. Ces coefficients sont considérés dépendant de la température à l'aide de deux paramètres ajustables pour chaque binaire u_{ji}^0 et u_{ji}^T :

$$u_{ji} = u_{ji}^0 + u_{ji}^T(T - 298,15) \quad ; \quad \forall (i, j) = 1, \dots, N_C \quad (2.32)$$

Le terme électrostatique de Debye-Hückel ne nécessite aucun paramètre ajustable, la charge de l'espèce considérée ainsi que la masse volumique de la solution et constante diélectrique de l'eau en fonction de la température et pression suffisent.

L'ensemble des paramètres ajustables devra être identifié à partir des données expérimentales disponibles dans la littérature, la procédure d'identification des paramètres et les résultats pour différents solvants sont présentés en section 2.5.

2.3 ÉQUILIBRES CHIMIQUES EN PHASE LIQUIDE

Les réactions équilibrées en phase liquide vont conditionner la répartition entre les espèces moléculaires et les espèces ioniques dans cette phase. Les équilibres réactionnels relatifs au système CO₂ – H₂O-amines ont été présenté en section 2.1 de ce chapitre.

On associe à ces réactions une constante d'équilibre thermodynamique définie par :

$$\mathcal{K}_k = \sum_i a_i^{\nu_{i,k}} \quad (2.33)$$

où $\nu_{i,k}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction k et a_i l'activité de l'espèce. À noter qu'il faut être très vigilant dans la définition de \mathcal{K} par rapport à la convention adoptée pour l'activité.

La dépendance en température est souvent corrélée à l'aide de données expérimentales selon la forme

générale :

$$\ln \mathcal{K}_k = a + \frac{b}{T} + c \ln T + dT \quad (2.34)$$

La résolution du système d'équations décrivant un ensemble d'équilibres chimiques peut se faire selon deux méthodes numériques : stœchiométrique et non stœchiométrique. La méthode stœchiométrique résout les relations d'équilibres chimiques (constantes d'équilibres de l'équation (2.33)) et les bilans de matière simultanément; il s'agit alors de trouver les racines d'un système d'équations non linéaires. Cette méthode a d'abord été implémentée, mais ne se révéla pas assez robuste puisque trop sensible à l'initialisation. La méthode non stœchiométrique est basée sur une minimisation de l'énergie de Gibbs contrainte par les bilans sur chaque atome pour une température et une pression fixées.

2.3.1 Équilibre chimique

Avec la méthode non stœchiométrique, les équilibres chimiques sont résolus par minimisation de l'énergie de Gibbs totale soumise aux bilans de matière :

$$\min_{\mathbf{n}} \frac{G(\mathbf{n})}{RT} \quad \text{soumis à} \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{b} \quad (2.35)$$

avec \mathbf{A} la matrice élémentaire constituée des éléments a_{ji} égaux au nombre d'atomes j dans la molécule i , \mathbf{b} le vecteur d'éléments b_j égaux au nombre total d'atomes j initialement présents dans le système. Ces contraintes expriment les bilans de matière sur chaque élément. Comme on a un nombre moins élevé d'atomes (généralement C, N, O et H) que de constituants, écrire les bilans de la sorte permet de réduire la taille du problème et s'affranchir des coefficients stœchiométriques.

À partir des potentiels chimiques de référence à la température T , on peut écrire le potentiel chimique d'un composé i en termes de coefficient d'activité :

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{\gamma_i^\ominus n_i}{n_t} \quad (2.36)$$

où $n_t = \sum_i n_i$ est la quantité de matière totale dans le système. \ominus représente l'état de référence dans la convention asymétrique adoptée, c'est-à-dire l'état de dilution infinie. Ainsi, pour l'eau $\mu_i^\ominus = \mu_i^{\circ,x}$ et $\gamma_i^\ominus = \gamma_i^{\circ,x}$ et pour les solutés $\mu_i^\ominus = \mu_i^{*,x}$ et $\gamma_i^\ominus = \gamma_i^{*,x}$ (voir la section 2.2.1).

L'énergie de Gibbs à température et pression fixée peut alors s'écrire de façon adimensionnelle comme

$$\left(\frac{nG}{RT} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \frac{\mu_i}{RT} = \sum_{i=1}^{N_c} n_i \left(\frac{\mu_i^\ominus(T)}{RT} + \ln \frac{\gamma_i^\ominus n_i}{n_t} \right) \quad (2.37)$$

Il s'agit d'un problème d'optimisation sous contraintes d'égalités, la méthode de résolution utilisée est

basée sur les multiplicateurs de Lagrange λ_k ; le lagrangien s'écrit :

$$\mathcal{L}(\mathbf{n}, \boldsymbol{\lambda}) = \sum_{i=1}^{N_E} n_i \frac{\mu_i}{RT} + \sum_{k=1}^{N_E} \lambda_k \left(b_k - \sum_{i=1}^{N_E} a_{ki} n_i \right) \quad (2.38)$$

on se ramène alors à un problème non contraint en exprimant la condition nécessaire de minimum par :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = \frac{\mu_i}{RT} - \sum_{k=1}^{N_E} A_{ki} \lambda_k = 0 \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_k} = b_k - \sum_{i=1}^{N_C} A_{ki} n_j = 0 \quad k = 1, \dots, N_E \quad (2.40)$$

comme l'énergie de Gibbs est non-linéaire en fonction de \mathbf{n} , les dérivations par rapport à n_i donnent un système d'équations non linéaires. Les contraintes étant linéaires, les dérivations par rapport à λ_k donnent des équations linéaires.

Ces conditions définissent un système de N_C équations non linéaires et N_E équations linéaires de $N_C + N_E$ variables (multiplicateurs de Lagrange λ et composition \mathbf{n}). Smith et Missen (1982) ont proposé un algorithme efficace pour minimiser le lagrangien pour une solution idéale, Austgen (1989) l'a notamment appliqué à des systèmes non idéaux à l'aide d'une boucle itérative supérieure sur les coefficients d'activité. L'algorithme itératif présenté ici est tiré de Michelsen et Mollerup (2007) et tient compte de la non-idéalité du système de façon explicite. Le fait que les contraintes soient linéaires est exploité pour obtenir des valeurs intermédiaires des multiplicateurs de Lagrange (pour l'estimation actuelle de la composition) ; de nouvelles estimations sont alors calculées et la procédure est répétée jusqu'à convergence sur la composition.

La linéarisation de l'équation (2.39) autour de l'estimation actuelle de la composition donne :

$$\frac{\mu_i(\mathbf{n})}{RT} + \sum_{j=1}^{N_C} \frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\mu_i}{RT} \right)_{\mathbf{n}} \Delta n_j - \sum_{k=1}^{N_E} A_{ki} \lambda_k = 0 \quad (2.41)$$

À partir de l'écriture du potentiel chimique (2.36), les dérivées par rapport à la composition s'expriment comme (avec δ_{ij} le symbole de Kronecker) :

$$\frac{\partial \mu_i / RT}{\partial n_j} = \frac{\delta_{ij}}{n_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} - \frac{1}{n_t} \quad (2.42)$$

En posant $M_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{n_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j}$ et $u = \frac{\Delta n_t}{n_t}$ l'incrément sur le nombre total de moles, il vient :

$$\frac{\mu_i}{RT} + \sum_{j=1}^{N_C} M_{ij} \Delta n_j - u - \sum_{k=1}^{N_E} A_{ki} \lambda_k = 0 \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.43)$$

Avec les bilans de matière (2.40), ces équations définissent un nouveau système de $(N_C + N_E)$ équations

qui peut être réduit à un système de $N_E + 1$ équations d'après Smith et Missen (1982) en exprimant le vecteur de direction $\Delta \mathbf{n}$:

$$\Delta \mathbf{n} = \mathbf{M}^{-1} \left(\mathbf{A}^T \boldsymbol{\lambda} - \frac{\boldsymbol{\mu}}{RT} \right) + \mathbf{n} u \quad (2.44)$$

Dans cette équation, il a été supposé que le produit $\mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$ est égal à la matrice identité, c'est-à-dire que les dérivées des coefficients d'activité sont approximées à zéro (mais interviennent quand même dans la matrice \mathbf{M}). Smith et Missen (1982) ont également prouvé que prendre $u = 0$ conduit toujours à un algorithme de descente, comme cela a une influence très faible sur le schéma de convergence celui-ci a été conservé.

En utilisant le vecteur de direction, le système réduit s'écrit :

$$\mathbf{A} \Delta \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (2.45)$$

$$\mathbf{I}^T \Delta \mathbf{n} - \Delta n_t = 0 \quad (2.46)$$

ce qui mène au système final à résoudre sur les multiplicateurs de Lagrange $\boldsymbol{\lambda}$ et l'incrément u sur le nombre total de mole :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{A}^T & \mathbf{b}^T \\ \mathbf{b} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\lambda} \\ u \end{pmatrix} = \frac{1}{RT} \begin{pmatrix} \mathbf{A} \mathbf{M}^{-1} \boldsymbol{\mu} \\ \mathbf{n}^T \boldsymbol{\mu} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Ainsi, à chaque itération, une nouvelle composition est estimée par :

$$\mathbf{n}^{(k+1)} = \mathbf{n}^{(k)} + \omega^{(k)} \Delta \mathbf{n}^{(k)} \quad (2.48)$$

avec $\omega^{(k)}$ un pas compris entre 0 et 1, obtenu par une recherche linéaire minimisant $G = \sum_i n_i \mu_i$ pour accélérer la convergence (la condition d'Armijo est utilisée ici).

2.3.2 État de référence

En utilisant cette méthode, il faut être en mesure de pouvoir calculer les potentiels chimiques de référence μ_i^\ominus à la température de travail. Ceux-ci peuvent être calculés à partir de la relation de Gibbs-Helmoltz qui exprime la variation du potentiel chimique dans son état standard en fonction de la température :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^\ominus}{RT} \right) = - \frac{\Delta_f H_i^\#(T)}{RT^2} \quad (2.49)$$

Algorithme 2.1 Minimisation de l'énergie de Gibbs pour la résolution des équilibres chimiques**Fixé :** T, P, \mathbf{n}_{alim}

! Initialisation

Calcul des éléments dans le système $\mathbf{b} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}_{alim}$ $n_i^{(1)} = \mathbf{n}_{alim}$

!-----

Tant que $\max_i \left| \frac{\delta n_i^{(k)}}{n_i^{(k)}} \right| \leq \epsilon$ Calcul des coefficients d'activité et des dérivées $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j}$ par le modèle e-UNIQUACCalcul des potentiels chimiques $\mu_i^{(k)}$ et de la matrice $\mathbf{M}^{(k)}$ Résolution du système linéaire (2.47) par décomposition LU pour obtenir les $\lambda_i^{(k)}$ et $u^{(k)}$ Calcul de $\Delta \mathbf{n}^{(k)}$ avec (2.44) et $\omega^{(k)}$ par une recherche linéaireCalcul d'une nouvelle estimation de la composition $\mathbf{n}^{(k+1)}$ avec (2.48)**Fin tant que**

!-----

Calcul des fractions molaires finales par $x_i = n_i / n_t$

avec $\mu_i^\ominus(T_{ref}) = \Delta_f G_i^\ominus = \Delta_f H_i^\ominus - T_{ref} S_i^\ominus$ l'énergie de Gibbs de formation à $T_{ref} = 298,15$ K et $\Delta_f H_i^\ominus(T)$ l'enthalpie de formation du composé i à T , extrapolable à partir de l'enthalpie de formation à T_{ref} via la capacité calorifique du corps pur.

$$\Delta_f H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + \int_{T_{ref}}^T C_{P,i}^\ominus dT \quad (2.50)$$

Ainsi, il est possible de déterminer le potentiel chimique de référence à T d'un composé en connaissant son enthalpie de formation, son énergie de Gibbs de formation (ou l'entropie de formation) et la variation de sa capacité calorifique en fonction de la température. Brewer (1982) a regroupé de telles informations pour une grande quantité de composés aussi bien en phase gaz qu'en phase aqueuse. Pour l'eau, l'état de référence va correspondre à l'état standard et pour les solutés il correspondra à l'état de dilution infinie en phase aqueuse.

Toutefois, la connaissance des constantes de réaction peut fournir des informations beaucoup plus précises sur la variation des potentiels chimiques de référence en fonction de la température. Celles-ci ont en effet été régressées directement sur des systèmes réels et sont à privilégier pour affiner la détermination de l'état de référence. Pour une réaction k , la constante d'équilibre de la réaction \mathcal{K}_k à T est reliée aux potentiels chimiques de référence par :

$$RT \ln \mathcal{K}_k(T) = - \sum_{i=1}^{N_C} \nu_{i,k} \mu_i^\ominus(T) \quad (2.51)$$

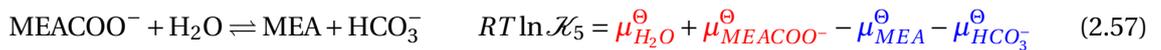
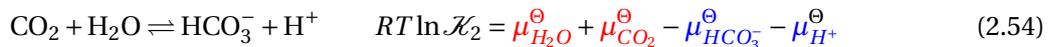
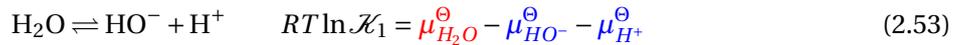
En connaissant N_r constantes de réactions, il reste à fixer $N_C - N_r$ potentiels chimiques pour obtenir un système complètement déterminé. Pour obtenir un ensemble cohérent de potentiels chimiques, on

peut les prendre tout simplement égaux à zéro. Il faut toutefois veiller à disposer d'au moins un degré de liberté pour chaque réaction dans le choix des constituants. Les potentiels chimiques sont alors déterminés par

$$\mu^\ominus(T) = -RT \begin{bmatrix} \nu^T \\ E \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \ln \mathcal{K} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} = -RT [M] \begin{bmatrix} \ln \mathcal{K} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (2.52)$$

où ν^T est la matrice ($N_r \times N_c$) transposée de la matrice stœchiométrique, $\ln \mathcal{K}$ le vecteur des logarithmes des constantes d'équilibre à T et E une matrice base exprimant quels potentiels chimiques sont choisis comme nuls. La matrice E est remplie de zéros excepté un élément par ligne correspondant au potentiel chimique fixé.

À titre d'exemple, détaillons la méthode de détermination des potentiels chimiques pour le système réactionnel de la MEA de $N_c = 9$ constituants et $N_r = 5$ réactions.



Les potentiels chimiques indiqués en bleu (H^+ , HO^- , HCO_3^- et MEA) sont les $N_c - N_r = 4$ potentiels chimiques choisis comme nuls et ceux en rouges sont les cinq potentiels calculés à partir des constantes d'équilibres. Connaissant les dépendances en température des constantes d'équilibres (2.34), comme la matrice $[M]$ ne dépend que du système chimique, on peut écrire chaque potentiel chimique en fonction de la température par :

$$\frac{\mu_i^\ominus(T)}{RT} = a_{\mu,i} + \frac{b_{\mu,i}}{T} + c_{\mu,i} \ln T + d_{\mu,i} T \quad (2.58)$$

avec les coefficients $a_{\mu,i}$ calculés par (expression identique pour b_μ , c_μ et d_μ) :

$$\mathbf{a}_\mu = - \begin{bmatrix} \nu^T \\ E \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

cette procédure permet de disposer d'un ensemble de potentiels chimiques de référence cohérents avec les constantes d'équilibres.

2.4 ÉQUILIBRES DE PHASES

2.4.1 Condition d'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre thermodynamique entre les phases gaz et liquide est satisfait lorsqu'il y a équilibre thermique (température), mécanique (pression) et égalité des fugacités $f_i^G = f_i^L$. De par le choix de la convention, la fugacité de référence de l'eau est prise égale à sa pression de vapeur saturante à la température considérée (constituant pur) et les fugacités de référence des solutés sont égales aux constantes de Henry à dilution infinie à la température considérée.

La condition d'équilibre liquide-vapeur donne alors pour les solutés :

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i^* x_i \mathcal{H}_{i,w}^\infty \quad (2.60)$$

pour l'eau (convention symétrique), l'équilibre de phase s'écrit :

$$\varphi_w y_w P = \gamma_w x_w \varphi_w^{sat} P_w^{sat} \quad (2.61)$$

où $\mathcal{H}_{i,w}^\infty$ est la constante de Henry du composé i dans l'eau à dilution infinie, P_w^{sat} la pression de vapeur saturante de l'eau à la température T . La correction de pression de Poynting est prise égale à l'unité compte tenu des faibles pressions où peuvent se dérouler les équilibres de phases (1-5 bar).

Les coefficients de fugacité en phase gaz φ sont calculés à l'aide de l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) et les coefficients d'activité à l'aide du modèle e-UNIQUAC en utilisant les expressions analytiques des dérivées de l'énergie de Gibbs d'excès par rapport aux compositions :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (2.62)$$

Disposant généralement de corrélations pour la pression de vapeur saturante des amines en fonction de la température et non des constantes de Henry, l'équilibre liquide-vapeur pour l'amine est écrit en convertissant le coefficient d'activité asymétrique de l'amine en coefficient symétrique avec l'équation (2.20).

$$\varphi_{Am} y_{Am} P = \gamma_{Am}^* \gamma_{Am}^\infty x_{Am} \varphi_{Am}^{sat} P_{Am}^{sat} \quad (2.63)$$

Les relations d'équilibres liquide-vapeur sont souvent notées sous la forme concise $y_i = K_i x_i$, où K_i est

la constante d'équilibre liquide-vapeur du constituant , définie par :

$$\begin{cases} K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \gamma_i^*(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \frac{\mathcal{H}_{i,w}^\infty(T)}{\varphi_i(T, P, \mathbf{y}) P} & \text{pour les solutés} \\ K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) = \gamma_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \frac{\varphi_i^{sat}(T) P_i^{sat}(T)}{\varphi_i(T, P, \mathbf{y}) P} & \text{pour les solvants} \end{cases} \quad (2.64)$$

Ces constantes d'équilibres liquide-vapeur servent à relier directement les fractions molaires en phases gaz et liquide et sont utilisées dans les calculs dès lors qu'une interface gaz-liquide existe (colonnes d'absorption et de strippage, échangeurs de chaleur diphasiques et ballons séparateurs gaz-liquide).

2.4.2 Calcul des points de bulle et de rosée

Point de bulle Le calcul du point de bulle (apparition de la première bulle de gaz) intervient essentiellement lorsque l'on souhaite réaliser un test de phase afin de déterminer l'état physique d'un mélange : liquide, gazeux ou mélange gaz-liquide. Les relations considérées sont les relations d'équilibres liquide-vapeur et les conditions de continuité des phases liquide et gaz (Vidal, 1997) :

$$y_i = K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) x_i \quad (2.65)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_i y_i = 1 \quad (2.66)$$

Connaissant la température et la composition de la phase liquide \mathbf{x} , la condition à réaliser devient :

$$F_{bulle} \equiv \sum_i K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) x_i - 1 = 0 \quad (2.67)$$

Ainsi, connaissant la composition de la phase liquide et la température, on peut déterminer la pression de bulle à l'aide d'une simple méthode de Newton. De façon similaire, on peut déterminer la température de bulle en fixant la pression de travail et en itérant sur la température. Il faut alors réaliser un calcul de réacteur de Gibbs (équilibres chimiques) à chaque itération puisque la température est modifiée. Dans les deux cas, quelques itérations suffisent pour satisfaire le critère de convergence $|F_{bulle}| \leq \epsilon = 10^{-9}$.

Point de rosée Le calcul du point de rosée (apparition de la première goutte de liquide) intervient lui aussi lorsque l'on souhaite réaliser un test de phase afin de déterminer l'état physique d'un mélange. Les relations considérées sont arrangées de façon légèrement différente puisque cette fois-ci c'est la composition de la phase gaz qui est fixée (Vidal, 1997) :

$$F_{rosée} \equiv \sum_i \frac{y_i}{K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y})} - 1 \quad (2.68)$$

L'algorithme utilisé pour le calcul de la pression et de la température de rosée est le même que pour le point de bulle, à la différence que c'est la composition de la phase gaz y qui est fixée donc le calcul des équilibres chimiques est réalisé à chaque itération et la fonction $F_{rosée}$ est utilisée à la place de F_{bulle} .

2.5 IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DU MODÈLE E-UNIQUAC

La littérature fournit différents types de données expérimentales pour les systèmes binaires ou ternaires considérés, ces données sont utilisées pour identifier les paramètres du modèle e-UNIQUAC décrit plus haut. Les paramètres du système H₂O-CO₂ ayant déjà été déterminés par Thomsen et Rasmussen (1999), il reste à déterminer les paramètres pour les systèmes H₂O-Amine et H₂O-CO₂-Amine. Parmi les données expérimentales, les mesures d'enthalpie d'excès et d'enveloppes de phase en fonction des températures et concentrations sont utilisées pour le système H₂O-Amine. Pour le système H₂O-CO₂-Amine, les mesures de pressions totales et de solubilités du CO₂ en fonction des températures, teneur en amine et taux de charge sont utilisées.

2.5.1 Procédure d'optimisation

Identifier les paramètres thermodynamiques revient à optimiser les paramètres du modèle e-UNIQUAC pour que les prédictions du modèle représentent au mieux l'ensemble des données expérimentales disponibles. Le problème d'optimisation est exprimé comme une minimisation selon les moindres carrés, en utilisant la fonction objectif suivante :

$$F_{min}(\mathbf{X}) = \sum_{i=1}^{N_{data}} \left(\frac{Y_i^{mod}(\mathbf{X}) - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right)^2 \quad (2.69)$$

où \mathbf{X} est le vecteur des paramètres à identifier (r , q , u^0 , u^T). Y^{exp} et Y^{mod} sont respectivement les données expérimentales et les résultats de simulation. Les données expérimentales peuvent être de plusieurs types. Il peut s'agir de données sur le système binaire eau-amine comme les pressions de bulle et de rosée, les coefficients d'activité de l'eau et de l'amine, ou encore l'enthalpie d'excès, à chaque fois en fonction de la température et de la teneur en amine. Pour le système ternaire eau-CO₂-amine, la littérature fournit des données de pression partielle en CO₂ et de pression totale en fonction de la température, du taux de charge et de la teneur en amine.

Les paramètres \mathbf{X} du modèle sont bornés dans l'intervalle [0,1;20] pour les paramètres r et q et dans les bornes [-5000;5000] et [-50;50] respectivement pour les paramètres u^0 et u^T .

La procédure d'optimisation repose sur l'utilisation de deux algorithmes d'optimisation : un algorithme génétique et une méthode de quasi-Newton (BFGS). L'algorithme génétique est une

méthode de convergence quasi-globale apte à trouver un optimum dans l'espace de recherche complet sans nécessiter d'initialisation précise, alors que la méthode de quasi-Newton est localement convergente et est très efficace dans le voisinage du point optimal. La première méthode est utilisée lorsqu'aucune information n'est disponible sur les paramètres étudiés et permet d'obtenir une très bonne approximation du point optimal. La seconde méthode est utilisée lorsqu'une première approximation est disponible (depuis une régression précédente ou depuis la littérature). Pour l'optimisation, l'implémentation en FORTRAN de l'algorithme génétique PIKAIA proposé par Charboneau (1995) ainsi le code L-BFGS de Byrd *et al.* (1995) ont été utilisés.

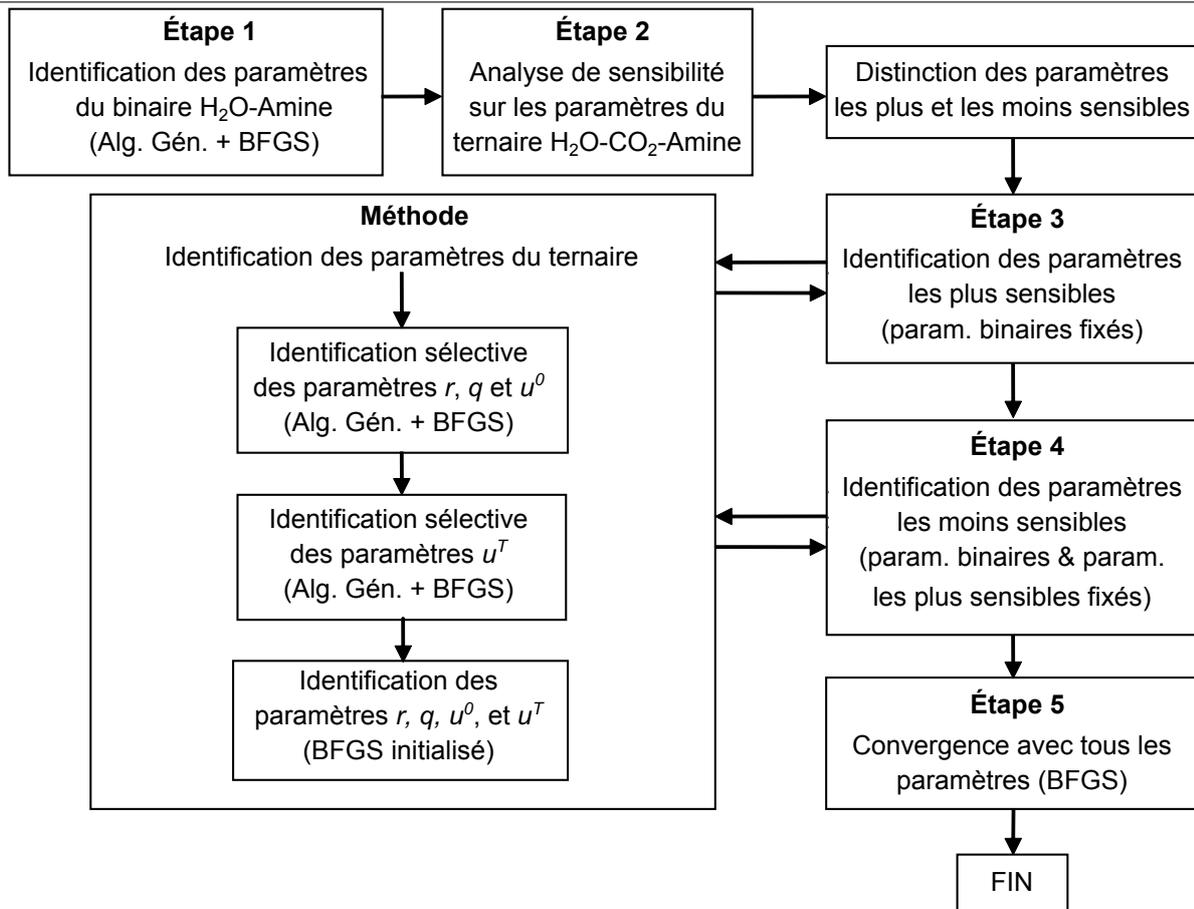
L'efficacité de l'algorithme génétique est en particulier conditionnée par la taille de la population et le nombre de générations qui évoluent. Plus il y aura de paramètres à identifier, plus ces valeurs devront être élevées. Sur la base d'un compromis empirique entre précision et temps de calcul, la taille de la population est fixée à 80 fois le nombre de paramètres à déterminer et le nombre de générations à 10 fois le nombre de paramètres à déterminer. Lorsque la convergence stagne depuis au moins 10 générations, l'algorithme est arrêté. A noter que lors de la génération aléatoire de la première génération, certains individus ont une fonction objectif divergente à cause du terme exponentiel pour le calcul du terme résiduel de l'énergie de Gibbs d'excès. Pour contourner ce problème, les individus divergents ne sont pas retenus et remplacés par des candidats acceptables, une fonction objectif maximale de 500 est utilisée comme critère arbitraire pour la sélection de la population initiale.

Comme mentionné par Aronu *et al.* (2011a), la régression du modèle e-UNIQUAC n'est pas simple et la régression simultanée de l'ensemble des paramètres échoue presque systématiquement. En conséquence, certaines recommandations sont fournies ici pour disposer d'une procédure d'identification robuste quel que soit le solvant. La procédure repose sur une détermination séquentielle des paramètres et sur une analyse de sensibilité pour identifier les paramètres les plus significatifs avant d'utiliser les deux algorithmes. L'algorithme génétique est d'abord utilisé pour obtenir une estimation des paramètres puis l'algorithme BFGS permet de converger vers une solution plus précise. La procédure séquentielle est résumée par l'algorithme 2.2.

2.5.2 Résultats pour la MEA, MDEA, AMP et PZ

La procédure décrite ci-dessus a été utilisée pour identifier les paramètres du modèle e-UNIQUAC pour le cas de référence, la monoéthanolamine (MEA) ainsi que pour la 2-amino-2-méthyl-1-propanol (AMP), la *N*-methyldiethanolamine (MDEA) et la piperazine (PZ).

Les paramètres du système binaire eau-CO₂ ont été pris du travail de Thomsen et Rasmussen (1999) de sorte que seuls les paramètres r et q des amines et ions associés ainsi que les paramètres d'interaction u^0 et u^T correspondants doivent être identifiés. Toutefois, certains paramètres sont

Algorithme 2.2 Procédure d'identification paramétrique du modèle e-UNIQUAC

imposés par les hypothèses du modèle thermodynamique (Thomsen, 1997). L'interaction H^+/H^+ est prise à $(u_{ij}^0; u_{ij}^T) = (0; 0)$, l'interaction H_2O/H^+ est fixée à $(10^4; 0)$, les interactions entre H^+ et les autres molécules sont fixées à $(10^{10}; 0)$, et l'interaction H_2O/H_2O est fixée à $(0; 0)$. Toutes les interactions cation/cation auront un couple $(u_{ij}^0; u_{ij}^T)$ pris égal à $(0; 0)$. Également, les molécules peu susceptibles de se rencontrer se verront fixer des paramètres d'interaction à $(2500; 0)$; 2500 étant une valeur arbitraire pour négliger l'interaction, correspondant à une barrière énergétique très grande. C'est par exemple le cas pour les ions CO_3^{2-} et le CO_2 moléculaire qui sont peu susceptibles de se rencontrer simultanément.

Les données thermochimiques nécessaires pour l'utilisation du modèle thermodynamique sont indiquées dans l'annexe B, en particulier les corrélations pour les pressions de vapeur saturante, la constante de Henry dans l'eau et les constantes d'équilibres chimiques. Les paramètres issus de la littérature ainsi que ceux déterminés par optimisation sont également regroupés dans les Tableaux de l'annexe B.

Le Tableau 2.1 résume les plages de paramètres opératoires des expériences et les écarts obtenus entre le modèle et les données expérimentales. Les écarts sont exprimés en termes d'écart moyen relatif pour

tenir compte de la disparité des types de données expérimentales et de la large gamme de valeurs :

$$Ec. (\%) = \frac{100}{N_{data}} \times \sum_i^{N_{data}} \left| \frac{Y_i^{mod} - Y_i^{exp}}{Y_i^{exp}} \right| \quad (2.70)$$

TABLE 2.1.: Résumé des conditions opératoires des données expérimentales utilisées et écarts obtenus entre le modèle et les mesures

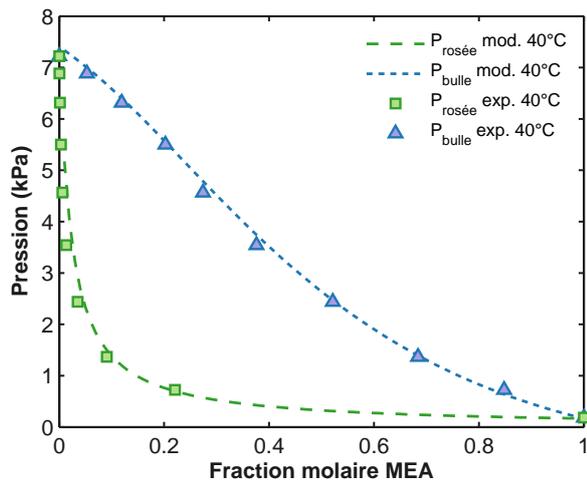
Système	Données	T (°C)	Amine (% _{mass})	α_{CO_2} (mol _{CO₂} /mol _{Am})	Nb. points	Ec.
MEA-H ₂ O	$P_{bulle} / P_{rosée}$	10-90	0-100	-	98	4,5 %
	H	25-69	0,7-98	-	55	9,4 %
MEA-CO ₂ -H ₂ O	P_{CO_2}	40-150	15-45	0-0,78	387	20,6 %
	P_{tot}	60-120	15-45	0,14-0,78	99	14,9 %
MDEA-H ₂ O	$P_{bulle} / P_{rosée}$	40-100	3-78	-	57	0,7 %
	H^E	25-70	32-99	-	51	4,5 %
MDEA-CO ₂ -H ₂ O	P_{CO_2}	40-140	18-50	0-0,99	214	15,3 %
	P_{tot}	25-75	26-47	0-0,99	68	12,0 %
AMP-H ₂ O	$P_{bulle} / P_{rosée}$	20-145	0-98	-	92	7,3 %
	H^E	35	21-98	-	16	4,6 %
AMP-CO ₂ -H ₂ O	P_{CO_2}	40-140	18-30	0,04-0,97	138	19,3 %
	P_{tot}	40-80	18-36	0,15-0,99	56	27,0 %
PZ-H ₂ O	$P_{bulle} / P_{rosée}$	113-199	0-100	-	33	4,6 %
PZ-CO ₂ -H ₂ O	P_{CO_2}	25-120	1,7-15	0,05-0,98	176	23,9 %
	P_{tot}	40-60	1,7-15	0,22-0,88	62	6,9 %

Système ternaire MEA-CO₂-H₂O

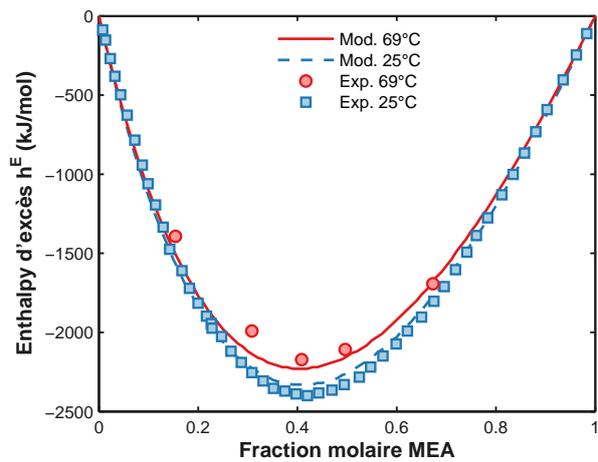
Le modèle e-UNIQUAC a déjà été régressé pour la monoéthanolamine par Faramarzi *et al.* (2009) ainsi que Aronu *et al.* (2011a). Les paramètres de ce solvant ont été identifiés de manière à tester et valider la procédure de régression décrite ci-avant en section 2.5.1.

Pour le binaire MEA-H₂O, les données d'enthalpies d'excès de Posey (1996) à 69 °C et de Touhara *et al.* (1982) à 25 °C ont été utilisées, de même que les données d'enveloppes de phase (pressions de bulle et de rosée) de Belabbaci *et al.* (2010) entre 10 et 90 °C. Pour le ternaire MEA-CO₂-H₂O, les mesures de solubilité du CO₂ et pression totale en fonction de la température, teneur en amine et taux de charge de nombreux auteurs ont été utilisées (Aronu *et al.*, 2011a; Austgen *et al.*, 1989; Posey, 1996; Jou *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 1976; Goldman et Leibush, 1959; Ma'mun *et al.*, 2005; Shen et Li, 1992), couvrant une large gamme de températures (40 à 150 °C), de teneur en amine (15 à 45 % massique) et de taux de charge (0 à 0,8 mol/mol).

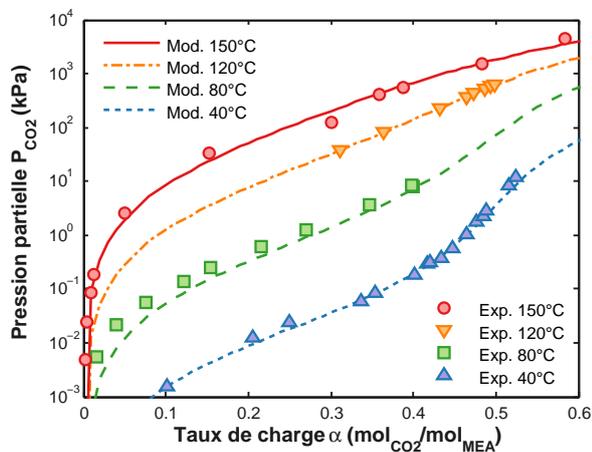
Des comparaisons entre modèle et expériences sont données en Figure 2.4. De façon générale, le modèle e-UNIQUAC arrive très bien à représenter les données expérimentales pour le binaire eau-



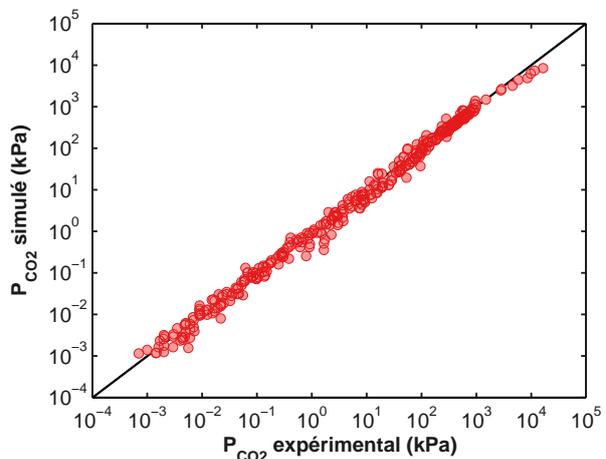
(a) Enveloppe de phase du binaire H₂O-MEA à 40 °C, données de Belabbaci *et al.* (2010)



(b) Enthalpie d'excès du binaire H₂O-MEA, données de Posey (1996); Touhara *et al.* (1982)



(c) Solubilité du CO₂ dans de la MEA 30 %_{mass}, données d'Aronu *et al.* (2011a)



(d) Courbe de parité de la pression partielle de CO₂ pour toutes les données de P_{CO_2}

FIGURE 2.4.: Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la MEA

MEA (Figures 2.4a et 2.4b). On note que le modèle tend à surestimer l'enthalpie d'excès du mélange binaire à 25 °C et à la sous-estimer à 69 °C. La solubilité du CO₂ est correctement prédite par le modèle (Figures 2.4c et 2.4d) dans une large gamme de température et concentrations. Le modèle tend légèrement à sous-estimer la pression partielle en CO₂ pour des taux de charges inférieurs à 0,25 mol/mol mais la concordance entre les données mesurées et les résultats de simulation est tout à fait acceptable puisque l'écart moyen est de l'ordre de 20 % pour la pression partielle de CO₂ (Tableau 2.1). En guise de comparaison avec d'autres régressions de la littérature, Aronu *et al.* (2011a) obtenait le même ordre de grandeur avec 24 % d'écarts sur les pressions partielles de CO₂. Avec le modèle e-NRTL, Zhang *et al.* (2011) obtiennent des écarts de l'ordre de 26 % sur les pressions partielles de CO₂ dans les mêmes gammes expérimentales.

La procédure d'identification adoptée a permis d'obtenir un ensemble de paramètres du modèle

e-UNIQUAC, permettant de représenter de façon très satisfaisante la thermodynamique du système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -MEA, avec des écarts à l'expérience inférieurs à ceux déjà proposés dans la littérature. Cette procédure est alors validée sur le solvant de référence, la monoéthanolamine, et elle peut ensuite être utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques d'autres solvants aminés.

Système ternaire MDEA- CO_2 - H_2O

De façon similaire, les données du binaire MDEA- H_2O proviennent de Kim *et al.* (2008) pour les enveloppes de phase de 40 à 100 °C et Posey (1996); Maham *et al.* (1997); Maham et Mather (2000) pour les enthalpies d'excès de 25 à 65 °C. Le modèle représente très bien ces données dans la totalité de la gamme de concentration en amine et de température avec des écarts de 1 et 4 % respectivement à 25 °C et 65 °C (Figures 2.5a et 2.5b).

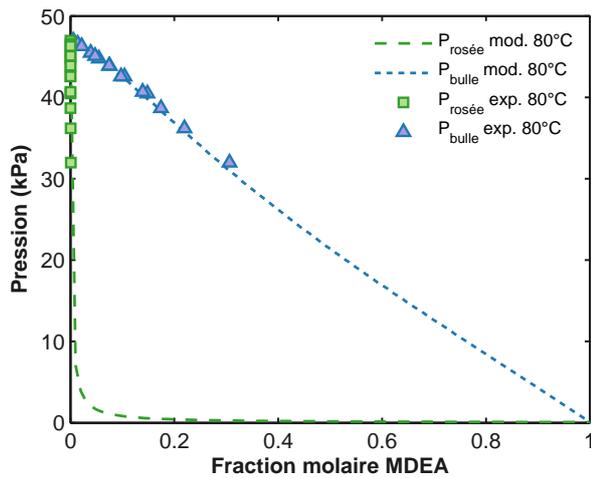
Les données expérimentales de solubilité du CO_2 et pression totale sont tirées des travaux de Austgen *et al.* (1991); Kuranov *et al.* (1996); Sidi-Boumedine *et al.* (2004); Ma'mun *et al.* (2005); Derks (2006); Ermatchkov *et al.* (2006). Les données expérimentales couvrent des températures de 25 à 140 °C, des teneurs en MDEA de 18 à 50 % massique et des taux de charge de 0 à 1 mol/mol. Là encore, le modèle représente les données expérimentales de façon très satisfaisante avec un écart moyen de 15 % pour les pressions partielles de CO_2 (Figures 2.5c et 2.5d).

Système ternaire AMP- CO_2 - H_2O

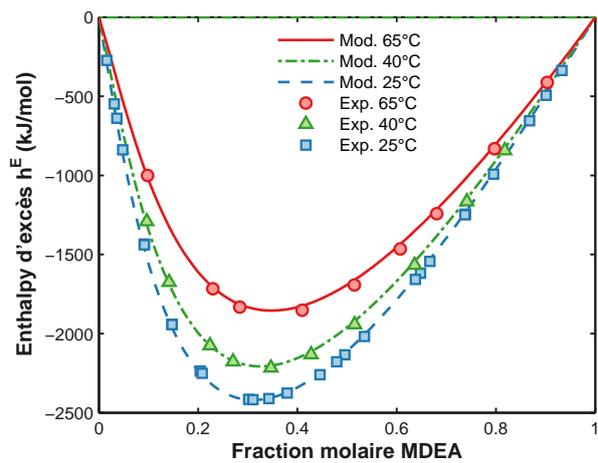
Concernant le binaire eau-AMP, les données de pressions de bulle de 20 à 145 °C proviennent de Belabbaci *et al.* (2010); Pappa *et al.* (2006) et les mesures d'enthalpie d'excès à 35 °C de Mathonat *et al.* (1997). Les mesures de solubilité du CO_2 et de pression totale proviennent de Roberts et Mather (1988); Li et Chang (1994); Seo et Hong (1996); Silkenbäumer et Lichtenthaler (1998); Park *et al.* (2002); Kundu *et al.* (2003); Yang *et al.* (2010), couvrant des températures de 40 à 140 °C, des teneurs en AMP de 18 à 30 % massique et des taux de charge de 0 à 1 mol/mol.

Bien que l'AMP soit une amine primaire, le carbone en alpha du groupement amine rend le carbamate instable à cause de l'encombrement stérique. L'ion carbamate n'a pas été détecté expérimentalement dans les conditions représentatives de post-combustion d'après Tontiwachwuthikul *et al.* (1991). La forme carbamate de l'AMP n'est donc pas considérée dans le modèle.

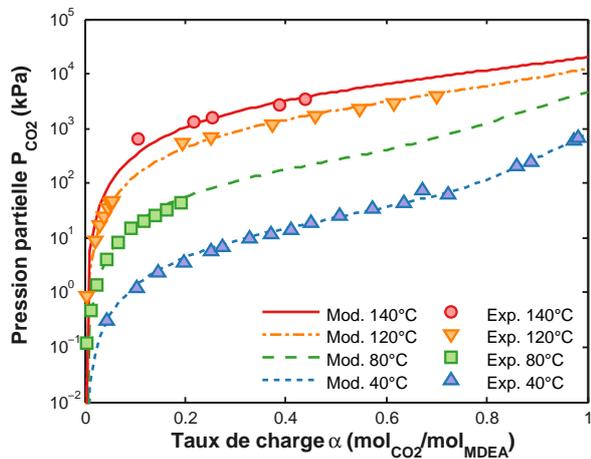
Les données expérimentales du mélange binaire eau-AMP sont correctement représentées avec des écarts moyens de l'ordre 7 % pour les enveloppes de phase et 5 % pour les enthalpies d'excès (Figures 2.6a et 2.6b). Les mesures de solubilités sont également bien prédites avec des écarts de l'ordre de 20 % pour la pression partielle de CO_2 (Figures 2.6c et 2.6d) et 27 % pour la pression totale. Le modèle tend néanmoins à surestimer la pression partielle en CO_2 pour les faibles taux de charge.



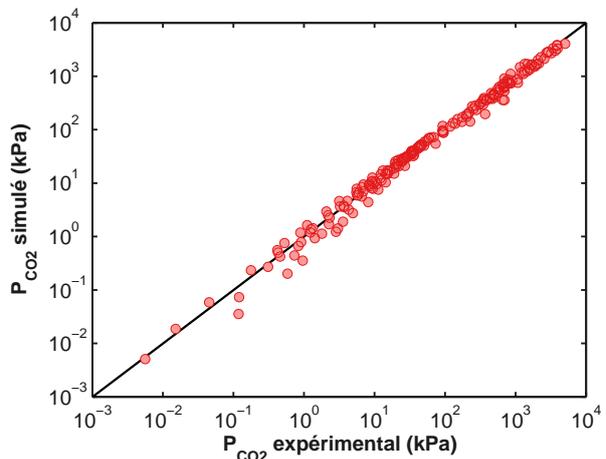
(a) Enveloppe de phase du binaire H₂O-MDEA à 80 °C, données de Kim *et al.* (2008)



(b) Enthalpie d'excès du binaire H₂O-MDEA, données de Posey (1996); Maham *et al.* (1997); Maham et Mather (2000)



(c) Solubilité du CO₂ dans de la MDEA 32,1 %_{mass}, données de Kuranov *et al.* (1996); Derks (2006); Ermatchkov *et al.* (2006)



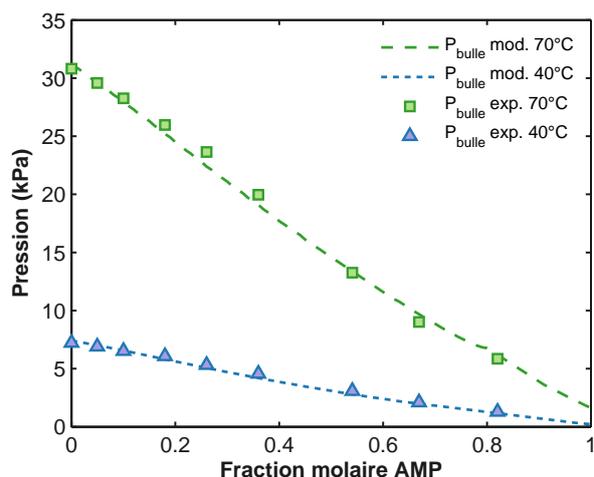
(d) Courbe de parité de la pression partielle de CO₂ pour toutes les données de P_{CO2}

FIGURE 2.5.: Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la MDEA

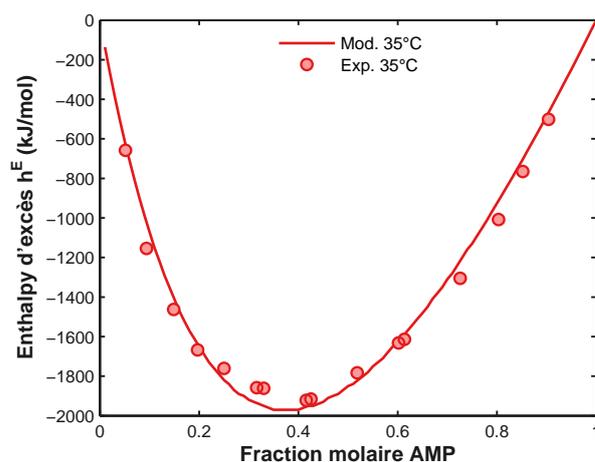
Système ternaire PZ-CO₂-H₂O

Bien que la piperazine ait été plutôt bien caractérisée en mélange avec d'autres amines, peu d'informations sont disponibles sur le binaire eau-PZ si ce n'est les mesures de pressions de bulle à 113 et 199 °C rapportées par Wilson et Wilding (1994). Les mesures de solubilité du CO₂ et de pression totale utilisées pour la régression proviennent des travaux de Perez-Salado Kamps *et al.* (2003); Derks *et al.* (2005); Ermatchkov *et al.* (2006); Hilliard (2008) en ne retenant que les points obtenus avec de la piperazine relativement peu concentrée (en dessous de 15 %_{mass}).

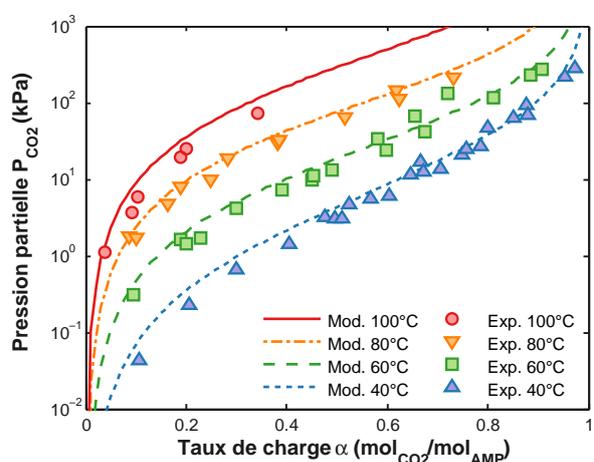
La piperazine possède deux groupements amine secondaire qui peuvent chacun réagir pour donner une forme protonnée ou un carbamate. La valeur du deuxième pKa de la piperazine étant de 5,4, la forme



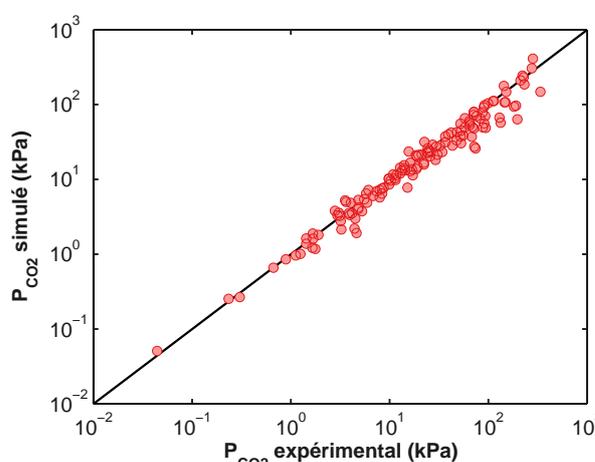
(a) Pressions de bulle du binaire H_2O -AMP à 40 °C et 70 °C, données de Belabbaci *et al.* (2010)



(b) Enthalpie d'excès du binaire H_2O -AMP, données de Mathonat *et al.* (1997)



(c) Solubilité du CO_2 dans de l'AMP 30 %_{mass}, données de Li et Chang (1994); Park *et al.* (2002); Kundu *et al.* (2003)

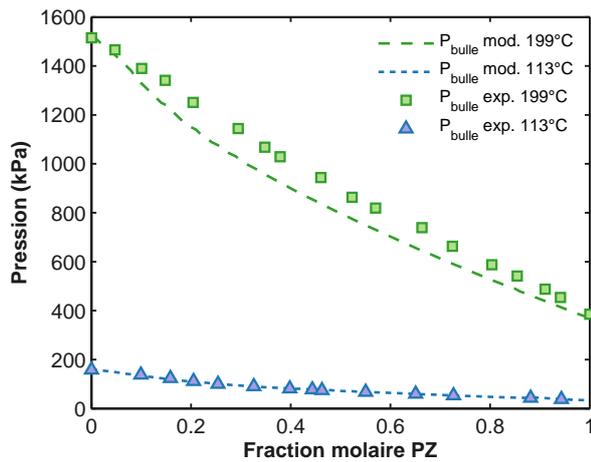


(d) Courbe de parité de la pression partielle de CO_2 pour toutes les données de P_{CO_2}

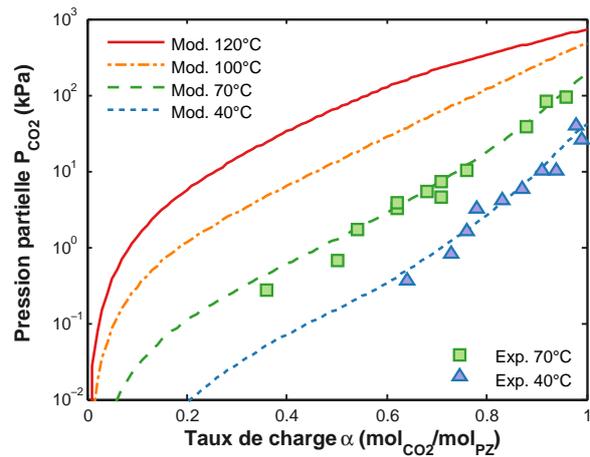
FIGURE 2.6.: Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour l'AMP

diprotonée n'est pas observée expérimentalement dans les conditions de post-combustion (Derks, 2006) et n'est pas considérée dans le modèle.

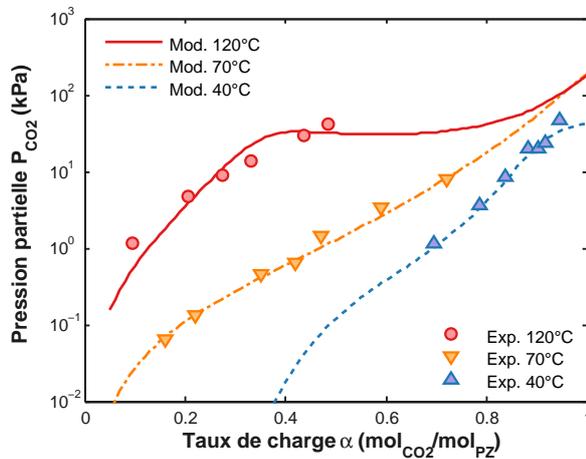
Le modèle prédit convenablement les pressions d'équilibre pour des températures relativement basses (Figure 2.7), que ce soit les pressions de bulle à 113 °C ou la solubilité du CO_2 dans des solutions peu concentrées en piperazine. En revanche, le modèle sous-estime les pressions de bulle du binaire eau-PZ à 200 °C et fournit des prédictions très atypiques pour les solutions de piperazine concentrée (15 %_{mass}) à 120 °C et fortement chargées en CO_2 (Figure 2.7c). Ce comportement à haute température provient vraisemblablement d'un manque de données expérimentales puisque les simulations représentent bien les points expérimentaux, mais l'extrapolation fournit des prédictions étranges, seules les mesures d'Ermatchkov *et al.* (2006) donnent des mesures de solubilités au-delà de



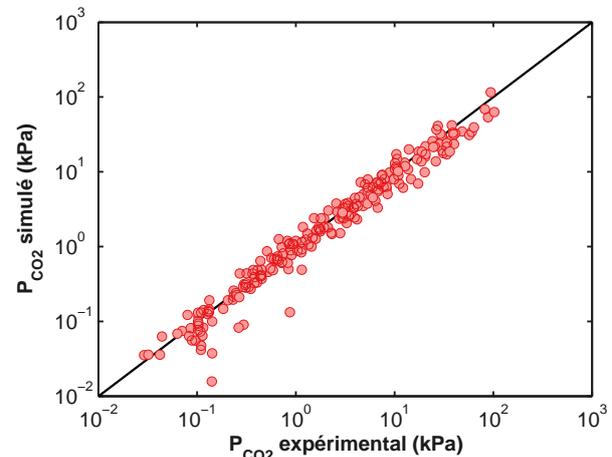
(a) Pressions de bulle du binaire H₂O-PZ à 113 °C et 199 °C, données de Wilson et Wilding (1994)



(b) Solubilité du CO₂ dans de la PZ 5,2 %_{mass}, données de Derks *et al.* (2005)



(c) Solubilité du CO₂ dans de la PZ 15 %_{mass}, données de Derks *et al.* (2005)



(d) Courbe de parité de la pression partielle de CO₂ pour toutes les données de P_{CO_2}

FIGURE 2.7.: Résultats de la régression du modèle e-UNIQUAC pour la PZ

70 °C (6 points à 120 °C uniquement) pour des solutions de PZ inférieures à 15 %_{mass}.

2.5.3 Amélioration de la prédictibilité

On peut noter qu'il est difficile de représenter correctement les données expérimentales dans l'ensemble de la gamme de température. Ce point pourrait être amélioré de deux manières. Premièrement, la dépendance en température des coefficients d'interactions binaires u_{ij} est supposée linéaire dans la formulation du modèle utilisé; il est alors envisageable de rajouter des termes supplémentaires (par exemple en $\ln T$, T^2 etc.) à l'instar du modèle e-NRTL. Ces rajouts augmenteront significativement le nombre de paramètres à déterminer. Deuxièmement, on observe de façon générale un manque de données expérimentales à haute température pour la plupart des solvants. Les

équilibres liquide-vapeur sont généralement très bien caractérisés jusqu'à 80 °C environ, mais moins de données sont disponibles au-delà, ce qui est probablement dû aux limites en pression des dispositifs expérimentaux. Ces données sont pourtant de première importance pour une représentation correcte de la régénération du solvant, opérée à haute température.

2.6 OPÉRATIONS UNITAIRES À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Cette dernière section présente des modèles thermodynamiques d'échangeurs de chaleur et les opérations dites *flash* dans lesquelles les phases gaz et liquide sont séparées et à l'équilibre thermodynamique, tout en fixant deux grandeurs intensives.

2.6.1 Calcul de flashes

Un flash est une opération unitaire en sortie de laquelle les phases sont à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire à l'équilibre chimique et de phases. Pour obtenir une représentation de l'opération, il faut également tenir compte des réactions chimiques en phase liquide en plus des équilibres liquide-vapeur. Une telle opération est représentée en Figure 2.8. Un courant d'entrée de débit molaire total F (mol/s) et débits molaires partiels \mathbf{f} (mol/s), température T^F (K) et pression P^F (Pa) subit une transformation thermodynamique pour fournir un gaz de débit molaire V (mol/s), composition \mathbf{y} et un liquide de débit molaire L (mol/s), composition \mathbf{x} , tous deux à la température T et pression P . La transformation peut être diabatique et faire intervenir une puissance thermique échangée \dot{q} (W). F^* et \mathbf{f}^* représentent le débit molaire total et les débits molaires partiels (en mol/s) au sein du ballon flash, qui ne sont pas nécessairement égaux à F et \mathbf{f} du fait des réactions chimiques.

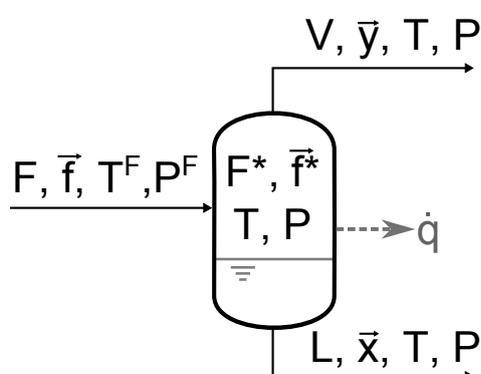


FIGURE 2.8.: Représentation schématique d'équilibre flash

Équations constitutives

Les équations à résoudre sont les mêmes que précédemment, à savoir une minimisation de l'énergie de Gibbs pour la phase liquide ainsi que les relations d'équilibre liquide-vapeur, mais la mise en œuvre est un peu plus complexe que pour le calcul de la pression de bulle. À ces équations s'ajoutent les bilans de matière afin de déterminer les flux molaires de liquide et de vapeur L et V . Ainsi, les équations suivantes permettent de décrire le fonctionnement du flash (Chen, 1980).

Réactions chimiques :

$$f_i^* = f_i + \sum_{k=1}^{N_R} \nu_{ik} \xi_k \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.71)$$

Équations de sommation :

$$F^* = \sum_{i=1}^{N_C} f_i^* \quad (2.72)$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} x_i = \sum_{i=1}^{N_C} y_i \quad (2.73)$$

Équilibres de phases :

$$y_i = K_i x_i \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.74)$$

Bilans de matière partiels :

$$L \cdot x_i + V \cdot y_i = f_i^* \quad i = 1, \dots, N_C \quad (2.75)$$

Bilan de matière total :

$$F^* = L + V \quad (2.76)$$

Bilan d'énergie :

$$F \cdot H^F + \dot{q} = L \cdot H^L + V \cdot H^G \quad (2.77)$$

avec ν_{ik} le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction k , ξ_k l'avancement de la réaction k , H^F l'enthalpie molaire de l'alimentation, H^L et H^G les enthalpies molaires des phases liquide et gaz.

Degré de liberté et types d'opération

Les avancements de réaction sont calculés par une boucle interne par minimisation de l'énergie de Gibbs (section 2.3) pour les débits molaires partiels f_i , de la température T et de la pression P et ne sont alors pas considérés comme des variables pour le calcul des flashes. Les variables restantes sont alors au nombre de $3N_C + 6$: température T , pression P , débits molaires totaux des phases L et V , puissance échangée \dot{q} , flux molaire total F^* et partiels f_i^* au sein du flash ainsi que les compositions molaires des

phases liquide \mathbf{x} et gaz \mathbf{y} . Les équations (2.71) à (2.77) fournissant $3N_C + 4$ équations, le degré de liberté est alors de 2, il est donc nécessaire de fixer deux variables pour entièrement déterminer le système, pour une alimentation donnée (F, \mathbf{f}, T^F, P^F fixés).

Parmi les spécifications les plus courantes figurent les flashes, dits TP , à température et pression du flash fixées et les flashes, dits QP , à chaleur échangée et pression fixées. Le Tableau 2.2 regroupe quelques utilisations de tels flashes et les spécifications associées.

TABLE 2.2.: Exemple d'opérations réalisables en fonction des spécifications des flashes

	Variable 1	Variable 2	Exemple d'utilisation
TP	T fixée	$P = P^F$	Échangeur simple (e.g. refroidisseur)
QP	$\dot{q} = 0$	P spécifiée	Vanne de détente
QP	\dot{q} spécifié	$P = P^F$	Rebouilleur
QP	$\dot{q} = 0$	$P = P^F$	Ballon séparateur de phase Mélangeur de courants

Algorithme utilisé

La difficulté de résolution du problème numérique décrit par les équations algébriques (2.71) à (2.77) réside dans la forte interdépendance des variables. En effet, les équilibres de phases dépendent de la température, pression et composition des phases liquide et vapeur via les constantes d'équilibres liquide-vapeur K_i . De même, les équilibres chimiques se déroulent uniquement en phase liquide et la composition finale de la phase liquide va également dépendre des équilibres de phases.

Boston et Britt (1978) ont proposé un algorithme efficace pour traiter les problèmes d'équilibres multiconstituants pour les problèmes, non réactifs, de flash à deux ou trois phases. Cet algorithme, dit *inside-out*, repose sur une simplification des calculs complexes d'équilibres liquide-vapeur et d'enthalpies. Les constantes d'équilibres liquide-vapeur ainsi que les enthalpies des phases sont supposées suivre des modèles linéaires en T ou $1/T$ et les paramètres de ces modèles simples deviennent les variables d'itération d'une boucle externe. Les bilans de matière et équilibres de phases sont alors résolus dans une boucle interne en utilisant ces modèles simplifiés; aucun calcul complexe n'est nécessaire dans cette boucle interne. Enfin les variables externes (coefficients des modèles simplifiés) sont actualisées dans la boucle externe à l'aide des valeurs calculées dans la boucle interne jusqu'à convergence. Cet algorithme permet de traiter des problèmes fortement non idéaux en supprimant les interactions entre certaines variables.

Chen (1980) a étendu l'algorithme de Boston et Britt (1978) pour traiter des équilibres chimiques faisant intervenir des électrolytes en rajoutant une autre boucle itérative en charge des équilibres chimiques. Il a montré que cette approche était plus robuste et plus rapide que de résoudre

simultanément les équilibres chimiques et de phases, comme la procédure proposée par Sanderson et Chien (1973).

L'algorithme utilisé dans ce travail reproduit essentiellement l'algorithme proposé par Chen (1980) mais en utilisant les modèles complets des constantes d'équilibres et des enthalpies dans la boucle extérieure plutôt que des modèles simplifiés. Les variables externes (K_i , H^L et H^V) sont alors actualisées à partir des grandeurs calculées dans les boucles intermédiaire et interne à l'aide d'une méthode de quasi-Newton (Broyden, 1969). L'algorithme pour un flash TP est détaillé en Algorithme 2.3.

Pour la résolution des équilibres de phase dans la boucle interne, les constantes d'équilibres K_i sont connues (boucle externe) ainsi que la solution des équilibres chimiques F^* , \mathbf{f}^* (boucle intermédiaire) ; il reste alors à déterminer les débits (L , V) compositions (\mathbf{x} , \mathbf{y}) des phases liquide et vapeur. Pour ce faire, l'équation de Rachford et Rice (1952) initialement proposée pour un flash non réactif est utilisée. Rachford et Rice (1952) ont réduit les équations de bilans de matière et équilibres entre phases en une seule équation sur le taux de vaporisation $\theta = V/F^*$:

$$F_{RR}(\theta) \equiv \sum_{i=1}^{N_C} y_i - \sum_{i=1}^{N_C} x_i = \sum_{i=1}^{N_C} \frac{(K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} \frac{f_i^*}{F^*} = 0 \quad (2.78)$$

Les compositions des phases liquide et vapeur ainsi que leurs débits molaires se déterminent alors :

$$\begin{cases} x_i = \frac{1}{1 + \theta(K_i - 1)} \frac{f_i^*}{F^*} \\ y_i = K_i x_i \\ V = F^* \cdot \frac{V}{F} \\ L = F^* - V \end{cases} \quad (2.79)$$

Pour des flashes de type QP , la température n'est pas connue et constitue une variable d'itération supplémentaire dans la boucle externe dont la valeur est actualisée pour satisfaire le bilan thermique (2.77).

2.6.2 Échangeurs de chaleur

Les échangeurs de chaleur (Figure 2.9) sont des opérations unitaires cruciales dans un procédé de captage pour l'intégration énergétique entre les parties froides et chaudes du procédé. Ces opérations unitaires sont modélisées ici à l'aide des bilans d'énergie et aucune considération géométrique n'est utilisée pour la simulation, c'est-à-dire que l'on représente l'échange de chaleur par la quantité de chaleur échangée. Cette modélisation thermodynamique permet de réaliser une étude efficace des performances énergétiques des procédés en s'affranchissant d'un dimensionnement complet. La

Algorithme 2.3 Résolution d'un flash liquide-vapeur (T,P)**Fixé :** Alimentation $(F, \mathbf{f}, T^F, P^F) + T, P$

! Test de phase

Calcul de $P_{bulle}(T, \mathbf{f})$ et $P_{rosée}(T, \mathbf{f})$ **Si** $P > P_{bulle}$ **alors**

Pas de gaz, calcul d'équilibre chimique et fin de calcul

Sinon si $P < P_{rosée}$ **alors**

Pas de liquide, fin de calcul

Fin si

! Initialisation boucle externe

 $\gamma_i = 1; \varphi_i = 1; l = 0$ calcul des $K_i^{(0)}$ à l'idéalité avec (2.64)

!_____

Boucle externe : constantes d'équilibres $\mathbf{f}^{*(0)} = \mathbf{f}; k = 0$! Initialisation boucle intermédiaire**Boucle intermédiaire : équilibres chimiques** $\theta = (P - P_{rosée}) / (P_{bulle} - P_{rosée})$! initialisation**Boucle interne : équilibres de phases**Calcul de F_{RR} (2.78)**Si** $|F_{RR}| < 10^{-9}$ **alors** Fin boucle interneActualisation de θ par méthode de Newton**Fin boucle interne**Calcul de $L, V, \mathbf{x}, \mathbf{y}$ avec (2.79) $k = k + 1$ Calcul de $\mathbf{f}^{*(k+1)}$ à partir de (\mathbf{x}, T, P) par minimisation de l'énergie de Gibbs**Si** $\|\mathbf{f}^{*(k+1)} - \mathbf{f}^{*(k)}\| < 10^{-6}$ **alors** Fin boucle intermédiaire**Fin boucle intermédiaire**Calcul des γ_i, φ_i $l = l + 1$ Actualisation des $K_i^{(l+1)}$ par méthode de quasi-Newton**Si** $\|\mathbf{K}^{(l+1)} - \mathbf{K}^{(l)}\| < 10^{-4}$ **alors** Fin boucle externe**Fin Boucle externe**

!_____

Calcul de Q à l'aide du bilan thermique (2.77)

surface totale de l'échangeur peut tout de même être estimée en fin de calcul.

D'un point de vue thermodynamique, la principale grandeur dimensionnante d'un échangeur de chaleur est le pincement minimal dans cet échangeur, ou *température d'approche*. Ce pincement (5 K par exemple) correspond à l'écart minimal de température entre le fluide chaud et le fluide froid, ce minimum n'est pas nécessairement localisé au niveau des entrées/sorties de l'échangeur et on ne connaît pas, a priori, sa localisation. Il est alors nécessaire d'itérer sur la quantité de chaleur totale échangée entre les deux fluides jusqu'à satisfaire cette contrainte.

L'approche retenue ici dérive simplement de l'analyse de pincement telle que proposée par Linnhoff (1979). L'idée consiste à déterminer les *courbes composites* de chacun des fluides, c'est-à-dire l'évolution de la température en fonction de la chaleur échangée. Ces courbes virtuelles représentent une évolution

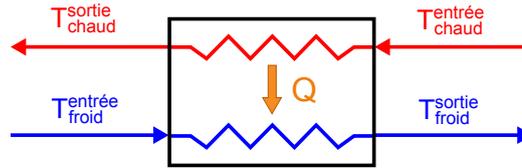


FIGURE 2.9.: Représentation schématique d'un échangeur de chaleur à deux fluides

hypothétique de la température à mesure que l'on apporte/retire de l'énergie au fluide (Figure 2.10, gauche). Une fois ces courbes obtenues, il suffit de décaler les courbes composites jusqu'à atteindre le point de pincement minimal (Figure 2.10, droite). On obtient alors la quantité totale de chaleur échangée Q ainsi que les températures et l'état des deux fluides en sortie de l'échangeur. Sur la Figure 2.10, les courbes sont représentées avec des segments de droites pour plus de lisibilité, mais les changements de pente sont beaucoup plus doux en réalité pour des mélanges multiconstituants.

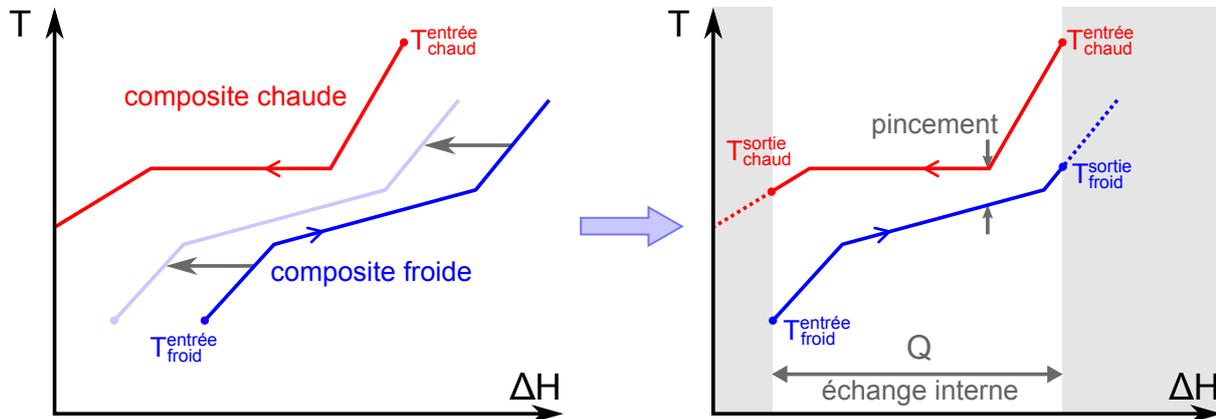


FIGURE 2.10.: Illustration schématique de la méthode du pincement réalisée pour déterminer la quantité de chaleur échangée dans un échangeur de chaleur

Les courbes composites s'obtiennent en observant l'état des fluides (liquide, gaz, gaz-liquide) en entrée de l'échangeur et en calculant les changements d'état possibles. Par exemple, le fluide chaud entrant gazeux dans l'échangeur peut ressortir gazeux, gaz-liquide ou totalement liquide. En fonction de l'état de l'entrée des fluides, on calcule les températures de rosée et de bulle. Chaque zone (surchauffée, diphasique et sous-refroidie) est alors discrétisée selon ΔH en 10 segments par zone et les variations de température correspondantes sont calculées à partir des enthalpies pour les zones sous-refroidies et surchauffées (voir Annexe B, page 185 pour le calcul des enthalpies) et par un calcul de flash pour la zone diphasique (voir section 2.6.1). Une fois les deux courbes construites, une simple méthode de Newton permet de trouver directement la quantité totale de chaleur Q échangée entre les fluides. Le séquençage des opérations est synthétisé dans l'Algorithme 2.4. La construction des courbes composites est l'étape la plus gourmande en termes de temps de calcul, surtout lorsque des zones

biphasiques interviennent qui nécessitent des calculs de flash en chaque point de discrétisation. Une fois les courbes composites obtenues, la détermination de la chaleur échangée est quasi immédiate. Une tolérance absolue de $\epsilon_T = 10^{-3}$ K est choisie comme critère de convergence sur le pincement minimal.

Algorithme 2.4 Résolution d'un échangeur de chaleur à deux fluides

Fixé : 2 courants d'entrée (composition, température, pression)

+ pincement minimal ΔT_{min} de l'échangeur

Détermination du fluide chaud et du fluide froid par comparaison de température

Si l'écart des températures d'entrée est inférieur à ΔT_{min} , fin de calcul

Détermination de Q^{MAX} , la quantité maximale de chaleur échangeable

(correspondant à un pincement nul à l'une des entrées de l'échangeur)

Construction des courbes composites

Calcul de la température de bulle et de rosée du fluide chaud à la pression considérée

En fonction de $T_{chaud}^{entrée}$, discrétisation des zones surchauffée, biphasique et sous-refroidie

Stockage des segments dans des vecteurs $\mathbf{Q}_{chaud}^{compo}$, et $\mathbf{T}_{chaud}^{compo}$

Construction de la courbe composite froide ($\mathbf{Q}_{froid}^{compo}$, $\mathbf{T}_{froid}^{compo}$) de la même manière

Initialisation : $Q^{(1)} = Q^{MAX}$; $k = 1$

!_____

Boucle

Construction des profils de température dans l'échangeur pour $Q^{(k)}$

à l'aide de ($\mathbf{Q}_{chaud}^{compo}$, $\mathbf{T}_{chaud}^{compo}$) et ($\mathbf{Q}_{froid}^{compo}$, $\mathbf{T}_{froid}^{compo}$)

Détermination du pincement minimal $\Delta T_{min}^{(k)}$

Calcul de la fonction d'écart $F_T^{(k)} = \Delta T_{min}^{(k)} - \Delta T_{min}$

Si $|F_T^{(k)}| \leq \epsilon_T$ **alors** Fin de boucle

Actualisation de la chaleur échangée $Q^{(k+1)}$ par méthode de Newton

Fin boucle

!_____

Renvoi de l'état des fluides en sortie

Sauvegarde des $\Delta T_{ml,i}$ et Q_i des segments de discrétisation.

Une fois les calculs effectués, il est possible d'estimer la surface totale nécessaire en sommant les surfaces nécessaires pour chaque zone. Pour chaque zone, on calcule la température moyenne logarithmique $\Delta T_{ml,i}$, la quantité de chaleur échangée dans la zone Q_i et on estime le coefficient d'échange thermique U_i (qui dépend de la technologie choisie et de l'hydrodynamique). La surface totale se déduit alors simplement :

$$S_{tot} = \sum_i \frac{Q_i}{U_i \Delta T_{ml,i}} \quad (2.80)$$

2.7 CONCLUSION

La thermodynamique des solvants pressentis pour le captage de CO₂ constitue un ensemble de phénomènes complexes à modéliser puisqu'interviennent de nombreuses espèces (moléculaires et ions associés) sans toutefois pouvoir appliquer l'hypothèse de dilution infinie. Le modèle e-UNIQUAC a

montré sa capacité à représenter de tels systèmes électrolytiques ; une fois les paramètres du modèle déterminés pour un solvant, celui-ci offre d'une excellente prédictibilité des équilibres liquide-vapeur.

Le cadre thermodynamique décrit dans ce chapitre établit la première étape pour la modélisation des procédés de captage de CO₂ par des solutions d'aminoalcools. Les équilibres chimiques et de phases intervenant au sein des opérations unitaires des procédés sont maintenant modélisés. Des modèles d'échangeurs de chaleur et de flashes ont été présentés, s'appuyant sur la représentation thermodynamique.

Les opérations de transfert gaz-liquide dans les colonnes d'absorption et de strippage font elles aussi intervenir des équilibres chimiques en phase liquide et des équilibres de phases au niveau des interfaces gaz-liquide mais également des phénomènes de transfert de matière et de chaleur en présence de réaction chimique. Le prochain chapitre a pour objectif la description de la modélisation simultanée de l'ensemble de ces phénomènes ainsi que la simulation des phénomènes à l'échelle de l'opération unitaire.

Modélisation du transfert gaz-liquide réactif

Les procédés de captage de CO₂ par absorption chimique font intervenir des colonnes à garnissage dites d'absorption et de stripping au sein desquelles le dioxyde de carbone est respectivement absorbé dans le solvant chimique et régénéré thermiquement. Les absorbeurs et strippeurs sont des opérations unitaires complexes où interviennent de nombreux phénomènes tels que la diffusion moléculaire, des réactions chimiques, du transfert de matière et d'énergie, couplés à un comportement thermodynamique non idéal.

Ce chapitre se propose de décrire l'approche de modélisation adoptée dans le cadre de ce travail pour les colonnes d'absorption et de stripping ainsi que la validation du modèle sur des données de la littérature obtenues sur des pilotes de laboratoire et industriel. Le solvant de référence, la monoéthanolamine, est utilisé pour le développement et la validation de ces modèles.

3.1 APPROCHES DE MODÉLISATION

3.1.1 Type d'approches

La modélisation des opérations de séparation gaz-liquide peut être réalisée selon plusieurs approches en fonction du niveau de détail utilisé pour chaque sous-modèle, c'est-à-dire pour chaque phénomène à traiter. Outre la modélisation thermodynamique déjà abordée dans le chapitre précédent, il faut adopter un modèle de transfert réactif ainsi qu'un modèle hydrodynamique.

Noeres *et al.* (2003) présentent une revue des différentes approches pour la modélisation de l'absorption réactive et de la distillation réactive, qui s'applique également au stripping réactif (Figure 3.1).

L'approche la plus simple consiste à considérer des étages d'équilibres, c'est-à-dire une série d'étages théoriques en sortie desquels le gaz et le liquide sont à l'équilibre thermodynamique. Cette approche peut s'avérer suffisante pour représenter une unité non limitée par le transfert pour des systèmes binaires proches de l'idéalité (Henley et Seader, 1981). Pour corriger le fait que les sorties ne sont pas

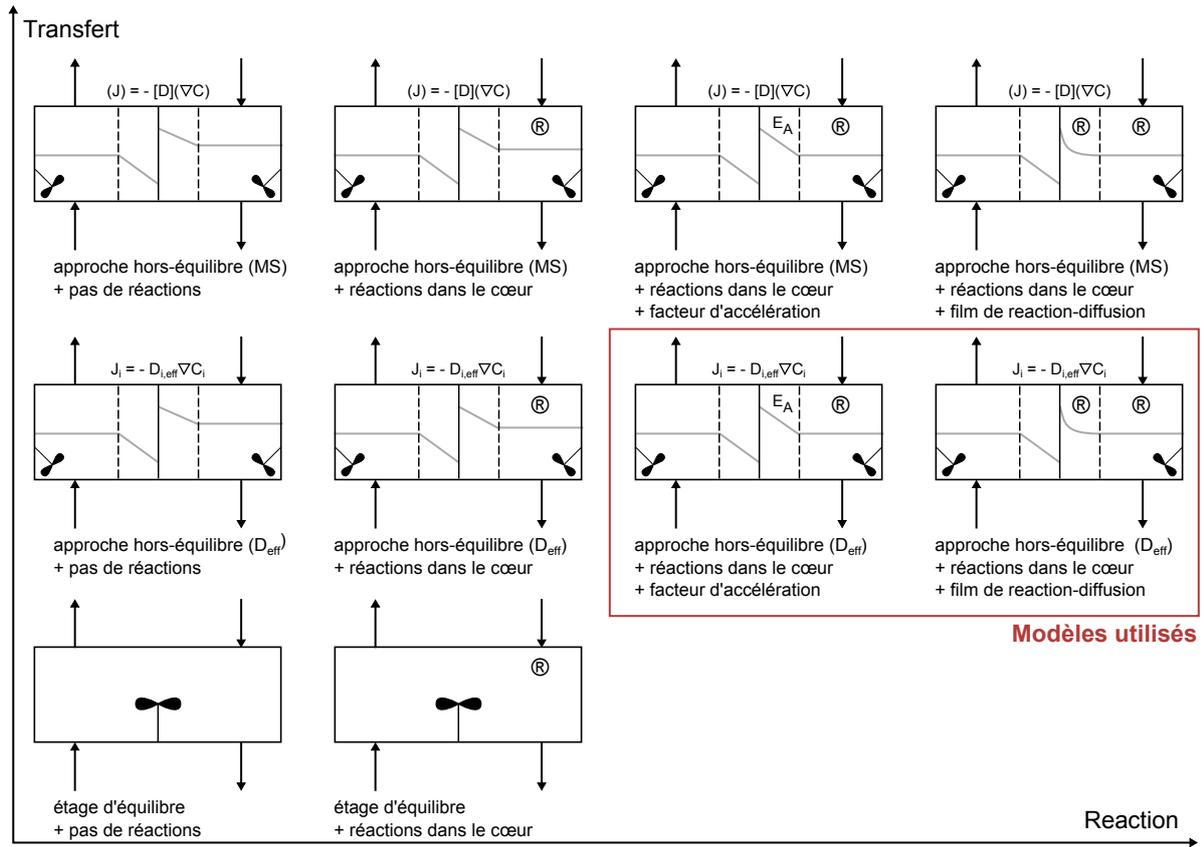


FIGURE 3.1.: Vue d'ensemble des différents niveaux de complexité des modèles (modifié d'après Kenig *et al.*, 2001)

à l'équilibre, mais conditionnées par les flux de transfert, des efficacités comme celle de Murphree (1925) peuvent être utilisées pour représenter les écarts à l'équilibre. Différentes formulations ont alors été proposées pour la modélisation des colonnes à l'équilibre au cours du siècle dernier dont Seader (1985) en fournit l'historique avant et après l'invention du microprocesseur. En revanche, Murphree (1925) explique que le concept d'étages d'équilibre n'offre pas une base théorique satisfaisante lorsque les mélanges font intervenir plus de deux constituants, et ne donne pas nécessairement des résultats satisfaisants même pour des mélanges binaires. La difficulté provient principalement du fait que le nombre d'étages d'équilibre doit être fixé empiriquement, que les efficacités peuvent varier fortement le long des colonnes et sont difficiles à prédire en l'absence d'études expérimentales. Les colonnes à l'équilibre n'offrent donc pas une représentation suffisamment précise des opérations d'absorption et de strippage réactif, où la compétition entre les phénomènes de transfert et thermodynamiques est forte. Cette approche ne permet alors pas de bénéficier d'une prédictibilité suffisante pour un travail exploratoire de simulation, en l'absence de données expérimentales.

Taylor *et al.* (2003) montrent clairement l'intérêt de considérer l'ensemble des phénomènes de transfert pour le dimensionnement et la simulation des colonnes de distillation réelles. Ces nouveaux

types de modèle de transfert, dits *rate-based*, sont rendus possibles avec l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs. Ces modèles considèrent que l'équilibre thermodynamique n'est réalisé qu'à l'interface gaz-liquide, le transfert de matière et de chaleur étant limité dans chacun des films gaz et liquide. Ce type de modèle nécessite la connaissance de plus de propriétés physico-chimiques que les modèles à l'équilibre, nécessitant alors plus de données expérimentales ou de modèles de connaissances. Le choix des modèles de propriétés doit alors être fait précautionneusement pour obtenir des résultats de simulation représentatifs (Carlson, 1993).

Krishnamurthy et Taylor (1985) ont présenté un des premiers modèles de transfert avec prise en compte du transfert de matière dans chaque phase et de l'équilibre à l'interface, les réactions chimiques n'étant alors pas modélisables dans le modèle proposé. Kooijman et Taylor (1995) reprirent ce modèle en mettant en évidence ses faiblesses et améliorèrent la prise en compte du transfert thermique. Depuis, les modèles *rate-based* se répandent en ajoutant la dimension réactionnelle aux équations et en se basant, généralement, sur une des formulations des équations de Maxwell-Stefan pour le transfert multiconstituant. Ces modèles répondent le plus souvent aux besoins en termes de modélisation de la distillation réactive, Sundmacher et Hoffmann (1994) proposent ainsi un modèle pour la production de MTBE par distillation réactive hétérogène et Kreul *et al.* (1999) un modèle pour la distillation réactive homogène. Higler *et al.* (1999a) ainsi que Baur *et al.* (2001) ont proposé une nouvelle approche basée sur une unique cellule de transfert capable de représenter tout type d'écoulement par "assemblage" avec des connectivités adaptées pour représenter aussi bien les colonnes à plateaux que les garnissages afin d'étudier les effets de mal-distribution sur les garnissages.

Plusieurs modèles de transfert ont été proposés dans la littérature pour modéliser les procédés de captage de CO₂. La plupart d'entre eux se focalisent sur la colonne d'absorption (e.g. Pacheco, 1998; deMontigny *et al.*, 2006; Gabrielsen *et al.*, 2006; Tobiesen *et al.*, 2007; Lawal *et al.*, 2009) et peu traitent du strippage (e.g. Tobiesen *et al.*, 2008; Huepen et Kenig, 2010; Gáspár et Cormos, 2011).

3.1.2 Phénomènes physico-chimiques

Le rôle d'un modèle de transfert hors-équilibre est de fournir les valeurs des flux de matière et d'énergie, en connaissant les températures et concentrations au cœur du liquide et du gaz. Le transfert de matière entre les phases gaz-liquide fait intervenir deux phénomènes : la diffusion moléculaire provoquée par le mouvement aléatoire des molécules et le transport convectif lié au mouvement d'ensemble de la matière. Le flux de matière d'un constituant N_i selon la direction de la normale à l'interface gaz-liquide s'exprime alors comme la somme de la contribution de diffusion et d'advection :

$$N_i = J_i + x_i N_{tot} = J_i + x_i \sum_{i=1}^{N_C} N_i \quad (3.1)$$

Transfert de chaleur Les flux d'énergie par conduction peuvent être calculés en utilisant l'analogie de Chilton et Colburn (1934) pour calculer un coefficient d'échange thermique pour chaque phase (h^L et h^G) à partir des coefficients de transfert de matière. Puisque les températures du gaz et du liquide sont proches et du fait de la turbulence au cœur des deux phases, les profils thermiques sont supposés linéaires dans chaque film et constants dans chaque cœur, de sorte que le modèle de transfert dans les films se concentre sur la détermination des flux de matière. Les flux d'énergie s'expriment alors pour chaque phase comme :

$$q^G = h(T^G - T^L) + \sum_{i=1}^{N_c} N_i^G \bar{H}_i^G \quad (3.2)$$

$$q^L = h(T^G - T^L) + \sum_{i=1}^{N_c} N_i^L \bar{H}_i^L \quad (3.3)$$

Il est important de noter qu'aucun terme d'enthalpie de réaction ($\Delta_r H$) n'apparaît dans le flux d'énergie transféré en phase liquide. Ce formalisme provient du choix de la référence thermodynamique pour les enthalpies, les enthalpies molaires partielles \bar{H}_i faisant déjà intervenir les enthalpies de formation des constituants (voir Annexe B). L'enthalpie de réaction est donc implicitement prise en compte et aucun terme spécifique n'est nécessaire.

Le coefficient d'échange thermique global h est calculé à partir des coefficients d'échange thermique en phase liquide et gaz par :

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h^L} + \frac{1}{h^G} \quad (3.4)$$

Les coefficients d'échanges côté liquide et gaz h^L et h^G sont estimés à partir des coefficients de transfert de matière par l'analogie de Chilton et Colburn (1934) reliant les facteurs de friction des diffusions moléculaire et thermique pour des écoulements turbulents (Bird *et al.*, 2006) :

$$j_D = \frac{Nu}{Re Pr^{1/3}} = j_H = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} \quad (3.5)$$

d'où pour les phases liquide et gaz :

$$h^L = \bar{k}^L c_{tot}^L C_p^L (Le^L)^{2/3} = \bar{k}^L c_{tot}^L C_p^L \left(\frac{\lambda^L}{\rho^L C_p^L \bar{D}^L} \right)^{2/3} \quad (3.6)$$

$$h^G = \bar{k}^G c_{tot}^G C_p^G (Le^G)^{2/3} = \bar{k}^G c_{tot}^G C_p^G \left(\frac{\lambda^G}{\rho^G C_p^G \bar{D}^G} \right)^{2/3} \quad (3.7)$$

où \bar{k} est un coefficient de transfert de matière moyen, \bar{D} la diffusivité moyenne, c_{tot} la concentration molaire totale, C_p la capacité calorifique et Le le nombre de Lewis.

Les profils thermiques étant supposés linéaires dans chacun des deux films, la température à l'interface est estimée par :

$$T^I = \frac{1}{h} (h^L T^L + h^G T^G) \quad (3.8)$$

Hydrodynamique L'hydrodynamique des colonnes à garnissages est souvent simplifiée en génie chimique en supposant un comportement piston pour les phases gaz et liquide. Dans une colonne industrielle, l'écoulement ne suit pas réellement un écoulement piston idéal puisque des effets de dispersion axiale et radiale interviennent, les fluides ne sont pas parfaitement distribués sur le garnissage et des zones de recirculation peuvent exister. Pour représenter un comportement hydrodynamique non idéal, Higler *et al.* (1999b) ont proposé une approche par de multiples cellules de transfert. La mécanique des fluides numériques (MFN) est également un outil puissant pour l'étude des performances des colonnes à garnissages comme l'ont montré Yin *et al.* (2000). Toutefois, les temps de calculs inhérents à la simulation, tridimensionnelle et souvent instationnaire, rendent l'usage de la MFN délicat pour des études de fonctionnement et d'optimisation à l'échelle du procédé. La MFN est, à l'heure actuelle, plutôt réservée à la conception géométrique et la caractérisation de garnissages ou de distributeurs adaptés au besoin (mouillage, perte de charge etc.).

De plus, puisque les corrélations de transfert de matière reposent sur l'hypothèse d'écoulement piston, cette simplification demeure majoritairement utilisée pour la modélisation des unités de séparation réactive. Cette hypothèse est jugée raisonnable pour des gaz de faible masse volumique et pour des vitesses faibles (<2-3 m/s) (Tobiesen *et al.*, 2007).

Diffusion Les mécanismes de diffusion dans des systèmes multiconstituants font intervenir une force motrice exprimée en termes de gradient de concentration. Dans certains cas, les effets d'interaction entre les différentes forces motrices peuvent conduire à des comportements contre-intuitifs comme de la diffusion inverse (diffusion dans le sens inverse de la force motrice), de la diffusion osmotique (diffusion en l'absence de force motrice) ou une barrière de diffusion (absence de diffusion malgré une force motrice). Les équations de Maxwell-Stefan offrent un formalisme fondamental permettant de représenter la diffusion en milieu multi-constituants en reliant les flux de diffusion à une force motrice généralisée, voir notamment Taylor et Krishna (1993) pour le détail de ces équations et leur mise en œuvre. Cette force motrice tient compte de toutes les forces pouvant entraîner un mouvement d'espèce en solution, et plus particulièrement l'effet d'un gradient de potentiel chimique. Dans les systèmes électrolytiques, un terme électrostatique peut être ajouté à la force motrice (Kucka *et al.*, 2003) mais Benjelloun-Dabagh *et al.* (2008) ont montré que ce terme a une influence négligeable sur le transfert de matière dans le cas de systèmes d'aminoalcools.

Une formulation particulière aux équations de Maxwell-Stefan, la méthode des diffusivités effectives simplifie le problème posé (Taylor et Krishna, 1993). Cette approche néglige les interactions entre les gradients de concentrations et les équations de diffusion s'écrivent alors sous la forme d'une loi de Fick généralisée. Pour des systèmes électrolytiques, la méthode des diffusivités effectives s'avère être une simplification adéquate des équations générales de Maxwell-Stefan (Taylor et Krishna, 1993; Kucka *et al.*, 2003), ce qui justifie son utilisation dans ce travail. La formulation complète serait plus adaptée dans d'autres cas d'application comme les procédés de perméation gazeuse (Krishna et van Baten, 2010).

Réactions dans le film liquide Dans les procédés d'absorption réactive, des réactions cinétiquement limitées se produisent dans le film liquide, conduisant à une amplification du transfert de matière, appelée accélération chimique. Dans le film liquide, les phénomènes de diffusion et de réaction sont alors couplés. Les deux aspects peuvent être représentés en utilisant un facteur d'accélération pour quantifier l'influence des réactions chimiques sur le transfert de matière, ou en résolvant les bilans de matière dans la direction du transfert avec le schéma réactionnel complet. La méthode des facteurs d'accélération est la plus simple dans la mesure où elle n'introduit pas d'équation supplémentaire et se contente de modifier la constante globale de transfert de matière. Un éventail de facteurs d'accélération théoriques pour des réactions à l'équilibre est fourni par Chang et Rochelle (1982). La résolution des équations de diffusion et de réaction dans le film liquide est notamment décrite par l'équipe de l'Université de Dortmund pour l'absorption et le strippage en présence de réactions (Kenig et Gorak, 1995; Kucka *et al.*, 2003; Kloker *et al.*, 2005; Huepen et Kenig, 2010). Les deux approches sont étudiées dans ce travail et leur formulation numérique et leur résolution sont décrites dans les sections suivantes.

Pour résumer la sélection d'une approche de modélisation, les approches suivantes sont choisies pour ce travail :

- la méthode des diffusivités effectives est utilisée pour représenter le transfert de matière,
- l'hydrodynamique est modélisée par une approche corrélative supposant un écoulement piston-piston idéal,
- les réactions chimiques dans le film liquide sont prises en compte soit avec un facteur d'accélération soit en résolvant les équations de diffusion-réaction, les deux approches sont comparées.

3.2 FILMS DE TRANSFERT RÉACTIF

Cette section décrit la modélisation et la résolution des deux films réactifs utilisés dans ce travail : le film de diffusion-réaction et le film utilisant un facteur d'accélération.

3.2.1 Film de diffusion-réaction

La première approche consiste à résoudre les bilans de matière dans la direction du transfert en considérant les équations de diffusion couplées avec le schéma réactionnel. Les bilans s'écrivent pour chaque constituant :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial N_i}{\partial \xi} = \mathcal{R}_i \quad i = 1, \dots, N_C \quad (3.9)$$

où C_i est la concentration molaire en i , N_i le flux de transfert de matière, ξ la coordonnée dans le film variant entre 0 (interface gaz-liquide) et δ (interface film-volume liquide) et \mathcal{R}_i le flux de production de i dû aux réactions chimiques.

$$\mathcal{R}_i = \sum_{k=1}^{N_R} \nu_{ik} r_k \quad (3.10)$$

Ces équations aux dérivées partielles se simplifient en régime permanent et en négligeant le terme convectif dans l'expression de N_i (3.1), ce qui fournit le système d'équations différentielles ordinaires :

$$0 = D_{i,eff} \frac{d^2 C_i}{d\xi^2} + \mathcal{R}_i \quad i = 1, \dots, N_C \quad (3.11)$$

avec les conditions aux limites de continuité des flux à l'interface gaz-liquide ($\xi = 0$) :

$$-D_{i,eff} \left. \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = k_{i,eff}^G c_t^G \left(y_i - K_i \frac{C_i}{c_{tot}^L} \right) \Big|_{\xi=0} \quad i = 1, \dots, N_C \quad (3.12)$$

Pour les espèces non volatiles, le terme de droite est nul. Avec la continuité des concentrations entre le film et le cœur de liquide ($\xi = \delta$) :

$$C_i = C_i(\xi = \delta_L) \quad i = 1, \dots, N_C \quad (3.13)$$

Ce type de modèle a été largement utilisé pour représenter l'absorption de gaz acides (Cadours et Bouallou, 1998; Tobiesen *et al.*, 2007) mais également pour obtenir les paramètres cinétiques en absorption gaz-liquide réactive avec des dispositifs expérimentaux particuliers pour lesquels l'hydrodynamique est parfaitement maîtrisée tels des réacteurs à film tombant (Puxty et Rowland, 2011) ou à jet laminaire (Aboudheir *et al.*, 2003).

La connaissance de l'épaisseur du film liquide (δ_L) est requise afin d'intégrer les équations le long du film de diffusion. Cette épaisseur peut être estimée en connaissant la diffusion de l'espèce produite par la réaction (MEACOO^- pour la MEA) et en supposant que l'épaisseur du film n'est pas modifiée par les réactions chimiques (Bird *et al.*, 2006) :

$$\delta_L = \frac{k_{\text{MEACOO}^-,eff}^L}{D_{\text{MEACOO}^-,eff}^L} \quad (3.14)$$

où le coefficient de transfert de matière coté liquide est calculé par une corrélation hydrodynamique adaptée au contacteur gaz-liquide considéré (voir Annexe B).

Les équations (3.11) à (3.13) définissent un problème de conditions aux limites en deux points. La méthode de collocation orthogonale (Finlayson, 1980) est utilisée pour transformer les équations différentielles (3.11) en un ensemble d'équations algébriques. Le système d'équations non linéaires résultant est résolu en utilisant la routine Fortran *hybrd* de la bibliothèque libre MINPACK (More *et al.*, 1980), qui est une implémentation de la méthode hybride de Powell (1964).

3.2.2 Modèle à facteur d'accélération

Plutôt que de résoudre les équations de diffusion-réaction le long du film, un facteur d'accélération peut être utilisé pour représenter le pompage chimique à l'œuvre dans le film liquide. Ce dernier modifie les coefficients de transfert de matière pour prendre en compte l'accélération du transfert gaz-liquide par les réactions chimiques, c'est-à-dire que les coefficients sont exprimés par :

$$k_{i,eff}^{L,*} = k_{i,eff}^L E_i \quad i = 1, \dots, N_C \quad (3.15)$$

où $k_{i,eff}^L$ est le coefficient de transfert de matière côté liquide en l'absence de réactions (corrélations hydrodynamiques), E_i est le facteur d'accélération du composé et $k_{i,eff}^{L,*}$ est le coefficient de transfert de matière côté liquide en présence de réactions. Pour les espèces non réactives, les facteurs d'accélération sont pris égaux à l'unité. Le problème se réduit donc au calcul de ces facteurs d'accélération, dont les expressions vont dépendre des réactions chimiques impliquées, c'est-à-dire des réactions simples ou multiples, réversibles ou irréversibles.

Pour des réactions réversibles de second ordre (premier ordre par rapport au CO_2), la formulation de DeCoursey (1982) peut être utilisée :

$$E = \frac{-Ha^2}{2(E^\infty - 1)} + \sqrt{\frac{Ha^4}{4(E^\infty - 1)^2} + \frac{E^\infty Ha^2}{(E^\infty - 1)} + 1} \quad (3.16)$$

où Ha est le critère de Hatta, qui décrit le régime chimique pour une réaction de premier ordre par rapport au CO_2 de cinétique globale $r_{ov} = k_{ov}[\text{CO}_2][Am]$:

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{\text{CO}_2,eff} k_{OV} [Am]}}{k_{\text{CO}_2,eff}^L} \quad (3.17)$$

et E^∞ est le facteur d'accélération limite correspondant à une réaction instantanée à l'équilibre. Le

facteur d'accélération limite d'Olander (1960) est utilisé dans ce travail :

$$E^\infty = 1 + \frac{D_{C,eff} x_C^I - x_C}{D_{A,eff} x_A^I - x_A} \quad (3.18)$$

Les concentrations à l'interface sont nécessaires pour calculer les facteurs d'accélération limite. Il en résulte une procédure itérative basée sur la résolution du système d'équations algébriques définies par la continuité des flux entre les phase gaz et liquide (3.19 et 3.20) couplées aux équations de sommation (3.22 et 3.21) et aux équations d'équilibre liquide-vapeur (3.23).

$$0 = N_i - N_i^L \quad i = 1, \dots, N_C - 1 \quad (3.19)$$

$$0 = N_i - N_i^G \quad i = 1, \dots, N_C - 1 \quad (3.20)$$

$$0 = 1 - \sum_{i=1}^{N_G} y_i^I \quad (3.21)$$

$$0 = 1 - \sum_{i=1}^{N_C} x_i^I \quad (3.22)$$

$$0 = y_i^I - K_i x_i^I \quad i = 1, \dots, N_G \quad (3.23)$$

où N_C et N_G sont respectivement le nombre total de constituants (ions inclus) et le nombre de constituants en phase gaz. Les flux de transfert de matière de chaque côté sont calculés par :

$$N_i^L = E_i c_{tot}^L k_{i,eff}^L (x_i^I - x_i) + x_i \sum_{i=1}^{N_C} N_i^L \quad (3.24)$$

$$N_i^G = c_{tot}^G k_{i,eff}^G (y_i - y_i^I) + y_i \sum_{i=1}^{N_G} N_i^G \quad (3.25)$$

Ainsi, en connaissant les concentrations et températures dans les cœurs (*bulk*) de liquide et de gaz, les $(2N_C + N_G)$ inconnues sont les flux de transfert de matière N_i , les fractions molaires à l'interface côté liquide et gaz x_i^I et y_i^I . Ce système d'équations algébriques non linéaires est lui aussi résolu par la routine *hybrd* de la bibliothèque MINPACK.

3.3 MODÉLISATION DE COLONNES DE TRANSFERT

La section précédente décrit la résolution des deux modèles de film étudiés dans ce travail et cette section décrit leur utilisation en modélisation des colonnes de transfert gaz-liquide. La résolution de ces modèles de colonnes de transfert gaz-liquide repose sur l'intégration des équations de transport le long du garnissage, avec les flux transférés calculés en chaque point du garnissage par l'un des deux modèles

de film présenté.

3.3.1 Équations de bilan

Le modèle mathématique présenté ici pour la résolution d'une colonne de transfert se base sur les hypothèses suivantes pour décrire les phénomènes de transport le long du garnissage de la colonne :

- Les phases gaz et liquide suivent un écoulement piston sans dispersion
- La perte thermique latérale est négligeable, la colonne est supposée adiabatique
- Les réactions chimiques sont supposées à l'équilibre dans le volume liquide (équilibres acide-bases essentiellement) et cinétiquement limitées dans le film liquide
- L'évaporation du liquide et la condensation de la vapeur se déroulent uniquement à l'interface gaz-liquide de sorte que l'enthalpie de condensation soit instantanément libérée en phase liquide
- Les capacités calorifiques sont supposées constantes sur un élément différentiel
- La perte de charge dans le garnissage est considérée linéique

Les équations de transport sont résolues pour les espèces apparentes afin de réduire le nombre d'équations. Par espèces apparentes, on entend les espèces "molécules pures" en l'absence de réactions. Par exemple pour de la monoethanamine, les espèces apparentes sont H₂O, CO₂, N₂, O₂ et MEA, et les espèces vraies : H₂O, CO₂, N₂, O₂, MEA, H⁺, HO⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, MEAH⁺ et MEACOO⁻. En phase gaz, les espèces vraies sont les mêmes que les espèces apparentes puisqu'aucune réaction chimique n'est considérée. En phase liquide, le calcul des espèces vraies à partir des espèces apparentes dans le cœur liquide est réalisé par calcul des équilibres chimiques (section 2.3.1). La reconstitution des espèces apparentes à partir des espèces vraies se fait à partir du schéma réactionnel comme expliqué en détail par Asprion (2004).

La Figure 3.2 montre une représentation schématique d'un élément différentiel de garnissage. La théorie du double film utilisée pour la modélisation des colonnes de transfert suppose que chaque phase est parfaitement agitée sur l'élément différentiel ainsi que deux films laminaires adjacents à l'interface.

Sur la base de ces hypothèses, on peut écrire les équations de transport sur les phases gaz et liquide :

$$0 = \frac{dG_i}{dz} + N_i^G a^I A_c \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (3.26)$$

$$0 = G_{tot} C_p^G \frac{dT^G}{dz} + q^G a^I A_c \quad (3.27)$$

$$0 = \frac{dL_i}{dz} + N_i^L a^I A_c \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (3.28)$$

$$0 = L_{tot} C_p^L \frac{dT^L}{dz} + q^L a^I A_c \quad (3.29)$$

avec les conditions aux limites suivantes pour le garnissage :

$$z = 0 \quad ; \quad T^G = T^{G,in} \quad \text{et} \quad G_i = G_i^{in} \quad (3.30)$$

$$z = H_c \quad ; \quad T^L = T^{L,in} \quad \text{et} \quad L_i = L_i^{in} \quad (3.31)$$

où G_i et L_i sont les débits molaires partiels du constituant i (mol.s^{-1}) respectivement en phase gaz et liquide, N_i^L et N_i^G les flux de matière surfaciques ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), q^L et q^G les flux d'énergie surfaciques (W.m^{-2}), $L_{tot} = \sum L_i$ et $G_{tot} = \sum G_i$ les débits molaires totaux, C_p^L et C_p^G les capacités calorifiques molaires ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) des phases liquide et gaz, a^l l'aire interfaciale mouillée du garnissage ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) et A_c la section intérieure de la colonne (m^2).

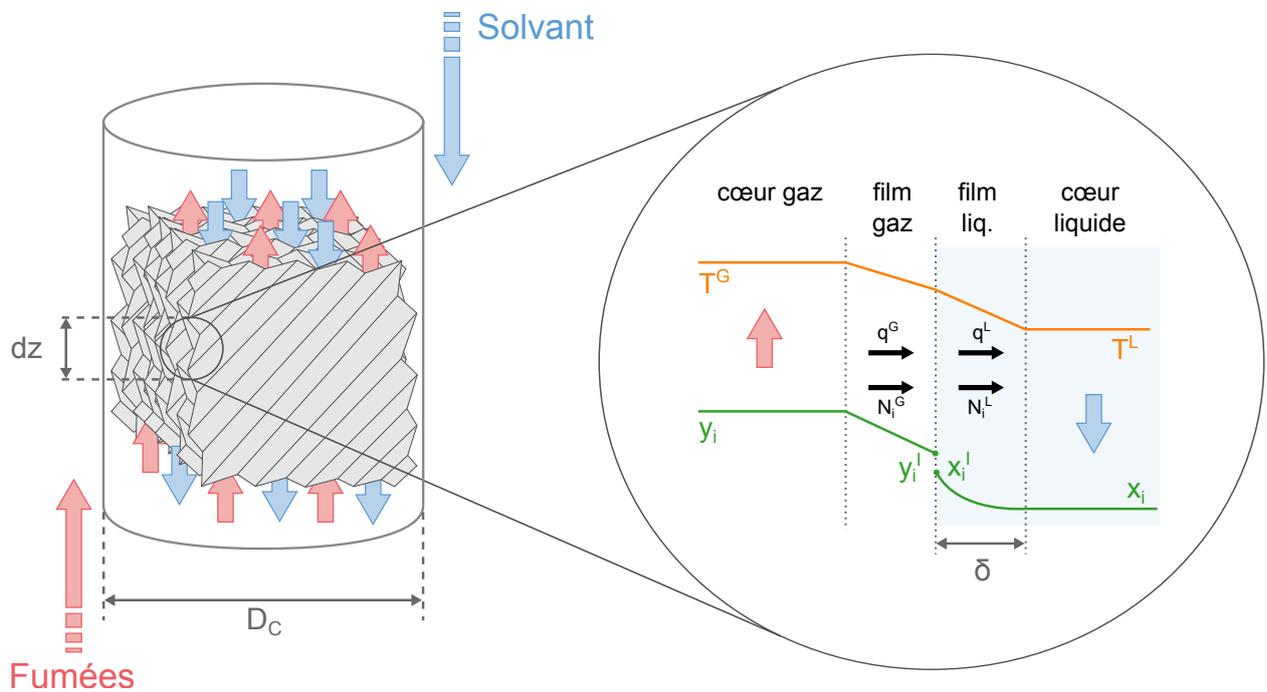


FIGURE 3.2.: Modèle de double film sur un élément différentiel de garnissage

3.3.2 Modélisation des colonnes

Absorbeur

La modélisation d'un absorbeur en régime permanent ne fait intervenir que la section de garnissage, les autres internes ne sont alors pas considérés, car ils n'interviennent pas sur le fonctionnement en régime stationnaire idéalisé (distributeurs, dévésiculeurs, garde hydraulique, Figure 3.3a). En conséquence, le modèle d'absorbeur consiste en la résolution des équations de transport décrites ci-dessus avec comme conditions aux limites les fumées entrant en pied d'absorbeur et le solvant entrant en tête.

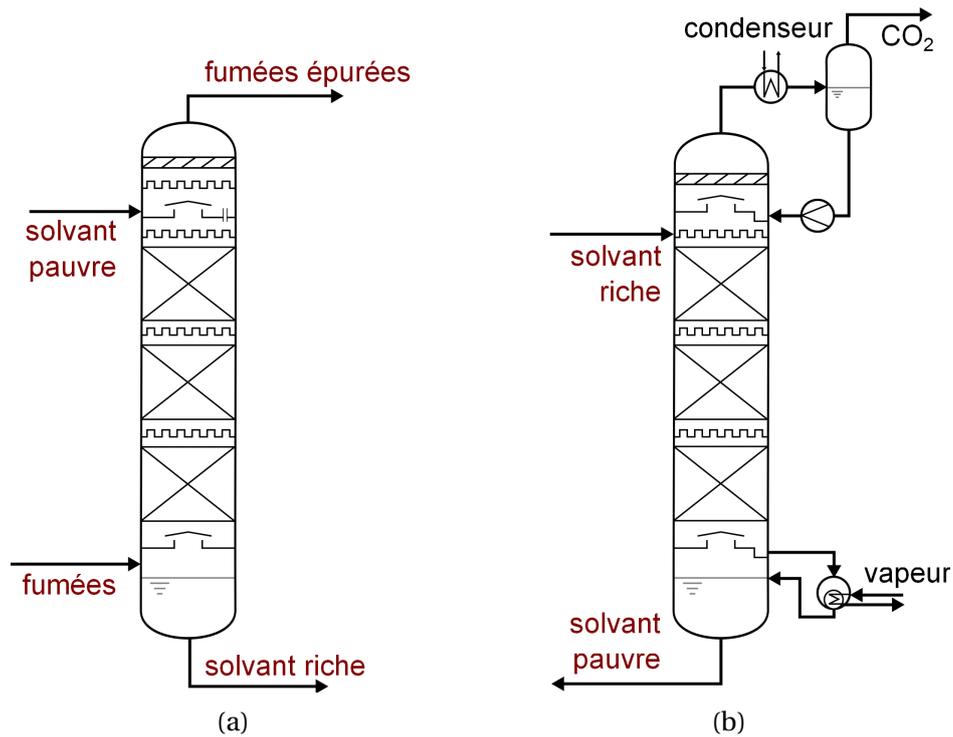


FIGURE 3.3.: Représentation schématique d'un absorbeur (a) et d'un strippeur (b)

Le problème numérique est alors décrit par le système d'équations différentielles (3.26 à 3.29) soumis aux conditions aux limites (3.30 et 3.31). De la même manière que pour le problème de réaction-diffusion, ce système est transformé en un système d'équations algébriques en utilisant la méthode de collocation orthogonale, 60 points de collocation sont utilisés. La matrice Jacobienne étant creuse, seuls les éléments non nuls sont déterminés par différences finies de manière à réduire le temps de calcul.

Strippeur

Le modèle de strippeur est similaire à celui de l'absorbeur avec une complexité accrue du fait des boucles de recirculation au niveau du condenseur et du rebouilleur (voir 3.3b). Le gaz sortant en tête du garnissage est partiellement condensé et le condensat est retourné en tête du garnissage. Similairement, la sortie liquide en pied de colonne est partiellement vaporisée dans le rebouilleur et la phase gaz obtenue correspond à l'entrée gaz du garnissage. Le couplage est donc fort puisque les entrées liquide et gazeuse du garnissage du strippeur sont directement reliées à ses sorties.

La section de strippage est décrite par les mêmes équations que celles de l'absorbeur : les équations de transport dans le garnissage. Le condenseur est refroidi par de l'eau de refroidissement pour atteindre une consigne de température (40°C par exemple), il est modélisé par un flash TP opérant à la pression du strippeur et avec une température de consigne. Le rebouilleur est alimenté en vapeur pour fournir l'énergie nécessaire à la vaporisation partielle du solvant. Sachant qu'une légère augmentation de

température peut correspondre à une variation d'enthalpie massive dans le cas d'une ébullition, il est plus stable de considérer le rebouilleur comme un flash QP, la température est alors une grandeur calculée.

Pour les calculs de strippeur, la température élevée est en dehors des gammes de températures utilisées pour établir les lois cinétiques et l'extrapolabilité n'est pas garantie. Toutefois, compte tenu de la température élevée les réactions sont supposées proches de l'équilibre thermochimique. Le modèle à facteur d'accélération est alors utilisé en considérant les réactions à l'équilibre, c'est-à-dire que le facteur d'accélération est pris égal au facteur d'accélération limite de l'équation (3.18).

Concernant la résolution de l'ensemble du strippeur (garnissages, condenseur et rebouilleur), deux approches peuvent être utilisées : une procédure séquentielle ou une approche simultanée. La procédure séquentielle, notamment décrite par Tobiesen *et al.* (2008), consiste à appeler successivement les différents blocs jusqu'à convergence des flux de sortie, alors que l'approche simultanée consiste à résoudre simultanément toutes les équations.

Dans la suite de cette thèse, le strippeur ne sera plus considéré comme une unique opération unitaire comme dans ce chapitre, mais comme un ensemble de plusieurs opérations unitaires couplées (colonne de transfert, mélangeurs et flashes) pour plus de souplesse dans le choix de l'architecture de procédé.

Propriétés physico-chimiques

Les résultats de simulation des opérations unitaires d'un procédé dépendent très fortement des méthodes utilisées pour l'estimation des différentes propriétés physico-chimiques (Carlson, 1993), qu'il s'agisse de propriétés thermodynamiques, chimiques ou de transport.

Il est important de noter qu'aucune grandeur n'est considérée constante le long de la colonne dans ce travail, et toutes les propriétés sont calculées en chaque point des colonnes en fonction de l'état du système (*e.g.* température, concentrations et pression). Les méthodes d'estimation des propriétés physico-chimiques ont été choisies parmi celles proposées dans la littérature de sorte à sélectionner celles représentant le plus fidèlement les données expérimentales, les références utilisées sont regroupées dans l'annexe B.

3.4 COMPARAISON AVEC DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Plusieurs séries de données sont disponibles dans la littérature pour l'absorption et le strippage du CO₂ dans des colonnes de transfert, Luo *et al.* (2009) ont effectué une revue des données pilotes publiées jusqu'en 2009. Les résultats expérimentaux du pilote industriel de la centrale électrique d'Esbjerg au Danemark de DONG Energy (projet européen FP-7 CASTOR) ont été choisis pour valider le modèle. Le

pilote d'Esbjerg était un procédé conventionnel d'absorption/strippage à deux colonnes, les données utilisées proviennent de la seconde campagne de mesure à la MEA (2007). Des données additionnelles produites sur le pilote de laboratoire au NTNU par Tobiesen *et al.* (2007) ont également été considérées.

Les résultats de simulation présentés dans cette section ont été obtenus avec le modèle de film utilisant un facteur d'accélération. La comparaison des deux approches pour le film est donnée plus loin en section 3.5.1. Les références des corrélations utilisées pour les propriétés de transport, cinétiques et thermochimiques sont données dans le Tableau B.3 de l'Annexe B.

La première série de mesures réalisées pendant la campagne d'essais CASTOR avait pour but d'optimiser le débit de solvant (essais 1A à 1E); la pression du strippeur était fixée à 1,85 bar(a) et la température du rebouilleur (c'est-à-dire la puissance de régénération) était ajustée pour atteindre l'objectif de 90% de captage. L'objectif de la deuxième série de tests (essais 2A à 2C) était de déterminer la consommation de vapeur requise pour atteindre différentes efficacités de captage pour une pression au strippeur de 1,85 bar(a). Dans la troisième série de tests (essais 3A à 3D), l'influence de la pression au strippeur était étudiée en ajustant la température du rebouilleur pour atteindre les 90% de captage, le débit de solvant était alors fixé.

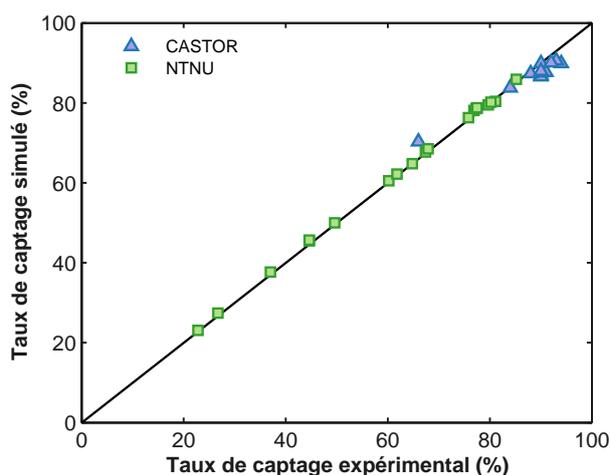
Les deux parties suivantes comparent les résultats de simulation de chaque colonne, absorbeur et strippeur, et la troisième traite des performances énergétiques de procédé global de façon à étudier la représentativité du modèle de façon plus pertinente vis à vis de la pénalité énergétique.

3.4.1 Comparaison pour l'absorbeur

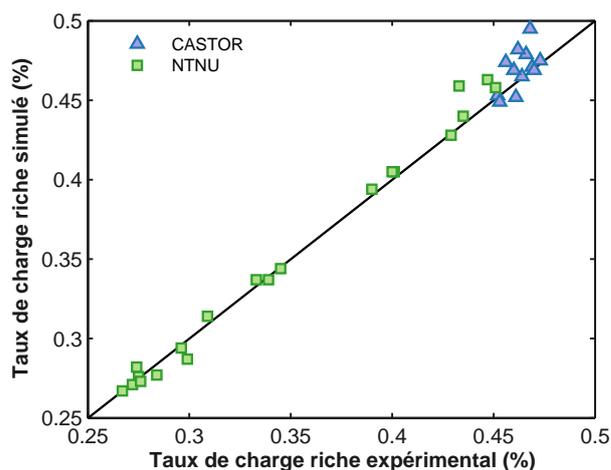
La section d'absorbeur du pilote d'Esbjerg de 17 mètres de haut et 1,1 mètre de diamètre est remplie de garnissage vrac IMTP-50, la colonne opère à pression atmosphérique. Le solvant utilisé est une solution aqueuse d'environ 30 % massique de MEA. Plusieurs débits de solvants ont été testés, les efficacités de captage ainsi que les taux de charge riche et pauvre ont été reportés par Dugas *et al.* (2009). Néanmoins, les incertitudes expérimentales compliquent la validation du modèle. En effet, des différences sont observées entre la mesure de CO₂ séparée de la phase gaz, la mesure de CO₂ absorbée en phase liquide et la mesure de CO₂ désorbée au niveau du strippeur. L'écart moyen relatif entre ces valeurs est d'environ 6 % pour les 12 tests de la campagne. À noter qu'aucune estimation des incertitudes expérimentales sur les différentes mesures n'a été fournie dans les études utilisées. En plus des données du projet CASTOR, les données expérimentales de Tobiesen *et al.* (2007) ont été utilisées car elles couvrent une gamme de concentration en CO₂ dans les fumées plus importante (fraction molaire de 1,6 % à 15,3 % sur sec, c'est-à-dire sans eau dans les fumées) et un garnissage différent a été utilisé (section de garnissage structuré Mellapak 250Y de 4,36 mètres de haut et 0,15 mètre de diamètre). La composition des fumées en entrée est déterminée en supposant les fumées saturées en eau (lavage des fumées en amont).

TABLE 3.1.: Conditions opératoires pour l'absorbeur des essais du projet CASTOR et comparaison avec les données simulées

	Pilote						Simulations	
	$Q_{fumées}$ (Nm ³ /h)	y_{CO_2} (% _{sec})	$Q_{solvant}$ (m ³ /h)	α_{pauvre} (mol/mol)	α_{riche} (mol/mol)	η_{CO_2} (%)	α_{riche} (mol/mol)	η_{CO_2} (%)
1A	4920	13,2	23,0	0,27	0,45	90	0,45	87
1B	5010	13,4	19,0	0,25	0,46	90	0,46	87
1C	4940	13,1	16,7	0,22	0,47	90	0,47	88
1D	4930	13,5	14,8	0,19	0,47	91	0,48	88
1E	4990	13,1	12,5	0,17	0,47	90	0,47	90
2A	4880	13,3	15,5	0,19	0,46	94	0,47	90
2B	4934	13,3	15,5	0,22	0,46	84	0,48	84
2C	5019	13,2	15,5	0,27	0,47	66	0,49	70
3A	4917	12,3	15,0	0,21	0,46	90	0,47	87
3B	4771	12,5	15,5	0,21	0,47	88	0,47	88
3C	4935	11,3	17,0	0,22	0,46	93	0,45	91
3D	4874	11,4	19,0	0,24	0,45	92	0,45	90
	<i>écarts absolus moyens</i>						0,008	2,3%



(a) Courbe de parité des taux de captage



(b) Courbe de parité des taux de charge riche

FIGURE 3.4.: Comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés pour les essais pilote du projet CASTOR et du pilote NTNU opéré par Tobiesen *et al.*

Pour réaliser les simulations, les données en entrée des colonnes mesurées expérimentalement ont été fixées dans le modèle, c'est-à-dire les débits, températures et concentrations du solvant et des fumées. Les conditions opératoires ainsi que les résultats de simulations sont indiqués dans les Tableaux 3.1 et 3.2. Les taux de captage simulés sont comparés en Figure 3.4 pour l'ensemble des essais disponibles. Pour l'ensemble des données, des écarts moyens absolus de 0,007 mol_{CO₂}/mol_{MEA} et 2,3 % sont respectivement obtenus pour le taux de charge riche du solvant en pied de colonne et pour le taux de captage. Les tendances et valeurs obtenues numériquement sont en excellent accord avec celles observées expérimentalement. Les écarts sont légèrement plus grands pour les données

TABLE 3.2.: Conditions opératoires pour l'absorbeur des essais du pilote NTNU exploité par Tobiesen *et al.* (2007) et comparaison avec les données simulées

	Pilote						Simulations	
	$Q_{fumées}$ (Nm ³ /h)	y_{CO_2} (% _{sec})	$Q_{solvant}$ (m ³ /h)	α_{pauvre} (mol/mol)	α_{riche} (mol/mol)	η_{CO_2} (%)	α_{riche} (mol/mol)	η_{CO_2} (%)
1	150	1,65	0,24	0,218	0,284	76,9	0,277	78,1
2	150	1,57	0,24	0,220	0,275	77,3	0,276	78,6
3	151	1,56	0,24	0,215	0,272	77,5	0,271	78,7
4	151	1,57	0,24	0,217	0,276	77,5	0,273	78,8
5	150	2,04	0,24	0,216	0,274	81,1	0,282	80,4
6	150	2,41	0,24	0,183	0,267	85,2	0,267	85,9
7	150	3,03	0,36	0,284	0,345	67,4	0,344	67,7
8	148	2,41	0,36	0,241	0,296	75,8	0,294	76,3
9	152	3,19	0,36	0,233	0,299	64,8	0,287	64,8
10	151	2,81	0,18	0,217	0,333	79,7	0,337	79,5
11	151	2,16	0,18	0,219	0,309	80,2	0,314	80,2
12	151	2,96	0,18	0,307	0,402	60,2	0,405	60,5
13	151	6,65	0,36	0,297	0,390	61,8	0,394	62,2
14	153	4,34	0,18	0,370	0,433	37,0	0,459	37,7
15	143	12,12	0,54	0,357	0,435	44,6	0,440	45,5
16	151	9,44	0,37	0,402	0,447	26,7	0,463	27,4
17	144	15,33	0,54	0,409	0,451	22,8	0,458	23,1
18	151	12,5	0,54	0,346	0,429	44,6	0,428	45,7
19	142	8,35	0,54	0,347	0,400	49,6	0,405	50,0
20	142	4,54	0,54	0,292	0,339	67,9	0,337	68,5
	<i>écarts absolus moyens</i>						<i>0,006</i>	<i>0,6%</i>

du projet CASTOR que pour celles du pilote de laboratoire. Ce n'est pas surprenant puisque les conditions expérimentales sont mieux maîtrisées à l'échelle du laboratoire. Les incertitudes des données industrielles sont majoritairement dues aux variations des conditions d'entrée des fumées de la centrale, alors que les conditions d'entrées sont plus stables à l'échelle laboratoire.

Afin de valider de façon plus fiable le modèle d'absorption, les profils de température et concentration à l'intérieur de la colonne peuvent être comparés et non seulement les données de sortie. La Figure 3.5 représente les profils de température et de fraction molaire de CO₂ en phase gaz sur sec dans l'absorbeur pour l'essai 1A du projet CASTOR. Les profils de températures sont très raides en tête de garnissage ; ceci est principalement dû à la forte cinétique réactionnelle puisque le solvant comporte beaucoup de MEA libre. D'autre part, l'eau contenue initialement dans les fumées et celle qui s'est évaporée à mesure que le gaz s'élevait dans la colonne se condensent massivement en tête d'absorbeur par contact avec le solvant froid, libérant alors leur enthalpie de changement d'état en phase liquide. Les profils de température et les profils de concentration en CO₂ en phase gaz sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

La Figure 3.6 présente les profils de température et de concentration obtenus expérimentalement dans l'absorbeur de NTNU pour l'essai 7. Cet essai correspond à une teneur en CO₂ dans les fumées plus

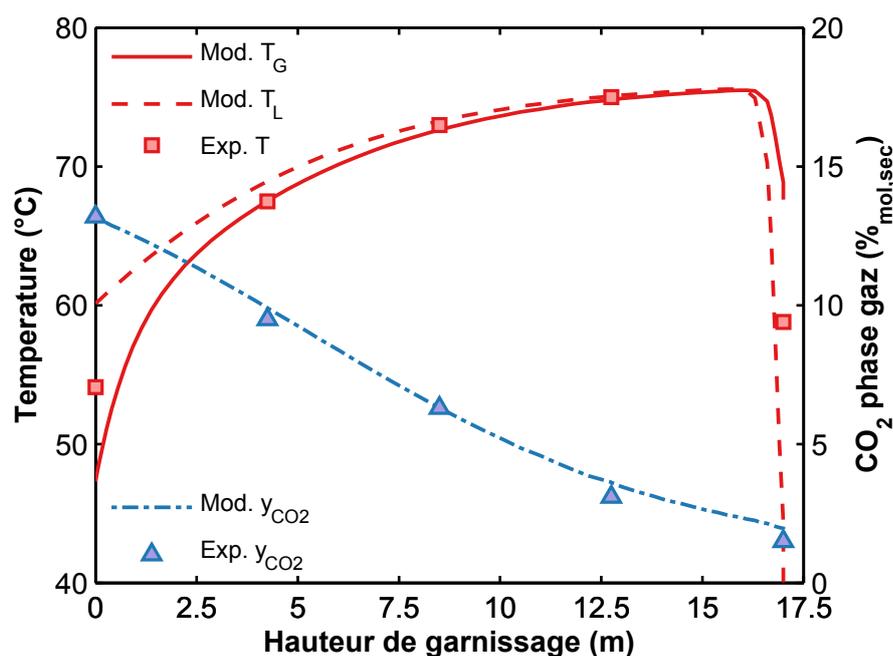


FIGURE 3.5.: Comparaison des profils de température et de concentration de CO_2 en phase gaz dans l'absorbeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 1A du projet CASTOR

faible (3 %). Ici encore, la concordance entre les prédictions du modèle et les données expérimentales est excellente.

En résumé, le modèle d'absorbeur représente correctement les valeurs expérimentales obtenues sur un absorbeur de laboratoire et un absorbeur industriel, dans une vaste gamme de débit et concentrations.

3.4.2 Comparaison pour le strippeur

La section de stripping du pilote d'Esbjerg pendant la campagne CASTOR était constituée d'un garnissage vrac IMTP-50 sur 10 mètres de haut et 0,8 mètre de diamètre, opérant au-dessus de la pression atmosphérique. La puissance de régénération fournie au niveau du rebouilleur est ajustée de façon à désorber la même quantité de CO_2 que celle absorbée. Un précondenseur (3 mètres de garnissage) placé au-dessus de la section de stripping (Figure 3.3b) permet de récupérer une partie de l'enthalpie de condensation qui serait sinon perdue au condenseur sans ce système.

Le Tableau 3.3 récapitule les principaux paramètres testés pendant la campagne d'essais et les résultats de simulations. Les simulations ont été effectuées en fixant le taux de charge riche entrant dans la colonne et le débit de solvant, la puissance au rebouilleur est alors ajustée pour respecter la spécification sur le taux de charge pauvre en pied de colonne.

La comparaison entre les profils de température simulés et expérimentaux le long du strippeur pour

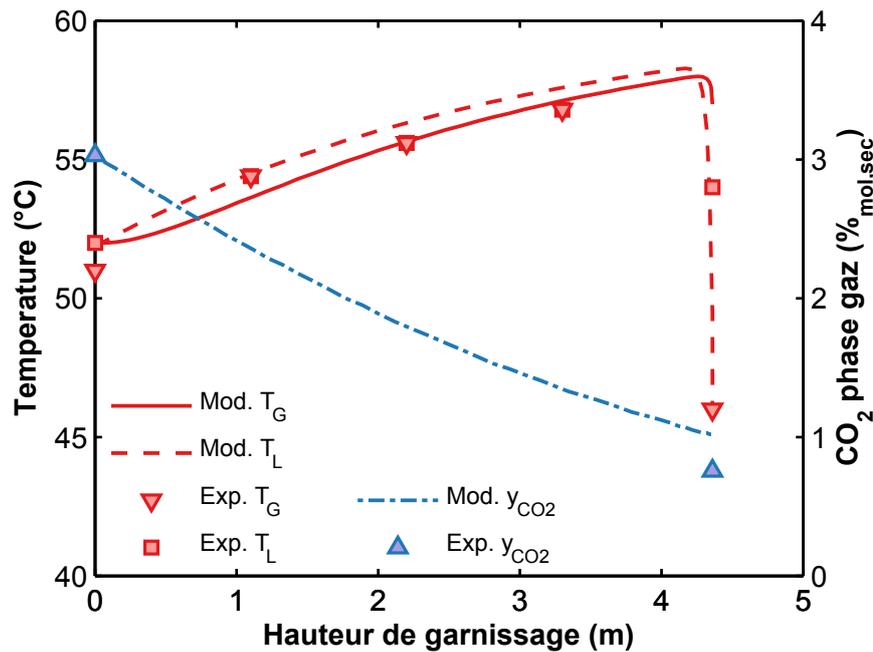


FIGURE 3.6.: Comparaison des profils de température et de concentration de CO_2 en phase gaz dans l'absorbeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 7 de Tobiesen *et al.* (2007)

l'essai 1B est présentée en Figure 3.7. Il apparaît que le modèle surestime la puissance au rebouilleur, avec un écart moyen relatif de 15%. Luo *et al.* (2009) ont comparé les résultats de différents codes de calculs sur les données du pilote du projet CASTOR et ont montré que trois des quatre codes testés surestimaient également les puissances au rebouilleur par rapport aux données expérimentales. Ceci peut partiellement être expliqué par le fait que les taux de charge riches mesurés expérimentalement sont différents de ceux recalculés à partir des bilans de la phase gaz (valeurs reportées par Dugas *et al.* 2009) ; les taux de charge utilisés ne sont pas alors entièrement représentatifs des conditions réelles.

Les écarts observés entre les données expérimentales et les résultats de simulation sont plus importants pour le strippeur que pour l'absorbeur. Plusieurs sources d'incertitudes existent pour la mesure de la puissance au rebouilleur, pouvant partiellement expliquer les écarts entre les simulations et les expériences. La puissance spécifique au rebouilleur (exprimée en GJ par tonne de CO_2) est expérimentalement déterminée par la mesure du débit de vapeur alimentant le rebouilleur, corrigée par la mesure du débit de liquide sortant du rebouilleur, la fraction de vapeur n'est alors pas précisément mesurée ni en entrée ni en sortie. La quantité de chaleur résultante est alors divisée par la quantité de CO_2 désorbée, qui comme expliqué plus haut diffère en moyenne de 6% des autres mesures de CO_2 circulant dans le système. De plus, comme expliqué par Tobiesen *et al.* (2008), l'état du solvant riche (mono- ou diphasique) n'est pas mesuré en entrée du strippeur, pouvant conduire à un écart sur l'enthalpie du système. Pour les simulations le solvant riche est supposé à l'équilibre thermodynamique aux concentrations, température et pression considérées et n'est alors pas nécessairement purement

TABLE 3.3.: Conditions opératoires pour le strippeur des essais du projet CASTOR et comparaison avec les données simulées

	Pilote					Simulations
	$P_{\text{bouilleur}}$ (bara)	y_{CO_2} (% _{sec})	α_{pauvre} (mol/mol)	α_{riche} (mol/mol)	$\dot{q}_{\text{rebouilleur}}$ (GJ/t _{CO2})	$\dot{q}_{\text{rebouilleur}}$ (GJ/t _{CO2})
1A	1,86	13,2	0,27	0,45	3,9	4,11
1B	1,86	13,4	0,25	0,46	3,72	3,86
1C	1,87	13,1	0,22	0,47	3,73	3,93
1D	1,87	13,5	0,19	0,47	3,63	4,46
1E	1,87	13,1	0,17	0,47	3,75	5,33
2A	1,85	13,3	0,19	0,46	3,84	4,61
2B	1,85	13,3	0,22	0,46	3,83	3,99
2C	1,85	13,2	0,27	0,47	3,91	3,86
3A	2,19	12,3	0,21	0,46	3,74	3,86
3B	1,86	12,5	0,21	0,47	3,69	4,99
3C	1,50	11,3	0,22	0,46	4,01	4,55
3D	1,23	11,4	0,24	0,45	4,19	5,30
					<i>écarts moyens</i>	15%

liquide. Les incertitudes du modèle de strippeur sont également plus marquées que pour le modèle d'absorbeur du fait du manque de données expérimentales dans les gammes de température du strippeur (>100 °C), introduisant des biais dans la représentation des phénomènes. Les lois cinétiques sont effet déterminées à basse température et moins de données d'équilibres liquide-vapeur sont disponibles à haute température qu'à basse température, comme expliqué en Chapitre 2.

Néanmoins, les tendances observées sur l'évolution de la puissance au rebouilleur en fonction du taux de charge sont en accord entre les expériences et les simulations. L'influence de la pression (essais 3A à 3D) est également correctement représentée par le modèle, une augmentation de pression conduit à une réduction de la puissance au rebouilleur. Les grands écarts des essais 3A à 3D peuvent aussi être expliquées par le choix du débit de solvant. En effet, ce débit de solvant est expérimentalement choisi à une valeur optimale, menant à une puissance au rebouilleur réduite pour la pression considérée. Ce débit optimal d'un point de vue expérimental n'est pas forcément le débit optimal prédit par la simulation. En conséquence, les simulations effectuées dans cette section ne sont pas nécessairement proches du minimum énergétique, contrairement à l'expérience.

Afin de contourner ces incertitudes, une approche plus pertinente pour la validation du code consiste à considérer le procédé en entier (absorbeur, économiseur et strippeur) et de comparer les minima énergétiques obtenus pour chaque pression au strippeur plutôt que de comparer certains points spécifiques. De cette façon, l'impact des incertitudes expérimentales des pilotes est atténué dans le modèle et seules les performances énergétiques sont comparées.

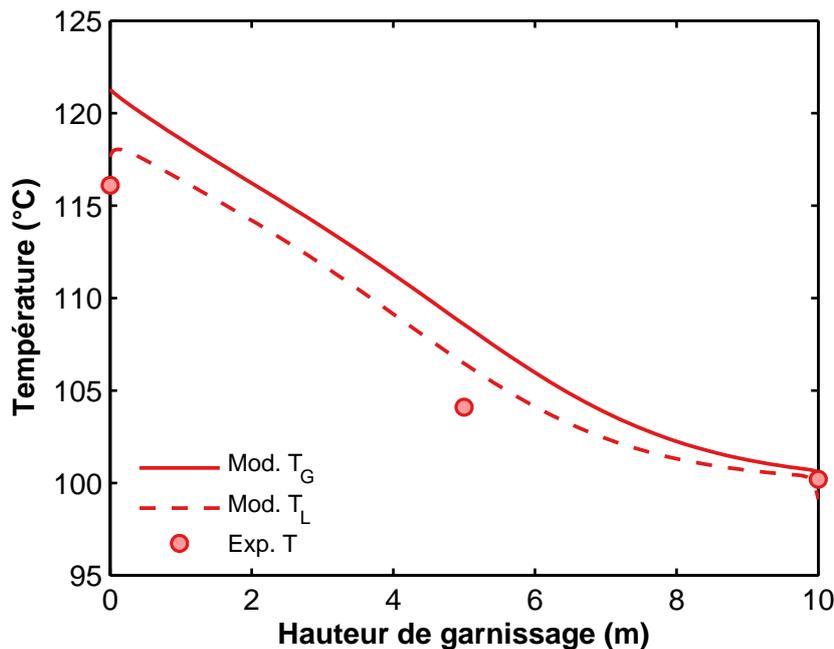


FIGURE 3.7.: Comparaison des profils de température dans le strippeur entre les simulations et les expériences pour l'essai 1B du projet CASTOR

3.4.3 Évaluation des performances énergétiques

Dans cette section, les performances énergétiques d'une boucle d'absorption et de strippage sont évaluées, en se basant sur les deux opérations unitaires validées ci-dessus. L'économiseur placé entre l'absorbeur et le strippeur est simulé conformément à la section 2.6.2 du Chapitre 2 en prenant un pincement thermique de 10K (valeur observée pendant la campagne CASTOR).

Pour un solvant et un taux de captage donnés, la puissance au rebouilleur est principalement fonction du taux de charge pauvre (ou débit de solvant) et de la pression au strippeur. Des simulations ont alors été réalisées pour différentes valeurs de ces paramètres ; le débit de solvant est alors ajusté pour atteindre 90 % de captage de CO_2 et la puissance au rebouilleur pour désorber le CO_2 absorbé. Les résultats sont présentés en Figure 3.8. La puissance au rebouilleur atteint un minimum à mesure que le taux de charge pauvre augmente ; la courbe a une forme similaire pour les différentes pressions et se déplace vers les bas taux de charge et basses puissances au rebouilleur à mesure que la pression augmente.

Le Tableau 3.4 regroupe les valeurs optimales de puissance au rebouilleur expérimentalement mesurées sur le pilote d'Esbjerg pour 4 pressions au rebouilleur ainsi que les valeurs obtenues par simulation. Un excellent accord est obtenu entre les données expérimentales et simulées puisque les puissances au rebouilleurs suivent l'évolution de la pression avec un écart relatif moyen de 3,3%.

Notamment, le minimum énergétique obtenu à Esbjerg était de 3,69 $\text{GJ}/t_{\text{CO}_2}$ pour la pression de conception de 1,85 bar(a) pour un taux de charge pauvre de 0,24 mol/mol. Le minimum énergétique

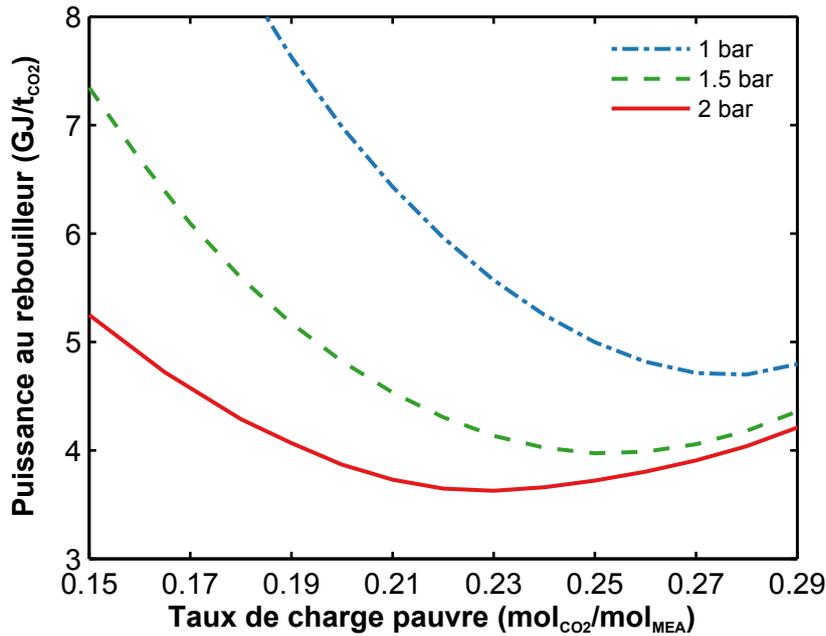


FIGURE 3.8.: puissance au rebouilleur simulée en fonction du taux de charge pauvre pour trois valeurs de pression au strippage pour un procédé conventionnel (procédé CASTOR)

TABLE 3.4.: Comparaison des minima énergétiques simulés et expérimentaux pour les 4 pressions du rebouilleur du pilote d'Esbjerg

Pression rebouilleur (bar)	2,19	1,86	1,50	1,23
Puissance au rebouilleur expérimentale (GJ/t _{CO2})	3,74	3,69	4,01	4,19
Puissance au rebouilleur simulée (GJ/t _{CO2})	3,52	3,67	3,86	4,07
Écart relatif	5,9%	0,5%	3,7%	2,9%

obtenu par simulation à cette pression est de 3,67 GJ/t_{CO2} pour un taux de charge pauvre de 0,236 mol/mol, ce qui est très proche des données expérimentales.

Pour expliquer l'évolution de la puissance au rebouilleur, il est courant de décomposer celle-ci en une somme de trois termes :

$$\dot{q}_{\text{rebouilleur}} = \dot{q}_{\text{sensible}} + \dot{q}_{\text{strippage}} + \dot{q}_{\text{désorption}} \quad (3.32)$$

où $\dot{q}_{\text{sensible}}$ est la chaleur sensible nécessaire pour élever le solvant de la température d'entrée en tête à la température du rebouilleur en pied; $\dot{q}_{\text{strippage}}$ est la puissance nécessaire pour produire la vapeur de strippage qui ne se condense pas le long du garnissage; $\dot{q}_{\text{désorption}}$ est la puissance requise pour désorber le CO₂, incluant l'enthalpie de réaction, l'enthalpie de solubilisation et l'enthalpie d'excès liée au mélange non idéal. Le terme de chaleur sensible est calculé par intégration de la capacité calorifique du haut vers le bas du garnissage. Le terme de désorption peut être estimé à partir des mesures de solubilité (ou d'un modèle régressé à partir de ces données) par la relation de Gibbs-Helmholtz. Mais

cette méthode ne fournit pas d'approximation précise d'après Kim et Svendsen (2007). Ce terme est donc calculé par la méthode proposée par Le Bouhelec *et al.* (2007), basée sur un bilan d'énergie interne rigoureux. Le terme de strippage est alors calculé par soustraction des deux premiers termes. Chaque terme est évalué en fonction du taux de charge pauvre pour deux pressions. La distribution est présentée en Figure 3.9.

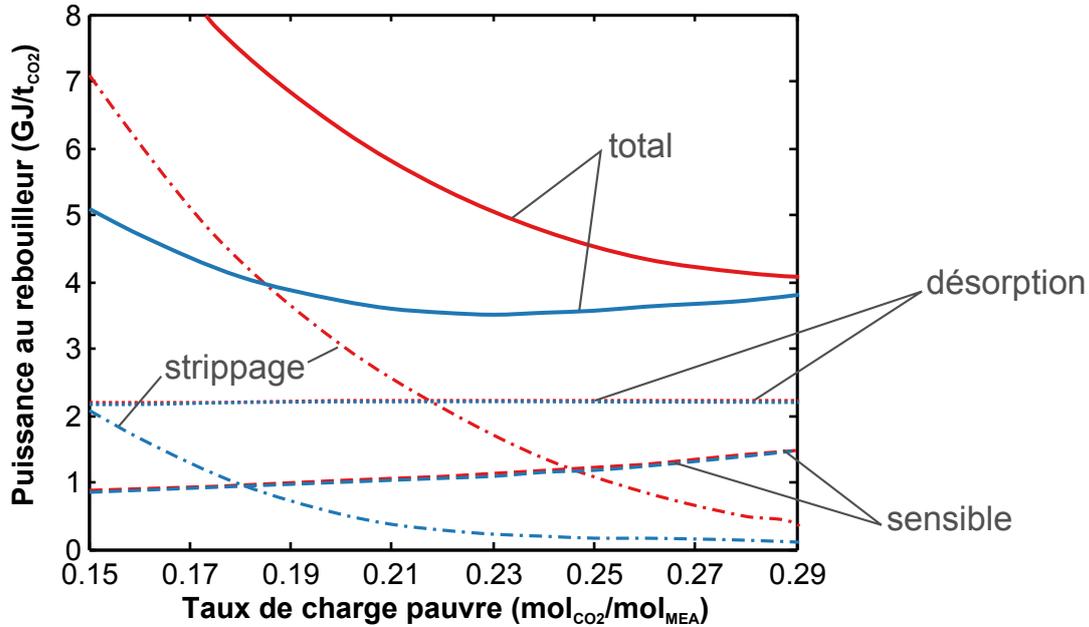


FIGURE 3.9.: Décomposition de la puissance au rebouilleur en fonction du taux de charge à 1.2 bar (courbes rouge) et 2.2 bar (courbes bleues)

À partir de cette décomposition, il apparaît que le terme de désorption est quasiment constant dans la gamme de taux de charge considérée. Le minimum de puissance observé est donc une conséquence des variations opposées des termes de chaleur sensible et de strippage. Le terme de chaleur sensible est invariant avec la pression et augmente avec le taux de charge puisqu'à mesure que ce dernier augmente, plus de solvant est nécessaire pour atteindre un taux de captage de 90%. Le terme de strippage est élevé à bas taux de charge du fait de la régénération poussée du solvant, nécessitant la génération de plus de vapeur qui ne va pas se condenser totalement le long du garnissage. Le terme de strippage décroît significativement avec la pression du strippeur, ce qui est en accord avec la tendance prédite par la relation reliant les pressions partielles de CO_2 et d'eau à l'équilibre :

$$\frac{d \ln P_{\text{CO}_2}^{\text{éq}}}{d \ln P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}} = \frac{-\Delta_{\text{abs}} H_{\text{CO}_2, \text{MEA}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 2 \quad (3.33)$$

Cette relation dérive de l'équation de Gibbs-Helmoltz pour le changement de phase du CO_2 et de la relation de Clausius-Clapeyron pour l'eau (voir Oexmann et Kather 2010). D'après l'équation (3.33), lorsque la pression du strippeur augmente, le rapport des pressions partielles de CO_2 et d'eau augmente

également. Pour désorber la même quantité de CO₂, il est alors nécessaire d'apporter moins de vapeur d'eau. Pour un autre solvant que la MEA, cet effet sera différent. Pour le carbonate de potassium par exemple le rapport des enthalpies est inférieur à l'unité, ce qui signifie qu'en diminuant la pression, il est nécessaire d'apporter moins de chaleur.

Bien que l'énergie requise décroisse avec la pression, il est crucial de noter que travailler à haute pression n'est pas nécessairement un choix optimal. Une pression plus élevée conduit certes à une réduction de la *quantité* de chaleur nécessaire, mais également à une augmentation de la *qualité* de la vapeur à prélever sur le cycle, c'est-à-dire du niveau de température, augmentant la pénalité sur la production électrique. Par la suite, la performance énergétique d'un procédé ne sera pas évaluée en termes de puissance au rebouilleur, mais en tenant compte de toutes les contributions énergétiques (qualité et quantité de vapeur, compression, auxiliaires) en calculant la pénalité énergétique totale sur la centrale, exprimée soit en kWh/t_{CO₂}, soit en perte de points de rendement sur la centrale.

3.5 PHÉNOMÉNOLOGIE DE L'ABSORPTION CHIMIQUE AUX AMINES

Les colonnes de transfert impliquent de nombreux phénomènes comme souligné précédemment. En conséquence, des méthodes précises pour l'estimation de ces phénomènes sont indispensables pour correctement décrire le comportement du procédé global dans une grande gamme de paramètres opératoires. Dans cette section, les deux modèles de films de transfert réactif (facteur d'accélération et film de diffusion-réaction) sont comparés de manière à sélectionner le plus pertinent. L'objectif de cette partie est de mettre en exergue le rôle de chaque phénomène dans les deux opérations de séparation réactive. Enfin, les rôles de l'eau et du dioxyde de carbone sur le transfert global d'énergie sont explicités.

3.5.1 Comparaison entre les modèles de films

Les simulations présentées dans la partie de validation expérimentale ont été effectuées avec le modèle de facteur d'accélération, qui suppose une réaction de pseudo-premier ordre ; cette hypothèse est recevable si la concentration en amine libre est quasi-constante le long du film liquide, la réaction de second ordre (ordre 1 par rapport au CO₂ et à l'amine) devenant un pseudo-premier ordre. Le modèle de diffusion-réaction permet de considérer le schéma réactionnel complet, mais demande plus d'effort de calcul que le modèle à facteur d'accélération.

Les deux modèles ont été testés afin de sélectionner le plus approprié pour l'absorption réactive du CO₂. La Figure 3.10 compare les flux de CO₂ absorbés en phase liquide entre les deux modèles pour un fort et un faible taux de charge pauvre (essais 1A et 1E du pilote CASTOR) afin d'investiguer toute la gamme de concentration en CO₂.

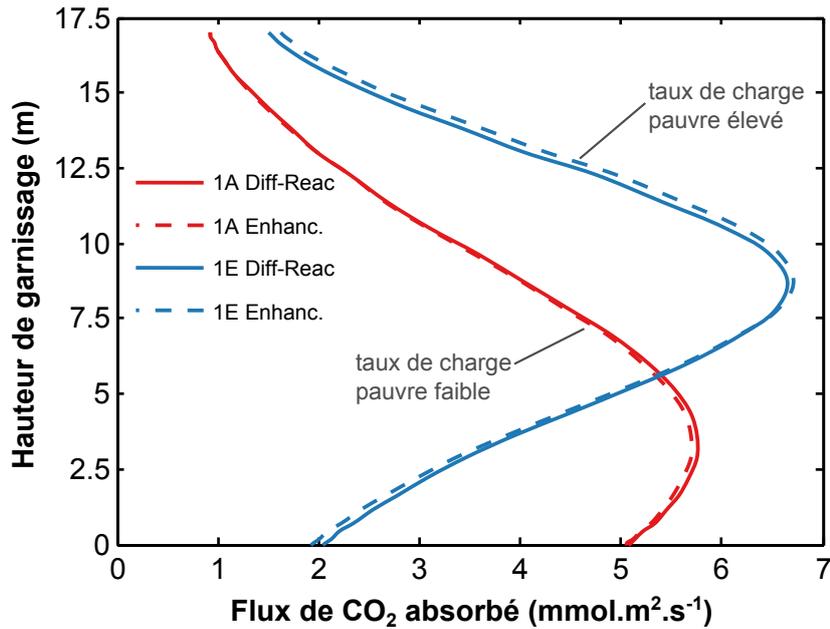


FIGURE 3.10.: Comparaison des flux de CO_2 transférés le long de l'absorbeur entre le modèle à facteur d'accélération et le modèle de diffusion-réaction

Dans les deux cas, les flux de CO_2 sont extrêmement similaires entre les deux modèles. L'écart relatif moyen est d'environ 1 % pour le faible taux de charge pauvre et 4 % pour le taux de charge pauvre élevé. Ces écarts à plus grand taux de charge sont vraisemblablement dus à la réduction de MEA libre dans un solvant chargé, la variation de concentration en amine est alors plus prononcée le long de la colonne et l'hypothèse de pseudo-premier ordre devient plus discutable.

Au regard des très faibles différences entre les deux modèles, l'utilisation du modèle à facteur d'accélération semble plus appropriée en termes de compromis représentativité/temps de calcul et sera utilisée dans la suite de ce travail.

3.5.2 Analyse de sensibilité sur les phénomènes

Afin de déterminer les phénomènes les plus influents sur les performances globales, une analyse de sensibilité autour d'un point nominal a été réalisée. Différentes familles de phénomènes peuvent être identifiées en séparation réactive, par exemple les propriétés hydrodynamiques, réactionnelles, thermiques et les équilibres thermodynamiques. Chacun d'entre eux est déterminé par un sous-modèle adapté avec une incertitude donnée. Par exemple, les propriétés hydrodynamiques telles que l'aire interfaciale mouillée et les coefficients de transfert de matière sont typiquement corrélées avec une incertitude de 10 à 20% (Hanley et Chen, 2012). Les constantes apparentes de réaction sont données avec une incertitude de l'ordre de 20 % (Aboudheir *et al.*, 2003). Les constantes d'équilibres sont représentées par le modèle thermodynamique avec un écart de l'ordre de 20 % (voir Chapitre 2).

La question ici est d'estimer l'impact d'une erreur dans la détermination d'un de ces phénomènes sur la performance du procédé de captage. Autrement dit, quels sont les phénomènes les plus limitants dans les colonnes d'absorption et de strippage ? Pour y répondre, une analyse de sensibilité a été réalisée en observant le changement de quantité de CO₂ en phase gaz sortant des colonnes d'absorption et de strippage lorsque chaque variable étudiée est sujette à une variation de $\pm 10\%$ autour de sa valeur nominale. Le cas de base correspond à un taux de charge pauvre de 0,22 mol/mol et un strippeur opérant à 2 bar. Le Tableau 3.5 présente les résultats de l'analyse de sensibilité sur les principaux paramètres identifiés comme représentatifs des phénomènes examinés.

TABLE 3.5.: Analyse de sensibilité sur les principaux paramètres physico-chimiques. Impact d'une variation de $\pm 10\%$ autour de la valeur nominale sur le CO₂ en phase gaz en sortie de l'absorbeur et du strippeur

	Écart relatif (%)			
	Absorbeur		Strippeur	
	-10%	+10%	-10%	+10%
Aire interfaciale mouillée	13,7	-11,4	-0,2	0,1
Coefficient de transfert de matière coté liquide	0,7	-0,6	0,1	-0,1
Coefficient de transfert de matière coté gaz	9,0	-7,4	-0,3	0,3
Constante d'équilibre liquide-vapeur du CO ₂	-8,7	8,3	-4,4	2,4
Vitesse de réaction (nombre de Hatta)	2,0	-1,7	0,1	-0,1
Enthalpie d'absorption	0,3	-0,2	10,4	-11,5

À partir de cette simple analyse de sensibilité, les phénomènes limitants sont clairement identifiés pour l'absorption et le strippage. La colonne d'absorption est principalement limitée par les propriétés de transfert et la colonne de strippage par la thermodynamique.

L'aire interfaciale déployée est un paramètre important puisqu'il définit directement la surface d'échange totale dans la colonne et donc la quantité totale de matière échangée. Ce paramètre est largement plus important pour la colonne d'absorption puisque cette opération est limitée par le transfert alors que la thermodynamique est le principal phénomène à prendre en considération pour le strippage. Le choix d'un modèle thermodynamique est crucial pour une bonne représentation à la fois de l'absorption et du strippage, comme le montre l'influence de la constante d'équilibre liquide-vapeur. Comme attendu dans ce type de procédé, l'efficacité de la séparation est plus conditionnée par la vitesse de réaction qui accélère considérablement le transfert que par la diffusion côté liquide ; dans un procédé non réactif, les coefficients de transfert de matière côté liquide auraient été plus prédominants. Ici aussi, les variations sont moins importantes pour le strippeur que pour l'absorbeur. Enfin, l'enthalpie d'absorption est un paramètre très significatif pour l'unité de strippage puisqu'elle détermine la quantité de CO₂ désorbée pour une quantité de chaleur donnée. Comme l'enthalpie d'absorption dérive des données d'équilibre liquide-vapeur, la justesse du modèle thermodynamique est là encore cruciale pour

une bonne représentation des phénomènes limitants.

3.5.3 Contributions au transfert de chaleur

La modélisation du transfert de matière et de chaleur en présence de réactions chimiques se focalise souvent sur la détermination du transfert de matière et peu sur les différentes contributions au transfert de chaleur. Cette partie est destinée à fournir des éclaircissements sur d'une part le rôle du CO₂ à travers l'enthalpie d'absorption (incluant enthalpie de dissolution, de réaction et d'excès), et d'autre part le rôle de l'eau à travers son évaporation et condensation sur le transfert thermique.

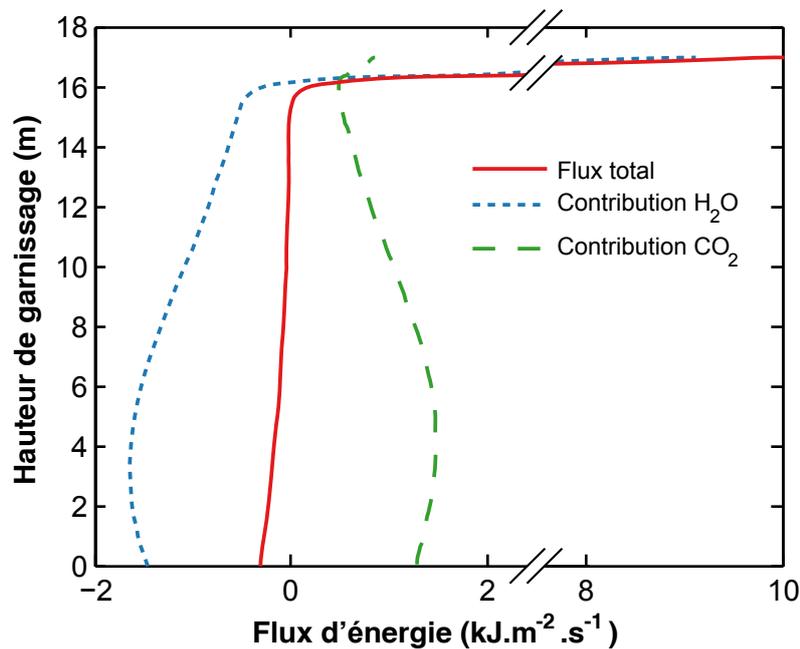


FIGURE 3.11.: Flux d'énergie total transféré en phase liquide le long des 17 mètres de garnissage de l'absorbeur et contribution de l'eau et du CO₂ à ce transfert

La Figure 3.11 représente les profils de flux thermique le long du garnissage de l'absorbeur avec les contributions du CO₂ et de l'eau. La contribution du CO₂ est toujours positive du fait de son absorption tout au long du garnissage, atteignant un maximum lorsque le flux de matière de CO₂ est également maximum (Figure 3.10). L'eau a un comportement différent en fonction de la hauteur dans l'absorbeur. À mesure que le gaz s'élève dans la colonne, l'eau s'évapore à cause de l'augmentation de température et la contribution de l'eau au transfert d'énergie est alors négative. En tête de strippeur, une large quantité d'eau condense en phase liquide lorsque la vapeur d'eau saturée à une température élevée (autour de 80°C) rencontre le solvant pauvre froid, libérant sa chaleur latente en phase liquide. Ceci explique le profil de flux d'énergie très raide en tête de colonne et en conséquence l'important gradient de température observé en tête d'absorbeur (Figures 3.5 et 3.6).

La Figure 3.12 montre la même courbe pour l'unité de strippage, les profils obtenus sont assez

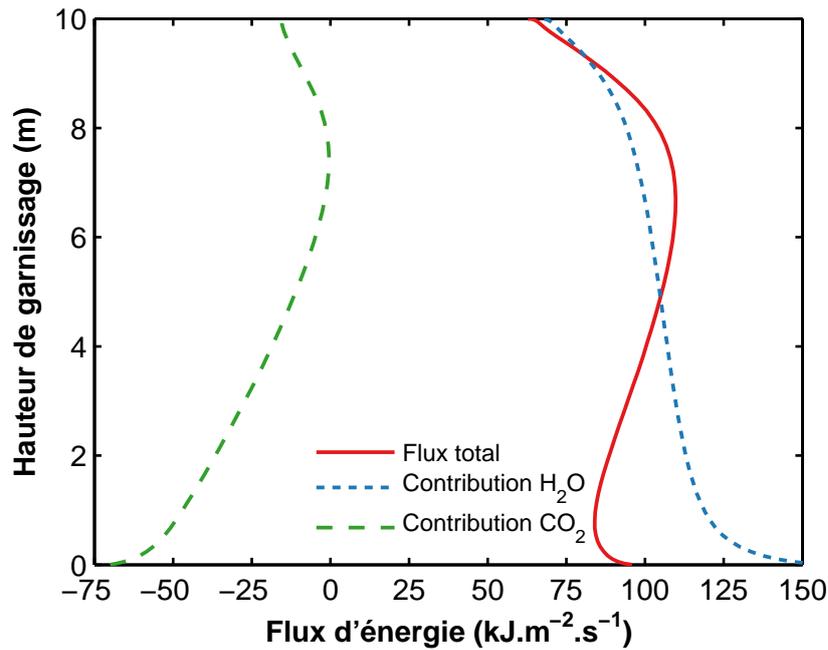


FIGURE 3.12.: Flux d'énergie total transféré en phase liquide le long des 10 mètres de garnissage du strippier et contribution de l'eau et du CO₂ à ce transfert

différents de ceux de l'absorbeur. Dans ce cas, la contribution du CO₂ est toujours négative puisque l'objectif est de désorber ce constituant. La contribution de l'eau est toujours positive puisque la régénération thermique du solvant est majoritairement permise par la condensation de l'eau le long du strippier. Le fait que le flux thermique de CO₂ s'annule presque à environ 7,5 mètres laisse supposer que le garnissage a été légèrement surdimensionné puisque la partie haute du strippier contribue peu à la désorption du CO₂.

Dans les deux cas, absorption et strippage, les flux d'énergie entre les phases impactent directement les profils de température dans les garnissages, ce qui conditionne la capacité d'absorption de l'absorbeur (effets compétitifs de la cinétique et de la thermodynamique) et la capacité de régénération du strippier (principalement à travers le terme de strippage de la puissance au rebouilleur). Ces deux exemples de profils de flux thermique avec les contributions respectives des constituants soulignent les rôles majeurs du CO₂ et de l'eau sur le transfert d'énergie et sur les performances globales des deux colonnes, ces aspects ne doivent donc pas être négligés lors de la construction du modèle pour une représentation rigoureuse des phénomènes et de leurs interactions.

3.6 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de sélectionner un ensemble de modèles pertinents pour la représentation des colonnes d'absorption et de strippage pour le captage de CO₂. Le modèle de transfert considère les

limitations du transfert de matière et de chaleur, les réactions chimiques cinétiquement limitées dans le film liquide, une thermodynamique non idéale à l'interface et dans les phases.

Deux types de modèles ont été présentés pour la caractérisation de l'accélération chimique dans le film liquide : un modèle utilisant un facteur d'accélération et un modèle de diffusion-réaction intégrant les bilans de matière le long du film. Il a été montré que les deux approches sont équivalentes lorsque la cinétique réactionnelle est de pseudo-premier ordre et le modèle à facteur d'accélération a été sélectionné dans la suite du travail pour sa complexité moindre. Le modèle de transfert adopté a été validé sur des données expérimentales obtenues en laboratoire et sur un pilote industriel pour de la monoethanolamine. Le modèle représente très bien à la fois l'absorption et le strippage réactif sans utilisation de paramètre ajustable.

L'influence des phénomènes limitants (hydrodynamique, transfert, thermodynamique) sur les performances a été étudiée de manière à conclure sur le degré de complexité à adopter la modélisation des phénomènes. Pour l'absorbeur, la représentation des garnissages est très importante et plus particulièrement la détermination de l'aire interfaciale mouillée, qui est le facteur le plus sensible sur le taux de captage. L'équilibre liquide-vapeur est très limitant à la fois pour l'absorption et pour le strippage, il doit alors être représenté par un modèle rigoureux approprié, ce qui est ici réalisé par le modèle e-UNIQUAC. Des éléments sont également fournis quant aux contributions de l'eau et du CO₂ aux flux thermiques entre phases. La condensation et l'évaporation de l'eau le long des garnissages impactent particulièrement l'efficacité de captage et la puissance au rebouilleur du fait de sa chaleur latente, montrant l'intérêt de correctement prendre en compte le transfert de ce constituant.

A ce stade, l'ensemble des modèles nécessaires à la modélisation des procédés de captage a été développé. Le Chapitre 2 a présenté le cadre thermodynamique permettant de représenter les solutions électrolytiques d'aminoalcools ainsi que la mise en œuvre des opérations unitaires à l'équilibre thermodynamique (flashes, échangeurs de chaleur). Le présent Chapitre 3 s'appuie sur la thermodynamique et y ajoute la considération des phénomènes de transfert pour modéliser les colonnes d'absorption et de strippage. Les opérations unitaires restantes sont classiques en génie chimique et leur modélisation est présentée en Annexe D.

Le chapitre suivant va présenter la démarche adoptée pour simuler un procédé complet et optimiser les paramètres opératoires et de dimensionnement par rapport à des aspects énergétiques et économiques.

Simulation et optimisation de procédés

Les précédents chapitres traitent de la phénoménologie des procédés par absorption chimique, avec une attention particulière portée sur le niveau adéquat de représentation de la thermodynamique d'une part et des phénomènes de transfert de matière et d'énergie d'autre part. Cette dualité forte entre thermodynamique et transfert est au cœur même du fonctionnement de ces procédés, et plus particulièrement des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique. La thermodynamique fixe en effet une limite théorique en termes de capacité maximale d'absorption et d'énergie minimale de séparation, alors que le transfert va permettre de déterminer la faisabilité industrielle, c'est-à-dire les dimensions requises pour atteindre les objectifs de séparation.

Le propos de ce chapitre est tout d'abord de présenter la démarche utilisée pour simuler un procédé dans son ensemble à partir des différents modèles d'opérations unitaires. La résolution des bilans de matière et d'énergie du procédé en régime permanent (anglicisme *flowsheeting*) repose sur des mécanismes et algorithmes bien documentés dans la littérature ; on présentera alors dans ce chapitre la formulation utilisée dans ce travail. La modélisation des opérations non abordées dans les Chapitres 2 et 3 est détaillée en Annexe D (pompe, vannes, compresseur, mélangeurs et séparateurs de courants).

En deuxième lieu, une méthode générique d'évaluation de la performance énergétique des procédés de captage est proposée, permettant de tenir compte de l'ensemble des consommations énergétiques et d'estimer l'impact sur la production électrique de la centrale à charbon. Ce calcul de la pénalité énergétique du procédé fournit une première fonction objectif utilisée pour l'optimisation des procédés de captage. Toutefois, l'aspect énergétique à lui seul ne constitue pas une évaluation suffisante du potentiel d'un procédé puisque la pénalité énergétique ne reflète qu'une partie des coûts opératoires du procédé. Une deuxième fonction objectif, économique, est alors choisie pour tenir compte des coûts d'investissements et opératoires supplémentaires engendrés par l'installation d'un procédé de captage.

La procédure d'optimisation est ensuite détaillée, des modèles réduits pour les colonnes d'absorption et de strippage sont utilisés pour réduire substantiellement le temps de calcul pendant l'optimisation.

4.1 SIMULATION DE PROCÉDÉ

4.1.1 Approche de simulation

Deux principales approches sont citées dans la littérature (voir notamment Westerberg *et al.*, 1979) pour la résolution des bilans de matière et d'énergie à l'échelle du procédé : l'approche *séquentielle modulaire* et l'approche *orientée équations*. La première approche utilise des modèles d'opérations unitaires de façon modulaire et les appelle successivement selon une séquence dépendant des courants reliant les opérations unitaires entre elles. La deuxième approche repose sur l'écriture et la résolution simultanée des équations constitutives de toutes les opérations unitaires du procédé. L'approche *séquentielle modulaire* présente l'avantage d'être relativement aisée à mettre en œuvre et à analyser, mais peut s'avérer difficile à utiliser lorsque le procédé possède de nombreuses boucles de recirculation, potentiellement imbriquées, et des spécifications de conception (Barton, 2010b). Cette approche est utilisée par la majorité des simulateurs de procédés en régime permanent (e.g. Aspen Plus™, Pro/II™, ProSim Plus™). A l'inverse, l'approche *orientée équations* offre une grande robustesse pour la résolution de systèmes fortement interconnectés (Barton, 2010a) mais peut nécessiter la résolution d'un nombre conséquent de variables ($> 10^4$) et ne permet pas de bénéficier des méthodes numériques spécifiques à chaque opération unitaire, cette approche est d'avantage usitée en simulation dynamique (e.g. gProms™, Aspen Dynamics™)

Une approche hybride, dite *modulaire simultanée*, est utilisée dans ce travail (voir Biegler, 1983). Cette approche combine la flexibilité et la robustesse des systèmes orientés équations, particulièrement dans le cas de recirculations multiples, tout en travaillant avec les modules "boîtes noires" pour les différentes opérations unitaires. Les variables sont alors les variables des courants du procédé et les équations sont les équations de connexions des courants entre les différentes opérations unitaires. Il est possible d'ajouter des contrôleurs pour les spécifications de conception du procédé. Cette stratégie ressemble à une approche orientée équations pour laquelle les variables des opérations unitaires sont déplacées vers une boucle itérative interne et la boucle itérative externe traite la convergence des courants (Barton, 2010a).

Il devient alors nécessaire de définir des variables représentatives des courants du procédé, à la fois en termes de quantité de matière, d'énergie et d'état physique. Afin de réduire le nombre de variables, il a été choisi de travailler uniquement avec les espèces apparentes pour la description des courants, le passage aux espèces vraies se fait alors au début de chaque module d'opérations unitaires si requis. Basé sur un compromis entre le nombre de variables et la robustesse de la simulation, il a été choisi après plusieurs essais de travailler avec les variables suivantes pour chaque courant :

- Débit molaire partiel des N_{app} espèces apparentes en phase liquide : L_i (mol/s)
- Débit molaire partiel des N_{app} espèces apparentes en phase gaz : G_i (mol/s)
- Température du courant : T (K)
- Pression du courant : P (kPa)

Chaque courant est alors décrit par $N_{flux} = 2N_{app} + 2$ variables.

4.1.2 Partitionnement et séquençage

La première étape pour la résolution d'un procédé en régime permanent consiste à analyser la connectivité des opérations unitaires entre elles. Prenons l'exemple de la Figure 4.1 représentant un procédé à 15 opérations unitaires reliées par 23 flux.

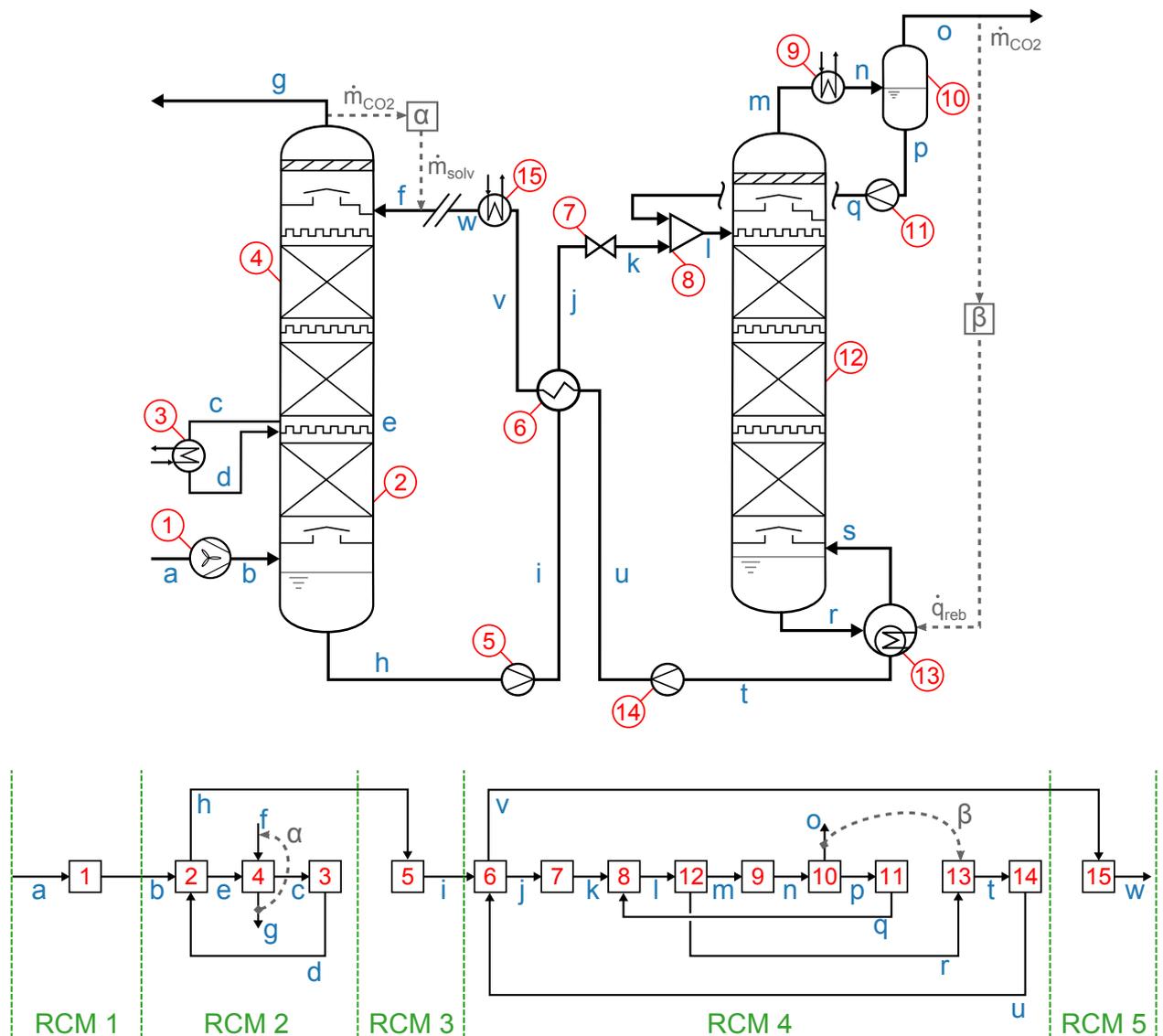


FIGURE 4.1.: Exemple d'un schéma de procédé avec deux contrôleurs (α et β) et du diagramme bloc associé avec partitionnement des opérations unitaires en réseaux cycliques maximum

Deux contrôleurs sont nécessaires pour ce procédé, le contrôleur α permet d'ajuster le débit de solvant du courant f afin d'atteindre 90 % de captage de CO_2 entre les courants a et g . Le contrôleur β permet d'ajuster la puissance du rebouilleur (opération unitaire 13) afin de régénérer autant de CO_2 que la quantité spécifiée (90 % du débit partiel de CO_2 du flux a). A noter qu'un courant a été coupé *par construction* au niveau des flux f/w ; industriellement un appoint est réalisé entre ces deux flux pour compenser les pertes en eau et en amine dans les flux g et o . Cette coupure permet de supprimer la résolution d'une boucle de régulation et est strictement équivalente à l'ajout d'un contrôleur ajustant l'appoint de solvant en fonction des sorties du procédé.

Un tel procédé peut être représenté par sa matrice d'incidence, c'est-à-dire la matrice indiquant les liens entre flux et opérations unitaires et par son graphe orienté comme représenté en bas de la Figure 4.1. À partir de ce graphe, l'algorithme de Tarjan (1972) est implémenté pour trouver les circuits élémentaires du procédé et en déduire une séquence de résolution.

En appliquant cet algorithme au cas de la Figure 4.1, il vient la séquence suivante de résolution composée de 5 partitions :



On appelle un *réseau cyclique maximal* (RCM), un "ensemble de modules reliés par des courants formant un (ou plusieurs) cycle(s) non imbriqué(s) dans un autre cycle" (Jouliia, 2008) qui doivent être résolus simultanément dans le cadre de l'approche modulaire simultanée. Les opérations unitaires 1, 5 et 15 constituent à elles seules des RCM. Les opérations unitaires 2 à 4 d'une part et 6 à 14 d'autre part sont fortement interconnectés et forment également deux RCM.

4.1.3 Résolution des réseaux cycliques maximum

Une fois connues les partitions du procédé, il faut résoudre celles constituées d'opérations unitaires fortement interconnectées. Pour ce faire, il est nécessaire de faire intervenir des "courants coupés" choisis de sorte que tous les autres courants puissent être déterminés une fois ces courants connus.

Le choix de ces courants peut se faire de manière automatique comme expliqué par Barton (2010b). Dans le cadre de ce travail, les courants coupés sont choisis manuellement en fonction de la connaissance que l'utilisateur a du procédé, de manière à initialiser ces courants au plus proche de leur solution. Pour l'exemple de la Figure 4.1, un courant coupé est nécessaire pour la partition 2 et trois pour la partition 4; les courants sont choisis en fonction des informations disponibles pour les partitions. De façon générale, on choisira si possible des courants dont l'état (gaz ou liquide) est connu et dont certaines grandeurs comme la température et la pression sont fixées par l'opération unitaire en amont, par exemple en sortie d'une pompe ou d'un échangeur. Par exemple, le courant d a été choisi car on

connait son état (liquide) et sa température exacte.

Une fois identifiés et initialisés les flux coupés du procédé, il reste à résoudre le problème numérique défini par les équations de connectivité des courants coupés F_1 :

$$F_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{x} - \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{0} \quad (4.1)$$

avec \mathbf{x} le vecteur des variables du courant, \mathbf{y} le vecteur des variables contrôlées par les contrôleurs des spécifications de conception et \mathbf{f} le vecteur associé aux sorties calculées par les modules du RCM.

Les fonctions des contrôleurs \mathbf{g} sont également résolues en même temps que les équations de recyclage F_2 :

$$F_2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{0} \quad (4.2)$$

Le problème numérique associé à un RCM est alors :

$$F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \begin{pmatrix} F_1 \\ F_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x} - \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (4.3)$$

Ce système est de taille $N_{flux} = N_{tear} + N_{cont}$, avec N_{tear} le nombre de courants coupés du RCM et N_{cont} le nombre de contrôleurs. Les courants coupés et contrôleurs sont illustrés en Figure 4.2 pour l'exemple précédent.

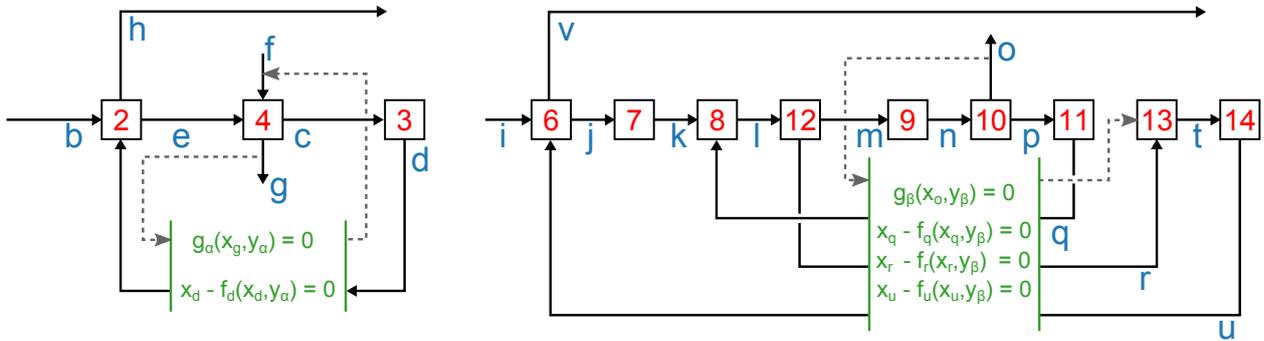


FIGURE 4.2.: Illustration de la résolution simultanée des courants coupés et des contrôleurs d'une partition pour les éléments fortement connectés de l'exemple de la Figure 4.1

Le système d'équations algébriques non linéaires (4.3) est résolu par une méthode itérative de quasi-Newton pour s'affranchir du calcul de la Jacobienne du système à chaque itération. L'inverse de la Jacobienne est actualisée par la formule de Broyden (1969). La matrice jacobienne initiale est calculée par différences finies concernant les fonctions des contrôleurs pour tenir compte des interactions entre variables, la sous-matrice jacobienne associée aux équations de connectivité (4.1) est initialisée en prenant la matrice identité.

Cette méthode générale de simulation de procédé en régime permanent présente un excellent compromis entre rapidité de convergence et robustesse de la résolution, et permet de traiter plusieurs boucles de recirculation imbriquées avec existence de contrôleurs.

4.2 ÉVALUATION DE LA PERFORMANCE ÉNERGÉTIQUE

Cette section détaille la méthode retenue pour l'évaluation de la performance énergétique d'un procédé, une fois les bilans de matière et d'énergie résolus à l'échelle du procédé par l'environnement de simulation présenté ci-avant.

4.2.1 Choix d'une fonction objectif énergétique

Les postes de consommations énergétiques d'un procédé de captage sont de deux natures : thermique et électrique. La Figure 1.7 du Chapitre 1 (page 10) donne un aperçu des différentes consommations énergétiques du procédé conventionnel à la MEA. Comme précisé en introduction, il est nécessaire de raisonner en termes de travail équivalent pour quantifier la pénalité énergétique plutôt qu'uniquement en termes de puissance thermique à apporter au rebouilleur du strippeur. Ce travail équivalent représente le manque à produire de la centrale électrique du fait de l'implémentation d'une unité de captage et de compression de dioxyde de carbone.

La pénalité énergétique totale W_{total} peut s'exprimer en kilowattheures électriques nécessaires pour capter une tonne de CO₂ (kWh/t_{CO₂}) ou directement en perte de points de rendement sur la centrale $\Delta\eta$ (%-pts). Il devient alors nécessaire de se donner une centrale de référence lorsque l'on travaille avec de tels écarts par rapport à une production donnée, la perte de rendement s'évalue alors par :

$$\Delta\eta = \eta_{réf} - \eta_{CCS} \quad (4.4)$$

où $\eta_{réf}$ et η_{CCS} sont les rendements nets de la centrale de référence et de la centrale équipée de captage de CO₂ :

$$\eta_{CCS} = \eta_{réf} \left(1 - \frac{W_{total} \eta_{CO_2} \dot{m}_{CO_2}}{P_{réf}} \right) \quad (4.5)$$

avec $P_{réf}$ la production électrique de la centrale de référence (en MW_e), W_{total} la pénalité énergétique du procédé de captage (en MWh/t_{CO₂}), η_{CO_2} le taux de captage de CO₂ (-) et \dot{m}_{CO_2} la quantité de CO₂ émise par la centrale (t_{CO₂}/h).

4.2.2 Stratégies d'intégrations avec la centrale

La centrale de référence utilisée est une centrale à charbon supercritique à l'état de l'art de 46,1 % de rendement net, cette centrale constitue la centrale de référence d'EDF R&D pour l'étude du captage de CO₂ et est modélisée sous AspenPlus, le détail des données d'entrées et hypothèses de modélisation est fourni en Annexe A. Elle est représentée sur la Figure 1.4 du Chapitre 1 (page 6) et en Annexe A (page 179).

Les principales caractéristiques du cycle vapeur sont :

- Vapeur principale : 300 bar / 600 °C
- Vapeur resurchauffée : 60 bar / 620 °C
- 8 préchauffeurs d'eau : 4 basse pression, 1 désaérateur, 3 haute pression
- Pression au condenseur : 45 mbar
- Température finale de l'eau préchauffée : 315 °C
- Température de la source froide : 18,2 °C

Le Tableau 4.1 regroupe les performances de cette centrale ainsi que les caractéristiques de fumées sortant de l'unité de désulfuration humide.

TABLE 4.1.: Performances de la centrale électrique de référence et fumées émises (données EDF)

Centrale		Fumées sortie désulfuration	
Production brute des turbines	1082,4 MW _e	Débit	3789 t/h
Consommation des auxiliaires	107,3 MW _e	Composés principaux	(% mol)
Puissance nette de la centrale	975,1 MW _e	CO ₂	13,3 %
Puissance thermique de la chaudière	2112,7 MW _{th} (PCI)	H ₂ O	9,5 %
Rendement du cycle vapeur	52,8 %	N ₂	71,8 %
Rendement de la chaudière	97,1 % (PCI)	O ₂	4,5 %
Rendement brut de la centrale	51,2 % (PCI)	Température	45 °C
Rendement net de la centrale	46,1% (PCI)	CO ₂ émis	755 t/h

Du point de vue de la centrale, l'ajout d'un procédé de captage de CO₂ en post-combustion implique un prélèvement de vapeur au niveau des turbines, cette vapeur va se condenser dans le rebouilleur du strippeur et l'eau liquide ainsi condensée est retournée vers le cycle, soit au condenseur, soit au niveau de température le plus proche pour ne pas dissiper de chaleur.

Le choix du point de prélèvement de vapeur dans le corps des turbines va dépendre de la pression requise et du type de construction : aménagement d'un procédé de captage sur une centrale existante (*retrofit*) ou nouvelle construction de deux blocs simultanément (*new-build*).

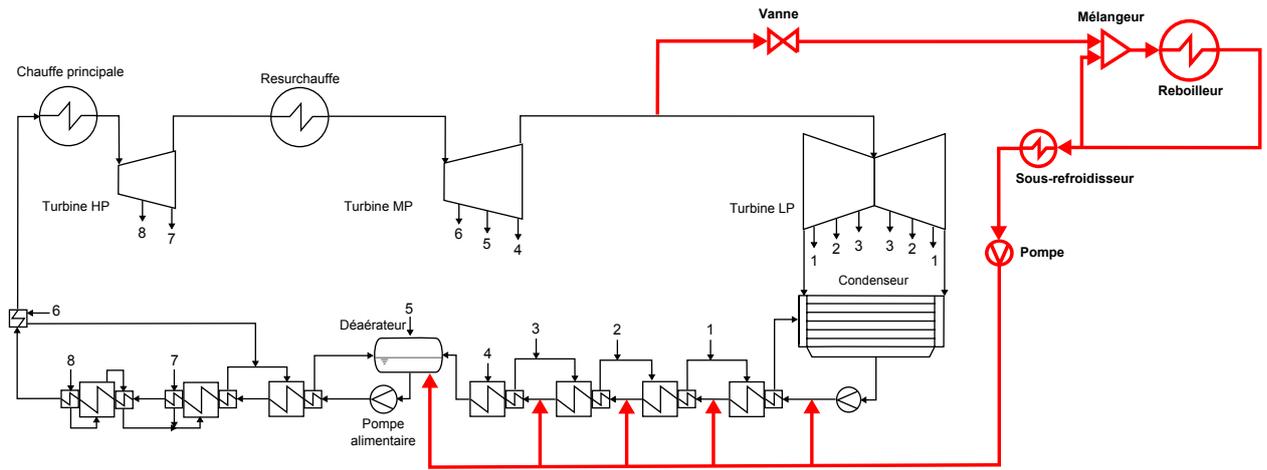
Dans le cas d'un aménagement sur une centrale existante, les choix de la canalisation sont limités pour le prélèvement de la vapeur. Le plus simple est d'effectuer celui-ci au niveau de la canalisation de connexion (*crossover pipe*) entre les corps Moyenne Pression (MP) des turbines et les corps Basse Pression (BP). La pression de cette canalisation varie entre 3 et 9 bar selon l'année de construction

de la centrale et le constructeur. La pression de cette canalisation étant supérieure à celle requise généralement par les procédés de captage, une turbine additionnelle peut être utilisée pour amener la vapeur aux conditions nécessaires au rebouilleur, tout en récupérant du travail (Alie, 2004). Toutefois cette turbine représente un coût additionnel, d'autant plus que son rendement isentropique risque d'être inférieur à celui des turbines principales, limitant la récupération énergétique. La pression du rebouilleur correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du rebouilleur côté eau, c'est-à-dire la température côté solvant plus le pincement thermique de l'échangeur. La vapeur arrivant surchauffée dans le rebouilleur, il est nécessaire de la désurchauffer pour éviter les points chauds et l'accélération de la dégradation thermique du solvant. Cette désurchauffe peut être réalisée par contact direct avec recyclage d'une fraction du condensat du rebouilleur (Figure 4.3 cas 1 et cas 2) ou par contact indirect à l'aide d'un échangeur de chaleur (Figure 4.3 cas 3). La deuxième stratégie (cas 3), proposée et brevetée par LINDE (Jovanovic *et al.*, 2012), permet de récupérer de la chaleur en préchauffant le retour du condensat ; la suppression d'une boucle de recirculation permet également de réduire le débit de vapeur à prélever sur le cycle.

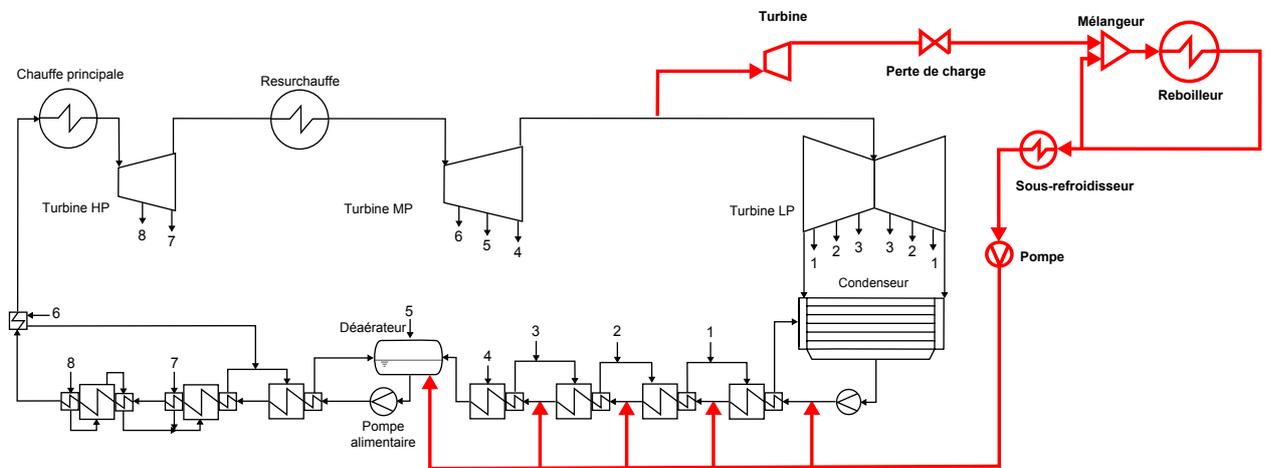
Pour une nouvelle construction, le cycle vapeur peut être spécifiquement conçu pour s'adapter aux contraintes du captage de CO₂, ce qui offre plus de possibilités en termes d'intégration énergétique (Romeo *et al.*, 2008; Lucquiaud et Gibbins, 2011). Notamment, le cycle peut être conçu pour réaliser le prélèvement exactement à la pression requise pour le rebouilleur, en considérant les pertes de charge inévitables, et ainsi bénéficier du rendement élevé de la turbine principale plutôt que du rendement plus faible d'une éventuelle turbine auxiliaire.

Afin d'évaluer l'impact sur la production électrique d'un prélèvement de vapeur en fonction de la stratégie d'intégration choisie, il est nécessaire de réaliser des simulations du cycle vapeur de la centrale. Toutefois, le cycle vapeur et le procédé de captage peuvent être traités séparément en ne considérant que les quantités de chaleur échangées entre les deux blocs et leurs niveaux de température. Certains auteurs ont proposé de traiter l'aspect cycle vapeur au moyen de corrélations dérivées de simulations rigoureuses. Ces corrélations offrent une excellente représentation des phénomènes simples à l'œuvre dans un cycle vapeur et peuvent être utilisées pour l'étude des procédés de captage en s'affranchissant des calculs de cycle vapeur. Ainsi, Le Moullec et Kanneche (2011) ont utilisé le simulateur *AspenPlus* pour proposer des corrélations dans le cas de l'adaptation d'une centrale existante ; Liebenthal *et al.* (2011) ont utilisé le logiciel *EBSILONProfessional* pour dériver des corrélations également dans le cas d'une centrale existante et Lucquiaud et Gibbins (2011) ont utilisé *gProms* pour étudier le cas d'une construction nouvelle.

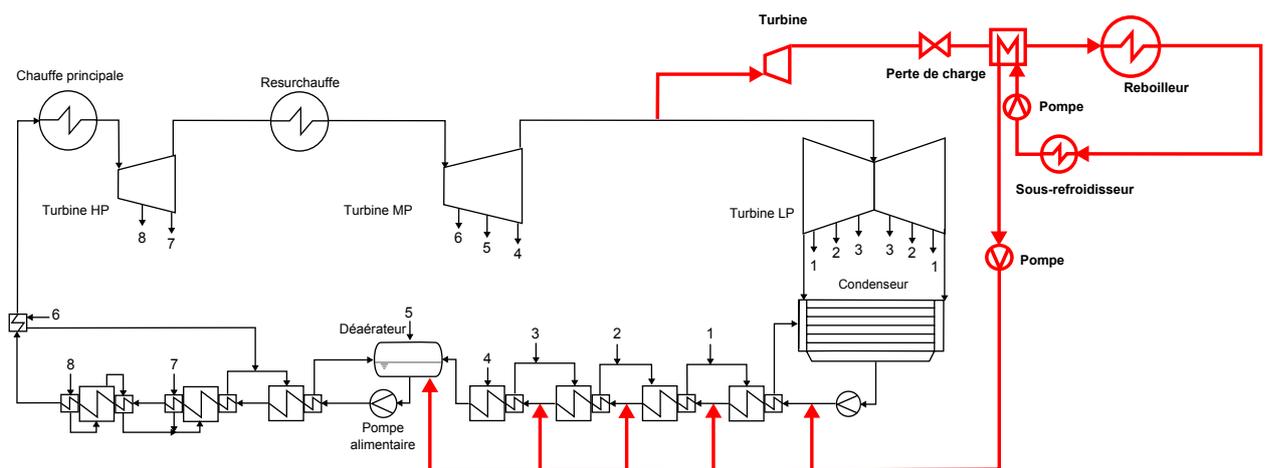
Cependant, les corrélations proposées dans la littérature souffrent de quelques insuffisances et peuvent être améliorées. En effet, aucune étude n'a proposé de corrélations pour plusieurs



Cas 1. Intégration avec laminage de la vapeur et désuchoiffe par contact direct (cas conservatif)



Cas 2. Intégration avec turbinage de la vapeur et désuchoiffe par contact direct



Cas 3. Intégration avec turbinage de la vapeur et désuchoiffe par contact indirect (nouvelle construction)

FIGURE 4.3.: Stratégies d'intégration thermique entre le procédé de captage et le cycle vapeur de la centrale choisies pour ce travail

stratégies d'intégration avec une base méthodologique commune, rendant les résultats des corrélations difficilement comparables entre eux. D'autre part, toutes les corrélations supposent que le condensat du rebouilleur retourne vers le cycle vapeur à la température d'ébullition à la pression du rebouilleur (liquide bouillonnant). Or, certaines modifications de procédés utilisent ce condensat pour préchauffer des courants dans le procédé, par exemple pour chauffer le solvant dans le strippeur (à l'instar de Iijima *et al.*, 2005, brevet de MHI). Le condensat retourne alors sous-refroidi à une température inférieure à celle considérée par les corrélations, qui sousestiment alors la pénalité énergétique. Enfin, une large quantité de chaleur est dissipée au niveau du procédé de captage dans de l'eau de refroidissement. Par exemple, pour le procédé conventionnel, environ 1/3 de la puissance apportée au rebouilleur est dissipée dans le condenseur du strippeur à des températures comprises entre 40 et 100 °C environ. Cette chaleur peut être utilisée pour préchauffer partiellement l'eau du cycle vapeur, conduisant alors à une réduction notable de la pénalité énergétique.

Afin de prendre en compte tous ces aspects, de nouvelles corrélations sont produites à partir de simulations réalisées sous *AspenPlus*¹ pour trois stratégies d'intégrations (Figure 4.3) :

Cas 1 Il s'agit d'un cas conservatif pour l'aménagement à moindres frais d'une centrale existante. La vapeur est prélevée entre les turbines MP et BP et laminée dans une vanne jusqu'à atteindre la pression requise au rebouilleur. La désurchauffe de la vapeur est réalisée par simple mélange avec une fraction du condensat. Le condensat de la vapeur est renvoyé dans le cycle au niveau de température le plus adéquat.

Cas 2 Cas identique au cas 1, mais une turbine additionnelle est ajoutée pour récupérer du travail.

Cas 3 Cas identique au cas 2, mais la désurchauffe de la vapeur est réalisée à l'aide d'un échangeur de chaleur entre la vapeur et le condensat du rebouilleur.

4.2.3 Dérivation de corrélations

À partir de la connaissance du système et des phénomènes à étudier, la corrélation générique suivante est proposée pour la pénalité énergétique d'un procédé de captage :

$$W_{total}[\text{kWh}/\text{tCO}_2] = W_{parasite} + W_{compression} + W_{auxiliaires} - W_{integration} \quad (4.6)$$

avec

- $W_{parasite}$ la charge parasite, c'est-à-dire l'impact du prélèvement de vapeur sur la production d'électricité, qui englobe l'énergie thermique de la vapeur dissipée au rebouilleur et dans les autres

1. Simulations *AspenPlus* réalisées par M. Hayato Hagi. Thèse CIFRE n° 2011/1528 Mines de Paris / EDF R&D : "Optimisation par approche globale des centrales électriques à charbon pulvérisé fonctionnant en oxy-combustion".

éléments du procédé (sous-refroidissement du condensat).

- $W_{compression}$ le travail de compression nécessaire pour amener le CO₂ de la pression du condenseur du strippeur à la pression de transport (110 bar). Ce travail est fonction de la pression au condenseur du strippeur P_{cond} , la pression de transport $P_{transport}$ et du rendement global des compresseurs (isentropique et électro-mécanique) η_{comp} .
- $W_{auxiliaires}$ les travaux auxiliaires du procédé de captage : pompes, ventilateurs, compresseurs. Cette valeur est calculée par le code de calcul.
- $W_{integration}$ le travail récupéré en intégrant les sources de chaleur de basse qualité provenant du procédé de captage et de compression dans les préchauffeurs d'eau du cycle vapeur. Ce travail est fonction des niveaux minima et maxima de température T_{min} , T_{max} et des quantités de chaleur résiduelle Q_{resid} .

Hormis les travaux auxiliaires qui sont calculés par le code de calcul d'absorption chimique, chaque terme est évalué par des simulations réalisées sous *AspenPlus*. Les coefficients des différents termes de la corrélation sont tout d'abord identifiés par régression ; le détail des expressions de chaque terme et des coefficients est donné ci-dessous. Les prédictions de la corrélation et les résultats de simulation sous *AspenPlus* sont ensuite comparés pour 12 points non utilisés pour la régression afin de juger de la représentativité de la corrélation. Lors de la régression, des coefficients de corrélation $R^2 \geq 0,9998$ ont été obtenus pour les trois cas d'intégration. Pour les 12 points de validation, des écarts moyens relatifs de 0,7 % et un écart maximal relatif de 1,0 % sont obtenus pour les trois cas d'intégration, montrant la robustesse des corrélations en termes d'interpolation dans la gamme utilisée pour la régression. Ces corrélations peuvent alors être utilisées avec confiance pour estimer la pénalité énergétique engendrée par l'utilisation d'un procédé de captage et compression du CO₂.

Charge parasite

La charge parasite se décompose elle-même en trois termes, un terme correspondant à l'énergie dissipée par condensation de la vapeur dans le rebouilleur W_{reb} ; un terme correspondant à la récupération de travail par la turbine additionnelle (cas 2 et 3 uniquement) W_{turb} ; et un terme correspondant à l'énergie dissipée par sous-refroidissement du condensat du rebouilleur W_{ss-ref} :

$$W_{parasite} = W_{reb}(T_{vap}, \dot{q}_{reb}) + W_{ss-ref}(T_{vap}, \dot{q}_{reb}, \Delta T_{ss-ref}) - W_{turb}(\dot{q}_{reb}, T_{vap}, \eta_{turb}) \quad (4.7)$$

La charge parasite est donc fonction de la température au rebouilleur côté vapeur T_{vap} (température côté solvant + pincement), la puissance au rebouilleur \dot{q}_{reb} , la variation de température liée au sous-refroidissement ΔT_{ss-ref} et le rendement global de la turbine η_{turb} (isentropique et électro-mécanique).

Sachant que le travail récupéré par la turbine est directement proportionnel au rendement de celle-ci, il est nécessaire de déterminer la dépendance de la charge parasite selon les trois autres paramètres. Un plan d'expérience complet à trois paramètres a donc été construit et simulé sous AspenPlus, à l'aide de l'outil de balayage paramétrique intégré, 240 simulations ont été réalisées pour chacun des trois cas d'intégration avec des puissances au rebouilleur \dot{q}_{reb} allant de 20 à 700 MW (environ 0,1 à 5 GJ/tCO₂), des températures au rebouilleur côté vapeur T_{vap} de 50 à 170 °C et un sous-refroidissement ΔT_{ss-ref} de 0 à 40 °C. Une perte de charge de 0,2 bar a été considéré pour les cas 2 et 3 entre la turbine et le rebouilleur.

Les formes suivantes de corrélations ont été retenues :

$$\begin{cases} W_{reb}(T_{vap}, \dot{q}_{reb}) & = \dot{q}_{reb} \left(c_0 + c_1 T_{vap} + c_2 T_{vap}^2 + \frac{c'}{\dot{q}_{reb}} \right) \\ W_{ss-ref}(T_{vap}, \dot{q}_{reb}, \Delta T_{ss-ref}) & = \dot{q}_{reb} \Delta T_{ss-ref} \left(b_0 + b_1 T_{vap} + b_2 T_{vap}^2 \right) \\ W_{turb}(\dot{q}_{reb}, T_{vap}, \eta_{turb}) & = \eta_{turb} \eta_{mech} \dot{q}_{reb} \left(a_0 + a_1 T_{vap} + a_2 T_{vap}^2 \right) \end{cases} \quad (4.8)$$

avec T_{vap} en °C, \dot{q}_{reb} en GJ/tCO₂, et les travaux équivalents W en kWh/tCO₂.

Les coefficients $a_{\{0,1,2\}}$, $b_{\{0,1,2\}}$, $c_{\{0,1,2\}}$ ont été identifiés par régression et sont présentés pour les trois cas d'intégration au Tableau 4.2.

	Cas 1	Cas 2	Cas 3
a_0	0	93,349	90,106
a_1	0	-0,25672	-0,18946
a_2	0	-0,0016835	-0,0019406
b_0	0,038378	0,038378	0,19813
b_1	$3,7558 \cdot 10^{-5}$	$3,7558 \cdot 10^{-5}$	-0,0021817
b_2	$3,4751 \cdot 10^{-6}$	$3,4751 \cdot 10^{-6}$	$1,2221 \cdot 10^{-5}$
c_0	68,924	91,338	88,308
c_1	0,097911	0,059701	0,13237
c_2	-0,00032442	-0,00087119	-0,0012408
c'	0	0,37420	0,23178

TABLE 4.2.: Coefficients de l'équation (4.8) pour l'estimation de la charge parasite pour les trois cas d'intégration

À titre d'illustration, la Figure 4.4 présente l'évolution de la charge parasite en fonction de la puissance au rebouilleur et de la température de la vapeur pour le cas 3 d'intégration et sans sous-refroidissement du condensat. La charge parasite augmente à la fois avec la température de la vapeur (qualité) et la puissance au rebouilleur (quantité de la vapeur).

La Figure 4.5 présente la perte énergétique liée au sous-refroidissement du condensat du rebouilleur avant sa réinjection dans le cycle vapeur de la centrale.

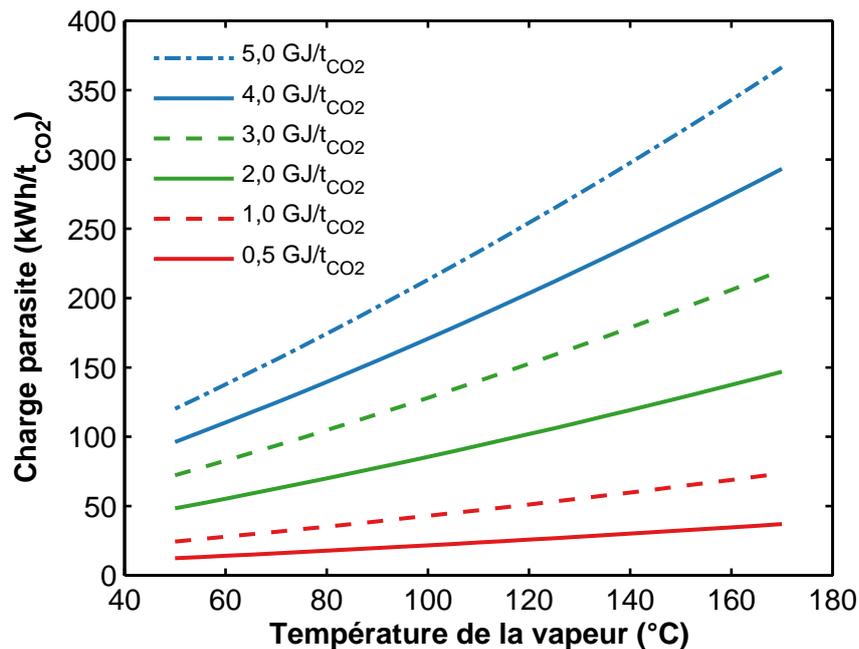


FIGURE 4.4.: Évolution de la charge parasite sans sous-refroidissement du condensat en fonction de la puissance au rebouilleur et de la température de la vapeur pour le cas d'intégration 3

Compression du CO₂

La compression du CO₂ permet l'augmentation de la pression jusqu'à la pression considérée pour le transport du CO₂, c'est-à-dire 110 bar. Le travail de compression et la quantité de chaleur intégrable ont été corrélés pour deux types d'intégration de la chaleur de compression : un cas avec un refroidissement intermédiaire à 42 °C et un cas à 28 °C. Le premier cas conduit à des travaux de compression plus importants, mais la chaleur de compression peut être valorisée dans le cycle vapeur et il n'est pas nécessaire d'utiliser d'eau de refroidissement. Le deuxième cas amène des travaux de compression plus faibles, mais moins de chaleur intégrable est disponible, de l'eau de refroidissement supplémentaire est également nécessaire.

Dans ce travail, les corrélations ont été obtenues à partir des simulations *AspenPlus* en fonction de la pression d'entrée de 0,5 à 20 bar, le nombre d'étages de compression est ajusté pour avoir un taux de compression de l'ordre de 2 pour chaque étage. Au-delà du point critique du CO₂, la phase est dense et une pompe est utilisée au lieu d'un compresseur pour amener le fluide jusqu'à la pression de transport. Les corrélations obtenues sont de la forme :

$$W_{compression}(P_{cond}) = d_0 + d_1 \ln P_{cond} \quad (4.9)$$

$$\dot{q}_{i,comp}(P_{cond}) = e_i + f_i P_{cond} + g_i P_{cond}^2 \quad i = 1,2 \quad (4.10)$$

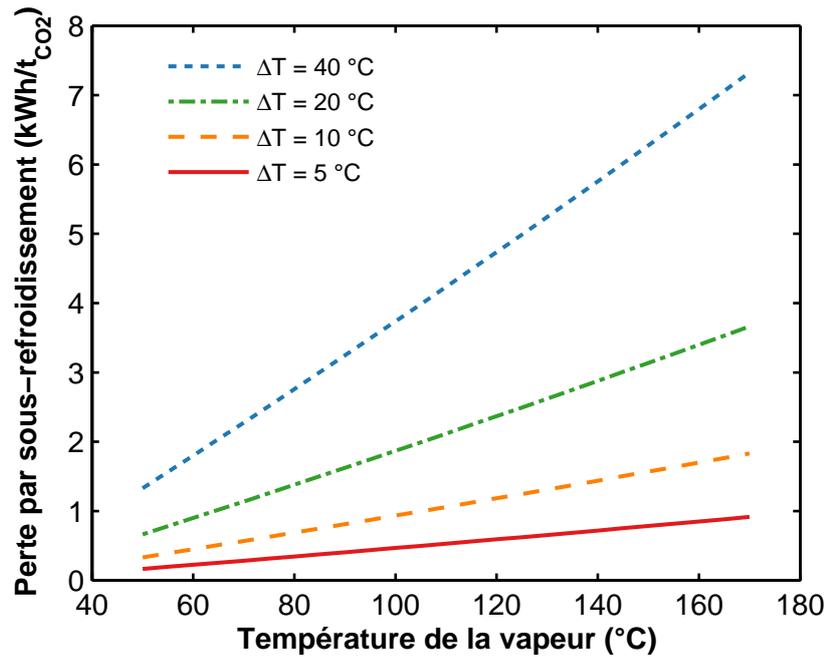


FIGURE 4.5.: Perte énergétique engendrée par le sous-refroidissement du condensat du rebouilleur en fonction de la différence de température et de la température de la vapeur

où $W_{compression}$ est le travail de compression en kWh/t_{CO2}, P_{cond} la pression d'admission en bar, et $\dot{q}_{i,comp}$ la chaleur de compression intégrable dans le préchauffeur d'eau i du cycle vapeur en kWh/t_{CO2}. Les coefficients sont présentés dans le Tableau 4.3 pour les deux cas d'intégration.

	d_0	d_1	e_1	f_1	g_1	e_2	f_2	g_2
Intégration (42 °C)	101,283	-26,389	130,67	-37,237	4,357	65,012	-22,945	3,188
Intégration (42 °C) + refroidissement (28 °C)	95,824	-26,135	99,403	-18,103	1,719	31,161	-17,133	2,763

TABLE 4.3.: Coefficients pour l'estimation du travail de compression et de la chaleur de compression intégrable

Intégration de la chaleur résiduelle

La chaleur résiduelle du procédé (par exemple au niveau du condenseur du strippeur ou des refroidisseurs du train de compression) peut être intégrée pour préchauffer l'eau du cycle vapeur si son niveau de température le permet, réduisant alors la pénalité énergétique du procédé de captage. Cette chaleur est intégrée en dérivant une fraction du débit d'eau avant les préchauffeurs d'eau, l'eau de cycle est alors préchauffée par la chaleur résiduelle plutôt que par un prélèvement vapeur avant d'être réinjectée après le préchauffeur (Figure 4.7). Le débit dérivé est ajusté de façon à lisser les profils de température et maximiser la récupération énergétique. Il s'ensuit immédiatement une limitation sur la quantité de chaleur intégrable puisqu'on ne peut préchauffer plus d'eau qu'il n'y en a dans le cycle. Le

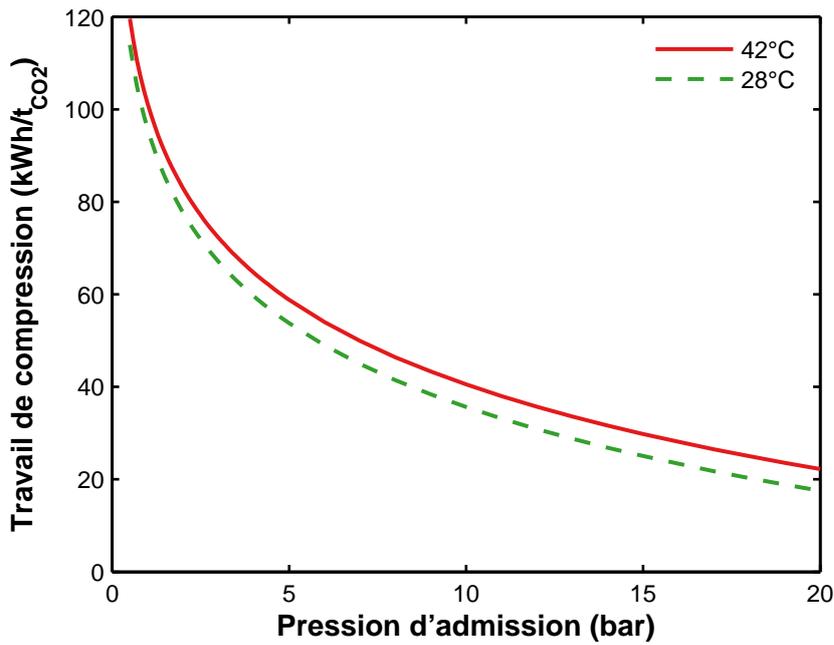


FIGURE 4.6.: Travail de compression du CO₂ jusqu'à 110 bar en fonction de la pression d'admission et de la température de refroidissement intermédiaire

gain énergétique lié à l'intégration de la chaleur résiduelle s'écrit alors :

$$W_{\text{intégration}}(\dot{q}_{\text{résid},\{i=1,4\}}, \dot{q}_{\text{reb}}, T_{\text{reb}}) = \sum_{i=1}^4 \eta_{P,i} \min\left((1 - x_{\text{vap}}) \cdot \dot{q}_{P,i}^{\text{max}}; \dot{q}_{\text{résid},i}\right) - W_{\text{refroid}}(\dot{q}_{\text{résid},i}) \quad (4.11)$$

où $\dot{q}_{P,i}^{\text{max}}$ est la quantité maximale de chaleur intégrable au niveau du préchauffeur i (en GJ/t_{CO₂}); $\dot{q}_{\text{résid},i}$ la quantité de chaleur intégrable au niveau du préchauffeur i ; et $\eta_{P,i}$ le rendement marginal du préchauffeur (exprimé en kWh/GJ_{th}), c'est-à-dire le gain électrique de production du cycle vapeur (en kWh/t_{CO₂}) lorsque l'on intègre une quantité d'énergie thermique (en GJ_{th}/t_{CO₂}), incluant le travail de pompage; W_{refroid} est le travail des pompes d'eau de refroidissement permettant d'évacuer la chaleur non intégrable; x_{vap} est la fraction de vapeur prélevée au niveau du crossover pipe corrélé par :

$$x_{\text{vap}} = \dot{q}_{\text{reb}}(\alpha + \beta T_{\text{vap}}) \quad (4.12)$$

avec T_{vap} en °C et \dot{q}_{reb} en GJ/t_{CO₂}.

Seuls les quatre premiers préchauffeurs sont considérés dans cette étude puisque la température de sortie du dernier préchauffeur est de 172 °C et on ne dispose pas de sources de chaleur à un tel niveau de température dans les procédés aux amines.

La quantité de chaleur intégrable $Q_{\text{résid},i}$ est renvoyée par le simulateur de procédé et correspond à

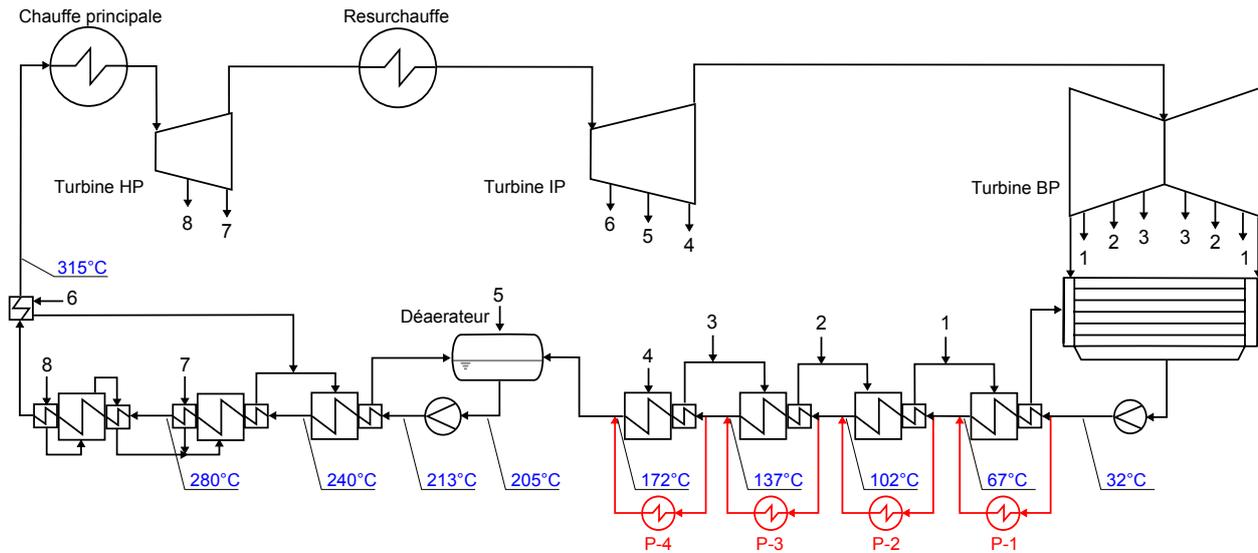


FIGURE 4.7.: Valorisation de la chaleur résiduelle du procédé de captage au niveau des préchauffeurs d'eau de cycle

l'ensemble de la chaleur disponible entre les niveaux de température des préchauffeurs d'eau modulo le pincement thermique des échangeurs de chaleurs considérés. Le Tableau 4.4 regroupe les températures de l'eau en entrée et sortie de chaque préchauffeur, la quantité d'énergie maximale et le rendement marginal des préchauffeurs.

	$T_{entrée}$ °C	T_{sortie} °C	$\dot{q}_{P,i}^{max}$ GJ _{th} /tCO ₂	$\eta_{P,i}$		α	β
				%	kWh/GJ _{th}		
P-1	32	67	0,379	9,14	25,4	Cas 1	5,585e-4
P-2	67	102	0,410	20,0	55,6	Cas 2	7,837e-4
P-3	102	137	0,441	22,5	62,6	Cas 3	7,145e-4
P-4	137	172	0,478	27,7	77,0		8,359e-7

TABLE 4.4.: Températures d'entrée et de sortie, quantité maximale de chaleur intégrable et rendement marginal des préchauffeurs d'eau basse pression et coefficients pour la fraction de vapeur prélevée

Un exemple de détermination des quantités $\dot{q}_{résid,i}$ est présenté en Figure 4.8. Dans le cas représenté, de la chaleur résiduelle du procédé est disponible entre 110 et 40 °C, correspondant à un condenseur de strippeur, un pincement de 10 K est considéré. Compte tenu de la température d'entrée du premier préchauffeur d'eau (32 °C), seule la chaleur au-dessus de 42 °C (32 °C + 10 K de pincement) est utilisable. La portion d'énergie de 42 °C à 77 °C est alors valorisée dans le préchauffeur d'eau n°1 ($T_{entrée} = 32$ °C, $T_{sortie} = 67$ °C), et la portion de 77 à 110 °C est valorisée dans le préchauffeur n°2 ($T_{entrée} = 67$ °C, $T_{sortie} = 102$ °C). La chaleur entre 40 et 42 °C est perdue.

La chaleur perdue devra être évacuée par de l'eau de refroidissement, c'est-à-dire la chaleur ne pouvant pas être intégrée du fait de son trop faible niveau de température. Cette évacuation nécessite un travail de pompage de l'eau de refroidissement $W_{refroid.}$, estimé en calculant le travail d'une

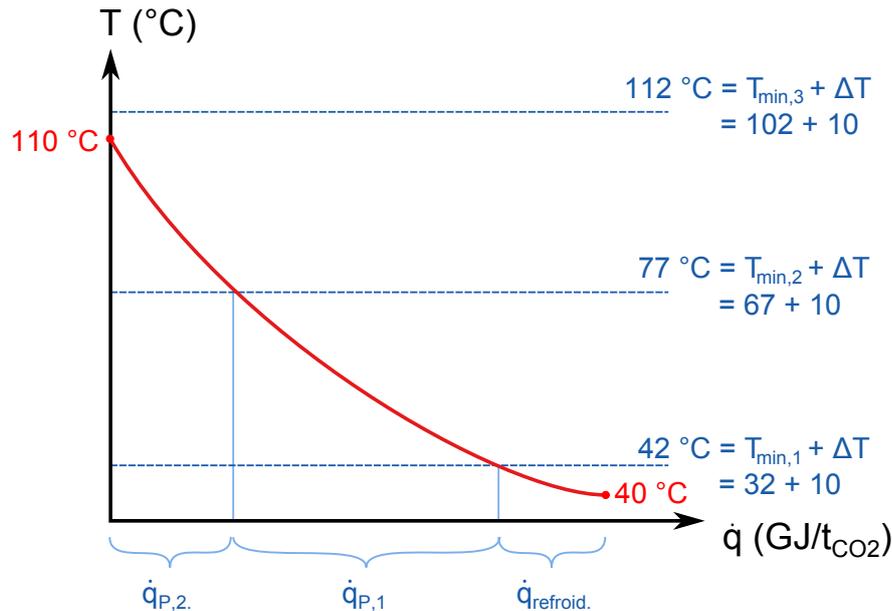


FIGURE 4.8.: Exemple de détermination des chaleurs valorisées dans les préchauffeurs pour une disponibilité (chaleur résiduelle du procédé) de 40 à 110 °C et un pincement thermique de 10 K

pompe d'eau de refroidissement dont le débit est ajusté pour obtenir un pincement constant le long de l'échangeur d'évacuation de la chaleur. Ce travail peut être estimé en reprenant la formulation de Liebenthal *et al.* (2011) :

$$W_{refroid}(\dot{q}_{refroid}) = \frac{107,83}{4,184 \cdot \Delta T} \dot{q}_{refroid} \quad (4.13)$$

où ΔT est l'augmentation de température de l'eau de refroidissement et $\dot{q}_{refroid}$ est la quantité de chaleur à évacuer (en GJ_{th}/t_{CO_2}) qui n'a pas pu être intégrée dans le poste d'eau.

La Figure 4.9 montre un exemple de récupération énergétique par intégration de la chaleur résiduelle en fonction de la quantité de chaleur disponible entre 40 et 110 °C. Le travail récupéré augmente naturellement avec la quantité de chaleur résiduelle disponible jusqu'à ce que le premier préchauffeur d'eau atteigne sa quantité de chaleur maximale intégrable, d'où le changement de pente sur le travail total récupéré. Puis, le deuxième préchauffeur atteint aussi son seuil maximal et le travail récupérable ne fait que diminuer à mesure que la disponibilité de chaleur augmente du fait de l'augmentation du travail des pompes d'eau de refroidissement. L'intégration de la chaleur résiduelle au niveau du préchauffeur 2 permet de récupérer plus de travail puisque son rendement marginal est plus élevé que celui du préchauffeur 1.

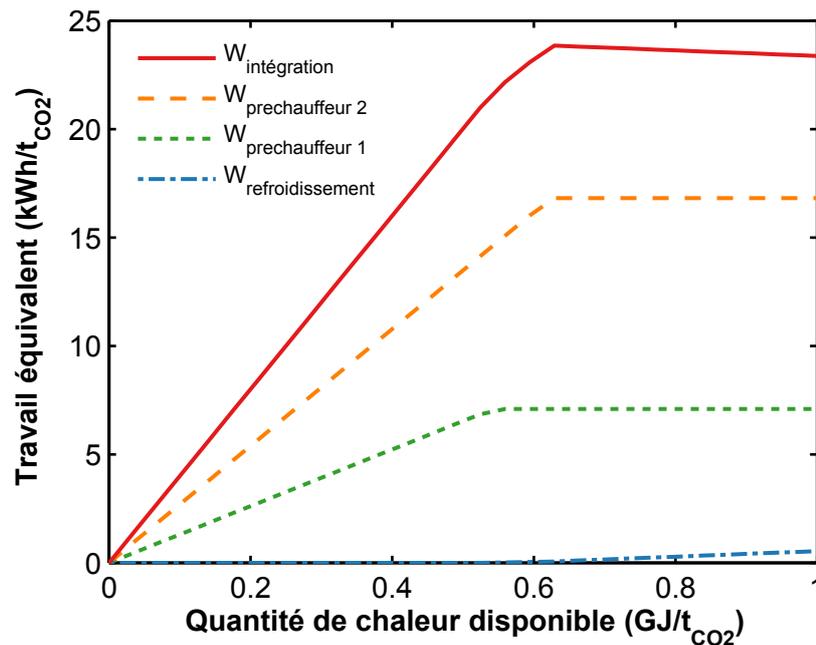


FIGURE 4.9.: Exemple d'évolution du travail équivalent de la chaleur totale disponible et de ses contributions en fonction de la quantité de chaleur disponible entre 40 et 110 °C

4.3 INTÉGRATION ÉNERGÉTIQUE ET DISPONIBILITÉ DE LA CENTRALE

Dans les trois stratégies d'intégration, la chaleur résiduelle du procédé de captage et de compression peut être intégrée thermiquement dans les préchauffeurs de l'eau d'alimentation du cycle vapeur en fonction de leurs niveaux de température. Le préchauffage est effectué en réalisant une dérivation de l'eau liquide avant le préchauffeur puis mélangé avec la ligne principale après le préchauffeur (Figure 4.7 de la page 110). Le fait d'intégrer la chaleur résiduelle diminue donc la puissance échangée dans le préchauffeur de la ligne principale ; le prélèvement de vapeur à effectuer sur les turbines du cycle s'en trouve ainsi diminué.

Les débits de vapeur prélevés dans les turbines doivent alors être ajustés lorsque la chaleur résiduelle du procédé de captage et de compression est intégrée dans le cycle vapeur. Ce type d'intégration peut donc, a priori, constituer une source d'indisponibilité de la centrale, limitant les avantages de cette intégration. Ce n'est cependant pas le cas puisqu'aucune opération de contrôle-commande supplémentaire n'est nécessaire sur le cycle vapeur. En effet, la régulation des débits de vapeur prélevés sur un cycle vapeur ne nécessite pas de contrôle-commande puisque ces débits s'ajustent naturellement en fonction de la température de sortie du préchauffeur associé. Pour les trois premiers préchauffeurs (BP) du cycle, un prélèvement de vapeur est réalisé sur une turbine, il est mélangé avec de l'eau liquide (condensat du prélèvement de vapeur suivant) pour former un mélange diphasique qui va se condenser totalement et se sous-refroidir dans le préchauffeur afin de chauffer l'eau d'alimentation. La Figure 4.10 présente le

schéma de procédé simplifié du préchauffeur 1 avec le diagramme température-enthalpie associé. Un prélèvement de vapeur sèche (p_1) est réalisé sur la turbine BP et mélangé au condensat du prélèvement 2, cette vapeur humide se condense et se sous-refroidit dans le préchauffeur 1 afin de préchauffer l'eau de cycle. Le système est dimensionné, au point de puissance nominal du cycle, de sorte que la pression du prélèvement 1 corresponde à la pression de vapeur saturante à $T_{chaud}^{in,1}$, c'est-à-dire la température de consigne de l'eau d'alimentation en sortie de préchauffeur $T_{froid}^{out,1}$ plus le pincement minimal ΔT_{min} du préchauffeur.

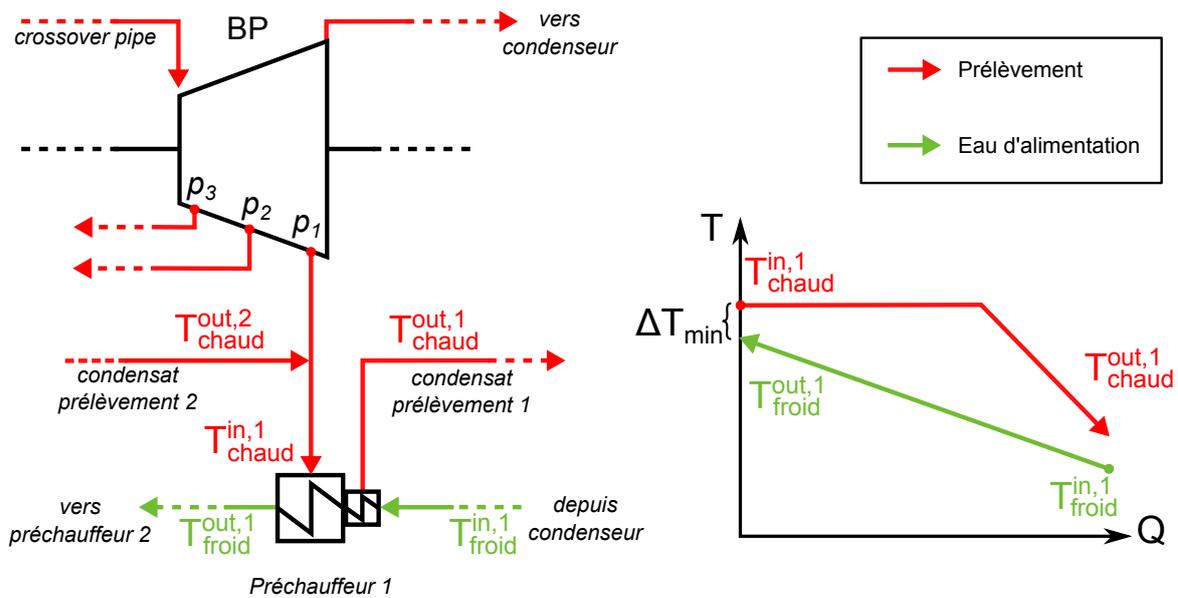


FIGURE 4.10.: Schéma de procédé simplifié du préchauffeur 1 du cycle vapeur et diagramme température-enthalpie associé. Le prélèvement vapeur p_1 est mélangé au liquide

Si la température $T_{froid}^{out,1}$ augmente lors de l'opération de la centrale, la pression de vapeur saturante va alors augmenter, diminuant naturellement le débit prélevé dans la turbine par équilibrage des pressions. Le même raisonnement s'applique en cas de diminution de cette température. Lors des phases transitoire de la centrale (démarrage, arrêt, changement de charge), il n'est alors pas nécessaire de réguler les débits des prélèvements de vapeur puisque ceux-ci vont s'ajuster automatiquement.

Lorsque de la chaleur est intégrée en dérivant une fraction de la ligne principale, le débit circulant dans le préchauffeur 1 diminue et la température $T_{froid}^{out,1}$ augmente et donc le débit prélevé au niveau du prélèvement p_1 diminue. Dans le cas du procédé conventionnel les deux premiers préchauffeurs sont saturés, c'est-à-dire que l'intégralité de l'eau est dérivée avant les préchauffeurs, les débits prélevés deviennent nuls.

En conséquence, le risque d'indisponibilité supplémentaire lié à la valorisation de la chaleur résiduelle du procédé de captage et compression du CO_2 dans le cycle vapeur de la centrale est limité et ce type d'intégration devrait être favorisée.

4.4 ANALYSE TECHNICO-ÉCONOMIQUE

L'évaluation de la performance énergétique est une étape incontournable pour quantifier l'intérêt du procédé en termes d'impact sur la production électrique. L'optimisation des paramètres opératoires permet de déterminer le potentiel maximal d'un procédé donné du point de vue énergétique. Néanmoins, la consommation énergétique seule est insuffisante pour comparer des technologies entre elles puisque les aspects économiques sont omis. Par exemple, le projet européen CESAR a montré l'intérêt de l'ajout d'un compresseur pour réaliser un LVC (*Lean Vapour Compression*), conduisant à une réduction de la demande énergétique globale de l'ordre de 7 % pour de la MEA (Knudsen *et al.*, 2011). Toutefois, les compresseurs sont des éléments coûteux et il convient de prendre en compte cet aspect pour la sélection d'une technologie de captage de CO₂. Le chiffrage économique d'un procédé offre alors un complément à la consommation énergétique puisqu'est considéré l'ensemble des surcoûts opératoires et d'investissement dans le coût final.

Plusieurs ouvrages dédiés traitent de l'évaluation technico-économique des procédés, par exemple les ouvrages de Garrett (1989), de Perry et Green (1997) ou le livre de Chauvel *et al.* (2001) dans le domaine du raffinage. Dans cette partie, la procédure adoptée à EDF R&D pour l'estimation des coûts associés à un procédé de captage et de compression du CO₂ installé sur une centrale à charbon est décrite.

4.4.1 Cadre et propos de l'évaluation économique

En général, les études de coûts relatives au captage du CO₂ ont deux types de vocations distinctes (Herzog, 2011) : l'étude technologique (utilisée en support pour le choix de technologies, priorités de R&D, capitaux d'investissements et marketing) et l'étude décisionnelle (utilisée en support des activités législatives, juridiques et de régulation). La première catégorie, l'étude technologique, est souvent utilisée pour comparer les coûts attendus de procédés alternatifs de captage de CO₂ (Rubin *et al.*, 2013b) dans le cadre d'un processus de sélection de procédé ou d'études de faisabilité. Dans ce type d'études, il est plus important d'estimer précisément les coûts relatifs des différentes technologies de captage plutôt que la valeur absolue du coût du projet. La deuxième catégorie, l'étude décisionnelle, se concentre sur la détermination aussi précise que possible du coût du projet à financer. Ce coût dépend de nombreux choix économiques comme le type de combustible utilisé, la localisation du site, la disponibilité des ressources ou encore la culture du risque du financier. En résumé, les études technologiques sont très efficaces pour la comparaison de procédés, mais incertaines en valeur absolue alors que les études décisionnelles sont très précises en valeur absolue mais difficilement comparable entre elles. Il est alors crucial d'être extrêmement précautionneux lors des examens et de l'interprétation des coûts annoncés par des études spécifiques.

Rubin *et al.* (2013a) du *Global CCS Institute* ont édité un livre blanc proposant une méthodologie et des éléments de langage communs pour améliorer la transparence de ces méthodes d'évaluations économiques. Une version résumée est également disponible dans la littérature ouverte (Rubin *et al.*, 2013b). Il ne s'agit pas d'un ensemble d'hypothèses économiques et de postulats technologiques, mais plutôt de recommandations d'ordre méthodologique et de propositions concernant les informations minimales à communiquer, le détail de ces hypothèses est indiqué ci-après et en Annexe A pour la centrale de référence.

En résumé, les coûts calculés dans ce travail correspondent à une centrale virtuelle de type *Nth-of-a-kind* (NOAK), fonctionnant en base. Le coût du transport et du stockage n'est pas pris en compte puisque trop dépendant du site choisi, les coûts calculés sont donc des coûts de captage et de compression. S'agissant d'une nouvelle construction, la stratégie d'intégration énergétique 3 (turbinage de la vapeur et désurchauffe par contact indirect) est systématiquement choisie puisqu'elle amène les meilleures performances énergétiques.

Deux coûts peuvent être utilisés pour l'optimisation économique : le coût actualisé de l'électricité (LCOE, *Levelized Cost Of Electricity*) et le coût actualisé de la tonne de CO₂ évitée. Le LCOE représente le coût de la production électrique (exprimé en €/MWh) incluant toutes les dépenses de construction et d'opération d'une centrale tout au long de sa durée d'exploitation. Le coût de la tonne de CO₂ évitée mesure le surcoût de l'électricité engendré par l'installation d'un système de captage de CO₂. Il s'agit d'une mesure d'un écart par rapport à la production d'une centrale de référence qui indique le montant de la taxe CO₂ qui équilibrerait les coûts de production avec et sans dispositif de captage. Cette grandeur est plus pertinente que le coût de la tonne de CO₂ *captée*, qui représente uniquement les coûts du captage et ne tient pas compte de l'augmentation des coûts liée à la surconsommation de charbon pour délivrer la même puissance.

Les deux grandeurs (LCOE et coût du CO₂ évitée) sont équivalentes, on utilisera préférentiellement le coût de la tonne de CO₂ évitée pour mieux refléter le surcoût lié au captage. Le fait de travailler directement en LCOE permet de s'affranchir d'une optimisation multiobjectif sur le CAPEX et l'OPEX (comme l'étude de Lee *et al.*, 2013) en se ramenant à une seule grandeur, qui plus est, économiquement représentative.

4.4.2 Étapes du calcul

Le calcul économique à partir des simulations de procédés est réalisé suivant les étapes :

1. Dimensionnement les équipements

Deux trains de captage et compression du CO₂ sont utilisés pour traiter l'ensemble des fumées de la centrale ; cette scission provient de la limitation sur le diamètre des colonnes d'absorption, les plus larges

du procédé de captage. Sur la base de son expérience des colonnes de raffinage sous vide, la compagnie Fluor Daniel annonce pouvoir construire des colonnes jusqu'à 20 mètres de diamètre (Reddy, 2008). Au-delà de ce diamètre, la distribution du gaz et du liquide ainsi que le support de la structure deviennent trop compliqués à mettre en œuvre. En conséquence, les équipements sont dimensionnés pour traiter la moitié de la charge et le coût des équipements est ensuite doublé.

2. Coût des équipements productifs

Le coût des équipements productifs de l'Unité de Captage et de Compression du CO₂ (UCC) se calcule à partir des coûts des équipements et de leur facteur d'installation par :

$$CEP_{UCC} = 2 \cdot \sum_k f_{inst,k} C_k \quad (4.14)$$

où CEP_{UCC} est le coût des équipements productifs de l'unité de captage de compression de CO₂ (M€₂₀₁₁), C_k le coût de l'équipement k et $f_{inst,k}$ le facteur d'installation de l'équipement.

Le facteur d'installation dépend de l'équipement considéré et permet d'estimer le coût d'un équipement installé à partir de son coût de production principal, ce facteur prend en compte tous les frais supplémentaires liés à l'installation d'un équipement (matériels additionnels, frais de montage et frais indirects).

Le coût est multiplié par deux puisque les équipements sont dimensionnés pour traiter la moitié de la charge. L'annexe D regroupe les facteurs d'installation ainsi que les corrélations utilisées pour calculer le coût des principaux équipements à partir des grandeurs dimensionnantes. Ces corrélations donnent des estimations entre 20 % et 30 % du coût des équipements productifs.

Deux matériaux sont sélectionnés pour l'unité de captage, un acier carbone ordinaire et un acier inox. Par défaut, l'acier carbone est choisi et l'acier inox est utilisé quand le risque de corrosion est trop élevé. Sur la base des résultats des essais long terme réalisés lors du projet européen CESAR, il est apparu que la corrosion intervient principalement dans les zones chaudes et diphasiques du procédé. En conséquence, on choisira un acier inox pour de telles zones lorsque l'amine est corrosive (cas de la MEA), par exemple pour le rebouilleur, le strippeur et les échangeurs avec ébullition (type InterHeated Stripper).

3. Calcul du CAPEX

Le coût d'investissement (CAPEX, *CAPital EXPenditure*) de la centrale à charbon équipée de captage et compression de CO₂ s'obtient par addition du CAPEX de la centrale de référence et du CAPEX de l'unité de captage et compression :

$$CAPEX [M€_{2011}] = CAPEX_{centrale} + CAPEX_{UCC} \quad (4.15)$$

où le CAPEX de la centrale de référence est $CAPEX_{centrale} = 2\,215$ M€, et le CAPEX de l'unité :

$$CAPEX_{UCC} [\text{M€}_{2011}] = f_e CEP_{UCC} \quad (4.16)$$

avec f_e le facteur d'environnement, englobant tous les frais permettant de passer du coût brut des équipements productifs au coût d'investissement total du procédé une fois installée. Différentes méthodes d'estimation du CAPEX sont utilisées dans la littérature (voir Rubin *et al.*, 2013b). La liste des frais considérés dans ce travail est résumée dans la Figure 4.11 avec les fourchettes usuelles pour la quantification des frais ainsi que les valeurs choisies pour ce travail :

- les frais de site comprenant le stockage des réactifs et des produits, les services généraux pour l'aménagement, les accès et les bâtiments du site. Le coût dépend du type de site : utilisation d'un site existant (*brownfield*) ou d'un nouveau site (*greenfield*).
- les frais d'ingénierie pour les études liées au projet et le paiement des licences de brevet.
- les frais de l'exploitant (*owner's costs*) incluant de nombreux frais liés à l'installation du site (études de faisabilité, permis, assurances, transactions financières, etc.).
- les frais des aléas et contingences du projet liés aux impondérables et incertitudes du projet.
- les frais d'installation incluant les échéanciers intercalaires de construction et les frais de démarrage.

Dans cette étude, le facteur d'environnement englobant la totalité de ces frais est calculé à $f_e = 2,35$.

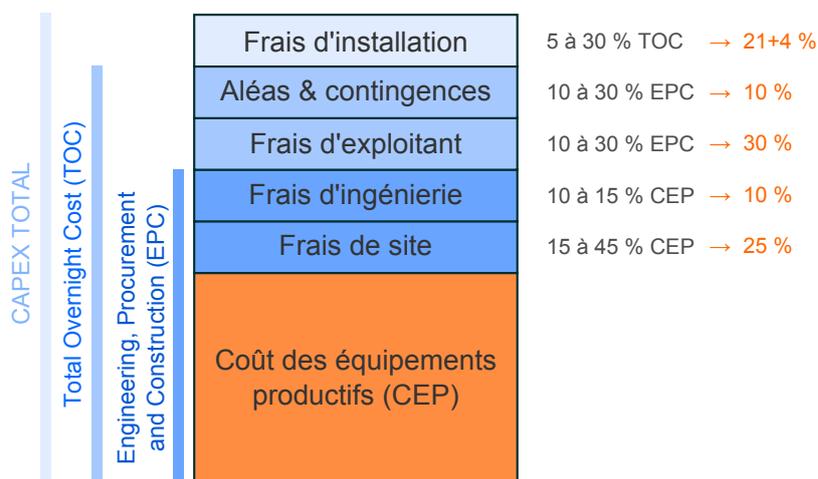


FIGURE 4.11.: Empilement des différents frais pour calculer le coût d'investissement total à partir du coût des équipements productifs et valeurs retenues en orange (Le Moullec, 2013)

4. Calcul de l'OPEX

Les coûts opératoires (OPEX, *Operational Expenditure*) annuels se décomposent en plusieurs termes :

- Un coût fixe $OPEX_{fixe}$ correspondant aux frais de personnel, maintenance et services généraux. Ce coût est facilement quantifiable en fonction de l'application, il est généralement compris entre 2 et 4 % du CAPEX/an, et a été fixé à 3,0 % pour une centrale à charbon dans ce travail
- Un coût variable $OPEX_{var}$ correspondant aux consommables, frais de licence et taxes. Ce coût est complexe à estimer et nécessite généralement un retour d'expérience. Pour une centrale à charbon, on prendra 3,5 €/MWh.
- Le coût du combustible $OPEX_{comb}$ inversement proportionnel au rendement de la centrale et dépendant du coût du marché. On prendra un coût du charbon à 10 €/MWh (environ 55 € par tonne de charbon), incluant les frais de déchargement.
- Le coût de l'appoint de solvant $OPEX_{solvant}$ nécessaire pour compenser la volatilité du solvant et son vieillissement (voir la section 4.4.3)

$$OPEX \text{ [M€}_{2011}\text{/an]} = OPEX_{fixe} + OPEX_{var} + OPEX_{comb} + OPEX_{solvant} \quad (4.17)$$

avec

$$OPEX_{fixe} = 0,03 \times CAPEX \quad (4.18)$$

$$OPEX_{var} = 3,5 \cdot 10^{-6} \times \mathcal{P}_{CCS} \quad (4.19)$$

$$OPEX_{comb} = 10^{-5} \times P_{CCS} / \eta_{CCS} \quad (4.20)$$

$$OPEX_{solvant} = C_{solvant} \Delta m_{solvant} \times H \cdot \eta_{CO_2} \cdot E_{CO_2, réf} \quad (4.21)$$

où le rendement de la centrale avec captage et compression de CO_2 η_{CCS} est calculé par la relation (4.5) à partir de la pénalité énergétique, la production annuelle d'électricité \mathcal{P}_{CCS} se calcule par :

$$\mathcal{P}_{CCS} \text{ [MWh/an]} = P_{réf} \frac{\eta_{CCS}}{\eta_{réf}} H \quad (4.22)$$

avec $P_{réf}$ la production électrique de la centrale de référence (975 MW), η_{CCS} et $\eta_{réf}$ les rendements nets de la centrale avec captage et de la centrale de référence. H est le nombre d'heures de fonctionnement de la centrale. On supposera un fonctionnement en base avec 7600 heures de fonctionnement par an. $C_{solvant}$ est le coût du solvant (en €/kg), $\Delta m_{solvant}$ est la perte de solvant (en kg/t CO_2), η_{CO_2} le taux de captage de CO_2 (90% typiquement) et $E_{CO_2, réf}$ les émissions de CO_2 de la centrale de référence. Pour 7600 heures de fonctionnement et 90% de captage, $H \cdot \eta_{CO_2} \cdot E_{CO_2, réf} = 5,157$ Mt CO_2 /an sont captées.

5. Coût de l'électricité et de la tonne de CO_2 évitée

Le coût actualisé de production annuelle d'électricité (LCOE, *Levelized Cost Of Electricity*) se calcule à partir des grandeurs précédentes par :

$$LCOE_{CCS} [\text{€/MWh}] = \frac{f_a \cdot CAPEX + OPEX}{\mathcal{P}_{CCS}} \quad (4.23)$$

où f_a est le facteur d'actualisation permettant d'actualiser l'investissement et de le répartir sur la durée de vie de la centrale. L'actualisation permet de ramener sur une même base financière des flux financiers disponibles à des horizons de temps différents. Est ainsi prise en compte l'aversion au risque d'aléas économiques et technologiques ainsi que l'immobilisation des capitaux (impossibilité de placement et d'investissements, pertes d'opportunité). Ce facteur d'actualisation est fonction de la durée de vie de la centrale n et du taux d'actualisation a :

$$f_a = \frac{a(1+a)^{n-1}}{(1+a)^n - 1} \quad (4.24)$$

Le taux d'actualisation a traduit la préférence pour le court terme avec un temps de retour sur investissement faible (taux d'actualisation élevé) ou la prise de risque sur le long terme (taux faible). Une entreprise cherchant des projets rapidement rentables choisira des taux typiquement compris entre 15 et 18 % alors qu'une entreprise voulant s'assurer des revenus stables sur le long terme choisira des taux d'actualisation de 8 à 10 %.

Pour une centrale de 40 ans de durée de vie et un taux d'actualisation de 8 %, le facteur d'actualisation est de 0,0776. L'inverse de f_a représente la durée de vie actualisée du projet, soit 13 ans dans le cas présent.

A partir du LCOE, le coût de la tonne de CO₂ évitée se déduit directement :

$$C_{CO_2, \text{évité}} [\text{€/t}] = \frac{LCOE_{CCS} - LCOE_{réf}}{E_{CO_2, \text{réf}} - E_{CO_2, CCS}} \quad (4.25)$$

où $LCOE_{CCS}$ est le coût de l'électricité (en €/MWh) avec captage et compression du CO₂, $LCOE_{réf}$ le coût de l'électricité de la centrale de référence (54,1 €/MWh), $E_{CO_2, \text{réf}}$ les émissions spécifiques de CO₂ de la centrale de référence ($E_{CO_2, \text{réf}} = 0,773 \text{ t}_{CO_2}/\text{MWh} = 754 \text{ t}_{CO_2} \cdot \text{h}^{-1} / 975 \text{ MW}$) et $E_{CO_2, CCS}$ les émissions spécifiques de CO₂ de la centrale avec captage (hors transport et stockage) :

$$E_{CO_2, CCS} [\text{t/MWh}] = \frac{(1 - \eta_{CO_2}) \dot{m}_{CO_2}}{P_{réf}} \frac{\eta_{réf}}{\eta_{CCS}} \quad (4.26)$$

4.4.3 Appoint de solvant

En opération, il est nécessaire de compenser les pertes en solvant par un appoint de solvant frais qui représente un OPEX supplémentaire, ces pertes sont d'origines physique et chimique. La perte physique de solvant est due à l'entraînement du solvant sous forme de vapeur ou d'aérosol en tête de l'absorbeur et du strippeur dont une partie est récupérée par les laveurs de fumées. La perte chimique

liée à la dégradation provient de deux sources principales : la dégradation thermique et la dégradation oxydante. La dégradation thermique se déroulant à haute température et pression partielle en CO₂, elle est favorisée dans le strippeur. La dégradation oxydante étant liée à la présence d'oxygène, d'oxydes de soufre et d'oxydes d'azote dans les fumées, elle a principalement lieu dans l'absorbeur (Gouedard *et al.*, 2012).

Ces deux types de mécanismes ont été largement étudiés dans la littérature, avec un accent mis sur l'identification des produits de dégradation et des mécanismes réactionnels, dont une revue détaillée est notamment fournie par Gouedard *et al.* (2012). Les essais en laboratoire se concentrent alors sur l'étude découplée des phénomènes de dégradation, soit de la dégradation thermique seule (e.g. Lepaumier, 2008; Freeman et Rochelle, 2012) ou de la dégradation oxydante seule (e.g. Lepaumier, 2008; Clossmann *et al.*, 2009; Voice et Rochelle, 2011).

Afin de limiter la dégradation de l'amine, plusieurs stratégies sont proposées dans la littérature comme l'utilisation d'inhibiteurs (Voice et Rochelle, 2011), la remobilisation de l'amine à l'aide d'un *reclaimer* par distillation, de résines échangeuses d'ions ou électrodialyse (Dumée *et al.*, 2012) ou la diminution de la teneur en oxygène dans le solvant en utilisant par exemple de l'adsorption sur un support (Ogawa *et al.*, 2012) ou par désorption sous vide (Iijima *et al.*, 2012).

Malheureusement, il semble à l'heure actuelle encore difficile de quantifier les taux de dégradation à l'échelle d'un procédé complet compte tenu de la disparité des études et montages expérimentaux ainsi que du manque de retour d'expérience sur les systèmes préventifs et palliatifs pour différents solvants.

Afin de réaliser une estimation économique de cet appoint de solvant, on cherchera néanmoins des ordres de grandeurs de ces taux de dégradation à l'échelle du procédé pour tenter de représenter le mieux possible la propension des amines à se dégrader. Pour ce faire, on dispose de mesures de perte de solvant sur le pilote industriel des projets européens CASTOR et CESAR pour la MEA 30 %_m et le solvant CESAR 1 (AMP 19 %_m + PZ 12 %_m) pendant 5000 heures, la MEA conduisant à des pertes de l'ordre de 2,0 kg/t_{CO2} et l'AMP+PZ à des pertes de 0,73+0,15 kg/t_{CO2} (voir Knudsen *et al.*, 2011). Des données d'autres pilotes sont également disponibles dans la littérature, comme par exemple le pilote de Nieaderhaussem où la dégradation de la MEA fut mesurée de l'ordre de 0,3 kg/t_{CO2} (Moser *et al.*, 2011). La dégradation du solvant étant variable selon le procédé utilisé (conditions opératoires) et la centrale (polluants), les données des projets CASTOR et CESAR ont été choisies car elles permettent de comparer différents solvants sur une même configuration.

De plus, certaines études de la littérature ont estimé les taux de dégradation relatifs de plusieurs amines. En particulier, Voice et Rochelle (2011) ont étudié les pertes par dégradation oxydante de la MDEA, AMP, PZ et MDEA/PZ; Lepaumier (2008) les pertes par dégradation thermique et oxydante de la MEA, MDEA et AMP; Clossmann *et al.* (2009) les pertes thermique et oxydante de la MDEA et MDEA/PZ

et Freeman et Rochelle (2012) la dégradation thermique de nombreuses amines dont la PZ et la MEA.

Par recoupement des différentes données de la littérature pour les phénomènes isolés avec les données à l'échelle procédé des projets européens, on peut *estimer* les pertes de solvant en relatif par rapport à la MEA à l'aide de la formule :

$$\frac{\Delta C_{amine}}{\Delta C_{MEA}} \approx 0,6 \frac{P_{amine}}{P_{MEA}} + 1,0 \frac{\tau_{amine}^{therm}}{\tau_{MEA}^{therm}} + 0,4 \frac{\tau_{amine}^{ox}}{\tau_{MEA}^{ox}} \quad (4.27)$$

où ΔC est la perte en amine en kg/tCO₂, et les trois termes respectivement la volatilité relative de l'amine par rapport à la MEA à 30°C (calculée par le modèle eUNIQUAC), le taux de dégradation thermique relatif à la MEA, et le taux de dégradation oxydante relatif à la MEA.

Le Tableau 4.5 synthétise les ordres de grandeur obtenus pour les pertes en amines à partir du recoupement des données de la littérature ainsi qu'une estimation du coût à l'aide de données de fournisseurs. Dans leur revue, Dumée *et al.* (2012) indiquent que les systèmes industriels sont capables de régénérer entre 83 et 98 % des amines dégradées thermiquement. Pour l'estimation des taux de dégradation globaux des amines, on considèrera donc un taux de régénération de 85 % des amines dégradées thermiquement.

	Volatilité (30°C) (kg/tCO ₂)	Thermique (kg/tCO ₂)	Oxydante (kg/tCO ₂)	Estimation avec <i>reclaim</i>	Estimation du coût du solvant	Coût de l'appoint
MEA	0,6	1,0	0,4	1,1 kg/tCO ₂	4 €/kg	4,4 €/tCO ₂
MDEA	0,01	0,3	< 0,1	0,1 kg/tCO ₂	5 €/kg	0,5 €/tCO ₂
AMP	0,7	0	< 0,1	0,7 kg/tCO ₂	6 €/kg	4,2 €/tCO ₂
PZ	0,2	< 0,1	< 0,1	0,2 kg/tCO ₂	9 €/kg	1,8 €/tCO ₂

TABLE 4.5.: Estimation des pertes en amines à l'échelle du procédé par recoupement de données de la littérature et estimation du coût des amines

De cette analyse simplifiée ressortent des tendances générales cohérentes avec la littérature citée ci-dessus. La MEA reste l'amine se dégradant le plus rapidement des quatre amines présentées. La MDEA semble être l'amine la plus intéressante puisqu'elle montre une grande résistance à la dégradation oxydante et est peu volatile, ses produits de dégradation thermique peuvent être régénérés à l'aide d'un *reclaim*. L'AMP offre une grande résistance à la dégradation thermique et oxydante mais se révèle la plus volatile ; il peut alors être intéressant d'utiliser un laveur de gaz opérant à plus basse température pour récupérer plus de solvant. La PZ est également un bon candidat puisque très résistante à la dégradation et peu volatile.

Cette approche très simplifiée permet de tenir compte de l'influence de la température sur la volatilité via le modèle thermodynamique, mais ne tient pas compte de l'influence de la température et des polluants contenus dans les fumées sur la dégradation thermique et oxydante du solvant. Une

température maximale d'opération est alors imposée en fonction de l'amine (Freeman et Rochelle, 2012). Une approche plus fine consisterait à intégrer des cinétiques intrinsèques de dégradation au code de calcul. Alternativement, des cinétiques apparentes à l'échelle du procédé peuvent être déterminées sur des pilotes industriels en fonction de la température et des teneurs en polluants à l'instar de Supap *et al.* (2009) qui fournissent une corrélation de cinétique de dégradation apparente, à l'échelle d'un procédé, pour la MEA en fonction de la teneur en MEA, O₂, SO₂ et CO₂ dans la solution.

4.5 OPTIMISATION PARAMÉTRIQUE D'UN PROCÉDÉ

En se basant sur le simulateur de procédés décrit ci-avant ainsi que sur les évaluations des performances, un algorithme d'optimisation peut être utilisé pour minimiser la fonction objectif choisie, énergétique ou économique, en optimisant les paramètres opératoires et les spécifications de dimensionnement. La fonction objectif énergétique est utilisée pour trouver le minimum énergétique du procédé de dimensions fixes. La fonction économique est utilisée pour optimiser simultanément les paramètres opératoires et de conception par rapport au coût du procédé. Il est conseillé d'effectuer une optimisation énergétique afin d'obtenir une initialisation correcte (au moins en termes d'OPEX) pour l'optimisation économique.

4.5.1 Élaboration de modèles réduits de transfert

Du fait du nombre important d'itérations du simulateur de procédé et de l'optimiseur, les modèles des différentes opérations unitaires sont utilisés très fréquemment ; le strippeur est par exemple calculé plus de 100 fois pour le procédé conventionnel à la MEA au cours d'une optimisation.

Puisque la résolution des modèles de transfert de l'absorbeur et du strippeur peuvent parfois être complexe (selon les conditions d'entrées) et gourmandes en temps de calcul, une réduction de modèle a été effectuée en utilisant des réseaux de neurones artificiels pour ces deux unités. Les réseaux de neurones permettent, une fois "entraînés", de fournir une modélisation d'un système complexe et peuvent prédire les sorties de ce système en fonction de ses entrées. Ce type d'outil a déjà été utilisé notamment par Sipöcz *et al.* (2011) pour représenter l'intégralité d'un procédé conventionnel à la MEA en termes de taux de captage, de puissance au rebouilleur et de taux de charge riche afin d'incorporer ce modèle neuronal dans un simulateur de centrale.

Le réseau de neurones choisi est un réseau *feedforward* composé d'une couche cachée utilisant la tangente hyperbolique comme fonction d'activation et d'une couche de sortie avec une fonction d'activation linéaire. Chaque couche est composée de neurones calculant la somme pondérée de ses entrées et passant la valeur calculée à travers une fonction d'activation (Figure 4.12).

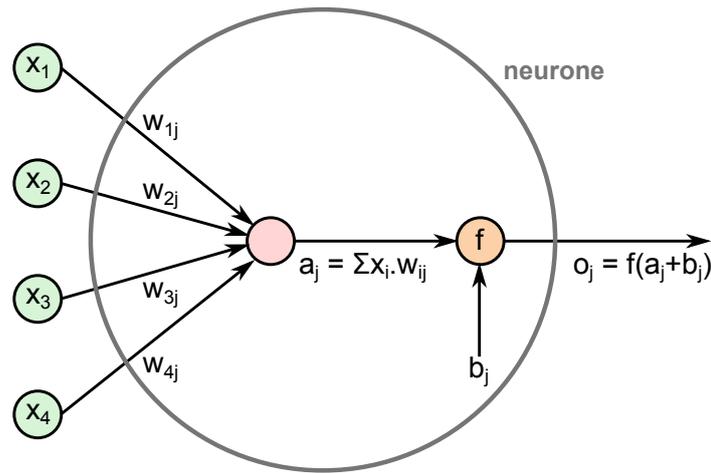


FIGURE 4.12.: Structure d'un neurone artificiel j , les entrées x_i sont pondérées des poids w_{ij} et ajoutées à une valeur seuil b_j , la valeur résultante passe à travers une fonction d'activation f

Les poids et valeurs seuils de chaque neurone doivent être déterminés (entraînement du réseau de neurones) par régression à l'aide de données "expérimentales", ici les simulations des colonnes de transfert. En conséquence, un plan d'expérience a été réalisé pour couvrir l'ensemble de la gamme des paramètres d'entrée. Environ 3000 simulations ont alors été réalisées pour chaque colonne et les données ont été utilisées pour entraîner le réseau de neurones. La boîte à outils *NeuralNetwork* de MATLAB™ a été utilisée pour effectuer l'entraînement. Les valeurs régressées des poids et seuils ont ensuite été implémentées dans le code Fortran pour reproduire les réseaux de neurones entraînés. Le nombre de neurones dans la couche cachée est empiriquement ajusté pour atteindre la précision désirée, 20 neurones sont choisis pour chacune des couches cachées de l'absorbeur et du strippage. Une analyse de sensibilité a été effectuée pour déterminer les meilleures variables d'entrées et de sorties. La Figure 4.13 présente la structure du réseau de neurones utilisé pour la colonne d'absorption, la structure est similaire pour celle de strippage.

Les neuf paramètres d'entrées pour l'absorbeur sont : la hauteur de garnissage, les débits molaires partiels liquide de H_2O , CO_2 , Amine, la température d'entrée du liquide, les débits molaires partiels gazeux de H_2O , CO_2 , N_2 et la température d'entrée du gaz. De façon similaire, les neuf paramètres d'entrées pour le strippage sont : la hauteur de garnissage, les débits molaires partiels liquide de H_2O , CO_2 , Amine, la température d'entrée du liquide, les débits molaires partiels gazeux de H_2O , CO_2 , la pression et la température d'entrée du gaz. Les paramètres de sortie sont les mêmes dans les deux cas : la quantité de CO_2 et d'eau échangées et les températures de sortie du liquide et du gaz.

Le Tableau 4.6 présente les ordres de grandeur de certaines grandeurs représentatives des sorties des colonnes ainsi que les écarts moyens absolus entre les données de simulation et les prédictions du réseau de neurones. Les grandeurs présentées sont la teneur molaire en eau de la sortie gaz, le taux de charge

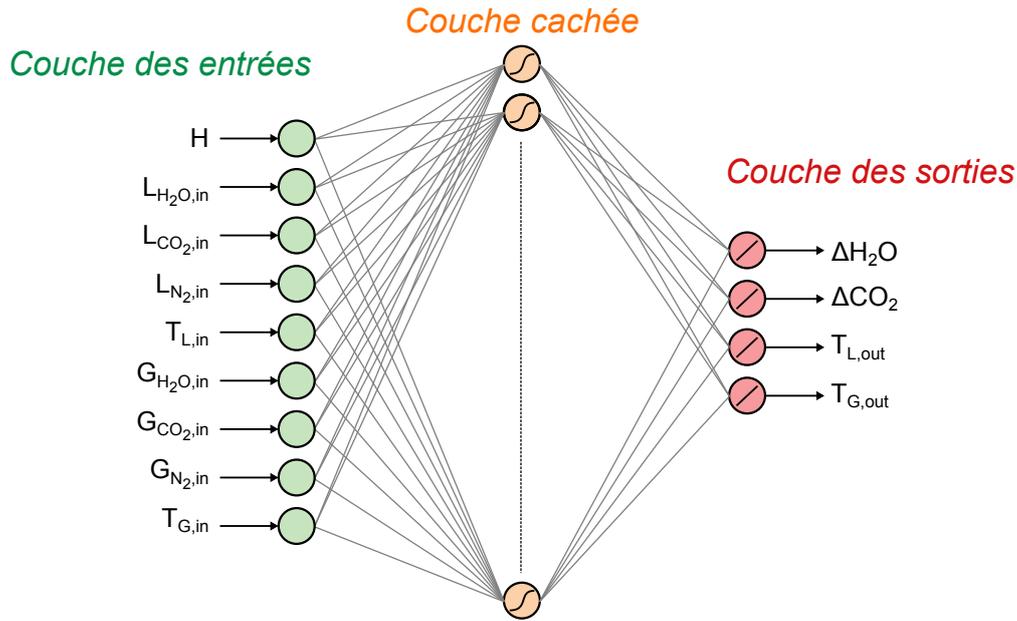


FIGURE 4.13.: Structure du réseau de neurones adopté pour la réduction du modèle d'absorbeur

TABLE 4.6.: Ordre de grandeur des sorties principales des colonnes et écarts moyens absolus entre les réseaux de neurones et les simulations de colonnes de transfert

		y_{H_2O} (%)	α (mol/mol)	T_L (°C)	T_G (°C)
Absorbeur	Ordre de grandeur	10-30	0,3-0,5	40-60	40-60
	Écart moyen absolu	0,05	0,0004	0,10	0,12
Strippeur	Ordre de grandeur	40-70	0,1-0,3	100-125	90-120
	Écart moyen absolu	0,72	0,0025	0,44	0,38

de la sortie liquide et les températures de sorties. Les écarts observés sont suffisamment faibles pour utiliser les modèles réduits des colonnes d'absorption et de strippage à la place des modèles complets. Ce type de réduction de modèle permet alors de réduire significativement le temps de calcul et permet d'augmenter la robustesse du code de simulation de procédé en remplaçant une opération complexe à converger dans certains cas par un calcul direct.

4.5.2 Algorithme d'optimisation

Une fois la fonction objectif choisie et les paramètres opératoires à optimiser sélectionnés, le problème d'optimisation à résoudre se présente sous la forme d'une optimisation non linéaire avec des contraintes liées aux bornes des variables :

$$\begin{aligned} \min_{\mathbf{x}} \Phi(\mathbf{x}) \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \\ \mathbf{x}_{inf} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}_{sup} \end{aligned} \quad (4.28)$$

avec Φ la fonction objectif choisie, \mathbf{x} le vecteur des variables à optimiser, et leurs bornes associées \mathbf{x}_{inf} et \mathbf{x}_{sup} .

Aucune contrainte supplémentaire n'est nécessaire puisque la contrainte de 90% de captage de CO₂ est directement traitée dans le simulateur de procédé en tant que contrôleur ajustant le débit de solvant et la régénération du CO₂ est contrôlée par la puissance apportée au rebouilleur.

Deux méthodes d'optimisation sont utilisées et leurs performances comparées dans ce travail, une méthode de recherche directe et une méthode d'optimisation quadratique successive.

Recherche directe

Les méthodes de recherche directe ne nécessitent pas d'évaluation du gradient de la fonction objectif et sont simples à mettre en place. La plupart des méthodes dérivent de la méthode du simplexe consistant en l'évaluation de la fonction objectif aux sommets d'une figure géométrique régulière appelée simplexe. Le simplexe évolue au cours des itérations en remplaçant le plus mauvais point jusqu'à encadrement du point optimal. Pour éviter la rigidité liée au simplexe, Box (1965) ainsi que Nelder et Mead (1965) proposèrent d'utiliser une figure flexible en remplaçant le plus mauvais point par sa réflexion par rapport au centre de gravité des autres points.

Afin de gérer les contraintes aux bornes, lorsqu'un nouveau point est en dehors du domaine de définition, il est possible de le déplacer successivement à mi-chemin de la direction précédente jusqu'à obtenir un point inclus dans le domaine de définition. Alternativement, un changement de variable peut être effectué à l'aide d'une transformation sinus pour se ramener à un problème sur \mathbb{R} comme proposé par Box (1966). Dans ce travail, une transformation sinus a été effectuée pour s'affranchir des bornes des variables et l'implémentation Fortran de l'algorithme de Nelder-Mead fourni par Burkardt (2011) a été utilisée.

Optimisation quadratique successive

La deuxième méthode utilisée dans ce travail est une recherche par programmation quadratique successive (SQP, *Successive Quadratic Programming*). L'idée générale consiste à réaliser un développement de Taylor au deuxième ordre du Lagrangien du problème (4.28) à chaque itération. Les sous-problèmes quadratiques résultants sont alors résolus par une méthode de type quasi-Newton.

Cette méthode a l'avantage d'offrir une base théorique plus solide que les méthodes par recherche directe et permet de traiter des problèmes plus généraux avec des contraintes non linéaires additionnelles :

$$\begin{aligned}
 & \min_{\mathbf{x}} \Phi(\mathbf{x}) \quad ; \quad \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n \\
 & g_j(\mathbf{x}) = 0 \quad j = 1, \dots, m_e \\
 & h_j(\mathbf{x}) \leq 0 \quad j = m_e + 1, \dots, m \\
 & \mathbf{x}_{inf} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}_{sup}
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

où Φ est la fonction objectif, \mathbf{x} les paramètres à optimiser, \mathbf{g} les contraintes d'égalité, \mathbf{h} les contraintes d'inégalités, \mathbf{x}_{inf} et \mathbf{x}_{sup} les bornes des variables.

La routine Fortran NLPQLP de Dai et Schittkowski (2008) a été implémentée dans ce travail, qui utilise la méthode BFGS modifiée par Powell (1978) comme méthode de quasi-Newton. Le gradient de la fonction objectif est calculé par différence finie avant, avec le pas recommandé par Schittkowski (2010).

Comparaison des méthodes

Les deux méthodes d'optimisation ont été comparées pour le cas d'un procédé conventionnel à la MEA. Les deux fonctions objectifs et leurs paramètres associés ont été étudiés. L'optimisation énergétique consiste à optimiser deux paramètres : le taux de charge pauvre du solvant et la pression au strippeur ($n = 2$). L'optimisation économique nécessite l'optimisation des paramètres de dimensionnement principaux en complément : hauteur de l'absorbeur, hauteur du strippeur et pincement thermique de l'économiseur, du rebouilleur et du condenseur ($n = 7$).

TABLE 4.7.: Comparaison des performances des deux méthodes d'optimisation pour le procédé conventionnel à la MEA en fonction du nombre de paramètres à optimiser

	$n = 2$ (énergétique)		$n = 7$ (économique)	
	NLPQLP	Nelder-Mead	NLPQLP	Nelder-Mead
Nombre d'itérations	7	29	28	196
Nombre d'évaluations de la fonction	46	32	191	204

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.7, les itérations ont été arrêtées lorsque la précision sur les paramètres à optimiser était de $\epsilon = 10^{-3}$; dans tous les cas, les méthodes ont convergé vers la solution. La méthode SQP converge en moins d'itérations que la méthode par recherche directe pour les deux cas. Pour une optimisation à 2 paramètres, la recherche directe converge avec moins d'évaluations de la fonction que la méthode SQP, qui demande le calcul du gradient de la fonction objectif et qui effectue une recherche linéaire à chaque itération. Pour l'optimisation à 7 paramètres, les deux méthodes convergent avec presque le même nombre d'évaluations de la fonction. La méthode SQP est alors plus adaptée puisque le nombre d'évaluations de la fonction augmente moins fortement que pour la méthode par recherche directe, en plus d'être plus satisfaisante sur le plan théorique.

4.6 CONCLUSION

À ce stade, un ensemble de modèles a été développé et intégré dans un environnement de simulation et d'optimisation dédié aux procédés de captage par absorption chimique. Un aperçu du logiciel

développé est présenté en Annexe E avec la métrique du code, la structure générale et l'arborescence du projet.

Une approche corrélative basée sur des simulations *AspenPlus* a été proposée pour étudier l'intégration énergétique entre les procédés de captage et la centrale de production d'électricité. Plusieurs stratégies d'intégration sont proposées en fonction du type d'intégration à réaliser, une intégration conservatrice adaptée à l'installation sur des centrales existantes et deux intégrations adaptées à de nouvelles constructions.

L'évaluation des performances énergétiques est une étape nécessaire dans l'évaluation du potentiel d'un procédé mais insuffisante pour conclure sur sa pertinence d'un point de vue économique. Une procédure d'analyse technico-économique a alors été présentée permettant d'estimer le coût de l'électricité produite et de la tonne de CO₂ évitée à partir des simulations de procédés. Ces estimations économiques permettent de réaliser une sélection pertinente de procédé en termes de coûts relatifs, mais les valeurs absolues des coûts doivent être considérées précautionneusement.

Finalement, l'ensemble des méthodes proposées dans ce chapitre permet de disposer d'un environnement de travail flexible et robuste permettant d'étudier plusieurs procédés et de déterminer automatiquement leur optimum énergétique et/ou économique. Le prochain chapitre, plus appliqué, présente des études réalisées sur des procédés complets en utilisant le logiciel développé.

Évaluations énergétique et économique de procédés

L'objectif de ce chapitre est de montrer des exemples d'études ayant été réalisées avec l'outil développé et présenté dans les chapitres précédents. Dans un premier temps, le procédé conventionnel à la MEA est étudié d'un point de vue purement énergétique avec une attention particulière portée sur l'influence de la stratégie d'intégration avec la centrale. Le procédé conventionnel correspond à une boucle classique d'absorption et de désorption constituée d'un absorbeur, d'un économiseur et d'un strippeur (Figures 1.6 de la page 8 et 1.7 de la page 10). Le solvant de référence utilisé pour le captage est une solution aqueuse à 30 % massique de monoethanolamine (MEA). Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres de conception du procédé sur le coût est étudiée.

En second lieu, une optimisation simultanée des paramètres de conception et opératoires est réalisée en ne présupposant pas de dimensionnement fixé, avec comme fonction objectif le coût du CO₂ évité. Les résultats des deux approches sont ensuite comparés.

Différentes modifications individuelles de procédés sont ensuite sélectionnées dans les catégories de modifications présentées en introduction et étudiées afin d'identifier leur mode de fonctionnement ainsi que leur potentiel.

5.1 OPTIMISATION ÉNERGÉTIQUE DU PROCÉDÉ CONVENTIONNEL

L'approche classique en évaluation technico-économique consiste à réaliser un dimensionnement sommaire des équipements à l'aide d'heuristiques de dimensionnements, à simuler le procédé obtenu, et à le chiffrer économiquement puis éventuellement à revenir sur certains équipements jugés sensibles. Cette première approche est tout d'abord réalisée avec une conception conventionnelle pour laquelle les paramètres opératoires sont optimisés d'un point de vue énergétique puis le coût du procédé obtenu est calculé.

5.1.1 Optimisation des paramètres opératoires

Dans un premier temps, un dimensionnement conventionnel est adopté pour étudier la dépense énergétique et le coût associés à un tel procédé. Ainsi, l'absorbeur est constitué d'une section de 15 m de garnissage structuré (Mellapak 250Y), le strippeur d'une section de 10 m du même garnissage, ces hauteurs sont estimées à l'aide d'une méthode par unité de transfert HUT/NUT et par similitudes avec des pilotes industriels réalisés. Tous les échangeurs de chaleur sont dimensionnés en prenant un pincement thermique minimal de 10 K.

Les deux grandeurs opératoires de ce procédé sont alors : le taux de charge pauvre du solvant en tête d'absorbeur et la pression au strippeur. L'influence de ces deux paramètres sur la puissance au rebouilleur a déjà été discutée dans le Chapitre 3. Bien qu'il s'agisse de la dépense énergétique majoritaire du procédé, la puissance au rebouilleur n'est pas une grandeur suffisante pour mesurer la pénalité énergétique totale du procédé. Aussi, le travail équivalent à cette pénalité énergétique est utilisé comme descripteur de la dépense énergétique du procédé. La Figure 5.1 présente l'évolution de cette pénalité énergétique (à gauche) en fonction du taux de charge pauvre pour différentes pressions au strippeur. À droite de la Figure 5.1 est reporté le coût du CO₂ évité correspondant.

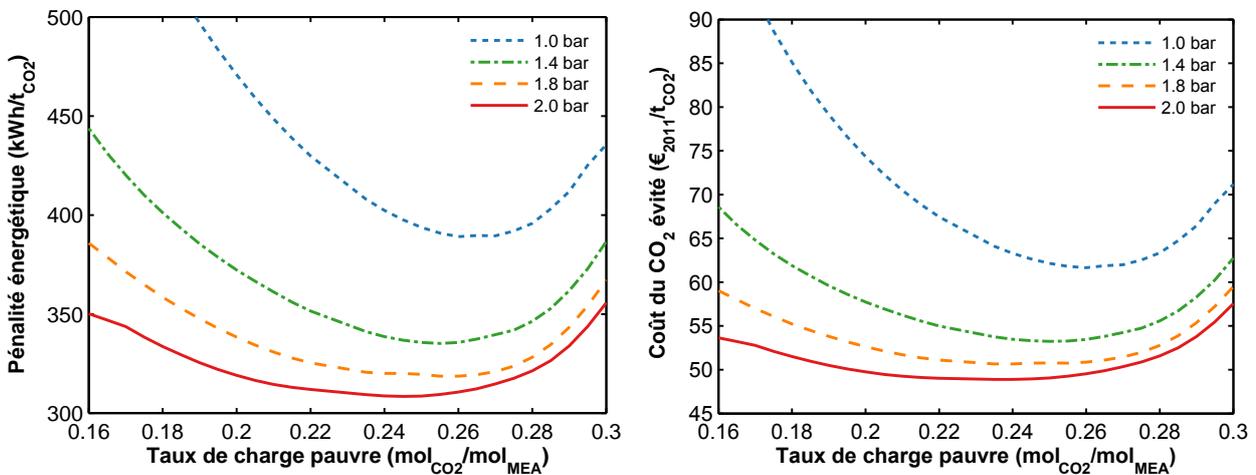


FIGURE 5.1.: Pénalité énergétique et coût du CO₂ évité en fonction de la pression au strippeur et du taux de charge pauvre pour une conception conventionnelle

Quelle que soit la pression au strippeur, la pénalité énergétique passe par un minimum en fonction du taux de charge pauvre du fait de la compétition entre les termes de chaleur de strippage et de chaleur sensible constitutives de la puissance au rebouilleur. La pression du strippeur a un effet triple sur la pénalité énergétique : une augmentation de la pression diminue le travail de compression du CO₂ en tête de strippeur, la quantité de vapeur nécessaire diminue également puisque l'enthalpie d'absorption du CO₂ dans la MEA est supérieure à l'enthalpie de vaporisation de l'eau, mais la qualité de la vapeur requise

(température) augmente. Dans le cas présent, l'augmentation de la qualité de la vapeur est compensée par les deux autres termes puisqu'on assiste uniquement à une diminution de la dépense énergétique avec la pression au strippeur. A noter que la pression maximale tolérée au strippeur correspond à la température au-delà de laquelle le solvant se dégrade trop rapidement, soit environ 125 °C pour la MEA (Freeman et Rochelle, 2012), correspondant à une pression au strippeur d'environ 2,1 bar.

Le coût du CO₂ évité suit la même évolution que la pénalité énergétique, ce qui n'est pas surprenant puisque les dimensions des équipements principaux sont fixées dans cette première analyse; une diminution de la dépense énergétique entraîne une diminution de l'OPEX en conservant le CAPEX quasi constant. Une pression plus élevée au strippeur permet également de réduire le coût du train de compression et réduit la section du strippeur donc son coût, pour une augmentation d'épaisseur de virole limitée dans cette gamme de pression.

En se fixant comme contrainte une pression maximale au strippeur de 2,1 bars, les paramètres opératoires (taux de charge, pression) sont optimisés par la méthode présentée dans le chapitre précédent en choisissant l'une ou l'autre des fonctions objectif. Les résultats d'optimisation sont présentés dans le Tableau 5.1. L'optimum économique est légèrement différent de l'optimum énergétique, mais compte tenu de la précision de corrélations du coûts des équipements, on peut considérer que les optima sont confondus.

TABLE 5.1.: Optimum énergétique et économique pour un dimensionnement classique du procédé conventionnel à la MEA

	Fonction objectif énergétique	Fonction objectif économique
Taux de charge pauvre, $\in [0; 0,5]$	0,245	0,241
Pression au strippeur, $\in [0,5; 2,1]$	2,1 bars	2,1 bars
Débit de solvant	21,0 t/t _{CO2}	20,7 t/t _{CO2}
Puissance au rebouilleur	3,49 GJ/t _{CO2}	3,48 GJ/t _{CO2}
Pénalité énergétique	307 kWh/t _{CO2}	308 kWh/t _{CO2}
	9,9 %-pts	9,9 %-pts
CAPEX unité de captage et compression	614 M€	614 M€
LCOE avec captage et compression	86,9 €/MWh	86,8 €/MWh
Coût du CO ₂ évité	48,6 €/t _{CO2}	48,5 €/t _{CO2}

Ces résultats ont été obtenus en considérant le cas n°3 d'intégration énergétique avec la centrale, c'est-à-dire celui correspondant à une construction récente d'une centrale avec unité de captage et compression intégrée avec la stratégie de désurchauffe de la vapeur proposée par LINDE.

5.1.2 Stratégie d'intégration avec la centrale

La Figure 5.2 compare les trois cas d'intégration pour le procédé conventionnel à la MEA. Pour les trois cas, le terme de rebouillage est prépondérant, la compression représente entre 20 et 25 % de la

perte énergétique totale (76 kWh/t_{CO2} pour 2,1 bars de pression au strippeur). Le fait de détendre la vapeur prélevée dans une turbine au lieu de la détendre dans une vanne permet de réduire de 20 % la perte énergétique (94 kWh/t_{CO2} pour le cas 2). L'intégration de la chaleur résiduelle permet également de gagner environ 7 % (environ 20 kWh/t_{CO2}). Le simple fait de désurchauffer la vapeur avec un échangeur de chaleur (cas 3) permet un gain immédiat de 2 kWh/t_{CO2} (0,14 %-pts) sur la centrale. Il est à noter que le travail de compression est inférieur au travail récupéré par la turbine additionnelle, il est alors envisageable de coupler les arbres de rotation et d'entraîner le train de compression avec la détente de la vapeur, on s'affranchit alors du rendement électromécanique du train de compression même si celui-ci est déjà élevé (entre 95 et 98 %).

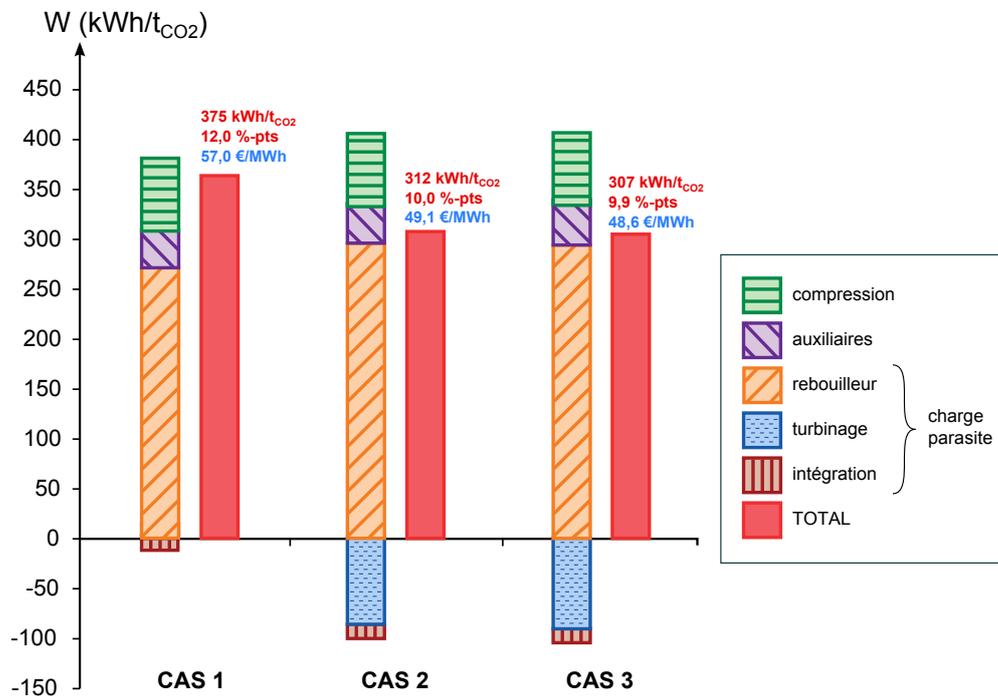


FIGURE 5.2.: Comparaison entre les trois cas d'intégration pour le procédé conventionnel à la MEA

Entre le cas 1 d'une part et les cas 2 et 3 d'autre part, on remarque que la charge parasite diminue grâce à la récupération de travail dans la turbine mais le terme lié au rebouilleur augmente. Cette augmentation est liée au type de détente, qui est isenthalpe dans le cas 1 (vanne) et quasi-isentrope dans les cas 2 et 3 (turbine). La vapeur une fois détendue est donc plus froide en entrée du rebouilleur dans les cas 2 et 3 et il est alors nécessaire de prélever plus de vapeur sur le cycle pour compenser cette perte. Le travail récupéré par la turbine compense toutefois cette augmentation.

Concernant l'intégration de la chaleur de compression et de la chaleur résiduelle du procédé dans le cycle vapeur de la centrale, il est important de noter que dans cette configuration les deux premiers préchauffeurs d'eau sont intégralement saturés. Dans le cas d'intégration 3, il est nécessaire de prélever environ 29 % de la vapeur au niveau du *crossover pipe* et seulement 50 % de la chaleur disponible

aux niveaux de température du préchauffeur 1 (32 à 67 °C) peut être intégrée, et 45 % de la chaleur disponible aux niveaux de température du préchauffeur 2 (67 à 102 °C). En conséquence, une quantité non négligeable de chaleur est dissipée dans de l'eau de refroidissement, presque autant que la chaleur intégrée. Deux solutions sont envisageables pour réduire cette perte : la première consiste à valoriser la chaleur résiduelle du procédé de captage au sein même de celui-ci, c'est le rôle de certaines modifications de procédés. La seconde solution consiste à augmenter le niveau de température de la chaleur disponible pour qu'elle puisse être intégrée dans les préchauffeurs d'eau 3 (102 à 137 °C) et 4 (137 à 172 °C). Ce changement des niveaux de température peut être réalisé dans le train de compression en ajustant les rapports de compression et les températures de refroidissement pour avoir de la chaleur de meilleure qualité, au détriment du travail à fournir aux compresseurs. Cette solution offre d'autres perspectives d'améliorations mais ne sera pas étudiée dans ce travail qui se focalise sur le procédé de captage en lui-même.

5.1.3 Chiffrage économique

Cette analyse énergétique d'un procédé de captage est valable en valeur absolue uniquement pour le dimensionnement des équipements principaux considérés ici, mais fournit d'excellentes tendances sur l'intérêt de réaliser une intégration énergétique avec la centrale de production électrique et fournit un coût de la tonne de CO₂ évitée (sans transport et stockage) que l'on prendra comme référence pour l'étude de procédé : 48,5 €₂₀₁₁/t_{CO2}. La Figure 5.3 présente la répartition du LCOE avec captage et compression avec la part des CAPEX actualisés et des OPEX (gauche) ainsi que la répartition du CAPEX de l'unité de captage et compression (droite).

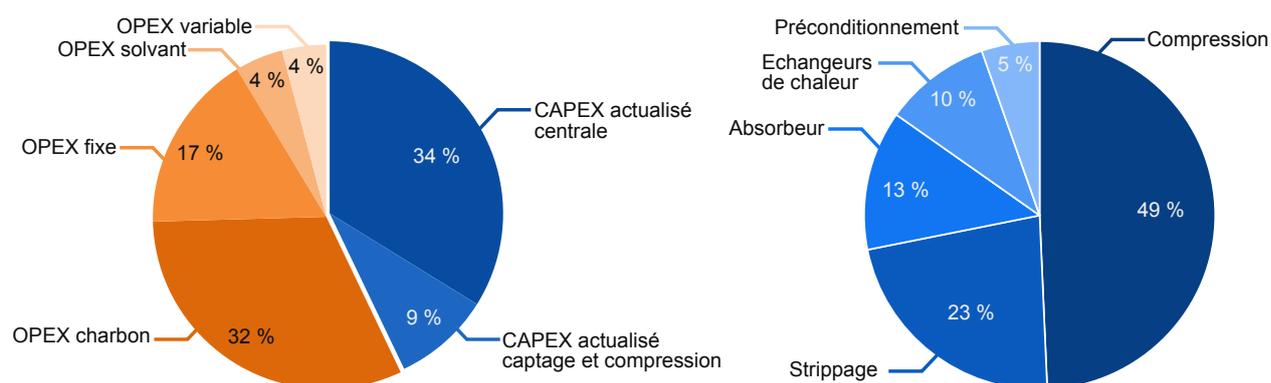


FIGURE 5.3.: Répartition du coût de l'électricité avec captage et compression du CO₂ et répartition du CAPEX de l'unité de captage. Résultat de l'optimisation énergétique à dimensionnement fixé

L'investissement supplémentaire lié à l'installation d'une unité de captage et compression représente, une fois actualisé, 9 % du coût de l'électricité. Cette relativement faible proportion est liée à la durée

de vie assez longue de la centrale (40 ans), aux OPEX importants de la centrale et au faible taux d'actualisation (8 %) qui traduit la propension de l'investisseur à privilégier des revenus sur le long terme. Le coût opératoire du charbon représente 32 % du coût total de l'électricité, cette part importante traduit la forte pénalité énergétique du procédé de captage et compression, nécessitant un apport de charbon supplémentaire d'environ 8 % sur les 32 %. Parmi les coûts d'investissement du procédé de captage, la compression représente presque la moitié du CAPEX. Ce coût est élevé du fait des forts volumes à traiter et du fort rapport de pression entre l'entrée (2,1 bar) et la sortie (110 bar). Pour un solvant donné, ce coût est quasi incompressible du fait de la limitation en pression du strippeur. Les autres pôles de dépenses du procédé de captage sont répartis entre le préconditionnement des fumées (lavage à la soude, ventilateurs de tirage), la zone d'absorption (absorbeur, laveur de fumées, pompe), la zone de stripping (strippeur, rebouilleur, condenseur et pompe) et les échangeurs de chaleurs (économiseur et refroidisseur de solvant). Le stripping représente une part plus importante que l'absorption, malgré une colonne plus petite, à cause du choix d'un acier inox plutôt qu'un acier carbone pour les équipements opérant en milieu diphasique et à haute température. Pour un solvant moins corrosif, le fait d'utiliser un acier carbone réduirait cette part. À noter également la part relativement importante de l'appoint de MEA (4 %) sur le coût de l'électricité, cette part pourrait être réduite en utilisant les stratégies évoquées précédemment comme un lavage avancé des fumées, l'utilisation d'additifs inhibiteurs ou encore des dispositifs diminuant la fraction d'oxygène dans le solvant.

Ainsi, réduire les coûts économiques revient essentiellement à réduire la dépense énergétique du procédé (OPEX charbon) tout en limitant l'augmentation du CAPEX souvent lié à l'installation d'équipements supplémentaires et plus imposants. L'intérêt de l'analyse technico-économique en complément de l'analyse énergétique réside justement dans la considération de ces deux aspects.

Par la suite, on désignera comme *procédé conventionnel heuristique* ce même procédé conventionnel à deux colonnes opérant à la MEA, de pénalité énergétique 308 kWh/t_{CO₂}, soit 9,9 %-pts de perte sur le rendement net de la centrale, pour un coût du CO₂ évité de 48,5 €/t_{CO₂}.

5.2 PROCÉDÉ CONVENTIONNEL ÉCONOMIQUEMENT OPTIMAL

Dans la section précédente, les hauteurs des colonnes et pincements des échangeurs étaient fixées à des valeurs issues d'heuristiques du génie chimique. Pourtant, celles-ci influent directement sur les performances énergétiques du procédé ainsi que sur son CAPEX. La hauteur de l'absorbeur va en effet conditionner le taux de charge riche en pied de colonne, d'où le débit de solvant nécessaire. La hauteur du strippeur va notamment conditionner la quantité de vapeur nécessaire pour régénérer le CO₂ pour le temps de contact imparti et la quantité de vapeur résiduelle sortant en tête du strippeur

qui se condensera dans le condenseur. Les pincements thermiques des échangeurs vont directement influencer sur les niveaux de température aux différents points du procédé et donc les quantités de chaleur échangées. Afin de comprendre le rôle de ces paramètres et appréhender leur impact sur le coût du procédé, un balayage paramétrique est d'abord réalisé à partir du point énergétiquement optimal précédemment obtenu, puis l'optimisation économique multiparamètres est présentée.

5.2.1 Hauteur des colonnes

Le balayage paramétrique sur les hauteurs de garnissage de l'absorbeur et du strippeur est présenté en Figure 5.4. Concernant l'absorbeur, on observe un minimum économique en fonction de la hauteur de garnissage. À mesure que la hauteur de l'absorbeur augmente, le taux de charge riche en pied de colonne se rapproche du taux de charge maximum atteignable, réduisant le débit de solvant nécessaire. Pour chaque taux de charge pauvre donné en tête de colonne, il existe une hauteur minimale nécessaire afin de réaliser la séparation. Ainsi, lorsque la hauteur de l'absorbeur diminue, il est nécessaire d'augmenter le débit de solvant nécessaire afin de réaliser l'objectif de 90 % de captage de CO_2 , augmentant alors la consommation énergétique du procédé (OPEX). La hauteur en-deçà de laquelle le coût va croître quasi exponentiellement va bien entendu fortement dépendre du taux de charge pauvre. Le coût augmente de nouveau lorsque le CAPEX supplémentaire du garnissage n'est pas compensé par une diminution suffisante de l'OPEX.

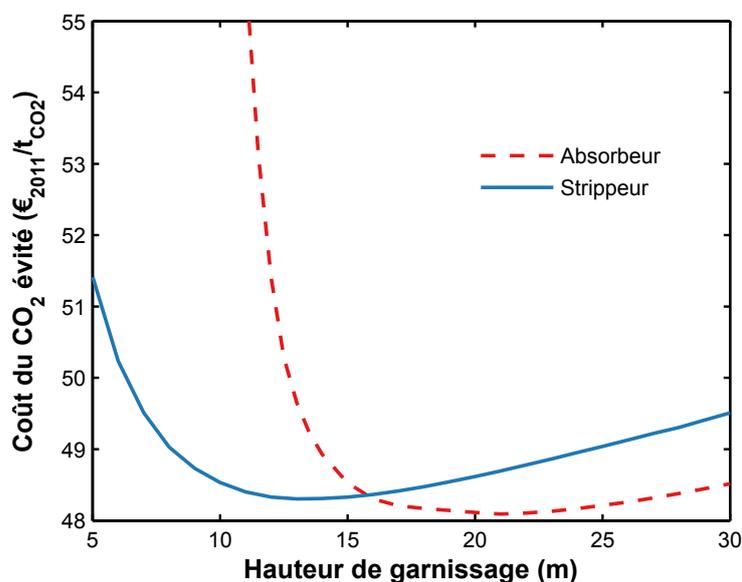


FIGURE 5.4.: Évolution du coût du CO_2 évité en fonction des hauteurs de garnissage de l'absorbeur et du strippeur (autres paramètres fixés)

De façon similaire, le coût du CO_2 évité passe par un minimum en fonction de la hauteur du strippeur. Le temps de contact entre la vapeur et le solvant augmente avec la hauteur de

garnissage, favorisant la condensation de la vapeur pour régénérer le CO₂, ce qui diminue les pertes thermiques au condenseur. Ici encore, le coût du procédé augmente après une certaine hauteur lorsque l'investissement supplémentaire devient prépondérant, cet effet est amplifié dans le cas du strippeur par le choix d'un acier inox plutôt que carbone pour la zone de stripping. La position du minimum dépend également du taux de charge pauvre, de la pression et des pincements thermiques des échangeurs qui vont déterminer les températures des flux d'entrées.

5.2.2 Pincements thermiques des principaux échangeurs

Concernant les échangeurs de chaleur, un pincement thermique faible implique une grande surface d'échange. Cette diminution de l'écart de température entre les fluides diminue les pertes exergetiques liées au transfert d'énergie, mais au prix d'une surface et donc d'un coût plus important. Le balayage paramétrique sur les pincements des échangeurs est présenté en Figure 5.5.

Pour le rebouilleur comme pour l'économiseur, le coût du procédé passe par un minimum en fonction du pincement thermique (Figure 5.5). Ce minimum est atteint à un pincement faible pour le rebouilleur (6 K) alors qu'il est plus élevé pour l'économiseur (17 K). Le pincement du rebouilleur impacte directement la qualité de la vapeur nécessaire pour la régénération du solvant, d'où la préférence pour des pincements thermiques faibles, l'investissement supplémentaire étant largement compensé par le gain sur la pénalité énergétique. Le pincement de l'économiseur va influencer la température d'entrée du liquide dans le strippeur donc principalement la chaleur sensible à apporter, mais également la température d'entrée dans le condenseur et la température du solvant pauvre, c'est-à-dire la quantité d'eau de refroidissement nécessaire.

Le pincement du condenseur du strippeur va déterminer la température du reflux du condenseur vers le strippeur ainsi que la quantité de chaleur échangée. Une température faible va permettre une précondensation de la vapeur du strippeur par contact direct avec de l'eau froide et limiter les pertes thermiques au condenseur. D'autre part, il est important de noter que la chaleur dissipée dans cet équipement est partiellement intégrée dans le cycle vapeur de la centrale, dans la limite de la capacité maximale des préchauffeurs d'eau et des niveaux de température correspondants. Avec la stratégie d'intégration considérée ici (cas n°3), le balayage paramétrique (Figure 5.5) révèle qu'il est toujours plus intéressant de travailler à plus faible température dans le condenseur. Malgré tout, l'amplitude de variation est largement réduite par rapport aux autres grandeurs de conception, rendant cet équipement moins prioritaire à optimiser que les autres.

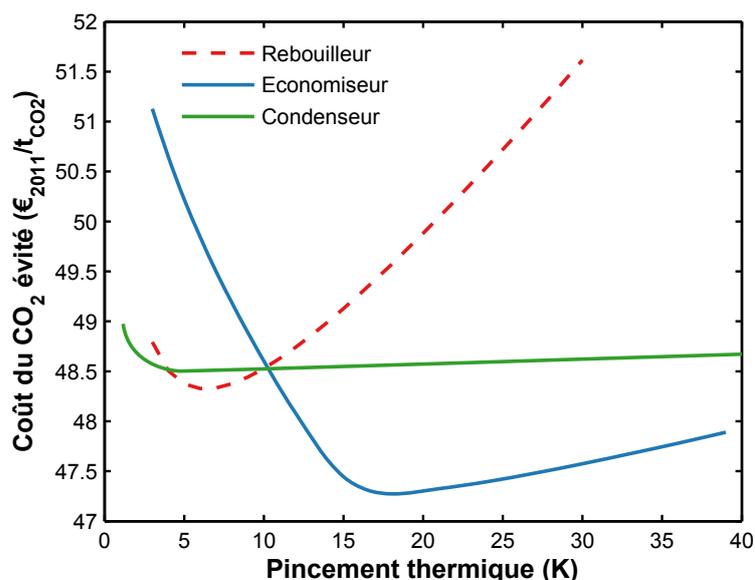


FIGURE 5.5.: Évolution du coût de la tonne de CO₂ évitée en fonction des pincements thermiques des échangeurs de chaleur (autres paramètres fixés)

5.2.3 Optimisation multi-paramètres

Les balayages paramétriques permettent de fournir une initialisation assez fine des paramètres de conception du procédé conventionnel. En partant de cette initialisation, une optimisation simultanée de tous les paramètres du procédé est réalisée, aussi bien les conditions opératoires (taux de charge pauvre, pression au strippeur) que de dimensionnement (hauteurs des colonnes et pincements des échangeurs), soit 7 paramètres. A noter, que le diamètre des colonnes est ici ajusté pour opérer à 80 % de l'engorgement (cas conservatif). Les résultats de l'optimisation sont présentés dans le Tableau 5.2.

TABLE 5.2.: Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé conventionnel à la MEA

Paramètres optimaux		Résultats unité de captage et compression	
Taux de charge pauvre, ∈ [0;0,5]	0,201	Débit de solvant	15,6 t/t _{CO2}
Pression au strippeur, ∈ [0,5;2,1]	2,1 bar	Pénalité énergétique	266 kWh/t _{CO2}
Hauteur garnissage absorbeur, ∈ [5;30]	20,0 m	Puissance au rebouilleur	3,04 GJ/t _{CO2}
Hauteur garnissage strippeur, ∈ [5;30]	16,2 m	Perte de rendement	8,5 %-pts
Pincement économiseur, ∈ [3;40]	28,1 K	CAPEX _{UCC}	616 M€
Pincement rebouilleur, ∈ [3;40]	5,7 K	LCOE _{UCC}	84,1 €/MWh
Pincement condenseur, ∈ [3;40]	5,0 K	Coût du CO ₂ évité	44,3 €/t _{CO2}

L'optimisation simultanée de tous les paramètres a permis de passer d'un coût de la tonne de CO₂ évité de 48,5 €/t_{CO2} à 44,3 €/t_{CO2}, soit un gain économique d'environ 9 %. Les paramètres obtenus sont sensiblement différents de ceux utilisés dans le dimensionnement conventionnel ci-avant puisque le taux de charge pauvre a diminué de 0,241 à 0,201 mol/mol, les deux colonnes ont des hauteurs de garnissages élevées mais surtout le pincement thermique minimal de l'économiseur a une valeur très élevée de 28,1 K. Ces résultats illustrent la préférence à certains choix opérationnels et technologiques

lorsque l'on traite de l'analyse technico-économique plutôt qu'énergétique.

Le faible taux de charge pauvre ainsi que la hauteur de garnissage importante dans l'absorbeur indiquent la tendance économique à favoriser les débits de solvants faibles, ce qui diminue directement la chaleur sensible à apporter, réduit légèrement la perte de solvant et réduit la taille de tous les équipements. Le pincement élevé de l'économiseur est un peu plus délicat à analyser et découle très probablement du choix d'intégration énergétique avec la centrale électrique. Avec ce choix de dimensionnement, la température d'entrée du solvant riche en tête de strippeur est plus faible (~90 °C) que dans le cas conventionnel (~110 °C), ce qui diminue la chaleur à évacuer au niveau du condenseur et donc la quantité de chaleur disponible potentiellement intégrable dans le cycle vapeur au niveau des préchauffeurs d'eau. Or, le maximum de chaleur intégrable dans les deux premiers préchauffeurs du cycle est atteint dans le cas conventionnel (Tableau 5.3) et l'excédent doit être évacué par de l'eau de refroidissement, ce qui représente un travail de pompage supplémentaire. Dans le cas optimal, la disponibilité de chaleur diminue drastiquement au niveau de température du préchauffeur 2 (67-102 °C), ce qui permet tout de même d'être à saturation du préchauffeur mais en diminuant la quantité d'eau de refroidissement.

TABLE 5.3.: Répartition des chaleurs intégrables dans les préchauffeurs d'eau et disponibilité du procédé de captage et compression

		Conventionnel heuristique	Conventionnel optimisé
Taux de prélèvement de vapeur du cycle		29,0 %	24,6 %
Chaleur maximale intégrale préchauffeur 1	GJ/t _{CO2}	0,27	0,29
Disponibilité pour préchauffeur 1	GJ/t _{CO2}	0,54	0,50
Chaleur maximale intégrale préchauffeur 2	GJ/t _{CO2}	0,29	0,31
Disponibilité pour préchauffeur 2	GJ/t _{CO2}	0,99	0,34

La répartition du coût de l'électricité et du CAPEX de l'unité de captage et de compression est présentée en Figure 5.6. La répartition du coût de l'électricité n'a que très peu varié entre le cas conventionnel et le cas optimal. En revanche, le CAPEX de l'unité de captage a évolué puisque les colonnes ont une taille supérieure au cas conventionnel et l'économiseur voit sa taille quasiment diminuée par trois.

Ce nouveau dimensionnement des équipements et conditions opératoires associés sera désigné comme *procédé conventionnel optimisé* dans la suite, correspondant à une pénalité énergétique de 266 kWh/t_{CO2}, soit 8,5 %-pts de perte sur le rendement net de la centrale, pour un coût du CO₂ évité de 44,3 €/t_{CO2}.

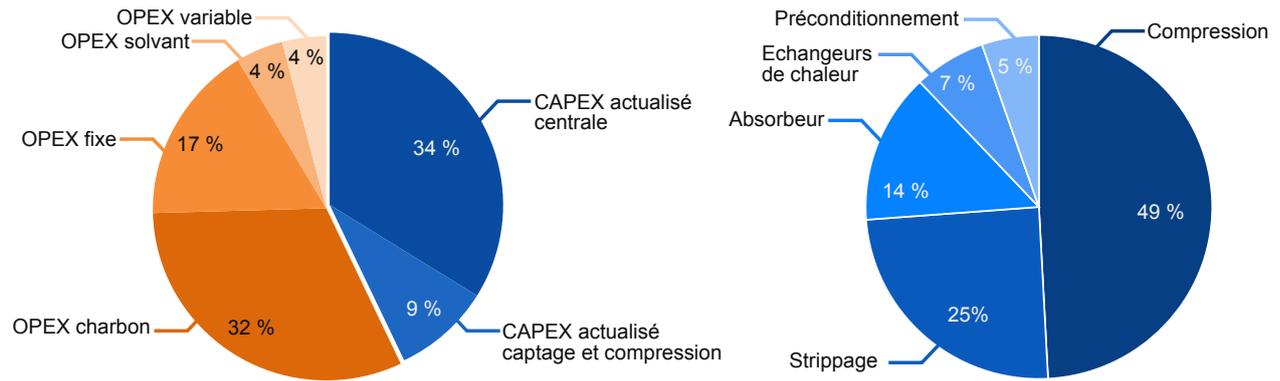


FIGURE 5.6.: Répartition du coût de l'électricité avec captage et compression du CO₂ et répartition du CAPEX de l'unité de captage. Résultat de l'optimisation économique

5.2.4 Apport de l'approche économique

Pour conclure sur l'étude du procédé conventionnel à la MEA, l'optimisation couplée avec une analyse technico-économique se révèle une méthode tout à fait pertinente pour l'étude des performances d'un procédé. Notamment, l'optimisation conjointe des paramètres de dimensionnement du procédé et des conditions opératoires permet un gain substantiel là où des balayages paramétriques classiques ne permettent que difficilement de prendre en compte les dépendances des paramètres entre eux. Les paramètres optimaux trouvés sont en effet assez différents de ceux trouvés à l'aide des heuristiques de dimensionnement, voire peu intuitifs pour le cas du pincement de l'économiseur.

Ainsi, cette approche est judicieuse autant d'un point de vue économique (9 % de réduction du coût du CO₂ évité) que d'un point de vue énergétique (14 % de réduction de la pénalité énergétique), ce qui montre l'intérêt d'une méthodologie holistique considérant les aspects techniques et économiques de l'ensemble de la centrale de production électrique couplée au procédé de captage et compression du CO₂.

5.3 ÉVALUATION DE MODIFICATIONS DE PROCÉDÉS

Dans cette section, quelques modifications individuelles de procédés sont choisies parmi les trois catégories de la classification proposée en Chapitre 1 (Figure 5.7) : amélioration de l'absorption (ICA, refroidissement intermédiaire de l'absorbteur et IHA, chauffe intermédiaire de l'absorbteur), intégration énergétique (SSF, alimentation étagée du strippeur) et effets de pompe à chaleur (LVC, compression de la vapeur pauvre ; et SOC, compression de la vapeur du strippeur).

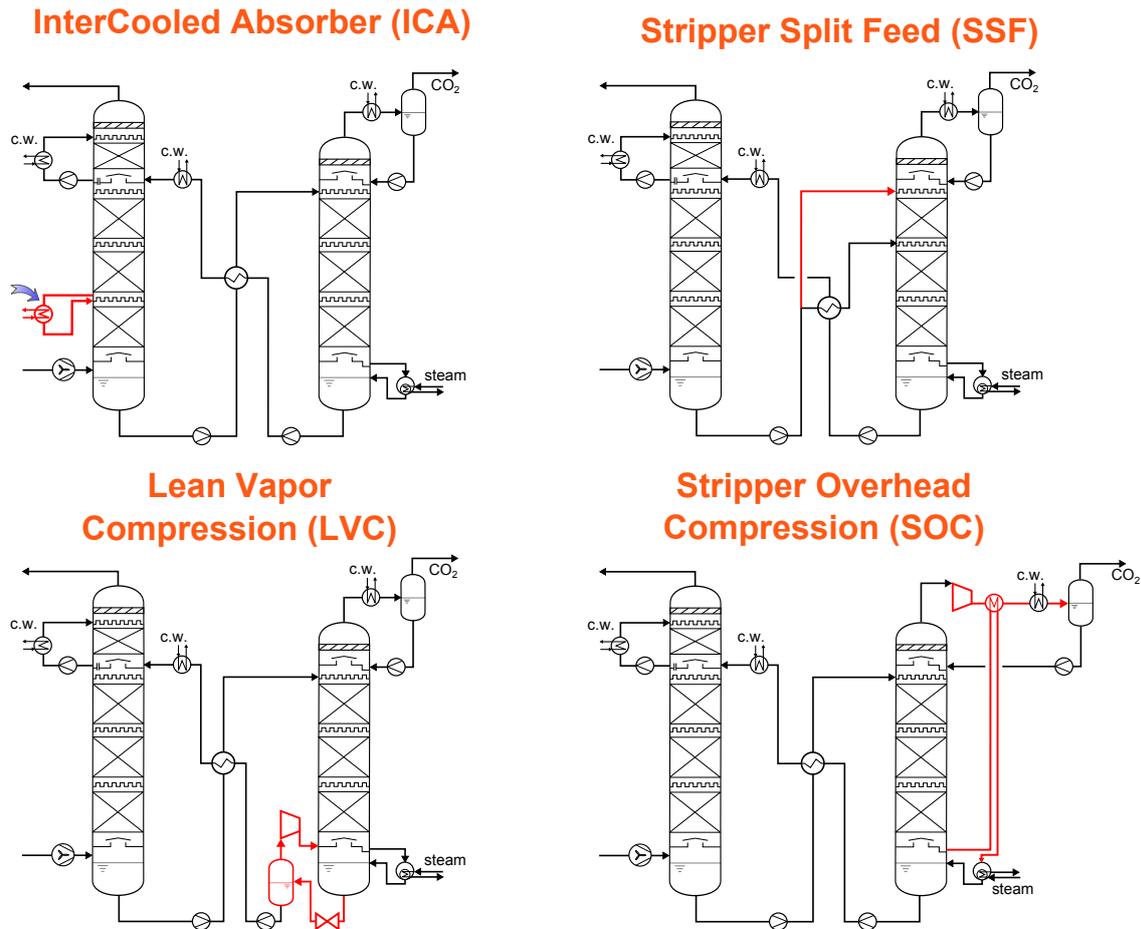


FIGURE 5.7.: Modifications individuelles du procédé conventionnel

5.3.1 Refroidissement et chauffe intermédiaire de l'absorbeur (ICA, IHA)

Le principe du refroidissement intermédiaire de l'absorbeur est de prélever le solvant à une certaine hauteur d'absorbeur, de le refroidir et de le réintroduire dans l'absorbeur à la même hauteur. L'objectif est de favoriser la force motrice thermodynamique par une diminution de la température et donc une augmentation de la solubilité du CO_2 dans le solvant. Des taux de charge riche plus élevés sont alors attendus, diminuant le débit de solvant nécessaire pour atteindre l'objectif de 90 % de captage. Il s'ensuit une réduction directe de la puissance au rebouilleur par diminution de la chaleur sensible à apporter, au prix d'un échangeur de chaleur supplémentaire et d'eau de refroidissement. Néanmoins, la vitesse de réaction est également réduite par la diminution de température et cette modification apparaît alors comme intéressante lorsque l'absorption est limitée par la thermodynamique plutôt que par la cinétique. Dans le même esprit, Aroonwilas et Veawab (2011) proposent de favoriser la cinétique plutôt que la thermodynamique en chauffant le solvant. A l'inverse donc, cette modification est intéressante lorsque l'absorption est limitée par la cinétique plutôt que par la thermodynamique. En conséquence, les réductions de pénalité énergétiques obtenues seront fortement dépendantes de la compétition

cinétique-thermodynamique du solvant utilisé.

Ces deux modifications sont en réalité identiques du point de vue de l'architecture du procédé, seules la hauteur et la température de l'échangeur changent. Pour cette configuration, il est nécessaire d'optimiser la position et la température de l'échangeur, en plus des paramètres du procédé conventionnel.

La Figure 5.8 représente l'évolution de la pénalité énergétique en fonction de la température de l'échangeur intermédiaire et pour trois positions dans l'absorbeur (à partir du pied de l'absorbeur). Lorsque l'échangeur est positionné en pied d'absorbeur (5 %), il est plus intéressant de travailler à basse température alors qu'en tête (75 %) il devient plus intéressant de travailler à une température plus importante. À 25 % du pied de l'absorbeur, il existe une température optimale du point de vue de la pénalité énergétique. Ce balayage simple sur les deux variables associées à la modification permet de bien mettre en exergue la compétition entre thermodynamique et cinétique au sein de la colonne. Il apparaît alors que le transfert est plutôt limité par la thermodynamique en pied de colonne pour une solution aqueuse de MEA alors qu'en tête de colonne la cinétique est plus limitante. La cinétique réactionnelle de la MEA étant déjà élevée, il semble plus avantageux de favoriser la thermodynamique pour maximiser la concentration en CO₂ dans la phase liquide d'après la Figure 5.8.

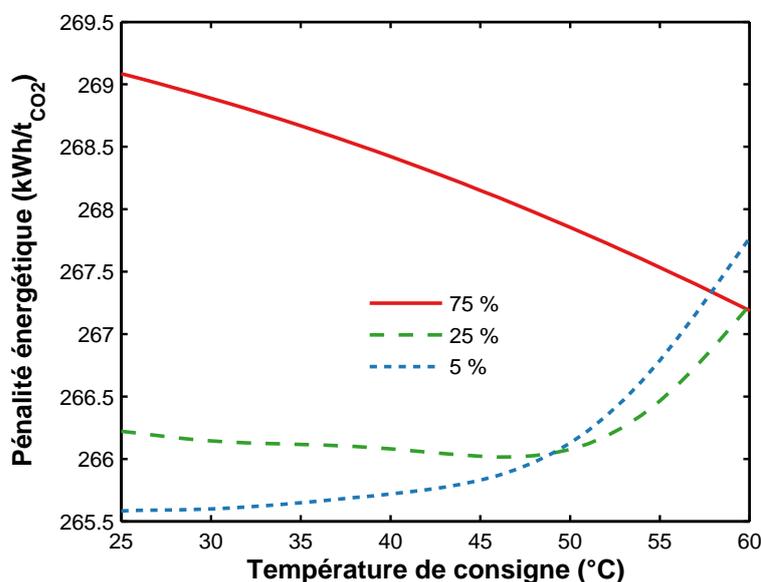


FIGURE 5.8.: Illustration de la compétition thermodynamique-cinétique. Pénalité énergétique en fonction de la température de consigne de l'échangeur pour différentes hauteurs relatives de l'échangeur (depuis le pied de colonne)

Après ce balayage paramétrique, une optimisation économique a été réalisée en cherchant les paramètres opératoires (taux de charge pauvre, pression au strippeur, température de consigne de l'échangeur) et de conception (hauteur relative de l'échangeur, hauteurs des colonnes et pincements

des échangeurs) optimaux pour cette modification de procédé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.4.

TABLE 5.4.: Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé ICA/IHA opérant à la MEA

Paramètres optimaux		Résultats unité de captage et compression	
Taux de charge pauvre, € [0;0,5]	0,198	Débit de solvant	15,2 t/t _{CO2}
Pression au strippeur, € [0,5;2,1]	2,1 bar	Pénalité énergétique	264 kWh/t _{CO2}
Hauteur garnissage absorbeur, € [5;30]	21,1 m	Puissance au rebouilleur	2,97 GJ/t _{CO2}
Hauteur garnissage strippeur, € [5;30]	16,2 m	Perte de rendement	8,5 %-pts
Pincement économiseur, € [3;40]	29,0 K	CAPEX _{UCC}	622 M€
Pincement rebouilleur, € [3;40]	5,4 K	LCOE _{UCC}	84,1 €/MWh
Pincement condenseur, € [3;40]	5,0 K	Coût du CO ₂ évité	44,3 €/t _{CO2}
Hauteur relative échangeur, € [2;98]	5,1 %		
Température de consigne, € [20;80]	32,3 °C		

Le point optimal obtenu confirme les tendances observées avec le balayage paramétrique puisque l'échangeur optimal est positionné en pied de colonne avec une température de consigne basse. D'un point de vue énergétique, l'ajout de cette modification est peu intéressant puisqu'elle n'a permis de gagner que 2 kWh/t_{CO2}. D'un point de vue économique, l'ajout d'un échangeur supplémentaire ainsi que d'une hauteur de garnissage supplémentaire (1,1 m de plus) constitue un CAPEX supplémentaire (+ 6 M€, soit +1 %) qui n'est pas compensé par la réduction de l'OPEX lié à la pénalité énergétique. Ainsi, cette modification de procédé ne permet pas de diminuer le coût de la tonne de CO₂ évitée lorsque le procédé opère avec une solution aqueuse de MEA.

5.3.2 Alimentation étagée du strippeur (SSF)

L'alimentation étagée du strippeur consiste à séparer le solvant riche froid sortant de l'absorbeur en deux courants, le premier est directement injecté en tête de strippeur et le deuxième est préchauffé dans l'économiseur avant d'être introduit dans le strippeur à une hauteur inférieure au premier courant. Deux phénomènes améliorant l'efficacité énergétique du procédé sont attendus, tout d'abord l'injection du solvant froid en tête de strippeur permet une condensation partielle de la vapeur sortant du garnissage, réduisant alors la chaleur dissipée dans le condenseur et en conséquence la puissance au rebouilleur via le terme de chaleur de strippage. Deuxièmement, cette modification permet un meilleur échange de chaleur en harmonisant les différences de température le long de l'économiseur. En effet, l'écart de température n'est pas constant dans cet échangeur pour le procédé conventionnel et le pincement minimal est localisé du côté de l'absorbeur. L'ajustement du débit de solvant circulant dans cet échangeur permet alors d'obtenir des écarts constants dans l'économiseur, ce qui améliore l'intégration énergétique.

Pour cette configuration, il est nécessaire d'optimiser le taux de partage du courant riche et la position d'injection dans le strippeur, en plus des paramètres du procédé conventionnel.

Le Tableau 5.5 regroupe les résultats de l'optimisation paramétrique. Le taux de partage optimal du solvant riche est atteint lorsque les profils de température dans l'économiseur sont parfaitement parallèles, c'est-à-dire pour un pincement thermique constant le long de l'échangeur et égal au pincement minimal.

TABLE 5.5.: Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé SSF opérant à la MEA

Paramètres optimaux		Résultats unité de captage et compression	
Taux de charge pauvre, $\in [0; 0,5]$	0,204	Débit de solvant	15,5 t/tCO ₂
Pression au strippeur, $\in [0,5; 2,1]$	2,1 bar	Pénalité énergétique	264 kWh/tCO ₂
Hauteur garnissage absorbeur, $\in [5; 30]$	21,0 m	Puissance au rebouilleur	2,97 GJ/tCO ₂
Hauteur garnissage strippeur, $\in [5; 30]$	17,7 m	Perte de rendement	8,5 %-pts
Pincement économiseur, $\in [3; 40]$	30,0 K	CAPEX _{UCC}	626 M€
Pincement rebouilleur, $\in [3; 40]$	5,6 K	LCOE _{UCC}	84,3 €/MWh
Pincement condenseur, $\in [3; 40]$	5,0 K	Coût du CO ₂ évité	44,5 €/tCO ₂
Hauteur relative échangeur, $\in [2; 98]$	91,5 %		
Taux de partage, $\in [1; 99]$	3,1 %		

Par rapport au procédé conventionnel heuristique (c'est-à-dire 9,9 %-pts de perte pour 48,5 €/tCO₂), cette modification se révèle particulièrement efficace car elle permet de réduire la pénalité énergétique du procédé en ne nécessitant pas d'équipement coûteux supplémentaire. Ainsi, la pénalité énergétique est réduite à 264 kWh/tCO₂ (8,5 %-pts) et le coût de la tonne de CO₂ évitée à 44,5 €/tCO₂. En revanche, elle ne permet pas d'obtenir un gain significatif dès lors que tous les paramètres sont optimisés simultanément (cas du procédé conventionnel optimisé).

La Figure 5.9 présente les profils de différence de températures dans l'économiseur pour le procédé conventionnel conçu avec les heuristiques de dimensionnement, le procédé conventionnel optimisé économiquement et le procédé avec alimentation étagée du strippeur (SSF). Le pincement minimal est localisé côté absorbeur (gauche de la Figure) pour le procédé conventionnel et le procédé conventionnel optimisé. Les profils de température deviennent parfaitement parallèles (pincement thermique constant) quand un SSF est utilisé, ce qui amène un gain sur la pénalité énergétique par rapport au procédé conventionnel (de 308 à 264 kWh/tCO₂, soit 15 % de gain relatif). En revanche, le pincement de l'économiseur est élevé (près de 30 K) dans le cas conventionnel optimisé et le fait d'améliorer légèrement l'échange thermique n'amène que peu de gain (de 2 kWh/tCO₂). Le gain relatif lié au fait de rendre constant le pincement thermique le long de l'échangeur peut être interprété comme le rapport des surfaces entre les deux cas : aire du rectangle pour un pincement constant et aire sous la courbe ($\int T.dQ$). Dans le cas du procédé conventionnel *optimisé*, l'aire sous la courbe est beaucoup plus grande que pour le procédé conventionnel *heuristique* donc le gain énergétique au niveau de l'échangeur est relativement moins important. Cette modification revient donc principalement à offrir une précondensation de la vapeur en tête de strippeur. D'un point de vue économique, aucun gain n'est observé par rapport au procédé conventionnel optimisé. En effet, bien qu'il soit nécessaire de rajouter

environ 1 mètre de garnissage en tête de strippeur, sa section est réduite et le coût du strippeur est similaire au cas conventionnel optimisé.

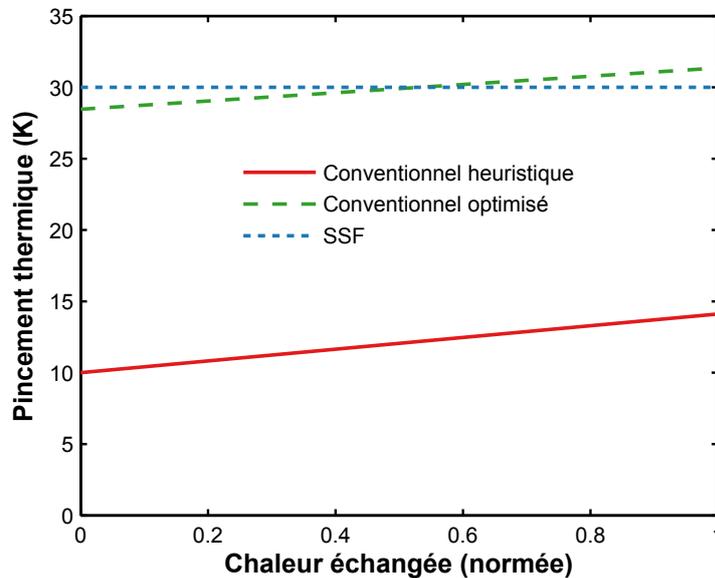


FIGURE 5.9.: Profils de différence de températures dans l'économiseur pour le procédés conventionnel heuristique, conventionnel optimisé et alimentation étagée du strippeur (SSF). Le côté absorbeur est à gauche de la Figure et le côté strippeur à droite.

5.3.3 Compression de la vapeur pauvre (LVC)

La compression de la vapeur pauvre consiste à détendre le solvant pauvre chaud sortant en pied de strippeur, à comprimer le gaz résultant de la détente (principalement de la vapeur d'eau) jusqu'à la pression du strippeur afin de l'utiliser comme vapeur de strippage par mélange avec la sortie gaz du rebouilleur. Cette modification utilise un effet de pompe à chaleur afin de convertir de la chaleur sensible du solvant pauvre en chaleur latente de meilleure qualité en utilisant un travail mécanique supplémentaire afin de réduire l'énergie à apporter au rebouilleur. Cette modification est pertinente lorsque le travail mécanique apporté au compresseur est significativement inférieur au travail électrique économisé en diminuant le prélèvement de vapeur sur le cycle.

Pour cette configuration, il est nécessaire d'optimiser la pression de détente, en plus des paramètres du procédé conventionnel.

La Figure 5.10 présente l'évolution de la pénalité énergétique et du coût du CO₂ évité en fonction de la perte de charge appliquée au LVC pour 1,5 et 2,1 bars de pression au strippeur. À mesure que la pression du flash diminue (augmentation de la perte de charge), la désorption de la vapeur augmente, se substituant alors à la vapeur du rebouilleur et conduit à une diminution de la pénalité énergétique par effet de pompe à chaleur. Toutefois, le rapport de compression augmente également à mesure que

la perte de charge augmente, augmentant alors le travail du compresseur. Les courbes énergétiques passent par un minimum pour une perte de charge environ égale à la moitié de la pression au strippeur. L'optimum économique est obtenu pour une perte de charge inférieure à l'optimum énergétique. Ceci est dû à l'augmentation du coût d'installation du compresseur, en plus de l'augmentation de sa consommation électrique, d'où une augmentation simultanée du CAPEX et de l'OPEX. Il apparaît que l'implémentation d'un LVC est d'autant plus intéressante que la pression du strippeur est élevée puisque de meilleurs COP (coefficients de performances) sont obtenus pour la pompe à chaleur. De l'acier inox a été sélectionné pour le compresseur du LVC afin d'éviter les risques de rosée corrosive due à la présence de traces de MEA dans la vapeur sortant du flash du LVC.

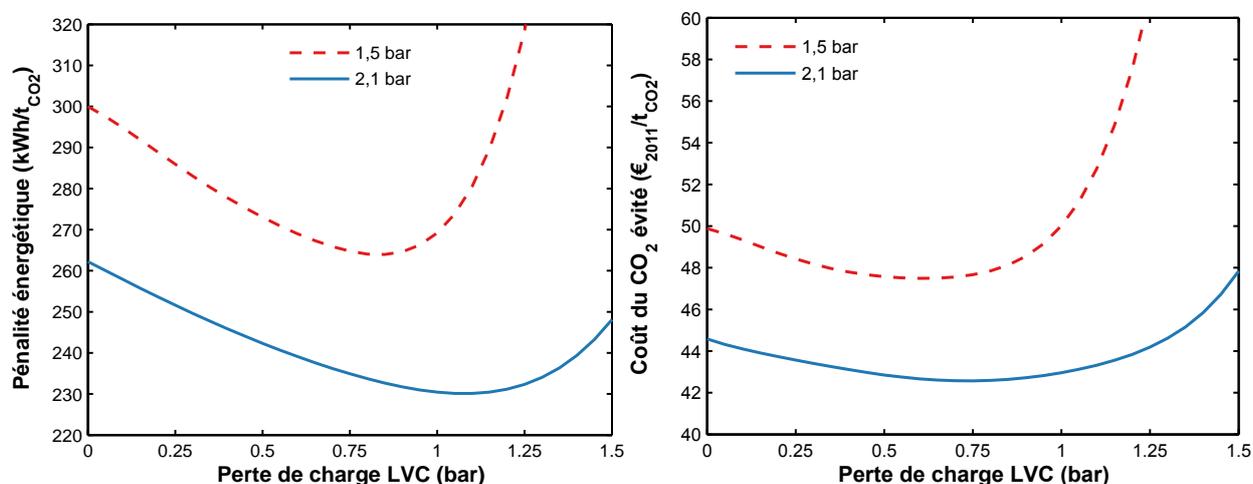


FIGURE 5.10.: Évolution de la pénalité énergétique et du coût du CO₂ en fonction de la perte de pression du LVC pour deux pressions au strippeur (autres paramètres constants)

Le Tableau 5.6 regroupe les paramètres opératoires et de conception obtenus en réalisant l'optimisation économique de ce procédé. Le gain d'un point de vue énergétique est conséquent puisque la puissance au rebouilleur est de 2,24 GJ/t_{CO2} pour un travail de compression moindre (environ 15 kWh/t_{CO2}), conduisant à une perte de rendement de 7,5 %-pts.

TABLE 5.6.: Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé LVC opérant à la MEA

Paramètres optimaux		Résultats unité de captage et compression	
Taux de charge pauvre, € [0; 0,5]	0,200	Débit de solvant	15,6 t/t _{CO2}
Pression au strippeur, € [0,5; 2,1]	2,1 bar	Pénalité énergétique	233 kWh/t _{CO2}
Hauteur garnissage absorbeur, € [5; 30]	20,0 m	Puissance au rebouilleur	2,24 GJ/t _{CO2}
Hauteur garnissage strippeur, € [5; 30]	14,0 m	Perte de rendement	7,5 %-pts
Pincement économiseur, € [3; 40]	23,0 K	CAPEX _{UCC}	667 M€
Pincement rebouilleur, € [3; 40]	5,67 K	LCOE _{UCC}	83,0 €/MWh
Pincement condenseur, € [3; 40]	5,0 K	Coût du CO ₂ évité	42,4 €/t _{CO2}
Perte de charge LVC, € [0; 2,1]	0,74 bar		

Ce résultat peut être interprété à l'aide de la comparaison du COP du LVC d'une part et du COP de

l'équivalent de la pompe à chaleur du prélèvement de vapeur. Le COP du système de compression de la vapeur pauvre s'écrit alors comme :

$$COP_{LVC} = \frac{\Delta Q_{reb}}{W_{comp}} \approx 5,3 \quad (5.1)$$

où COP_{LVC} est le COP de la pompe à chaleur correspondant au LVC (en J_{th}/J_e), ΔQ_{reb} le gain en termes de puissance au rebouilleur apporté par le LVC (en GJ_{th}/t_{CO_2}) et W_{comp} le travail du compresseur du LVC (en GJ_e/t_{CO_2}).

Le COP équivalent au prélèvement de vapeur économisé peut s'exprimer comme :

$$COP_{vap} = \frac{\Delta Q_{reb}}{W_{reb}(T_{vap}, Q_{reb})} \approx 3,3 \quad (5.2)$$

où COP_{vap} est le COP de la pompe à chaleur correspondant au prélèvement de vapeur, fournissant la puissance au rebouilleur en utilisant la même quantité d'électricité que celle perdue par extraction de la vapeur (en J_{th}/J_e), et W_{reb} le travail équivalent au manque à produire du fait du prélèvement de vapeur.

Le fait que le COP du LVC ($5,3 J_{th}/J_e$) soit 60 % supérieur à celui du prélèvement de vapeur ($3,3 J_{th}/J_e$) permet d'expliquer le gain conséquent sur la pénalité énergétique totale.

Cette modification est également très intéressante d'un point de vue économique malgré le CAPEX supplémentaire du compresseur du LVC puisque le coût de la tonne de CO_2 évité est de 42,4 €/t $_{CO_2}$ contre 44,3 €/t $_{CO_2}$ pour le procédé conventionnel optimisé.

5.3.4 Compression de la vapeur du strippeur (SOC)

La compression de la vapeur sortant en tête du strippeur est une autre utilisation d'un effet de pompe à chaleur. Dans le procédé conventionnel, le gaz sortant du strippeur est partiellement condensé avant compression. Le SOC consiste à comprimer directement ce courant gazeux jusqu'à une certaine pression et à utiliser la condensation de la vapeur pour fournir une partie de la puissance au rebouilleur. Le condensat est alors retourné en tête de strippeur en lieu du reflux du condenseur. Par ce biais, le débit de vapeur prélevé est diminué, moyennant un travail mécanique supplémentaire.

Pour cette configuration, il est nécessaire d'optimiser le rapport de compression du SOC et le pincement du nouvel échangeur, en plus des paramètres du procédé conventionnel.

La Figure 5.11 présente les performances énergétique et économique obtenues par balayage paramétrique du rapport de compression du SOC pour deux pressions au strippeur. À mesure que le rapport de compression augmente, la pression de l'échangeur du SOC côté vapeur augmente de même que la qualité de la vapeur et la quantité d'eau susceptible de se condenser, d'où une diminution de la pénalité énergétique totale. En revanche, au-delà d'un certain taux de compression il n'y a plus suffisamment d'eau à condenser; la pénalité énergétique augmente alors, puisque le travail de

compression augmente avec le rapport de compression. Le coût du CO₂ suit la même évolution avec une amplitude plus importante une fois l'optimum dépassé puisque le compresseur coûte plus cher à opérer (travail de compression) mais est également plus cher à l'achat. C'est pourquoi l'optimum économique est atteint pour des rapports de compression plus faible que pour l'optimum énergétique.

Comme pour le LVC, il est plus avantageux d'opérer le strippeur à plus haute pression afin de bénéficier de meilleurs coefficients de performance pour la pompe à chaleur, cet effet est d'autant plus marqué d'un point de vue économique.

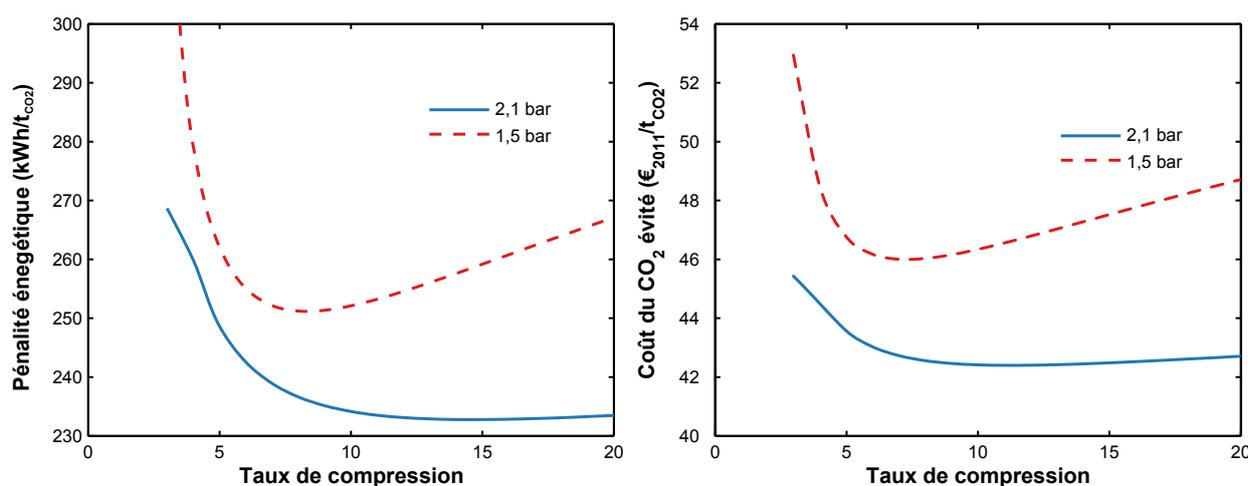


FIGURE 5.11.: Évolution de la pénalité énergétique et du coût du CO₂ en fonction du taux de compression du SOC pour deux pressions au strippeur (autres paramètres constants)

Cette modification est intéressante dans la mesure où le CO₂ comprimé dans le SOC aurait de toute façon dû être comprimé pour son transport. La surconsommation électrique du compresseur est alors due à l'eau présente dans le gaz sortant du strippeur. Cette modification est donc pertinente tant que cette eau va fournir plus d'énergie thermique par condensation que son équivalent en travail électrique. Ici aussi, on peut quantifier cet effet en calculant le COP de la pompe à chaleur associée au SOC (rapport de la chaleur thermique évitée sur le surplus de consommation électrique), qui est d'environ $4,3 J_{th}/J_e$ au point optimal et donc supérieur au COP associé au prélèvement de vapeur ($3,3 J_{th}/J_e$).

TABLE 5.7.: Résultat de l'optimisation technico-économique du procédé SOC opérant à la MEA

Paramètres optimaux		Résultats unité de captage et compression	
Taux de charge pauvre, € [0; 0,5]	0,182	Débit de solvant	14,6 t/t _{CO2}
Pression au strippeur, € [0,5; 2,1]	2,1 bar	Pénalité énergétique	232 kWh/t _{CO2}
Hauteur garnissage absorbeur, € [5; 30]	20,0 m	Puissance au rebouilleur	2,28 GJ/t _{CO2}
Hauteur garnissage strippeur, € [5; 30]	16,2 m	Perte de rendement	7,5 %-pts
Pincement économiseur, € [3; 40]	26,8 K	CAPEX _{UCC}	668 M€
Pincement rebouilleur, € [3; 40]	5,7 K	LCOE _{UCC}	82,9 €/MWh
Pincement condenseur, € [3; 40]	5,0 K	Coût du CO ₂ évité	42,3 €/t _{CO2}
Taux de compression SOC, € [1; 10]	9,4		
Pincement SOC, € [3; 40]	5,0 K		

Le résultat de l'optimisation est présenté dans le Tableau 5.7. La valeur faible du pincement optimal du SOC montre la préférence au gain d'OPEX sur cet équipement, à l'instar du rebouilleur. Le taux de compression optimal est d'environ 9, ce qui permet de délivrer un CO₂ à 20 bar environ en entrée du train de compression, réduisant considérablement le travail de compression de 76 kWh/t_{CO2} pour le procédé conventionnel à 16 kWh/t_{CO2}. De même que pour le LVC, les deux premiers étages de compression ont été choisis en inox pour éviter les risques de corrosion, l'échangeur du SOC est également choisi en acier inox.

Comparé au LVC, le SOC amène un gain sur la puissance au rebouilleur légèrement plus faible mais similaire en termes de pénalité énergétique et en termes de coût. Le CAPEX supplémentaire du SOC est en effet relativement modeste puisqu'il se substitue aux premiers étages du train de compression et l'échangeur supplémentaire permet de réduire la surface du rebouilleur. Le surcoût d'investissement est alors essentiellement dû à l'augmentation de taille du compresseur du fait de la compression de l'eau.

On observe également que le taux de charge pauvre optimal est en-deçà des taux de charge précédents (0,18 mol/mol contre 0,20 pour le procédé conventionnel optimisé). Ce taux de charge pauvre faible découle du mode de fonctionnement du SOC consistant à valoriser la chaleur de stripping non utile dans le garnissage du strippeur. Or, ce terme de stripping est prépondérant pour les faibles taux de charge (voir la décomposition de la puissance au rebouilleur en Figure 3.9 de la page 88) et le fait de réduire cette contribution amène donc à des taux de charge pauvre optima plus faibles.

Cette modification est aussi intéressante que le LVC puisque le coût de la tonne de CO₂ évitée est de 42,3 €/t_{CO2} et la pénalité énergétique de 232 kWh/t_{CO2}, soit 7,5 %-pts de perte sur le rendement de la centrale.

5.3.5 Synthèse et discussions

Les quatre modifications étudiées ont déjà fait l'objet d'études comparatives dans la littérature. Le Tableau 5.8 répertorie certaines études marquantes pour lesquelles les performances de ces modifications ont été comparées avec le procédé conventionnel. Le Moullec et Kanniche (2011) ont étudié les quatre modifications avec le logiciel AspenPlus en évaluant les gains énergétiques sur la puissance au rebouilleur et sur la pénalité totale de production électrique. Cousins *et al.* (2011) ont utilisé le logiciel ProTreat pour évaluer les gains sur la puissance au rebouilleur et la surconsommation électrique induits par les modifications, aucune intégration avec la centrale n'a été réalisée pour conclure sur la pénalité totale. Karimi *et al.* (2011a,b) ont également utilisé le logiciel ProTreat avec une approche simplifiée pour convertir l'énergie thermique en travail électrique, ils ont également évalué le surcoût de la tonne de CO₂ évitée. Ahn *et al.* (2013) ont utilisé le logiciel UniSim pour évaluer les gains énergétiques sur la puissance au rebouilleur et la pénalité totale sur la centrale avec une approche simplifiée similaire

à celle de Karimi *et al.* (2011a) pour la conversion de l'énergie thermique.

TABLE 5.8.: Études comparatives de la littérature pour les 4 modifications de procédé étudiées et écarts observés par rapport au procédé conventionnel à la MEA pour la puissance au rebouilleur Q_{reb} , pénalité énergétique totale W_{tot} , travaux auxiliaires W_{aux} et coût C_{CO_2} du CO_2 évité

Auteurs	Logiciel	Hypothèses		ICA	SSF	LVC	SOC
Le Moullec et Kanniche (2011)	AspenPlus	- e-NRTL	Q_{reb}	-2 %	-3 %	-21 %	-29 %
		- Rate-based	W_{total}	-1 %	-7 %	-8 %	-4 %
		- Retrofit					
Cousins <i>et al.</i> (2011)	ProTreat	- Deshmukh et Mather (1981)	Q_{reb}	-6 %	-10 %	-19 %	
		- Rate-based	W_{aux}	0 %	0 %	+112 %	
		- Pas d'intégration centrale					
Karimi <i>et al.</i> (2011a,b)	ProTreat	- Deshmukh et Mather (1981)	Q_{reb}			-27 %	-57 %
		- Rate-based	W_{total}			-9 %	+4 %
		- Rendement de turbine seul	C_{CO_2}			-3 %	+25 %
Ahn <i>et al.</i> (2013)	UniSim	- Kent et Eisenberg (1976)	Q_{reb}	-12 %		-22 %	-31 %
		- Efficacités de Murphree	W_{total}	-9 %		-12 %	-12 %
		- Rendement de turbine seul					

Ces études sont difficilement comparables entre elles à cause des différentes hypothèses de modélisation et des méthodologies choisies, notamment concernant les modèles thermodynamiques et de transfert utilisés ainsi que les dimensionnements des équipements. De plus, le critère d'évaluation énergétique varie selon la considération de l'énergie thermique, qui peut ne pas être convertie en travail électrique pour Cousins *et al.* (2011), convertie de façon simplifiée par multiplication avec un rendement pour Karimi *et al.* (2011a) et Ahn *et al.* (2013), ou intégrée avec la centrale électrique à l'aide de simulations de cycle vapeur pour Le Moullec et Kanniche (2011).

Néanmoins, des tendances générales sont observées concernant l'intérêt des modifications de procédé pour une solution aqueuse de MEA à 30 % massique comme solvant. Le refroidissement intermédiaire de l'absorbeur (ICA) et l'alimentation étagée du strippeur (SSF) permettent de réduire légèrement la puissance au rebouilleur et la pénalité énergétique mais ce sont les pompes à chaleur (LVC et SOC) qui amènent les meilleurs gains en termes de puissance au rebouilleur. Concernant la compression de la vapeur pauvre (LVC), le gain au niveau du rebouilleur est partiellement compensé par le travail mécanique supplémentaire mais reste intéressant en termes de pénalité énergétique totale. Concernant la compression de la vapeur du strippeur (SOC), le gain sur la puissance au rebouilleur est plus important que pour LVC mais le travail supplémentaire l'est également. Les conclusions sont plus partagées concernant la pénalité énergétique totale du SOC et Karimi *et al.* (2011a) estiment que cet équipement n'est pas économiquement rentable.

L'étude réalisée dans cette section permet de comparer sur une même base méthodologique ces modifications de procédé et de conclure sur leur intérêt par rapport au procédé conventionnel. Les résultats d'optimisation technico-économique pour de la MEA 30 % obtenus dans le cadre de ce travail

sont synthétisés dans le Tableau 5.9.

TABLE 5.9.: Résultats de l'optimisation technico-économique pour les différents de procédés opérant avec une solution aqueuse de MEA à 30 % massique

	TC conv. heuristique	TC conv. optimisé	ICA / IHA	SSF	LVC	SOC
Pénalité (kWh/t _{CO2})	308	266	264	264	233	232
Perte de rendement (%-pts)	9,9	8,5	8,5	8,5	7,5	7,5
Écart relatif (%)						
/ TC conventionnel	-	-13,6 %	-14,0 %	-14,3 %	-24,4 %	-24,7 %
/ TC optimisé		-	-0,8 %	-0,6 %	-12,4 %	-12,8 %
CAPEX _{UCC} (M€ ₂₀₁₁)	614	616	622	626	667	668
Écart relatif						
/ TC conventionnel	-	+0,3 %	+1,3 %	+2,0 %	+8,6 %	+8,8 %
/ TC optimisé		-	+1,0 %	+1,6 %	+8,3 %	+8,4 %
Coût du CO ₂ évité (€/t _{CO2})	48,5	44,3	44,4	44,5	42,4	42,3
Écart relatif						
/ TC conventionnel	-	-8,7 %	-8,5 %	-8,2 %	-12,6 %	-12,8 %
/ TC optimisé		-	+0,2 %	+0,5 %	-4,3 %	-4,5 %

TC : Two Columns ; ICA/IHA : InterCooled / InterHeated Absorber ; LVC : Lean Vapour Compression ;
SSF : Stripper Split Feed ; SOC : Stripper Overhead Compression

Ces résultats correspondent systématiquement à la solution d'une optimisation simultanée des paramètres opératoires et de conception et reflètent donc le potentiel optimal (du point de vue économique) d'une architecture de procédé fixée associée à un solvant, dans le cas présent une solution aqueuse de MEA à 30 % massique.

Comme montré précédemment, le procédé conventionnel à deux colonnes conduit, une fois optimisé, à des pénalités énergétiques et coût du CO₂ inférieurs au cas conventionnel dimensionné avec les heuristiques, constituant ainsi une nouvelle référence : 266 kWh/t_{CO2}, soit 8,5 %-pts de perte sur le rendement de la centrale et 44,3 €/t_{CO2}. En conséquence, les modifications de procédés sont évaluées en relatif par rapport au procédé conventionnel mais surtout par rapport à cette nouvelle référence.

Ainsi, même si toutes les modifications apportent des gains significatifs par rapport au procédé conventionnel heuristique d'un point de vue énergétique (de 14 à 25 %) et économique (de 8 à 13 % de réduction de la tonne de CO₂ évitée), ce n'est pas nécessairement le cas par rapport au procédé conventionnel optimisé.

La maximisation de l'absorption à l'aide d'un refroidissement intermédiaire dans l'absorbeur n'amène qu'une très légère amélioration par rapport au procédé de référence optimisé. Cette modification ne diminue que de 0,2 % la pénalité énergétique mais augmente le coût de 0,3 % du fait de l'ajout d'un échangeur et d'une hauteur de garnissage supplémentaire pour compenser la perte cinétique liée au refroidissement. D'un point de vue économique, il est préférable d'opérer sans refroidissement pour de la MEA.

La conclusion est similaire concernant l'intégration énergétique par alimentation étagée du strippeur,

cette modification amène un gain assez faible sur la pénalité énergétique (0,4 %) et augmente elle aussi le coût du CO₂ (0,3 %). Ce résultat découle de l'intégration énergétique avancée avec la centrale électrique discutée précédemment puisque dans le cas de référence le solvant riche arrive déjà froid en tête de strippeur et l'optimisation économique montre que séparer ce solvant n'amène pas de gain économique significatif.

L'utilisation de pompes à chaleur amène en revanche d'importants gains énergétiques et économiques pour la compression de la vapeur pauvre (LVC) et de la vapeur du strippeur (SOC). Ces deux modifications permettent de substituer une partie de la chaleur de régénération par un travail électrique via des compresseurs. Le réglage de ces modifications est assez fin car les effets de pression, température et concentrations sont fortement couplés mais ces pompes à chaleur permettent de développer des coefficients de performance élevés une fois correctement réglées, rendant ces modifications énergétiquement pertinentes.

De ces quatre modifications peuvent découler quelques remarques générales concernant les modifications des procédés opérant à la MEA. Tout d'abord, il est préférable que le solvant riche arrive assez froid en tête de strippeur à condition d'intégrer les disponibilités de chaleur du procédé. Cette diminution de température est réalisée par augmentation du pincement thermique dans l'économiseur et revient en fait à remplacer une partie de l'économiseur par une section supplémentaire de garnissage en tête du strippeur. Ainsi, moins d'énergie est dissipée dans de l'eau de refroidissement et l'intégration énergétique du procédé et de la centrale est améliorée.

Deuxièmement, les stratégies permettant de valoriser de la chaleur résiduelle en rehaussant sa qualité au moyen d'une pompe à chaleur se révèlent très efficaces énergétiquement et économiquement, même si la recherche du point optimal est plus complexe à réaliser. Le fait d'utiliser un travail électrique au lieu d'un prélèvement de vapeur sur le cycle de la centrale est également très intéressant d'un point de vue opérationnel afin de limiter les fluctuations de débit dans les turbines basse pression pendant les phases de démarrage de la centrale et du procédé de captage. De plus, réduire le prélèvement de vapeur pour alimenter le rebouilleur augmente le débit d'eau circulant dans la partie basse du cycle, il est alors possible d'intégrer plus de chaleur résiduelle au niveau des premiers préchauffeurs d'eau de cycle. En contrepartie, l'utilisation de compresseurs peut constituer un frein technologique du fait des risques d'indisponibilités des machines tournantes et des risques de condensation dans le compresseur, par exemple lors des phases de démarrage. Alternativement, le compresseur peut être remplacé par un éjecteur de vapeur (Benson, 1974) pour s'affranchir du compresseur et réduire les coûts d'installation. Une unité de pervaporation peut également être utilisée à la place de la vanne et du ballon flash (Reddy et Scherffius, 2009). Cette unité peut être opérée sans compresseur en augmentant la pression du solvant à l'aide d'une pompe.

5.4 INFLUENCE DES PROPRIÉTÉS DU SOLVANT

Dans le chapitre 1, l'influence des principales propriétés du solvant sur les conditions opératoires et performances du procédé a été décrite qualitativement. Certains points particuliers ont été abordés quantitativement dans les parties précédentes mais il peut être intéressant d'avoir une vision globale sur l'influence générale de ces propriétés sur le coût énergétique et économique du procédé. Pour ce faire, une analyse de sensibilité est réalisée en imposant un changement de +10 % sur les valeurs de quatre propriétés : le taux de dégradation du solvant, l'enthalpie d'absorption, la constante d'équilibre liquide-vapeur du CO₂ et la constante cinétique. Les changements relatifs sur la pénalité énergétique et le coût de la tonne de CO₂ évitée sont observés et reportés dans la Figure 5.12.

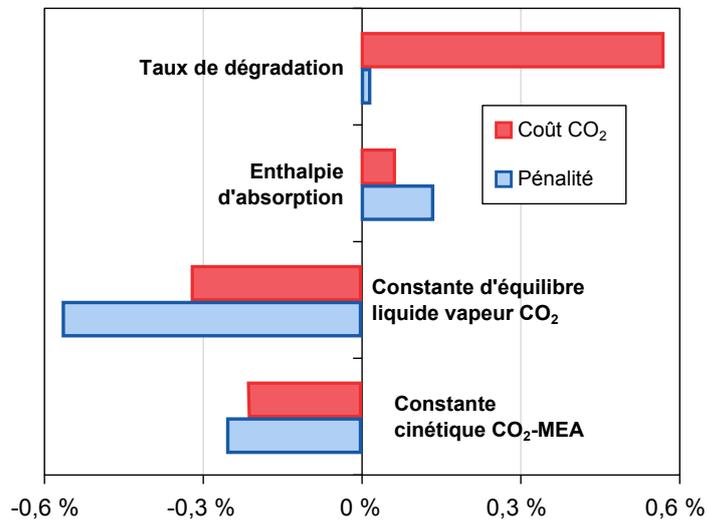


FIGURE 5.12.: Influence d'un changement de +10 % de quelques propriétés de la MEA sur la pénalité énergétique et le coût de la tonne de CO₂ évitée

Le taux de dégradation a un impact double sur le procédé : il définit la température maximale du solvant, et il détermine la quantité d'appoint de solvant à apporter pour compenser les pertes. Cette grandeur a le plus fort impact sur le coût de la tonne de CO₂ évitée puisque la perte en solvant représente 4 % du coût final de l'électricité (Figure 5.6). La constante d'équilibre liquide-vapeur apparaît comme la deuxième grandeur impactant le plus le coût du procédé et la première concernant la pénalité énergétique. Elle représente en effet la solubilité du CO₂ dans le solvant considéré, c'est-à-dire la capacité maximale du solvant qui définit alors le débit et les hauteurs de colonnes nécessaires. La constante réactionnelle apparaît également comme assez influente, puisqu'elle va déterminer la hauteur nécessaire de l'absorbeur pour réaliser la séparation souhaitée. L'enthalpie d'absorption a elle un impact plus modéré sur les performances du procédé.

De cette analyse simple découlent des remarques générales sur les aspects prioritaires concernant la

caractérisation des solvants. Il ressort clairement que la dégradation du solvant est un aspect essentiel à prendre en compte lors de la sélection de solvant afin de trouver, si possible, des palliatifs afin de réduire le coût lié à l'utilisation du solvant d'une part et les conséquences environnementales d'autre part. En second lieu, la détermination précise de la solubilité du CO₂ et sa représentation par un modèle idoine est primordiale pour évaluer précisément la pénalité énergétique du procédé. Notamment, il existe généralement un manque de données expérimentales d'équilibre à haute température comme souligné dans le chapitre 2.

5.5 CONCLUSION

Ce chapitre a présenté des exemples d'utilisation de l'outil développé pour l'optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique. La prise en compte des aspects énergétiques d'une part, avec l'intégration électrique et thermique du procédé de captage et compression du CO₂ avec la centrale, et économique d'autre part à l'aide d'une analyse technico-économique se révèle une méthodologie particulièrement adaptée pour l'étude des procédés de captage de CO₂. Cette approche permet d'aboutir à un dimensionnement optimal d'un procédé donné. En particulier, l'optimisation technico-économique du procédé à deux colonnes a permis d'obtenir un gain de 14 % sur le coût du CO₂, ce qui aurait été difficile en évaluant séparément les options technologiques, les paramètres de conception obtenus étant assez atypiques, particulièrement le pincement thermique optimal dans l'économiseur.

Quatre modifications de procédé ont été évaluées parmi les trois catégories de modifications pour une solution aqueuse de MEA à 30 % massique comme solvant : maximisation de l'absorption, amélioration de l'intégration thermique et utilisation d'effet de pompe à chaleur. L'utilisation de la chaleur résiduelle du procédé de captage pour préchauffer l'eau du cycle vapeur permet de réduire considérablement la pénalité énergétique des procédés, rendant même certaines modifications proposées dans la littérature moins pertinentes. En effet, le fait de pouvoir intégrer la chaleur résiduelle au niveau de température le plus adéquat dans le cycle offre des possibilités d'intégration énergétique supplémentaires. Les pompes à chaleur sont les modifications qui amènent les meilleurs gains puisqu'elles permettent de bénéficier de coefficients de performances élevés en choisissant les pressions de refoulement des compresseurs, ce qui permet d'ajuster la qualité de chaleur qui aurait été perdue ou moins bien valorisée sinon.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a porté sur l'évaluation, via la simulation, des performances des procédés de captage de CO₂ en post-combustion par absorption chimique dans une solution aqueuse d'amine. Ce travail avait pour objectif le développement d'une méthodologie et d'un code de calcul (en Fortran) à même d'évaluer le potentiel d'une configuration fixée, c'est-à-dire d'une architecture de procédé opérant avec un solvant donné. La première étape de la thèse a donc consisté à représenter avec le degré de complexité adéquat les différents phénomènes représentatifs de ces procédés, avec une attention particulière portée sur la thermochimie des solvants et le transfert gaz-liquide réactif dans les colonnes à garnissage. En second lieu, le captage de CO₂ à l'échelle du procédé a été modélisé afin de déterminer le potentiel d'une configuration donnée, en optimisant les paramètres opératoires ainsi que le dimensionnement des équipements du procédé.

Synthèse générale

La thermodynamique de l'absorption chimique du CO₂ dans des solutions d'amines fait intervenir des espèces électrolytiques en phase liquide. Une approche $\gamma - \varphi$ a été adoptée pour la représentation des équilibres liquide-vapeur, la phase gaz étant représentée par l'équation d'état de Peng et Robinson (1976) et la phase liquide par le modèle UNIQUAC étendu aux solutions électrolytiques (e-UNIQUAC) tel que formulé par Thomsen (1997). Une procédure d'optimisation a été développée afin d'identifier les paramètres du modèle e-UNIQUAC pour différents solvants. Les paramètres ont ainsi été identifiés pour quatre systèmes ternaires eau-CO₂-amine (monoéthanolamine, méthyl-diéthanolamine, 2-amino-1-méthyl-1-propanol et piperazine) avec un excellent accord entre données expérimentales de la littérature et résultats de simulations. Des modèles d'échangeurs de chaleur et de *flashs* ont alors été développés sur la base de cette représentation thermodynamique.

Les phénomènes de transfert représentatifs de l'absorption chimique du CO₂ ont ensuite été étudiés et un modèle de transfert rigoureux a été utilisé. Ce modèle, à l'état de l'art, considère l'équilibre thermodynamique réalisé uniquement à l'interface gaz-liquide, les flux de matière et d'énergie dans chacun des films sont calculés en fonction de la force motrice d'absorption. L'accélération chimique du transfert engendrée par les réactions cinétiquement limitées dans le film liquide a été prise en compte à l'aide de deux approches : l'une consiste à résoudre les équations couplées de diffusion et de réaction en utilisant l'ensemble du schéma réactionnel et l'autre utilise un facteur d'accélération basé sur une

cinétique apparente de premier ordre par rapport au CO_2 . Les deux approches ont été comparées et donnent des résultats identiques pour la MEA. Le modèle à facteur d'accélération a alors été sélectionné pour sa simplicité. Les modèles d'absorption et de strippage dans des colonnes à garnissage, utilisant ce modèle de transfert, ont été validés avec succès sur des données expérimentales de la littérature, obtenues sur un pilote industriel et un pilote de laboratoire. Les phénomènes limitants de l'absorption et du strippage réactif du CO_2 ont été mis en lumière à l'aide d'une analyse de sensibilité sur les principaux paramètres conditionnant chaque phénomène. La thermodynamique joue un rôle majeur pour l'absorption (solubilité du CO_2) comme pour le strippage (enthalpie d'absorption) et il est crucial de disposer d'une représentation correcte de l'hydrodynamique des colonnes, surtout en termes d'aire interfaciale effective. Enfin, le formalisme a été étendu afin de représenter l'absorption chimique dans des contacteurs membranaires à fibres creuses (voir Annexe C).

Les modèles d'opérations unitaires ont ensuite été utilisés pour développer un environnement de simulation de procédés, en utilisant l'approche *modulaire simultanée* pour la résolution des opérations interconnectées. Une méthodologie a alors été proposée pour l'évaluation de la performance énergétique des procédés. Cette méthodologie considère l'ensemble des consommations énergétiques du procédé, qu'elles soient thermiques ou électriques, et les exprime en termes de pénalité énergétique totale sur la production électrique de la centrale. Ainsi, la pénalité énergétique englobe la pénalité induite par un prélèvement de vapeur pour fournir l'énergie de régénération du solvant (charge parasite), le travail du train de compression de CO_2 , les travaux auxiliaires du procédé, et le travail des pompes d'eau de refroidissement. La chaleur résiduelle du procédé de captage et de compression est intégrée dans le cycle vapeur pour préchauffer l'eau d'alimentation. Des corrélations ont été établies à l'aide de simulations de cycle vapeur effectuées sous AspenPlus, pour un usage découplé dans le code de calcul. La performance énergétique n'étant pas une grandeur suffisante pour évaluer le potentiel d'un procédé de captage, notamment en termes de coût d'investissement, un critère économique a été proposé. Celui-ci s'appuie sur le calcul du coût actualisé de l'électricité (LCOE), représentant le coût de la production électrique incluant toutes les dépenses de construction et d'opération d'une centrale tout au long de sa durée d'exploitation. Le coût lié à un procédé de captage et compression du CO_2 est alors rapporté à la quantité de CO_2 évitée. Une méthode d'optimisation non linéaire (par programmation quadratique successive) a alors été proposée, permettant la détermination automatique des paramètres optimaux par rapport à la fonction objectif choisie. Une optimisation énergétique peut être réalisée pour déterminer les paramètres opératoires optimaux d'un procédé donné dont les dimensions des principaux équipements sont fixées. Alternativement, une optimisation économique peut être réalisée pour déterminer simultanément les paramètres opératoires et paramètres de dimensionnement optimaux d'un procédé, minimisant le coût de la tonne de CO_2 évitée.

Le dernier chapitre a présenté des exemples d'application de la méthodologie développée. Le procédé conventionnel à deux colonnes, opérant avec une solution aqueuse de MEA à 30 % massique, a d'abord été considéré en calculant les dimensions des équipements principaux à l'aide d'heuristiques de dimensionnement. L'optimisation des 2 principaux paramètres opératoires de ce procédé a conduit à une pénalité énergétique de **308 kWh/tCO₂**, soit 9,9 %-pts de perte sur le rendement net de la centrale, pour un coût du CO₂ évité de **48,5 €₂₀₁₁/tCO₂**. Une optimisation économique de ce procédé a ensuite été réalisée en cherchant simultanément les paramètres opératoires et de dimensionnement optimaux. L'optimisation de ces 7 paramètres a conduit à une pénalité énergétique de **266 kWh/tCO₂**, soit 8,5 %-pts de perte sur le rendement net de la centrale, pour un coût du CO₂ évité de **44,3 €₂₀₁₁/tCO₂**. Le nouveau point de conception et de fonctionnement obtenu par optimisation technico-économique est très différent du dimensionnement classique. En particulier, les colonnes d'absorption et de strippage sont plus hautes, le pincement thermique minimal de l'économiseur beaucoup plus grand et les pincements thermiques minimum du rebouilleur et condenseur plus faibles ; le taux de charge pauvre obtenu est également plus faible (0,20 mol/mol contre 0,24), ce qui correspond à une réduction de l'ordre de 25 % du débit de solvant. Ce dimensionnement assez atypique amène une amélioration conséquente du procédé conventionnel à la fois en termes de pénalité énergétique (14 % de gain) et de coût du CO₂ évité (9 % de gain). Cet exemple du procédé conventionnel à deux colonnes a clairement montré l'intérêt de l'approche technico-économique pour l'optimisation des procédés, en cherchant simultanément les paramètres opératoires et de dimensionnement des équipements.

La procédure d'optimisation a alors été appliquée à quatre modifications individuelles de procédés proposées dans la littérature, parmi les trois catégories de la classification proposée (Figure 1.12 de la page 22) : amélioration de l'absorption (ICA, refroidissement intermédiaire de l'absorbeur), intégration énergétique (SSF, alimentation étagée du strippage) et effets de pompe à chaleur (LVC, compression de la vapeur pauvre ; et SOC, compression de la vapeur du strippage). Pour chacune de ces modifications, les paramètres opératoires et de dimensionnement supplémentaires ont été optimisés en même temps que les paramètres précédents. Ces quatre modifications amènent systématiquement un gain énergétique et économique par rapport au procédé conventionnel heuristique mais pas nécessairement par rapport au procédé conventionnel optimisé, du fait de l'intégration énergétique avancée avec la centrale électrique, limitant l'intérêt de certaines modifications.

Observations et remarques

À partir des optimisations réalisées, plusieurs observations générales sont faites concernant la conception des procédés de captage et compression du CO₂ :

- Le pincement thermique minimal (température d'approche) optimal des échangeurs de chaleur

dépend fortement de l'échangeur considéré. Il résulte du compromis entre le gain énergétique qui va réduire l'OPEX et l'augmentation du CAPEX de l'équipement. Les échangeurs critiques comme le rebouilleur du strippeur privilégient clairement le gain en OPEX puisque les pincements obtenus sont relativement faibles (5-6 K).

- Il est préférable de travailler avec un taux de charge pauvre faible d'un point de vue économique. Le débit de solvant nécessaire pour atteindre l'objectif de 90 % de captage s'en retrouve diminué, ce qui réduit la taille de tous les équipements du procédé de captage ainsi que le terme de chaleur sensible de la puissance au rebouilleur. Le compromis est ici plutôt orienté vers une économie de CAPEX.
- Les hauteurs de colonnes économiquement optimales sont relativement élevées pour l'absorbeur et le strippeur, malgré le coût assez important du garnissage. Le gain en OPEX lié à l'amélioration du transfert de matière et d'énergie dans les colonnes compense l'achat lié à un volume de garnissage et une hauteur de virole supplémentaires.
- Il apparaît comme énergétiquement et économiquement intéressant que le solvant riche entre relativement froid (environ 90 °C) en tête de strippeur par rapport au cas conventionnel (> 110 °C). Cette faible température permet une condensation partielle de la vapeur le long du garnissage et réduit la chaleur dissipée au condenseur, donc la chaleur de régénération à apporter au rebouilleur. Cet effet s'obtient au prix d'une hauteur de virole et d'un volume de garnissage supplémentaires mais revient à remplacer une partie de l'économiseur par un garnissage, limitant l'augmentation de coût des équipements, pour un gain énergétique effectif.
- Une intégration énergétique avancée avec la centrale électrique apporte des gains énergétiques conséquents de l'ordre de 2 %-pts sur le rendement net de la centrale. Une telle stratégie est réalisée d'une part en valorisant la chaleur résiduelle du procédé de captage et du train de compression de CO₂ dans le poste d'eau du cycle vapeur, qui se substitue alors aux premiers prélèvements de vapeur sur la turbine BP; d'autre part en turbinant la vapeur prélevée pour la régénération du solvant jusqu'à la pression du rebouilleur et en la désurchauffant avec le condensat du rebouilleur à l'aide d'un échangeur de chaleur.
- Dans le cas d'une solution aqueuse de MEA à 30 % massique, la maximisation de l'absorption à l'aide d'un refroidissement intermédiaire dans l'absorbeur n'amène pas de gain significatif puisqu'un effet similaire (maximisation du taux de charge riche) est obtenu en utilisant un absorbeur avec un garnissage plus grand, pour un coût similaire.
- L'implémentation d'une alimentation étagée du strippeur permet d'améliorer l'échange thermique dans l'économiseur et de réaliser une précondensation de la vapeur en tête de strippeur. Cette modification n'amène cependant pas de gain significatif puisque le pincement thermique de

l'économiseur est important et le solvant arrive déjà froid en tête de strippeur dans le cas du procédé conventionnel optimisé.

- o L'utilisation de pompes à chaleur permet de valoriser de la chaleur résiduelle du procédé de captage, qui n'aurait pas pu être utilisée du fait de sa température trop faible, en rehaussant sa qualité au moyen d'un compresseur additionnel. La performance de ces modifications dépend très fortement du taux de compression adopté, impactant directement le coefficient de performance (COP) de la pompe à chaleur. Après optimisation, la compression de la vapeur pauvre (LVC) et de la vapeur du strippeur (SOC) amènent des gains de l'ordre de 25 % sur la pénalité énergétique et de l'ordre de 13 % sur le coût du CO₂ évité par rapport au procédé conventionnel. La compression de la vapeur du strippeur amène alors des pénalités de **232 kWh/t_{CO2}**, soit **7,5 %-pts** de perte sur le rendement net de la centrale, pour un coût du CO₂ évité de **42,3 €₂₀₁₁/t_{CO2}**.

Les gains énergétiques et économiques obtenus par intégration avec la centrale, optimisation technico-économique et par les modifications du procédé conventionnel sont résumés dans la Figure 5.13.

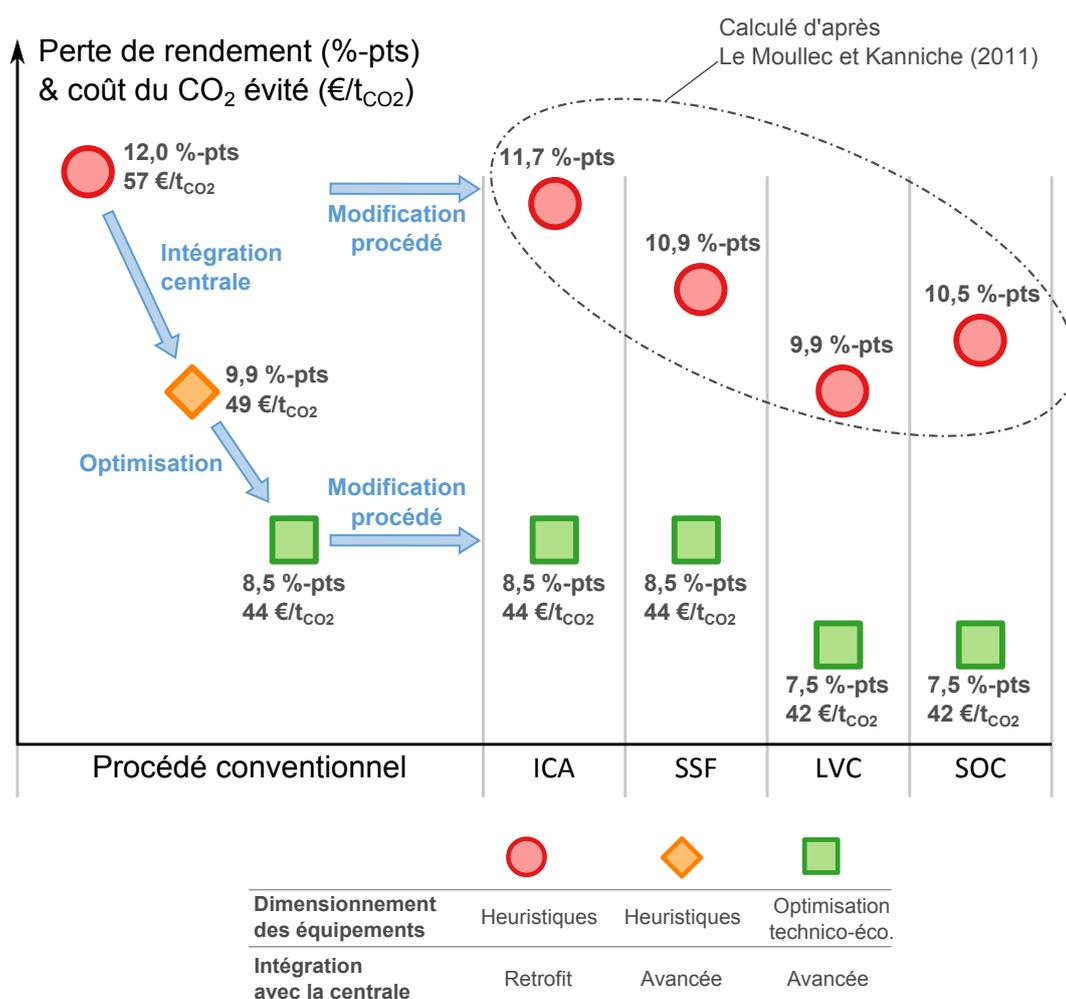


FIGURE 5.13.: Résumé des gains énergétiques et économiques obtenus par intégration avec la centrale, optimisation technico-économique et modification du procédé conventionnel

En complément des remarques générales sur les procédés de captage, les analyses de sensibilité sur les propriétés du solvant ont mis en avant quelques points essentiels pour la caractérisation des solvants :

- La thermodynamique conditionne très fortement les performances des procédés puisqu'elle va notamment fixer la solubilité maximale du CO₂ dans le solvant et la chaleur de régénération. Il est important de disposer d'un modèle théorique apte à représenter le comportement thermodynamique sur l'ensemble de la gamme de température considérée. On peut regretter un manque de données expérimentales de solubilité pour des températures élevées (>100 °C), nécessaires pour quantifier l'énergie de régénération à apporter à haute température.
- À l'échelle du procédé, les simulations mettent en avant que la valeur de la vitesse de réaction influe peu par rapport aux autres phénomènes et seul l'ordre de grandeur de la constante apparente va conditionner la hauteur de l'absorbeur.
- La dégradation du solvant impacte fortement les conditions opératoires du procédé et le coût du CO₂ évité et il convient d'en connaître les cinétiques le plus précisément possible. D'une part, la dégradation thermique du solvant va fixer une limite de température, ce qui va directement conditionner la pression maximale du strippeur, qui va elle-même impacter la puissance au rebouilleur, le travail de compression et la qualité de la vapeur à prélever sur le cycle (Figure 1.8 de la page 12). D'autre part, le taux de dégradation du solvant est une propriété intrinsèque du solvant dont l'influence relative sur le coût du CO₂ est la plus importante. Pour une solution aqueuse de MEA, l'appoint de solvant représente presque 4 % du coût de l'électricité, soit environ la moitié du CAPEX actualisé du procédé de captage (environ 9 %).

Perspectives

Des perspectives peuvent être formulées quant à l'utilisation de la méthode et de l'outil développés :

- Des architectures de procédés plus avancées peuvent être étudiées, combinant plusieurs modifications individuelles de procédés en fonction de leurs avantages et inconvénients de façon à bénéficier d'effets synergiques.
- La méthodologie de la thèse a été développée et éprouvée en utilisant la MEA comme amine, les solvants sélectionnés dans le chapitre 1 pourront ensuite être utilisés. Ces solvants correspondent aux principales catégories d'amines et comportent la 2-amino-1-méthyl-1-propanol (AMP), une amine primaire stériquement encombrée; la methyldiethanolamine (MDEA), une amine tertiaire; la piperatine (PZ), une diamine secondaire. Certaines mélanges peuvent également être étudiés, comme la MDEA+MEA, MDEA+PZ ou l'AMP+PZ. Cette étude de plusieurs solvants permettrait de conclure sur l'interaction entre les propriétés du solvant et la conception optimale du procédé.
- La formulation même du solvant peut également être étudiée. Les concentrations en amines

peuvent alors constituer un paramètre d'optimisation supplémentaire afin d'aboutir conjointement à la formulation optimale du solvant et au dimensionnement du procédé correspondant.

D'autre part, plusieurs voies sont envisageables pour affiner les résultats :

- Le calcul du CAPEX total de la centrale avec captage et compression peut être affiné en évaluant précisément le coût de chaque équipement en fonction de l'intégration énergétique réalisée.
- Des solutions technologiques supplémentaires pourraient être ajoutées afin de réduire le coût des équipements. Par exemple, au regard des dimensions importantes des colonnes, elles pourraient être remplacées par des structures en béton de base carrée et disposant d'un chemisage métallique à l'intérieur, à l'instar des installations de désulfuration proposées par MHI. D'autres types de contacteurs gaz-liquide peuvent également être considérés, comme le remplacement d'une section de garnissage en pied d'absorbeur par un écoulement à pluie (Sachde *et al.*, 2013).
- Les corrélations de coût pourraient également être affinées à l'aide de données supplémentaires provenant de constructeurs. Les coefficients d'échange dans les échangeurs de chaleur pourraient également être calculés plus finement avec des corrélations en fonction des propriétés des fluides et de la géométrie détaillée des échangeurs.
- La chaleur du train de compression pourrait être mieux intégrée au poste d'eau du cycle vapeur en augmentant le taux de compression, ce qui permettrait de disposer de chaleur de meilleure qualité au détriment d'un travail de compression plus important.
- Des cinétiques de dégradation pourraient être implémentées dans le code de calcul pour estimer plus précisément la perte de solvant en fonction des conditions opératoires (e.g. teneurs en oxydes de soufre et d'azote dans les fumées, températures, concentration en amine et taux de charge).

L'utilisation de l'analyse technico-économique en tant que critère d'évaluation de la performance d'un procédé, couplé à un algorithme d'optimisation a montré sa capacité à fournir des solutions à la fois énergétiquement et économiquement pertinentes. Ce type de méthode permet de tirer le maximum d'une configuration de procédé donné et permet de discriminer entre différentes solutions technologiques. En perspective finale, le corpus méthodologique développé au long de cette thèse pourrait être étendu pour traiter d'autres systèmes, pour lesquels des compromis technico-économiques entre investissements et performance sont nécessaires.

Bibliographie

- A. ABOUDHEIR, P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. CHAKMA et R. IDEM : Kinetics of the reactive absorption of carbon dioxide in high CO₂-loaded, concentrated aqueous monoethanolamine solutions. *Chemical Engineering Science*, 58:5195–5210, 2003.
- D.S. ABRAMS et J.M. PRAUSNITZ : Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible system. *AIChE Journal*, 21(1):116–128, 1975.
- H. AHN, M. LUBERTI, Z. LIU et S. BRANDANI : Process configurations studies of the amine capture process for coal-fired power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16:29–40, 2013.
- C. ALIE : Simulation and optimisation of a coal-fired power plant with integrated CO₂ capture using MEA scrubbing. Mémoire de D.E.A., University de Waterloo, 2004.
- U.E. ARONU, S. GONDAL, E.T. HESSEN, T. HAUG-WARBERG, A. HARTONO, K.A. HOFF et H.F. SVENDSEN : Solubility of co₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% at 20 °C and model representation using the extended UNIQUAC framework. *Chemical Engineering Science*, 24:6393–6406, 2011a.
- U.E. ARONU, Hoff K.A. et Svendsen H.F. : CO₂ capture solvent selection by combined absorption-desorption analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1197–1203, 2011b.
- A. AROONWILAS et A. VEAWAB : Heat recovery gas absorption process, 2011. Patent US 7906087. University of Regina.
- N. ASPRION : True and apparent components in reactive systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43:8163–8167, 2004.
- D. M. AUSTGEN, G.T. ROCHELLE et C.C. CHEN : Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous mdea and CO₂ solubility in aqueous mixtures of mdea with mea or dea. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30:543–555, 1991.
- D.M. AUSTGEN : *A model for vapor-liquid equilibria for acid gaz-alkanolamine-water systems*. Thèse de doctorat, The University of Texas, Austin, 1989.
- D.M. AUSTGEN, G.T. ROCHELLE, X. PENG et C.-C. CHEN : Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28:1060–1073, 1989.
- B. BABURAO, J. LEISTER et F VITSE : Process for CO₂ capture with improved stripper performance, 2010. Patent US2010/0242731. Alstom Technology LTD.
- H.E. BARNER et R.V. SCHEUERMAN : *Handbook of Thermochemical data for compounds & Aqueous species*. John Wiley & Sons, 1978.
- P.I. BARTON : The equation oriented strategy for process flowsheeting. Rapport technique, Departement of Chemical Engineering, Massachussetts Institute of Technology, Mars 2010a.
- P.I. BARTON : The sequential modular strategy for steady-state process simulation. Rapport technique, Departement of Chemical Engineering, Massachussetts Institute of Technology, Mars 2010b.

- J. BATEUX et A. GODARD : Process and installation for regenerating an absorbent solution containing gaseous compounds, 1983. Patent US4384875.. Societe Nationale Elf Aquitaine, US4384875.
- R. BAUR, R. TAYLOR et R. KRISHNA : Dynamic behaviour of reactive distillation tray columns described with a nonequilibrium cell model. *Chemical Engineering Science*, 56:1721–1729, 2001.
- S.A. BEDEL et B. BABURAO : Solvent and method for CO₂ capture from flue gas, 2012. Patent WO2012036843. Alstom technology.
- A. BELABBACI, N.C.B. AHMED, I. MOKBEL et L. NEGADI : Investigation of the isothermal (vapour + liquid) equilibria of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), N-benzylethanolamine, or 3-dimethylamino-1-propanol solutions at several temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42:1158–1162, 2010.
- J. BENITEZ-GARCIA, G. RUIZ-ILBANEZ, H. AL-GHAWAS et O. SANDALL : On the effect of basicity on the kinetics of CO₂ absorption in tertiary amines. *Chemical Engineering Science*, 46:2927, 1991.
- Z. BENJELLOUN-DABAGH, R. CADOURS, S. CAUVIN et P. MOUGIN : A new approach for chemical transfer reaction models. *Computer-Aided Chemical Engineering*, 25:641–646, 2008.
- H.E. BENSON : Separation of CO₂ and H₂S from gas mixtures, 1974. Patent US3823222. Benfield Corporation.
- L.T. BIEGLER : Simultaneous modular simulation and optimization. Rapport technique, Department of Chemical Engineering. Carnegie Unstitude of Technology, 1983.
- R. BILLET et M. SCHULTES : Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings : Updated summary of the calculation method of billet and schultes. *Chemical Engineering Research and Design*, 77:498–504, 1999.
- R.B. BIRD, W.E. STEWART et E.N. LIGHTFOOT : *Transport Phenomena. Revised Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- A. BONDI : *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. Wiley (New York), 1968.
- S. BORIBUTH, S. ASSABUMRUNGRAT, N. LAOSIRIPOJANA et R. JIRARATANANON : A modeling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO₂ by hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 380:21–33, 2011a. ISSN 0376-7388.
- S. BORIBUTH, S. ASSABUMRUNGRAT, N. LAOSIRIPOJANA et R. JIRARATANANON : Effect of membrane module arrangement of gas-liquid membrane contacting process on CO₂ absorption performance : A modeling study. *Journal of Membrane Science*, 372:75–86, 2011b. ISSN 0376-7388.
- J. F. BOSTON et H. I. BRITT : A radically different formulation for solving phase equilibrium problems. *Computers & Chemical Engineering*, 2:109, 1978.
- R.R. BOTTOMS : Process for separating acidic gases, 1930. Patent US 1783901. Girdler Corp.
- N. BOUCIF, J.P. CORRIOU, D. ROIZARD et E. FAVRE : Carbon Dioxide Absorption by Monoethanolamine in Hollow Fiber Membrane Contactors : A Parametric Investigation. *AIChE Journal*, 58:2843–2855, 2012.
- R BOUNACEUR, C CASTEL, S RODE, D ROIZARD et E FAVRE : Membrane contactors for intensified post combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption in MEA : A parametric study. *Chemical Engineering Research and Design*, 90:2325–2337, 2012. ISSN 0263-8762.
- M.J. BOX : A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. *Computer Journal*, 8:42–52, 1965.

- M.J. BOX : A comparison of several current optimization methods, and the use of transformations in constrained problems. *The computer journal*, 9:67–77, 1966.
- D.J. BRADLEY et K.S. PITZER : Thermodynamics of electrolytes. 12. dielectric properties of water and debye-hueckel parameters to 350 °C and 1 kbar. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(12):1599–1603, 1979.
- L. BREWER : Thermodynamic values for desulfurization processes. *ACS Symposium Series*, 188:1–39, 1982.
- G.C. BROYDEN : A new method of solving nonlinear simultaneous equations. *Computer Journal*, 12:94–99, 1969.
- P. BRUDER, A. GRIMSTVEDT, T. MEJDELL et Svendsen H.F. : CO₂ capture into aqueous solutions of piperazine activated 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Chemical Engineering Science*, 66:6193–6198, 2011.
- W. BÖTTINGER, M. MAIWALD et H. HASSE : Online nmr spectroscopic study of species distribution in MDEA-H₂O-CO₂ and MDEA-PIP-H₂O-CO₂. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47:7917–7926, 2008.
- J. BURKARDT : ASA047 nelder-mead minimization algorithm, December 2011. URL http://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/f_src/asa047/asa047.html.
- J.K. BUTTON et K.E. GUBBINS : Saft prediction of vapour-liquid equilibria of mixtures containing carbon dioxide and aqueous monoethanolamine or diethanolamine. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160:175–181, 1999.
- K.F. BUTWELL et D.J. KUBEK : Process for CO₂ removal, 1980. Patent US 4184855. Union Carbide Corp.
- R.H. BYRD, P. LU et J. NOCEDAL : A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16:1190–1208, 1995.
- R. CADOURS et C. BOUALLOU : Rigorous simulation of gas absorption into aqueous solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37:1063–1070, 1998.
- M. CAPFLOW : Kinetics of carbamate formation and breakdown. *Journal of American Chemical Society*, 90:32–36, 1968.
- E.C. CARLSON : Don't gamble with physical properties for simulations. *Chemical Engineering Progress*, 92:35–46, 1993.
- G. CHAKRABORTY, G. ASTARITA et K.B. BISCHOFF : CO₂ absorption in aqueous solutions of sterically hindered amines. *Chemical Engineering Science*, 41:997, 1986.
- C.-S. CHANG et G.T. ROCHELLE : Mass transfer enhanced by equilibrium reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21:378–385, 1982.
- P. CHARBONEAU : Genetic algorithms in astronomy and astrophysics. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 101:309–334, 1995.
- A. CHAUVEL, G. FOURNIER et C. RAIMBAULT : *Manuel d'évaluation économique des procédés*. Editions TECHNIP, 2001.
- C.C. CHEN : *Computer Simulation of Chemical Processes with Electrolytes*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1980.

- X. CHEN, F. CLOSMANN et G.T. ROCHELLE : Accurate screening of amines by the wetted wall column. *Energy Procedia*, 4:101–108, 2011.
- T.H. CHILTON et A.P. COLBURN : Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction. *Industrial and Engineering Chemistry*, 26:1193–1187, 1934.
- F. CLOSSMANN, T. NGUYEN et G.T. ROCHELLE : MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture. *Energy Procedia*, 1:1351–1357, 2009.
- J. COOK, D. NUCCITELLI, S.A. GREEN, M. RICHARDSON, B. WINKLER, R. PAINTING, R. WAY, P. JACOBS et A. SKUCE : Quantifying the consensus on anthropogenic global warming in the scientific literature. *Environmental Research Letters*, 8:024024–024031, 2013.
- A. COUSINS, L.T. WARDHAUGH et P.H.M. FERON : Preliminary analysis of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1237–1251, 2011.
- J. CROOKS et J. DONELLAN : Kinetics and mechanism of the reaction between carbon dioxide and amines in aqueous solution. *Journal of Chemical Society of Perkin Transactions*, 2:331–333, 1989.
- J.T. CULLINANE et G.T. ROCHELLE : Thermodynamics of aqueous potassium carbonate, piperazine, and CO₂ mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 227:197–213, 2004.
- E. da SILVA et H. SVENDSEN : Computational chemistry study of reactions, equilibrium and kinetics of chemical CO₂ absorption. *International journal of greenhouse gas control*, 1:151–157, 2007.
- Y.H. DAI et K. SCHITTKOWSKI : 2008. a sequential quadratic programming algorithm with non-monotone line search. *Pacific Journal of Optimization*, 4:335–351, 2008.
- P. DANCKWERTS : The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chemical Engineering Science*, 34:443–446, 1979.
- V. DARDE, K. THOMSEN, W.J.M. van WELL et E.H.S. STENBY : Modeling of carbon dioxide absorption by aqueous ammonia solutions using the extended uniuquac model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:12663–12674, 2010.
- S.K. DASH, A.N. SAMANTA et S.S. BANDYOPADHYAY : Experimental and theoretical investigation of solubility of carbon dioxide in concentrated aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 51:120–125, 2012.
- W.J. DECOURSEY : Enhancement factors for gas absorption with reversible reaction. *Chemical Engineering Science*, 37:1483, 1982.
- D. DEMONTIGNY, A. ABOUDHEIR et P. TONTIWACHWUTHIKUL : Modelling the performance of a CO₂ absorber containing structured packing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45:2594–2600, 2006.
- D. DEMONTIGNY, P. TONTIWACHWUTHIKUL et E. CHAKMA : Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44:5726–5732, 2005.
- P.W.J. DERKS : *Carbon dioxide absorption in piperazine activated N-methyldiethanolamine*. Thèse de doctorat, University of Twente, 2006.
- P.W.J. DERKS, H.B.S. DIJKSTRA, J. A. HOGENDOORN et G. F. VERSTEEG : Solubility of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. *AIChE Journal*, 51:2311–2327, 2005.

- R.D. DESHMUKH et A. E. MATHER : A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. 355-362. *Chemical Engineering Science*, 36:355–362, 1981.
- T. DONALDSEN et Y. NGUYEN : Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 19:260–266, 1980.
- L. DUBOIS et D. THOMAS : Screening of aqueous amine-based solvents for postcombustion CO₂ capture by chemical absorption. *Chemical Engineering & Technology*, 35:513–524, 2012.
- R. DUGAS, P. ALIX, E. LEMAIRE, P. BROUTIN et G. ROCHELLE : Absorber model for CO₂ capture by monoethanolamine - application to CASTOR pilot results. *Energy Procedia*, 1:103–107, 2009.
- L. DUMÉE, C. SCHOLES, G. STEVENS et S. KENTISH : Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture : A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10:443–455, 2012.
- V. ERMATCHKOV, A. PEREZ-SALADO KAMPS, D. SPEYER et G. MAURER : Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of piperazine in the low gas loading region. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51:1788–1796, 2006.
- L. FARAMARZI : *Post-Combustion Capture of CO₂ from Fossil Fueled Power Plants*. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, 2010.
- L. FARAMARZI, G.M. KONTOGEORGIS, K. THOMSEN et E.H. STENBY : Extended UNIQUAC model for thermodynamic modeling of CO₂ absorption in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 282:121–132, 2009.
- E. FAVRE et H.F. SVENDSEN : Membrane contactors for intensified post-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption processes. *Journal of Membrane Science*, 407-408:1–7, 2012.
- B.A. FINLAYSON : *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*. McGraw-Hill, 1980.
- S. FREEMAN, R. DUGAS, D. VAN WAGENER, T. NGUYEN et G.T. ROCHELLE : Carbon dioxide capture with concentrated, aqueous piperazine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4:119–124, 2010.
- S.A. FREEMAN et G.T. ROCHELLE : Thermal degradation of aqueous piperazine for CO₂ capture. 1. Effect of process conditions and comparison of thermal stability of CO₂ capture amines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:7719–7725, 2012.
- E.N. FULLER, K. ENSLEY et J.C. GIDDINGS : A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58:18–27, 1966.
- W. FURST et H. RENON : Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. *AIChE Journal*, 39(2):335–343, 1993.
- A. GABELMAN et S.T. HWANG : Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 159:61–106, 1999.
- J. GABRIELSEN, M.L. MICHEL, E.H. STENBY et G.M. KONTOGEORGIS : Modeling of CO₂ absorber using an amp solution. *AIChE Journal*, 52:3443–3451, 2006.
- D.E. GARRETT : *Chemical Engineering Economics*. New York : Van Nostrand Engineers, 1989.
- D. GELOWITZ, P. TONTIWACHWUTHIKUL et R. IDEM : Method and absorbent composition for recovering a gaseous component from a gas stream, 2010. Patent US2010/0229723. University of Regina.

- G. GIAMMARCO et P. GIAMMARCO : Process for regenerating absorbent solutions used for removing gaseous impurities from gaseous mixtures by stripping with steam, 1976. Patent US3962404.
- GIEC : Piégeage et stockage du dioxyde de carbone - résumé technique. Rapport technique, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2005.
- GIEC : Changements climatiques 2007 - rapport de synthèse. Rapport technique, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, 2007.
- A.M. GOLDMAN et A.G. LEIBUSH : A study of the equilibrium of carbon dioxide desorption of monoethanolamine solution in the temperature range 75-140°C. *Tr. Gos. Nauchno-Issled. Proeknt. Inst. Azotn. Promsti.*, 10:54-82, 1959.
- C. GOUEDARD, D. PICQ, F. LAUNAY et P.-L. CARRETTE : Amine degradation in CO₂ capture. I. A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10:244-270, 2012.
- J. GÁSPÁR et A.-M. CORMOS : Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO₂ capture. *Computers & Chemical Engineering*, 35:2044-2052, 2011.
- E. A. GUGGENHEIM : *Mixtures*. Oxford University Press, 1952.
- B. HANLEY et C.-C. CHEN : New mass-transfer correlations for packed towers. *AiChE Journal*, 58:132-152, 2012.
- E.J. HENLEY et J.D. SEADER : *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. Wiley, 1981.
- A. HENNI, J.J. HROMEK, P. TONTIWACHWUTHIKUL et A. CHAKMA : Volumetric properties and viscosities for aqueous diisopropanolamine solutions from 25°C to 70°C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48:1062-1067, 2003.
- J.P. HERIN : Process sequencing for amine regeneration, 1989. Patent US4798910.
- H. HERZOG : Audiences and uses for ccs cost estimates. *In CCS Cost Workshop*, IEA, Paris (France), 22-23 March 2011.
- A. HIGLER, R. KRISHNA et R. TAYLOR : Nonequilibrium cell model for multicomponent (reactive) separation processes. *AIChE Journal*, 45(11):2357-2370, 1999a.
- A. HIGLER, R. KRISHNA et R. TAYLOR : Nonequilibrium cell model for multicomponent (reactive) separation processes. *AIChE Journal*, 45:2357-2370, 1999b.
- M. HILLIARD : *A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide capture from flue gas*. Thèse de doctorat, The University of Austin, Texas, 2008.
- K.A. HOFF, O. JULIUSSEN, O. FALK-PEDERSEN et H.F. SVENDSEN : Modeling and Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Membrane Contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43:4908-4921, 2004.
- B. HOOPER, G. STEVENS et KENTISH : Plant and process for removing carbon dioxide from gas streams, 2008. Patent US2008/0317651. CO₂CRC Technologies.
- A.L. HORVATH : *Handbook of aqueous electrolyte solutions*. Ellis Horwood Ltd, 1985.
- B. HUEPEN et E.Y. KENIG : Rigorous modeling and simulation of an absorption-stripping loop for the removal of acid gases. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49:772-779, 2010.

- IEA : Energy technology perspectives 2012 : Pathways to a clean energy system. Rapport technique, OECD/IEA, France., 2012a.
- IEA : World energy outlook 2012. Rapport technique, OECD/IEA, France, 2012b.
- M. IJIMA, K. KADONO et K. KAIBARA : Carbon dioxide recovery system, 2012. Patent US2012/0269690. The Kansai Electric Power Co. & Mitsubishi Heavy Industries.
- M. IJIMA, T. KAMIJO, T. YONEKAWA, T. MIMURA et Y. YAGI : Apparatus and method for recovering CO₂, 2005. Patent EP1736231. Mitsubishi Heavy Industries, Kansai Electric Company.
- INERIS : Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂ - rapport n°1 : les risques en phase d'injection. Rapport technique, Direction des Risques du Sol et du Sous-sol, INERIS, 2010.
- IPCC : *Carbon dioxide capture and storage*. Special report of Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- E.Y. JOU, F.D. OTTO et A.E. MATHER : Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine and methyldiethanolamine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33:2002–2005, 1994.
- X. JOULIA : Simulateurs de procédés. Rapport technique, Techniques de l'Ingénieur, 2008.
- S. JOVANOVIC, T. STOFFREGEN, I. CLAUSEN et G. SIEDER : Techno-economic analysis of 550 MWe subcritical PC power plant with CO₂ capture. Submitted under funding opportunity announcement DE-FOA-0000403, Linde LLC & BASF, 2012.
- M. KANNICHE, R. GROS-BONNIVARD, P. JAUD, J. VALLE-MARCOS, J.M. AMANN et C. BOUALLOU : Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*, 30:53–62, 2010.
- M. KARIMI, M. HILLESTAD et Svendsen H.F. : Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1229–1236, 2011a.
- M. KARIMI, M. HILLESTAD et Svendsen H.F. : Investigation of intercooling effect in CO₂ capture energy consumption. *Energy Procedia*, 4:1601–1607, 2011b.
- E.Y. KENIG et A. GORAK : A film model based approach for simulation of multicomponent reactive separation. *Chemical Engineering and Processing*, 34:97–103, 1995.
- E.Y. KENIG, R. SCHNEIDER et A. GORAK : Reactive absorption : Optimal process design via optimal modelling. *Chemical Engineering and Processing*, 56:343–350, 2001.
- R.L. KENT et B. EISENBERG : Better data for amine treating. *Hydrocarbon Process*, 55:87–90, 1976.
- P. KESHAVARZ, J. FATHIKALAJAHI et S. AYATOLLAHI : Mathematical modeling of the simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a hollow fiber membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 63:145–155, 2008.
- S. KHAISRI, D. DEMONTIGNY, P. TONTIWACHWUTHIKUL et R. JIRARATANANON : A mathematical model for gas absorption membrane contactors that studies the effect of partially wetted membranes. *Journal of Membrane Science*, 347:228–239, 2010.
- S. KHAISRI, D. DEMONTIGNY, P. TONTIWACHWUTHIKUL et R. JIRARATANANON : Membrane Contacting Process for CO₂ desorption. *Energy Policy*, 4:688–692, 2011a.

- S. KHAISRI, P. TONTIWACHWUTHIKUL et R. JIRARATANANON : CO₂ stripping from monoethanolamine using a membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 376(1-2):110–118, 2011b. ISSN 0376-7388.
- I. KIM et H.F. SVENDSEN : Heat of absorption of carbon dioxide (CO₂) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl) ethanolamine (AEEA) solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46:5803–5809, 2007.
- I. KIM et H.F. SVENDSEN : Comparative study of the heats of absorption of post-combustion CO₂ absorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5:390–395, 2011.
- I. KIM, H.F. SVENDSEN et E. BORRESEN : Ebulliometric determination of vapor-liquid equilibria for pure water, monoethanolamine, N-methyldiethanolamine, 3-(methylamino)-propylamine, and their binary and ternary solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53:2521–2531, 2008.
- A. KISHIMOTO, Y. KANSHA, C. FUSHIMI et A. TSUTSUMI : Exergy recuperative CO₂ gas separation in post-combustion capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:10128–10135, 2011.
- M. KLOKER, E.Y. KENIG, A. HOFFMANN, P. KREIS et A. GORAK : Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour-liquid systems. *Chemical Engineering and Processing*, 44:617–629, 2005.
- J.N. KNUDSEN, J. ANDERSEN, J.N. JENSEN et O. BIEDE : Results from test campaigns at the 1 t/h CO₂ PCC pilot plant in esbjerg under the EU FP7 CESAR project. In *IEAGHG - 1st Post Combustion Capture Conference*, Abu Dhabi, 17-19 Mai 2011.
- M. KOCH et J.P. NAUMOVITZ : Method and system for reducing energy requirement of a CO₂ capture system, 2012. Patent WO2012/036878. Alstom Technology.
- A.L. KOHL et R.B. NIELSEN : *Gas Purification*. Gulf Professional Publishing, 1997.
- H.A. KOOIJMAN et R. TAYLOR : Modelling mass transfer in multicomponent distillation. *The Chemical Engineering Journal*, 57:177–188, 1995.
- L.U. KREUL, A. GORAK et P.I. BARTON : Modeling of homogenous reactive separation processes in packed columns. *Chemical Engineering Science*, 54:19, 1999.
- R. KRISHNA et J.M. van BATEN : In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*, 360:323–333, 2010.
- R. KRISHNAMURTHY et R. TAYLOR : A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes : 1. model description and method of solution. *AIChE Journal*, 31:449, 1985.
- L. KUCKA, I. MÜLLER, E.Y. KENIG et A. GORAK : On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solutions. *Chemical Engineering Science*, 58:3571–3578, 2003.
- M. KUNDU, B.P. MANDAL et S.S. BANDYOPADHYAY : Solubilities of carbon dioxide in water + monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48:789–796, 2003.
- G. KURANOV, B. RUMPF, N.A. SMIRNOVA et G. MAURER : Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of n-methyldiethanolamine in the temperature range 313-413 K at pressures up to 5 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35:1959–1966, 1996.
- A. LAWAL, M. WANG, P. STEPHENSON et H. YEUNG : Dynamic modelling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants. *Fuel*, 88:2455–2462, 2009.

- E.B. LE BOUHELEC, P. MOUGIN, A. BARREA et R. SOLIMANDO : Rigorous modeling of the acid gas heat of absorption in alkanolamine solutions. *Energy & Fuels*, 21:2044–2055, 2007.
- Y. LE MOULLEC : Evaluation technico-économique de procédés innovants : application aux technologies de captage de CO₂. Programme Energie & Procédés, IFP-School, Mars 2013.
- Y. LE MOULLEC et M. KANNICHE : Screening of flowsheet modifications for an efficient monoethanolamine (MEA) based post-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5:727–740, 2011.
- Y. LE MOULLEC, T. NEVEUX, K.A. HOFF et A. CHIKUKWA : Literature review of process modifications improving amine-based CO₂ capture processes performances, 2013. Projet européen FP-7 OCTAVIUS (GA No. 295645), livrable D25.3.
- A.S. LEE, J.C. ESLICK, D.C. MILLER et J.R. KITCHIN : Comparisons of amine solvents for post-combustion CO₂ capture : A multi-objective analysis approach. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18:68–74, 2013.
- J.I. LEE, F.D. OTTO et Mather A.E. : Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 26:541–549, 1976.
- I.L. LEITES, D.A. SAMA et N. LIOR : The theory and practice of energy saving in the chemical industry : some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. *Energy*, 28:55–97, 2003.
- H. LEPAUMIER : *Etude des mécanismes de dégradation des amines utilisées pour le captage du CO₂ dans les fumées*. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 2008.
- M.H. LI et B.C. CHANG : Solubilities of carbon dioxide in water + monoethanolamine + 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39:448–452, 1994.
- U. LIEBENTHAL, S. LINNENBERG, J. OEXMANN et A. KATHER : Derivation of correlations to evaluate the impact of retrofitted post-combustion CO₂ capture processes on steam power plant performance. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5:1232–1239, 2011.
- B. LINNHOF : *Thermodynamic Analysis in the Design of Process Networks*. Thèse de doctorat, University of Leeds, 1979.
- M. LUCQUIAUD et J. GIBBINS : On the integration of CO₂ capture with coal-fired power plants : A methodology to assess and optimise solvent-based post-combustion capture systems. *Chemical Engineering Research and Design*, 89:1553–1571, 2011.
- X. LUO, J.N. KNUDSEN, D. de MONTIGNY, T. SANPASERTPARNIC, R. IDEM, Gelowitz D., R. NOTZ, S. HOCH, H. HASSE, E. LEMAIRE, P. ALIX, F.A. TOBIESEN, O. JULIUSSEN, M. KÖPCKE et H.F. SVENDSEN : Comparison and validation of simulation codes against sixteen sets of data from four different pilot plants. *Energy Procedia*, 1:1249–1256, 2009.
- Y. MAHAM et A.E. MATHER : Excess properties of (alkyldiethanolamine + H₂O) mixtures at temperatures from (298.15 to 338.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 32:229–236, 2000.
- Y. MAHAM, A.E. MATHER et L.G. HEPLER : Excess molar enthalpies of (water + alkyldiethanolamine) systems and some thermodynamic calculations. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42:988–992, 1997.
- J. MAK : Configurations and methods for acid gas absorption and solvent regeneration, 2008. Patent US 2008/0184887. Fluor Technologies Corporation.

- S. MA'MUN, R. NILSEN, H.F. SVENDSEN et O. JULIUSSEN : Solubility of carbon dioxide in 30 mass % monoethanolamine and 50 mass % methyldiethanolamine solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50:630–634, 2005.
- C. MATHONAT, Y. MAHAM, A.E. MATHER et L.G. HEPLER : Excess molar enthalpies of (water+monoalkanolamine) mixtures at 298.15 K and 308.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42:993–995, 1997.
- H. MEHDIZADEH, M. GUPTA, E.F. DA SILVA et H.F. SVENDSEN : Representation of piperazine-CO₂-H₂O system using extended-UNIQUAC and computational chemistry. *Energy Procedia*, 37:1871–1880, 2013. GHGT-11. In press.
- M.L. MICHELSEN et J. MOLLERUP : *Thermodynamic Models : Fundamentals and Computational Aspects*. Tie-Line Publications, 2007.
- J. MORE, B. GARBOW et K. HILLSTROM : User guide for MINPACK-1. Technical Report ANL-80-74, Argonne National Laboratory., 1980.
- P. MOSER, S. SCHMIDT, G. SIEDER, H. GARCIA et T. STOFFREGEN : Performance of mea in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in niederaussem. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5:620–627, 2011.
- E.V. MURPHREE : Rectifying column calculations. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17(7):747–750, 1925.
- J. NELDER et R. MEAD : A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308–313, 1965.
- P.T. NGUYEN, E. LASSEUGUETTE, Y. MÉDINA, J.C. REMIGY, D. ROIZARD et E. FAVRE : A dense membrane contactor for intensified CO₂ gas/liquid absorption in post-combustion capture. *Journal of Membrane Science*, 337:261–272, 2011.
- C. NOERES, E.Y. KENIG et A. GÓRAK : Modelling of reactive separation processes : reactive absorption and reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 42:157–178, 2003.
- J. OEXMANN et A. KATHER : Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO₂ capture by wet chemical absorption : The misguided focus on low heat of absorption solvents. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4:36–43, 2010.
- T. OGAWA, M. SAKURAI, Y. OHASHI et H. KUITAMURA : Carbon dioxide separation and recovery apparatus, 2012. Patent US2012/0230875. Toshiba.
- D.R. OLANDER : Simultaneous mass transfer and equilibrium chemical reaction. *AIChE Journal*, 6:233–239, 1960.
- B. A. OYENEKAN et G. T. ROCHELLE : Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45:2457–2464, 2005.
- M.A. PACHECO : *Mass transfer, Kinetics and rate-based modeling of reactive absorption*. Thèse de doctorat, The university of texas, Austin, 1998.
- B. PAGE : International progress on CCS. In *IEAGHG Conference GHGT-11*, Kyoto, Japon, 19 Novembre 2012.
- G.D. PAPPAS, C. ANASTASI et E.C. VOUTSAS : Measurement and thermodynamic modeling of the phase equilibrium of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 243:193–197, 2006.

- S.H. PARK, K.B. LEE, J.C. HYUN et S.H. KIM : Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in aqueous alkanolamine and mixed alkanolamine solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41:1658–1665, 2002.
- D.-Y. PENG et D.B. ROBINSON : A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15:59–64, 1976.
- A. PEREZ-SALADO KAMPS, J. XIA et G. MAURER : Solubility of CO₂ in (H₂O+piperazine) and in (H₂O+MDEA+Piperazine). *AIChE Journal*, 49:2662–2670, 2003.
- R.H. PERRY et D.W. GREEN : *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 1997.
- K.S. PITZER : Thermodynamics of electrolytes. i. theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2):268–277, 1973.
- B.E. POLING, J.M. PRAUSNITZ et J.P. O'CONNEL : *The Properties of Gases and Liquids. Fifth Edition*. McGraw-Hill, 2001.
- M.L. POSEY : *Thermodynamic model for acid gas loaded aqueous alkanolamine solutions*. Thèse de doctorat, The University of Texas, Austin, 1996.
- M. J. D. POWELL : An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer Journal*, 7:155–162, 1964.
- M.J.D POWELL : The convergence of variable metric methods for nonlinearly constrained optimization calculations. *Nonlinear Programming*, 3:Academic Press, 1978.
- A. PÉREZ-SALADO KAMPS : Model for the gibbs excess energy of mixed-solvent (chemical-reacting and gas-containing) electrolyte systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(1):201–225, 2005.
- J. PRIEST, B. RICHARDSON et D.W. JOHNSON : Cost control for CO₂ capture, 2012. Patent WO2012/155033. Fluor Technologies.
- G. PUXTY et R. ROWLAND : Modeling CO₂ mass transfer in amine mixtures : PZ-AMP and PZ-MDEA. *Environmental Science and Technology*, 45:2398–2405, 2011.
- G. PUXTY, R. ROWLAND, A. ALLPORT, Q. YANG, M. BOWN, R. BURNS, M. MAEDER et M. ATTALLA : Carbon dioxide postcombustion capture : A novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines. *Environ. Sci. Technol.*, 43:6427–6433, 2009.
- H.H. RACHFORD et J.D. RICE : Procedure for use of electrical digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium. *Journal of Petroleum Technology*, 4(10):19, 1952.
- A.B. RAO et E.S. RUBIN : A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environmental Science and Technology*, 36:4467–4475, 2002.
- S. REDDY : Econamine FG PlusSM technology for post-combustion CO₂ capture. In *11th Meeting of the International Post-Combustion CO₂ Capture Network*, Vienne, Autriche, 20-21 Mai 2008.
- S. REDDY et J. SCHERFFIUS : Regenerator configurations and methods with reduced steam demand, 2009. Patent WO/2009/105472. Fluor Technologies Corporation.
- B.E. ROBERTS et A.E. MATHER : Solubility of CO₂ in 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Chemical Engineering Communications*, 64:105–111, 1988.

- G.T. ROCHELLE : Regeneration of an aqueous solutions from an acid gas absorption process by multistage flashing and stripping, 2007. Patent US2007/0028774. University of Texas, Austin,.
- S. RODE, P.T. NGUYEN, D. ROIZARD, R. BOUNACEUR, C. CASTEL et E. FAVRE : Evaluating the intensification potential of membrane contactors for gas absorption in a chemical solvent : A generic one-dimensional methodology and its application to CO₂ absorption in monoethanolamine. *Journal of Membrane Science*, 389:1–16, 2012. ISSN 0376-7388.
- L.M. ROMEO, S. ESPATOLERO et I. BOLEA : Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2:563–570, 2008.
- E. RUBIN, G. BOORAS, J. DAVISON, C. EKSTOM, M. MATUSZEWSKI, S. MCCOY et C. SHORT : Toward a common method of cost estimation for CO₂ capture and storage at fossil fuel power plants. Rapport technique, Global CCS Institute, Mars 2013a.
- E. RUBIN, C. SHORT, G. BOORAS, J. DAVISON, C. EKSTOM, M. MATUSZEWSKI et S. MCCOY : A proposed methodology for CO₂ capture and storage cost estimates. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17:488–503, 2013b.
- D. SACHDE, E. CHEN et G.T. ROCHELLE : Modeling pilot plant performance of an absorber with aqueous piperazine. *Energy Procedia*, 27:1987–2001, 2013.
- B. SANDER : *Extended UNIFAC/UNIQUAC Models for (1) Gas Solubilities and (2) Electrolyte Solutions*. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, 1984.
- R. SANDER : Compilation of henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3), 1999. URL <http://www.henrys-law.org>.
- R.V. SANDERSON et H.Y. CHIEN : Simultaneous chemical and phase equilibria calculation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12:81, 1973.
- K. SCHITTKOWSKI : A fortran implementation of a sequential quadratic programming algorithm with distributed and non-monotone line search - user's guide, version 3.0. Rapport technique, Report, Department of Computer Science, University of Bayreuth, 2010.
- J.D. SEADER : The B.C. (Before Computers) and A.D. of Equilibrium-Stage Operations. *Chemical Engineering Education*, 19(2):88–103, 1985.
- D. J. SEO et W. H. HONG : Solubilities of carbon dioxide in aqueous mixtures of diethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41:258–260, 1996.
- K.P. SHEN et M.H. LI : Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. *Journal of Chemical Engineering Data*, 37:96–100, 1992.
- M. SHOELD : Purification and separation of gaseous mixtures, 1934. Patent US1971798. Koppers Company of Delaware.
- R. SIDI-BOUMEDINE, S. HORSTMANN, K. FISCHER, E. PROVOST, W. FÜRST et J. GMEHLING : Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 218:85–94, 2004.
- D.B. SILKENBÄUMER, Rumpf et R.N. LICHTENTHALER : Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol andn-methyldiethanolamine and their mixtures in the temperature range from 313 to 353 K and pressures up to 2.7 MPa. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37:3133–3141, 1998.

- S. SIPÖCZ, E.A. TOBIESEN et M. ASSDI : The use of artificial neural network models for CO₂ capture. *Applied Energy*, 88:2368–2376, 2011.
- W.R. SMITH et R.W. MISSEN : *Chemical Reaction Equilibrium Analysis : Theory and Algorithms, second ed.* New York, Wiley., 1982.
- W.C. SUN, C.B. YONG et M.H. LI : Kinetics of the absorption of carbon dioxide into mixed aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. *Chemical Engineering Science*, 60:503–516, 2005.
- K. SUNDMACHER et U. HOFFMANN : Multicomponent mass and energy transport on different scales in a packed reactive distillation column for heterogeneously catalysed fuel ether production. *Chemical Engineering Science*, 49:4443, 1994.
- T. SUPAP, R. IDEM, P. TONTIWACHWUTHIKUL et C. SAIWAN : Kinetics of sulfur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO₂ absorption from power plant flue gas streams. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3:133–142, 2009.
- W.Y. SVRCEK et W.D. MONNERY : Design two-phase separators within the rights limits. *Chemical Engineering Progress*, October:53–60, 1993.
- R.E. TARJAN : Depth-first search and linear graph algorithms. *SIAM Journal on Computing*, 1:146–160, 1972.
- R. TAYLOR et R. KRISHNA : *Multicomponent mass transfer*. John Wiley & Sons, 1993.
- R. TAYLOR, R. KRISHNA et H. KOOIJMAN : Real-world modeling of distillation. *Chemical Engineering Progress*, 99:28–39, 2003.
- K. THOMSEN : *Aqueous electrolytes : model parameters and process simulation*. Thèse de doctorat, Technical University of Denmark, 1997.
- K. THOMSEN et P. RASMUSSEN : Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, 54:1787–1802, 1999.
- E.A. TOBIESEN, H.F. SVENDSEN et O. JULIUSSEN : Experimental validation of a rigorous absorber model for CO₂ postcombustion capture. *AIChE Journal*, 53:846–863, 2007.
- E.A. TOBIESEN, H.F. SVENDSEN et O. JULIUSSEN : Experimental validation of a rigorous desorber model for CO₂ post-combustion capture. *Chemical Engineering Science*, 63:2641–2656, 2008.
- P. TONTIWACHWUTHIKUL, A. MEISEN et C.J. LIM : Solubility of CO₂ in 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36:130–133, 1991.
- H. TOUHARA, S. OKAZAKI, F. OKINO, H. TANAKA, K. IKARI et K. NAKANISHI : Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds 2. aminoethanol and its methyl derivatives. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 14:145–156, 1982.
- G. VALLÉE, P. MOUGIN, S. JULLIAN et W. FÜRST : Representation of CO₂ and CO₂H₂S absorption by aqueous solutions of diethanolamine using an electrolyte equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(9):3473–3480, 1999.
- F. VAN HECKE : Regeneration of regenerable aqueous scrubbing solutions used for removing acidic gases from gas mixtures, 1977. Patent US4035166.
- D. H. VAN WAGENER et G. T. ROCHELLE : Stripper configurations for CO₂ capture by aqueous monoethanolamine and piperazine. *Energy Procedia*, 4:1323–1330, 2011.

- G. VAZQUEZ, E. ALVAREZ, J.M. NAVAZA, R. RENDO et E. ROMERO : Surface tension of binary mixtures of water + monoethanolamine and water + 2-amino-2-methyl-1-propanol and tertiary mixtures of these amines with water from 25°C to 50°C. *Journal of Chemical Engineering Data*, 42:57–59, 1997.
- G. VERSTEEG, L. van DIJCK et P. van SWAAIJ : On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. an overview. *Chemical Engineering Communications*, 144:113–158, 1996.
- J. VIDAL : *Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions TECHNIP, 1997.
- AL VOICE et G.T. ROCHELLE : Oxidation of amines at absorber conditions for CO₂ capture from flue gas. *Energy Procedia*, 4:171–178, 2011.
- R.H. WEILAND, T. CHAKRAVARTY et A.E. MATHER : Solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous alkanolamines. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32:1419–1430, 1993.
- R.H. WEILAND, J.C. DINGMAN, D.B. CRONIN et G.J. BROWNING : Density and viscosity of some partially carbonated aqueous alkanolamine solutions and their blends. *Journal of Chemical Engineering Data*, 43:378–382, 1998.
- A. W. WESTERBERG, H.P. HUTCHISON, R.L. MOTARD et P. WINTER : *Process Flowsheeting*. Cambridge University Press (édition 2011), 1979.
- C.R. WILKE : A viscosity equation for gas mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 18:517–554, 1950.
- C.R. WILKE et P. CHANG : Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1:264–270, 1955.
- H.L. WILSON et W.V. WILDING : Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium measurements on twenty-two binary mixtures. *DIPPR Data Series*, 2:63–115, 1994.
- S. WOODHOUSE : Improved absorbent regeneration, 2008. Patent WO2008/063082. Aker Clean Carbon.
- G. XU, C. ZHANG, S. QIN et Y. WANG : Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyldiethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31:921–927, 1992.
- K. YAMASHITA, Y. OHASHI, H. OGAWA et T. YAMANAKA : Carbon dioxide recovery system, 2010. Patent JP2010088982. Toshiba corp.
- MC. YANG et E.L. CUSSLER : Designing hollow-fiber contactors. *AIChE Journal*, 32:1910–1916, 1986.
- Z.Y. YANG, A.N. SORIANO, A.R. CAPARANGA et M.H. LI : Equilibrium solubility of carbon dioxide in (2-amino-2-methyl-1-propanol + piperazine + water). *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42:659–665, 2010.
- E.H. YIN, C.G. SUN, A. AFACAN, K. NANDAKUMAR et K.T. CHUANG : CFD modeling of mass-transfer processes in randomly packed distillation columns. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39:1369–1380, 2000.
- W.-C. YU, G. ASTARITA et D. SAVAGE : Kinetics of carbon dioxide absorption in solutions of methyldiethanolamine. *Chemical Engineering Science*, 40:1585–1590, 1985.
- Y. ZHANG, H. QUE et C.C. CHEN : Thermodynamic modeling for CO₂ absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model. *Fluid Phase Equilibria*, 311:67–75, 2011.

Annexes

Descriptif de la centrale à charbon de référence

La centrale de référence utilisée est une centrale à charbon pulvérisé supercritique équipée de systèmes de dépoussiérage, de dénitrification et de désulfuration des fumées. Cette centrale constitue l'état de l'art actuel et correspond aux standards en termes de construction moderne (Figure A.1), et est utilisée comme référence à EDF R&D pour l'étude des procédés de captage de CO₂ sur du charbon, toutes filières confondues (post/pré/oxy-combustion). Cette annexe liste les caractéristiques et hypothèses de modélisation principales.

Conditions de l'environnement (ISO, type bord de mer du nord)

- Pression atmosphérique : 1,01325 bar
- Température ambiante : 15 °C
- Humidité relative : 60% (composition de l'air en Tableau A.1)
- Température d'eau de refroidissement : 18,2 °C

TABLE A.1.: Composition de l'air

Constituant	Fraction volumique sur sec	Fraction volumique à 60% d'humidité relative
N ₂	78,09	77,30
CO ₂	0,03	0,03
H ₂ O	-	1,01
Ar	0,932	0,923
O ₂	20,95	20,74

Caractéristiques principales de la centrale

- Charbon bitumeux Douglas Premium (caractéristiques en Tableau A.2)
- Pression au condenseur : 48 mbar
- Tour aéroréfrigérante : pincement thermique de 7,4 °C
- Conditions vapeur : vapeur principale à 300 bars / 600 °C, vapeur resurchauffée à 620 °C (60 bars)
- Fraction minimale de vapeur en sortie de turbine BP : 89,2 %
- Température finale de l'eau d'alimentation : 315 °C

- Température moyenne du foyer : 1250 °C
- Excès d'oxygène en sortie chaudière : 3,2 % molaire
- Débit massique d'air primaire : 2,3 débit de charbon
- Préchauffeur d'air : échangeur rotatif *Ljungström*
- Température de l'air primaire en sortie du *Ljungström* : 110 °C (pour éviter la dévolatilisation du charbon et les problèmes d'ignition dans le système d'admission)
- Température des fumées en sortie du *Ljungström* : 120 °C
- Rapport L/G de l'installation de désulfuration (FGD, *Flue Gas Desulfurization*) : 10 kg/Nm³ pour abattre 90% du SO₂
- Température des fumées en sortie de l'unité de désulfuration : 45 °C
- CO₂ comprimé à 110 bars pour transport, déshydraté < 50 ppm d'eau

TABLE A.2.: Caractéristiques du charbon bitumineux Douglas Premium

Analyse immédiate		Analyse élémentaire	
Humidité	8,000	Carbone	66,520
Cendres	14,150	Azote	1,561
Volatiles	22,900	Hydrogène (H)	3,780
Carbone fixe	54,900	Soufre total	0,520
Soufre total	0,520	Cendres (ash)	14,150
		Chlore	0,009
		Humidité (w)	8,000
		Oxygène	5,450
PCS _{brut}	= 26,23 MJ/kg		
PCS _{sec}	= PCS _{brut} / (1-w/100) = 28,51 MJ/kg		
PCI _{sec}	= PCS _{sec} - 9*H*2,51 = 27,66 MJ/kg		
PCI _{brut}	= (1-w)PCI _{sec} - w*2,51 = 25,24 MJ/kg		

TABLE A.3.: Performances de la centrale électrique de référence et fumées émises

Centrale		Fumées sortie désulfuration	
Production brute des turbines	1082,4 MW _e	Débit	3789 t/h
Consommation des auxiliaires	107,3 MW _e	Composés principaux	(% mol)
Puissance nette de la centrale	975,1 MW _e	CO ₂	13,3 %
Puissance thermique de la chaudière	2112,7 MW _{th} (PCI)	H ₂ O	9,5 %
Rendement du cycle vapeur	52,8 %	N ₂	71,8 %
Rendement de la chaudière	97,1 % (PCI)	O ₂	4,5 %
Rendement brut de la centrale	51,2 % (PCI)	Température	45 °C
Rendement net de la centrale	46,1% (PCI)	CO ₂ émis	755 t/h

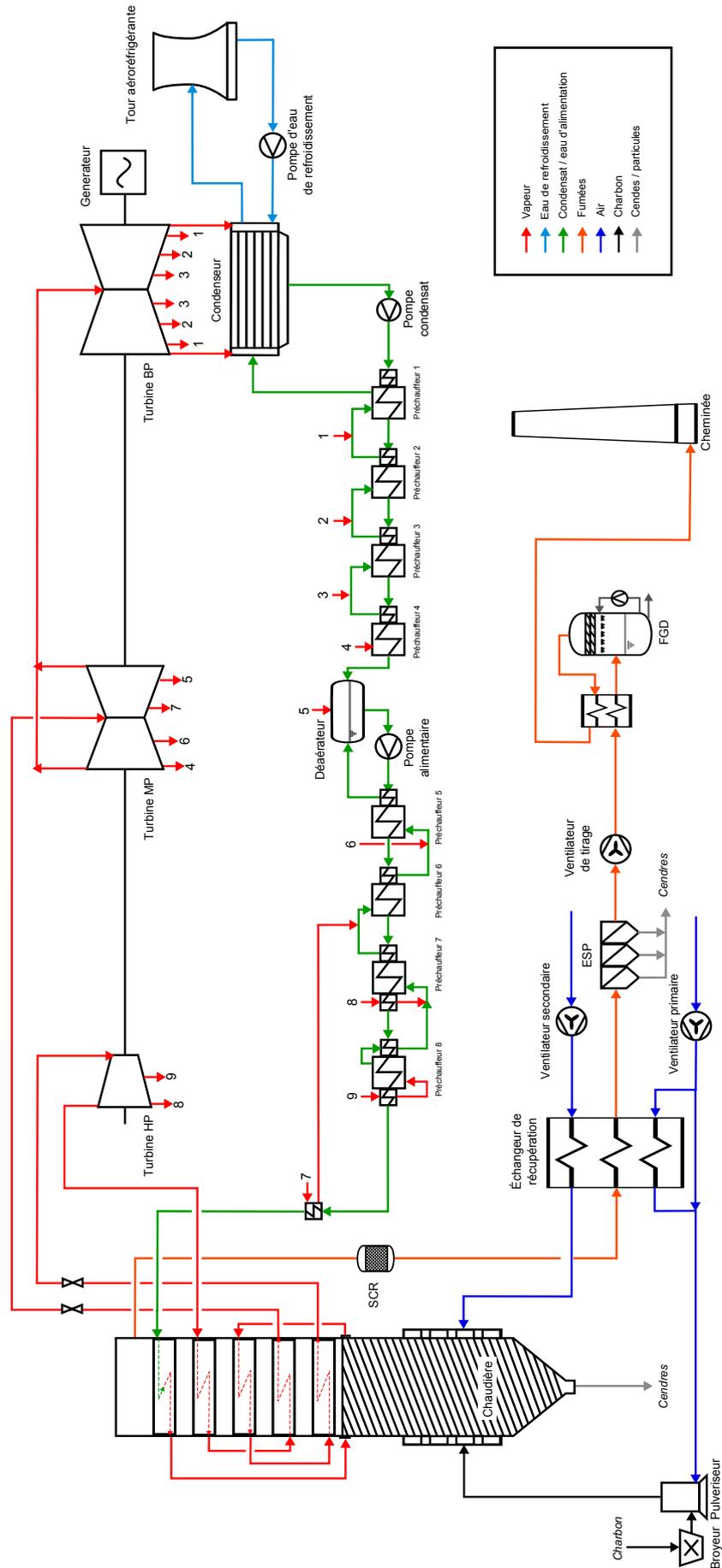


FIGURE A.1.: Représentation de la centrale à charbon de référence

TABLE A.4.: Hypothèses détaillées de modélisation de la centrale de référence

Chaudière	Perte thermique à travers les parois	% _{charbon} (base PCI)	0,25
	Taux d'imbrulés	%	1
	Pression	bar	1,0035
	Perte thermique à travers les tubes (vapeur principale / vapeur resurchauffe)	°C	2 / 2
Pompes	Rendement électromécanique	%	95
	Rendement pompe (> 10MW)	%	80
	Rendement pompe (< 10 MW)	%	75
	Rendement (pompes à vide)	%	65
Ventilateurs	Rendement électromécanique	%	95
	Rendement isentropique (> 50 bar)	%	92
	Rendement isentropique (> 5 bar)	%	94
	Rendement isentropique (< 5 bar)	%	90
	Rendement isentropique (< 5 bar avec condensation)	%	88
	Rendement du turboalternateur	%	98,5
	Rendement du transformateur électrique	%	99,6
Pertes de charge	Extraction de vapeur LP / MP	%	3 / 3
	Train de préchauffeurs d'eau LP / HP	%	5 / 5
	Surchauffe / resurchauffe de la vapeur	%	7 / 8
	Circuit d'eau de refroidissement	bar	2,3
	Circuit d'air primaire	mbar	120
	Circuit d'air secondaire	mbar	25
	Circuit des fumées	mbar	100
	Boucle de circulation suspension calcaire pour la désulfuration	bar	8
Pincements	Économiseur	K	25
	Préchauffeur d'eau (à saturation)	K	5
	Préchauffeur d'air	K	30
	Ljungström FGD (désulfuration)	K	40
Auxiliaires	Manutention et préparation du charbon	kWh/t _{charbon}	15
	Manutention et préparation des cendres	kWh/t _{charbon}	16
	Manutention et préparation du calcaire	kWh/t _{charbon}	3,65
	Manutention et préparation du gypse	kWh/t _{charbon}	245
	SCR (dénitrification)	kWh/t _{charbon}	1
	ESP (dépoussiéreur)	kWh/t _{charbon}	6,65
	Consommations diverses et utilités	kWh/t _{charbon}	0,5
Fuites	Entrées d'air dans la chaudière	% _{mass} fumées	1,5
	Entrées d'air dans le dépoussiéreur	% _{mass} fumées	5
	Fuite air primaire vers air secondaire	% _{mass} air primaire	10
	Air secondaire vers fumées	% _{mass} air secondaire	5
	Répartition des fuites	sortie chaude / entrée chaude	70/30
Compresseurs	Rendement électromécanique	%	95
	Rendement isentropique, train de compression CO ₂	%	85
	Rendement isentropique, compresseur additionnel	%	80

Estimation des propriétés physico-chimiques

B.1 LISTE DE RÉFÉRENCES

Les pressions de vapeur saturante et les constantes de Henry sont calculées à l'aide de corrélations de la littérature résumées dans le Tableau B.1. Les constantes d'équilibres chimiques utilisées sont présentées dans le tableau B.2.

TABLE B.1.: Corrélation pour le calcul des constantes de Henry dans l'eau et des pressions de vapeur saturante

composé	$\ln \mathcal{H} = a + \frac{b}{T} + c \ln T + dT^e$					source
	a	b	c	d	e	
CO ₂	170,7126	-8477,711	-21,9574	$5,781.10^{-6}$	1	Austgen <i>et al.</i> (1989)
N ₂	23,4065	-156,3628	0	0	1	Sander (1999)
O ₂	22,8747	-204,4744	0	0	1	Sander (1999)
$\ln P^{sat} = a + \frac{b}{T} + c \ln T + dT^e$						
H ₂ O	72,55	-7206,7	-7,1385	$4,046.10^{-6}$	2	DIPPR
MEA	172,78	-13492	-21,914	$1,3779.10^{-5}$	1	DIPPR
AMP	104,65	-10934,5	-11,202	0	1	Régressés à partir de Pappa <i>et al.</i> (2006); Belabbaci <i>et al.</i> (2010)
MDEA	122,76	-13253,0	-13,839	$3,2.10^{-6}$	2	DIPPR
PZ	70,503	-7914,5	-6,6461	$5,21.10^{-18}$	6	DIPPR

TABLE B.2.: Constantes d'équilibres selon l'échelle des fractions molaires et en convention asymétrique

réaction	$\ln \mathcal{K}_k = a + \frac{b}{T} + c \ln T + dT$				source
	a	b	c	$10^4 d$	
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	132,899	-13445,9	-22,4773	0	Austgen <i>et al.</i> (1989)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	231,465	-12092,1	-36,7816	0	Austgen <i>et al.</i> (1989)
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	216,049	-12431,7	-35,4819	0	Austgen <i>et al.</i> (1989)
$\text{MEA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEAH}^+ + \text{HO}^-$	2,1211	-8189,38	0	-7,484	Austgen <i>et al.</i> (1989)
$\text{MEACOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MEA} + \text{HCO}_3^-$	2,8898	-3635,09	0	0	Austgen <i>et al.</i> (1989)
$\text{AMP} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AMPH}^+ + \text{HO}^-$	142,586	-7261,78	-22,4773	0	Kundu <i>et al.</i> (2003)
$\text{MDEAH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$	-83,491	-819,7	10,9567	0	Perez-Salado Kamps <i>et al.</i> (2003)
$\text{HCO}_3^- + \text{PZ} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	-4,6185	3616,1	0	0	Derks <i>et al.</i> (2005)
$\text{HCO}_3^- + \text{PZCOO}^- \rightleftharpoons \text{PZ}(\text{COO}^-)_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,3615	1322,3	0	0	Derks <i>et al.</i> (2005)
$\text{H}^+ \text{PZCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PZCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	6,822	-6066,9	-2,29	0,0036	Cullinane et Rochelle (2004)

Les références des travaux expérimentaux utilisés pour l'estimation des autres grandeurs physico-

chimiques sont répertoriées dans le Tableau B.3.

TABLE B.3.: Liste des références utilisées pour le calcul des propriétés

Propriété	Référence
Viscosité liquide	Weiland <i>et al.</i> (1998) pour la MEA Henni <i>et al.</i> (2003) pour l'AMP
Viscosité gaz	Wilke (1950)
Masse volumique liquide	Weiland <i>et al.</i> (1998) pour la MEA Henni <i>et al.</i> (2003) pour l'AMP
Masse volumique gaz	Peng et Robinson (1976)
Tension superficielle	Vazquez <i>et al.</i> (1997) pour la MEA et l'AMP
Coefficient de diffusion gaz	Fuller <i>et al.</i> (1966)
Coefficient de diffusion liquide	Wilke et Chang (1955)
Coefficient de diffusion ions	Horvath (1985)
Constante de Henry	Austgen <i>et al.</i> (1989)
Enthalpie de vaporisation	Hilliard (2008) pour la MEA DIPPR pour l'AMP
Capacité calorifique phase aqueuse	Barner et Scheuerman (1978); Brewer (1982); Hilliard (2008)
Capacité calorifique gaz idéal	Poling <i>et al.</i> (2001)
Cinétique réactionnelle	Aboudheir <i>et al.</i> (2003) pour la MEA Sun <i>et al.</i> (2005) pour l'AMP
Aire interfaciale mouillée	Hanley et Chen (2012) pour le Mellapak
Perte de charge garnissage	Billet et Schultes (1999)
Coefficient de transfert de matière	Hanley et Chen (2012) pour le Mellapak

B.2 PARAMÈTRES DU MODÈLE E-UNIQUAC

Les paramètres du modèle e-UNIQUAC pour le système H₂O-CO₂ et les paramètres déterminés dans le cadre de ce travail pour les systèmes H₂O-CO₂-amine sont reportés dans les Tableaux B.4, B.5 et B.6.

TABLE B.4.: Paramètres r , q , u^0 (en gras) et u^T (en italique) de la littérature pour le système H₂O-CO₂ (Thomsen et Rasmussen, 1999)

Espèce	r	q	H ₂ O	CO ₂	H ⁺	HO ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
H ₂ O	0,92	1,40	0 <i>0</i>					
CO ₂	5,7410	6,0806	-151,4573 <i>6,0908</i>	40,5117 <i>13,629</i>				
H ⁺	0,1378	10 ⁻¹⁶	10⁴ <i>0</i>	10¹⁰ <i>0</i>	0 <i>0</i>			
HO ⁻	9,3973	8,8171	600,4952 <i>8,5455</i>	2500 <i>0</i>	10¹⁰ <i>0</i>	1562,881 <i>5,6169</i>		
HCO ₃ ⁻	8,0756	8,6806	577,05 <i>-0,388</i>	651,045 <i>2,773</i>	10¹⁰ <i>0</i>	2500 <i>0</i>	743,6159 <i>17,1148</i>	
CO ₃ ²⁻	10,8280	10,7690	361,3877 <i>3,3516</i>	2500 <i>0</i>	10¹⁰ <i>0</i>	1588,025 <i>2,7496</i>	719,159 <i>2,6115</i>	1458,344 <i>-1,3448</i>

TABLE B.5.: Paramètres r et q régressés dans ce travail pour le système Amine-H₂O-CO₂

	r	q		r	q
MEA	4,28	4,28	PZ	3,76	2,95
MEA ⁺ H	3,04	3,13	PZ ⁺ H	14,79	8,66
MEACOO ⁻	1,62	0,42	PZCOO ⁻	11,94	9,25
MDEA	1,67	1,56	H ⁺ PZCOO ⁻	3,65	1,78
MDEA ⁺	4,39	2,29	PZ(COO ⁻) ₂	7,11	6,45
AMP	1,67	1,56			
AMPH ⁺	4,39	2,29			

TABLE B.6.: Paramètres u^0 et u^T régressés dans ce travail pour le système Amine-H₂O-CO₂

	u^0	u^T		u^0	u^T
MEA-H ₂ O	172,92	1,22	PZ-H ₂ O	-687,47	0,38
MEA-CO ₂	87,35	4,51	PZ-PZ	-2155,06	3,85
MEA-MEA	414,35	1,36	PZ-PZ ⁺ H	-838,74	-5,34
MEA-HCO ₃ ⁻	654,93	15,44	PZ-PZZ(COO ⁻) ₂	132,07	-0,17
MEA-MEA ⁺ H	310,92	-0,06	PZ ⁺ H-H ₂ O	-2,62	-4,63
MEA ⁺ H-H ₂ O	-21,99	-2,25	PZ ⁺ H-CO ₂	-20,06	9,52
MEA ⁺ H-CO ₂	31,40	7,21	PZCOO ⁻ -H ₂ O	1029,28	-4,09
MEA ⁺ H-HCO ₃ ⁻	732,79	3,07	PZCOO ⁻ -PZCOO ⁻	3547,06	15,47
MEACOO ⁻ -H ₂ O	-959,15	15,37	H ⁺ PZCOO ⁻ -H ₂ O	-53,21	-0,16
MEACOO ⁻ -MEA ⁺ H	-1079,9	0,0	H ⁺ PZCOO ⁻ -CO ₂	-1225,44	8,29
MDEA-H ₂ O	-489,13	0,08	H ⁺ PZCOO ⁻ -H ⁺ PZCOO ⁻	-843,95	-12,11
MDEA-CO ₂	-817,80	9,00	PZ(COO ⁻) ₂ -H ₂ O	98,90	1,33
MDEA-MDEA	-1370,5	2,10	PZ(COO ⁻) ₂ -PZ(COO ⁻) ₂	35,63	-2,89
MDEA-HCO ₃ ⁻	153,96	17,90	AMP-H ₂ O	42,33	0,48
MDEA ⁺ H-H ₂ O	29,65	-3,32	AMP-AMP	95,39	-0,33
MDEA ⁺ H-CO ₂	-356,19	2,61	AMP-HCO ₃ ⁻	914,73	-1,69
MDEA ⁺ H-HCO ₃ ⁻	598,84	-1,84	AMP-CO ₃ ²⁻	716,73	7,00
			AMPH ⁺ -H ₂ O	-119,95	-2,16

B.3 CALCUL DES ENTHALPIES

Phase gaz

L'enthalpie de la phase gaz est obtenue en calculant l'enthalpie résiduelle pour tenir compte de l'écart à l'état de gaz parfait :

$$H^G(\mathbf{y}, T, P) = H^{GP}(\mathbf{y}, T) + H^{res}(\mathbf{y}, T, P) = \sum_i y_i H_i^G(\mathbf{y}, T, P) \quad (\text{B.1})$$

où H^G , H^{GP} et H^{res} sont les enthalpies de la phase gaz, du gaz parfait associé et l'enthalpie résiduelle, \mathbf{y} les fractions molaires en phase gaz, T la température et P la pression.

L'enthalpie du gaz parfait est calculée à partir de l'enthalpie de formation du gaz parfait à 298 K

$\Delta_f H_i^{GP,298}$ et des capacités calorifiques du gaz parfait $C_{P,i}^G$:

$$H^{GP}(\mathbf{y}, T) = \sum_i y_i H_i^{GP}(T) \quad ; \quad H_i^{GP}(T) = \Delta_f H_i^{GP,298} + \int_{298}^T C_{P,i}^G(T) \cdot dT \quad (\text{B.2})$$

L'enthalpie résiduelle est calculée par l'équation d'état de Peng et Robinson (1976).

Phase liquide

L'enthalpie de la phase liquide est calculée à partir de l'enthalpie d'excès et de l'enthalpie de la solution idéale :

$$H^L(\mathbf{x}, T) = \sum_i x_i H_i^{id}(T) + H^E(\mathbf{x}, T) \quad (\text{B.3})$$

où H^L , H_i^{id} et H^E sont les enthalpies de la phase liquide, l'enthalpie molaire partielle du constituant i en solution idéale et l'enthalpie d'excès du mélange et \mathbf{x} les fractions molaires en phase liquide.

L'enthalpie d'excès de la phase liquide se calcule à partir de l'énergie de Gibbs d'excès G^E et des compositions molaires en phase liquide x_i .

$$-\frac{H^E}{T^2} = \left(\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right)_{P,x} \quad \text{soit} \quad H^E = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x_j} = -RT^2 \sum_i x_i H_i^E \quad (\text{B.4})$$

Les expressions analytiques du modèle e-UNIQUAC sont utilisées pour calculer cette grandeur en fonction des paramètres du modèle.

Il existe plusieurs façons d'exprimer la contribution idéale de l'enthalpie en fonction des références choisies et des données disponibles. Comme l'enthalpie ne peut pas être calculée de façon absolue (l'énergie interne n'est pas mesurable), il nous faut une référence connue pour évaluer les changements d'enthalpies au cours des transformations.

Pour les espèces moléculaires potentiellement présentes en phase gaz, il est courant de définir le constituant en l'état de gaz parfait comme référence et de lui soustraire soit son enthalpie de vaporisation pour les espèces volatiles (l'eau et les amines), soit en ajoutant son enthalpie de solubilisation pour les solutés (CO_2 , N_2 , O_2). Les espèces ioniques n'existant pas en phase gaz, il est nécessaire de se fixer une référence liée à la phase liquide, celle-ci étant l'état de dilution infinie en phase liquide.

$$\begin{cases} H_i^{id}(T) = H_i^{IG}(T) - \Delta_{vap} H_i(T) & \text{pour les espèces volatiles} \\ H_i^{id}(T) = H_i^{IG}(T) + \Delta_{abs} H_i(T) & \text{pour les solutés} \\ H_i^{id}(T) = \Delta_f H_i^{\infty,298} + \int_{298}^T C_{P,i}^{\infty}(T) \cdot dT & \text{pour les espèces ioniques} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

où $\Delta_{vap} H_i$ est l'enthalpie de vaporisation de l'espèce i (positive), $\Delta_{abs} H_i$ est l'enthalpie d'absorption

physique (négative) de l'espèce i calculée à partir de la constante de Henry, $\Delta_f H_i^{\infty,298}$ l'enthalpie de formation à dilution infinie et $C_{p,i}^{\infty}$ la capacité calorifique de l'espèce en dilution infinie.

L'enthalpie d'absorption physique se déduit de la constante de Henry par différenciation :

$$\frac{\Delta_{abs} H_i(T)}{R} = -\frac{d \ln \mathcal{H}_i}{d(1/T)} \quad (\text{B.6})$$

$$= -b + c.T + d.e.T^{e+1} \quad (\text{B.7})$$

où les coefficients b , c , d et e sont ceux définis et reportés dans le Tableau B.1.

Les enthalpies de formation et les capacités calorifiques à l'état de dilution infinie sont reportées dans la littérature (e.g. Barner et Scheuerman, 1978; Brewer, 1982) ou déterminées spécifiquement pour certaines amines Hilliard (2008).

Extension à la modélisation de contacteurs membranaires

Le formalisme mathématique présenté dans le chapitre 3 permet de modéliser de façon générique des opérations de séparation gaz-liquide en tenant compte à la fois du transfert de matière, de chaleur et de l'accélération du transfert par des réactions chimiques. Ce formalisme a été appliqué avec succès à la modélisation de l'absorption et du strippage réactifs dans des colonnes utilisant du garnissage (vrac ou structuré) comme contacteur gaz-liquide. Dans cette section, le formalisme est étendu à un autre type de contacteur gaz-liquide : les contacteurs membranaires.

Un contacteur membranaire gaz-liquide est un élément technologique dans lequel une membrane assure une séparation physique des phases gaz et liquide. L'aire de contact est alors parfaitement définie, avec des aires allant de 1000 à 5000 m²/m³ (Gabelman et Hwang, 1999), là où les meilleurs garnissages permettent d'atteindre des surfaces (sèches) de l'ordre de 700 m²/m³. La séparation physique des phases permet de s'affranchir des contraintes hydrodynamiques des garnissages (mouillage du garnissage, engorgement, pleurage) et d'opérer dans des gammes de vitesses de fluides plus étendues. Les membranes peuvent être assemblées par plaques à l'instar d'un échangeur de chaleur à plaques ou encore par un ensemble de fibres creuses. La membrane est généralement constituée d'un polymère microporeux hydrophobe (pour assurer la séparation de phase).

L'intérêt principal de ce type de système est l'intensification des aires de contact entre le gaz et le liquide, augmentant largement la compacité de l'opération de séparation. De plus, l'utilisation de membranes adéquates permet d'offrir une sélectivité plus importante entre des composés, notamment si une membrane à peau dense est combinée à la membrane microporeuse, limitant d'autant plus la mouillabilité de la membrane (Nguyen *et al.*, 2011).

Cependant, un des principaux inconvénients des contacteurs membranaires réside dans l'ajout d'une résistance au transfert supplémentaire élevée, les coefficients de transfert de matière dans la membrane étant de l'ordre de 10⁻⁶ à 10⁻³ m.s⁻¹. Cette résistance au transfert est également largement

augmentée dès que les pores de la membrane se remplissent d'eau (Khaisri *et al.*, 2010). De plus, un défi technologique reste à relever pour la production de modules de contacteurs à même de traiter les débits de fumées des centrales de production électrique, une centrale d'un gigawatt émettant environ $3.10^6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de fumées.

Cette section décrit l'adaptation du formalisme et la validation du modèle sur des données de la littérature. Des éléments sont fournis sur les phénomènes limitants dans ce type de contacteurs.

Plusieurs modèles de contacteurs membranaires ont déjà été proposés dans la littérature, certaines études notables sont répertoriées dans le Tableau C.1. Le modèle proposé diffère par rapport à la littérature, car il considère conjointement une thermodynamique non-idéale, le transfert d'eau par évaporation et condensation et les effets non isothermes sont pris en compte : exothermicité, transfert de chaleur sensible et de chaleur latente.

TABLE C.1.: Études de modélisation des contacteurs membranaires pour l'absorption du CO_2 dans des amines

	1D/2D	Unité	Thermodynamique	Transfert d'eau	Transfert thermique
Hoff <i>et al.</i> (2004)	1D	Absorbeur	Debye-Hückel	oui	Chaleur sensible
deMontigny <i>et al.</i> (2005)	1D	Absorbeur	Idéal	non	Isotherme
Keshavarz <i>et al.</i> (2008)	2D	Absorbeur	Idéal	non	Isotherme
Khaisri <i>et al.</i> (2010)	1D	Absorbeur	Idéal	oui	Sensible+latente+réaction
Khaisri <i>et al.</i> (2011a,b)	1D	Strippeur	Idéal	oui	Sensible+latente+réaction
Boributh <i>et al.</i> (2011a,b)	1D	Absorbeur	Idéal	non	Isotherme
Boucif <i>et al.</i> (2012)	2D	Absorbeur	Idéal	non	Isotherme
Rode <i>et al.</i> (2012); Bounaceur <i>et al.</i> (2012)	1D	Absorbeur	Idéal	non	Isotherme

C.1 ADAPTATION DU FORMALISME

Le contacteur à modéliser est constitué d'un module de fibres creuses dans lesquelles le gaz ou le liquide peuvent s'écouler. La Figure C.1 représente un module où le liquide s'écoule dans la fibre et le gaz dans la calandre à contre-courant. Faire circuler le liquide côté calandre permet de bénéficier d'une plus large surface de contact du côté liquide, mais au détriment de pertes de charge accrues côté gaz dans les fibres qu'il faudra compenser à l'aide d'un compresseur. À l'inverse, faire circuler le gaz dans la calandre permet de limiter la perte de charge, mais ne permet de pas bénéficier de la plus grande aire spécifique côté liquide.

Comme la surface de contact n'est pas la même côté gaz et côté liquide, l'écriture des équations de transport diffère légèrement, les flux de matière et d'énergie sont ici rapportés au volume de contacteur pour moins d'ambigüité. Les équations de transport s'écrivent alors :

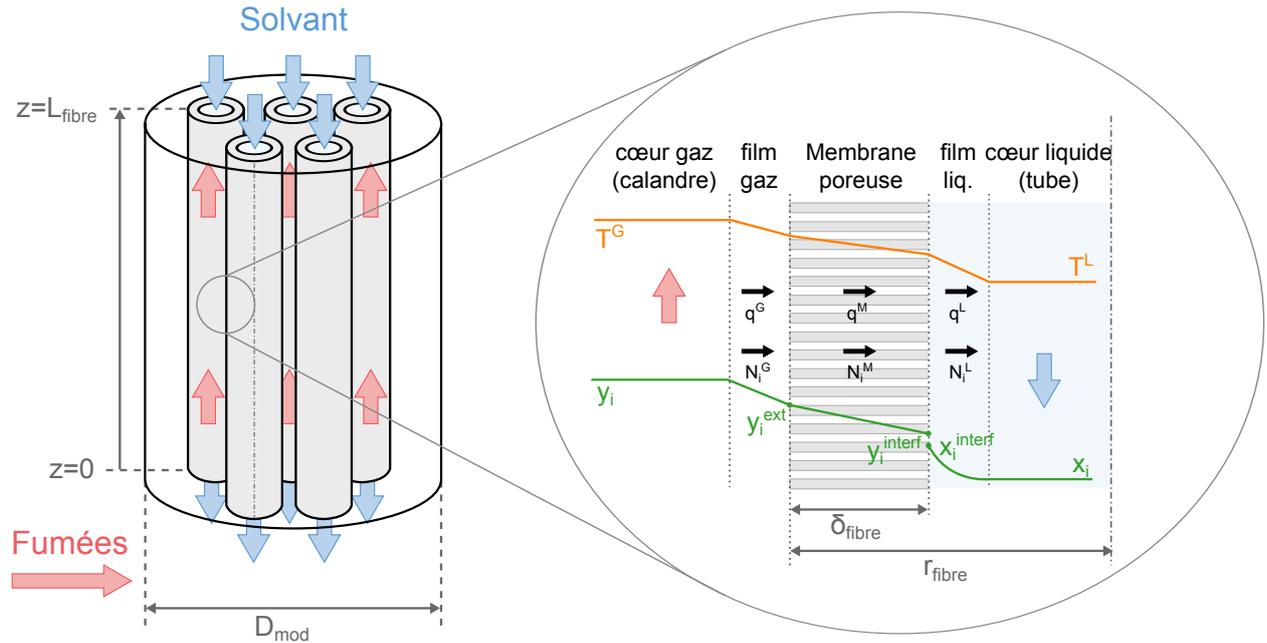


FIGURE C.1.: Représentation schématique d'un module de fibres creuses et des résistances en série au sein d'une fibre, le liquide s'écoule ici dans les tubes et le gaz dans la calandre

$$0 = \frac{dG_i}{dz} + N_i^G \Omega_{mod} \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (C.1)$$

$$0 = G_{tot} C_p^G \frac{dT^G}{dz} + q^G \Omega_{mod} \quad (C.2)$$

$$0 = \frac{dL_i}{dz} + N_i^L \Omega_{mod} \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (C.3)$$

$$0 = L_{tot} C_p^L \frac{dT^L}{dz} + q^L \Omega_{mod} \quad (C.4)$$

soumis aux conditions aux limites :

$$z = 0; \quad T^G = T^{G,in} \quad \text{et} \quad G_i = G_i^{in} \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (C.5)$$

$$z = L_{fibre}; \quad T^L = T^{L,in} \quad \text{et} \quad L_i = L_i^{in} \quad ; \quad i = 1, \dots, N_{APP} \quad (C.6)$$

où N_i^G et N_i^L sont les flux de matière volumiques ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), q^G et q^L les flux d'énergie volumiques ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$) et Ω_{mod} la section du module.

Les caractéristiques géométriques du module sont : le rayon des fibres r_{fibre} (m), leur épaisseur δ_{fibre} (m), le diamètre du module D_{mod} (m), la longueur des fibres L_{fibre} (m) et le nombre de fibres dans le module N_{fibre} .

À partir de ces données, les grandeurs suivantes peuvent être calculées :

- Taux de remplissage du module : $\varphi = N_{fibre} \pi r_{fibre}^2 / \Omega_{mod}$

- Section du module : $\Omega_{mod} = \pi D_{mod}^2 / 4$
- Diamètre hydraulique externe : $d_{h,ext} = 2r_{fiber}(1 - \varphi)$
- Diamètre hydraulique interne : $d_{h,int} = 2r_{fiber}(1/\varphi - 1)$
- Rayon moyen logarithmique : $r_{lm} = \delta_{fiber} / \ln(r_{fiber} / (r_{fiber} - \delta_{fiber}))$
- Aire spécifique externe : $a_{ext} = 2\varphi / r_{fiber}$
- Aire spécifique interne : $a_{int} = 2\varphi(r_{fiber} - \delta_{fiber}) / r_{fiber}^2$
- Aire spécifique de la membrane : $a_m = 2\varphi r_{lm} / r_{fiber}^2$

Les flux de matière et d'énergie sont calculés de la même manière que pour les garnissages (section 3.2.2) avec l'ajout d'une résistance au transfert supplémentaire dans les équations (Figure C.1). Les flux de matière dans le film liquide, la membrane et le film gazeux se calculent par :

$$N_j^G = k_j^G a_{ext} C_t^G (y_j^G - y_j^{ext}) + y_j \sum_k N_k \quad (C.7)$$

$$N_j^M = k_j^M a_{lm} C_t^G (y_j^{ext} - y_j^{interf}) + y_j \sum_k N_k \quad (C.8)$$

$$N_j^L = k_j^L E_j a_{int} C_t^L (x_j^{interf} - x_j^L) + x_j \sum_k N_k \quad (C.9)$$

Les coefficients de transfert de matière côté liquide et côté gaz sont déterminés par les corrélations de Yang et Cussler (1986).

Les coefficients de transfert de matière dans la membrane dépendent de nombreux paramètres (mouillage, porosité, tortuosité, distribution de taille de pores) dont certains sont difficilement mesurables. Dans ce travail, le coefficient de transfert de matière du CO₂ dans la membrane est déterminé par l'expérience, usuellement entre 10⁻⁶ et 10⁻³ m.s⁻¹, pour une température donnée, les autres coefficients se déduisent par les diffusivités en phase gaz :

$$k_i^M(T) = \frac{D_i^G(T)}{D_{CO_2}^G(T_{ref})} k_{CO_2}^M(T_{ref}) \quad (C.10)$$

C.2 COMPARAISON EXPÉRIMENTALE

La littérature rapporte des données expérimentales obtenues avec un gaz sec en entrée et dans des conditions isothermes. En conséquence, les prédictions du modèle ont été évaluées avec un mélange sec de CO₂ et de N₂ en entrée et avec un contacteur thermostaté. Deux séries de données issues de Bounaceur *et al.* (2012) ont été utilisées, obtenues avec deux membranes différentes, une en polypropylène (PP) et une en polydimethylsiloxane (PDMS). En conformité avec Bounaceur *et al.* (2012), les coefficients de transfert de matière du CO₂ ont été fixés à 10⁻⁴ m.s⁻¹ pour le module PP et

$2,1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ pour le module PDMS.

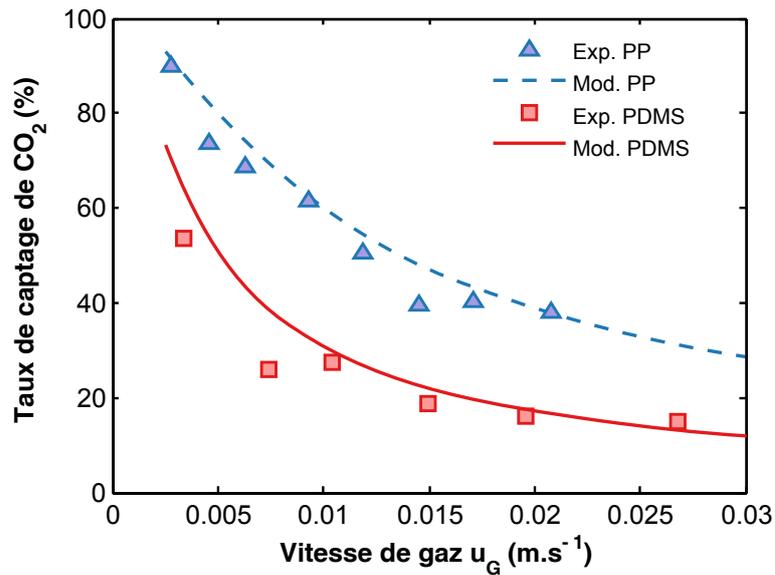


FIGURE C.2.: Validation du modèle avec des membranes PP et PDMS en conditions isotherme et gaz sec en entrée ; données expérimentales de Bounaceur *et al.* (2012)

Les taux de captage en fonction de la vitesse de gaz en entrée u_G sont comparés avec les mesures expérimentales en Figure C.2. Pour les deux modules, un excellent accord est obtenu entre les simulations et les expériences dans la gamme de vitesse de gaz étudiée. Le modèle tend à surestimer les taux de captage, ce qui peut éventuellement signifier qu'un mouillage partiel de la membrane se produit lors de l'absorption, réduisant le coefficient de transfert de matière effectif.

Compte tenu des incertitudes sur le coefficient de transfert de matière effectif dans la membrane, l'approche de modélisation semble validée de façon satisfaisante en conditions isotherme et un gaz sec en entrée. Des données expérimentales dans des conditions industrielles, c'est-à-dire gaz saturé en entrée et fonctionnement non isotherme, seraient nécessaires pour réaliser une validation complète. Néanmoins, le modèle de transfert couplé de matière et chaleur ayant déjà été validé pour des garnissages comme contacteur gaz-liquide, la prédictibilité du modèle peut être jugée satisfaisante pour réaliser des études de performances en conditions industrielles représentatives en l'absence de données expérimentales plus complètes.

C.3 ANALYSE DE SENSIBILITÉ

De la même manière que pour les colonnes à garnissage, il est possible de réaliser une analyse de sensibilité sur les principaux paramètres de transfert. Les conditions choisies pour le cas de base des simulations sont les suivantes :

$$\text{Module : } r_{\text{fibre}} = 430 \mu\text{m}, \delta_{\text{fibre}} = 215 \mu\text{m}, D_{\text{mod}} = 10 \text{ cm}; L_{\text{fibre}} = 1,5 \text{ m}; \varphi = 0,57$$

Gaz en entrée : $u_G = 1 \text{ m/s}$; $y_{\text{CO}_2} = 15\%_{\text{sec}}$; $y_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10\%$ (saturation); $T_G = 40^\circ\text{C}$

Liquide en entrée : $u_L = 1 \text{ cm/s}$; $\alpha_{\text{pauvre}} = 0,22 \text{ mol}_{\text{CO}_2} / \text{mol}_{\text{MEA}}$; MEA 30 wt%; $T_L = 40^\circ\text{C}$

La géométrie du module est choisie parmi la gamme classique de paramètres géométriques (Bounaceur *et al.*, 2012) et les conditions opératoires sont représentatives d'un fonctionnement industriel. De telles conditions de simulation amènent un taux de captage de 75%. Des variations de $\pm 20\%$ autour de la valeur nominale des paramètres de transfert ont été effectuées et la variation du taux de captage est observée. Les paramètres choisis sont les coefficients de transfert de matière côté liquide, gaz et dans la membrane, la constante d'équilibre liquide-vapeur du CO_2 et le facteur d'accélération du CO_2 . Les résultats sont présentés dans le Tableau C.2.

TABLE C.2.: Analyse de sensibilité sur les principaux paramètres du modèle de contacteur, impact d'une variation de $\pm 20\%$ sur le taux de captage (en relatif)

	Impact sur le taux de captage	
	-20 %	20 %
k^L	0,2 %	-0,1 %
k^G	1,9 %	-1,2 %
k^M	5,1 %	-3,6 %
K_{CO_2}	-2,1 %	1,9 %
E_{CO_2}	1,0 %	-0,6 %

Par rapport à l'utilisation de garnissages comme contacteurs gaz-liquide, on remarque que le coefficient de transfert de matière dans la membrane devient le facteur le plus limitant. Ceci est cohérent avec le principal inconvénient de cette technologie, à savoir la limitation forte du transfert de matière par l'ajout d'une résistance supplémentaire. La constante d'équilibre liquide-vapeur est également un facteur influant fortement sur les performances du contacteur, d'où la nécessité d'une représentation adéquate de l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide.

Cette analyse de sensibilité met bien en avant la nécessité de caractériser précisément la résistance au transfert des membranes utilisées afin de réaliser des études de facteur d'intensification des contacteurs membranaires.

C.4 EFFETS THERMIQUES ET IMPACT DE L'EAU DANS LES CONTACTEURS

Les performances des contacteurs membranaires ont été largement étudiées dans la littérature à la fois d'un point de vue expérimental et de modélisation. Cependant, les études de performances en termes de transfert de matière postulent presque systématiquement des conditions isothermes et des gaz secs en entrée par souci de simplification (Favre et Svendsen, 2012). Pourtant, la fraction de vapeur dans les fumées n'est pas négligeable puisque les fumées sont saturées en eau au cours de la dépollution (de l'ordre de 10 % pour des fumées de charbon). De plus, le procédé est clairement non isotherme en

conditions industrielles à cause de l'évaporation et la condensation de l'eau ainsi que de l'enthalpie de la réaction entre le CO_2 et les amines. En conséquence, il y a clairement un manque d'analyse de ces effets en conditions représentatives. Cette section se propose d'apporter des éléments sur le comportement thermique des contacteurs et sur l'impact de l'eau sur les performances.

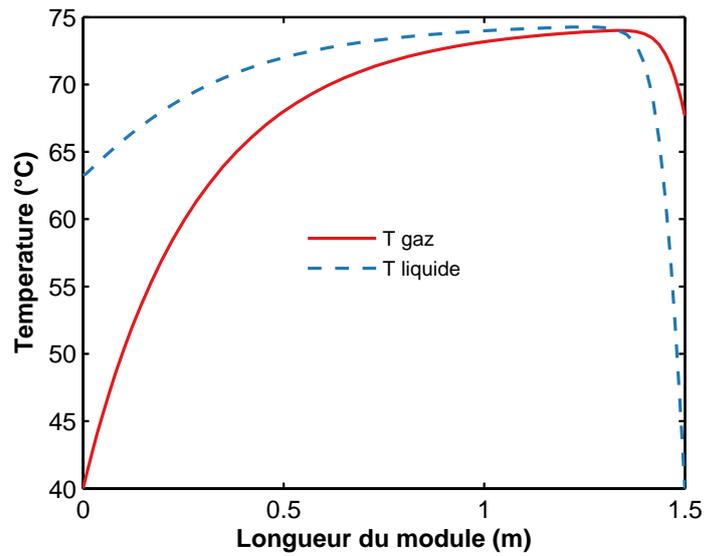
Des simulations ont donc été effectuées selon deux cas : un cas isotherme sans transfert d'eau, et un cas non isotherme avec transfert d'eau. Les données de simulation sont les mêmes que celles du cas de base ci-dessus.

La Figure C.3 présente les profils de température simulés en prenant un gaz saturé en entrée. Les profils de température sont rapportés en Figure C.3a pour le cas non isotherme et les profils de concentration en CO_2 en phase gaz et liquide sont rapportés en C.3b pour le cas isotherme sans transfert d'eau et le cas non isotherme avec transfert d'eau.

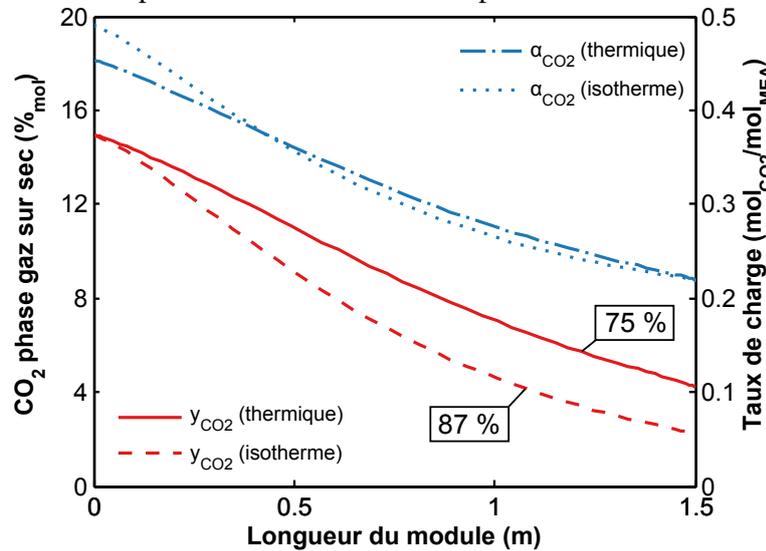
À partir des résultats de simulation, il apparaît que prendre en compte le transfert d'eau dans les fumées conduit à des prédictions plus faibles du taux de captage, égale à 75% au lieu de 87% en conditions isothermes sans transfert d'eau, soit environ 50% d'écart sur la fraction molaire en CO_2 en sortie. Cet abaissement du taux de captage peut être expliqué par deux phénomènes. Le premier est l'effet direct de la température, la Figure C.3 montre des profils de température semblables à ceux obtenus avec des garnissages avec des différences accrues entre les températures des phases du fait de la résistance supplémentaire au transfert de chaleur. L'augmentation de température augmente certes la cinétique réactionnelle, mais décroît aussi la solubilité du CO_2 et il semblerait que la limitation thermodynamique devienne significative.

Deuxièmement, l'évaporation massive d'eau peut pénaliser le transfert de matière. En effet, l'enthalpie de vaporisation de l'eau est de l'ordre de 40-45 kJ/mol et l'enthalpie d'absorption du CO_2 de l'ordre de -80 kJ/mol. Ceci signifie qu'en absorbant une mole de CO_2 , 80 kJ sont libérés en phase liquide, pouvant provoquer l'évaporation d'environ 2 moles d'eau. On ne se situe alors pas dans le cas d'une diffusion équimolaire et le terme convectif du flux de transfert de matière est non nul et de sens opposé à la force motrice de diffusion du CO_2 , limitant alors son absorption.

Ces quelques simulations mettent bien en avant le rôle primordial de l'eau et des effets thermiques sur le taux de captage. Beaucoup de questions restent toutefois à traiter. Le modèle suppose en effet que l'eau se condense directement en phase liquide et pas dans les pores, ce qui pourrait les boucher et réduire les conductances de transfert. Le modèle prédit que la température du gaz est inférieure à celle du liquide, il y a alors un risque que l'eau s'évaporant de la phase liquide se condense en surface de la membrane poreuse du côté gaz et forme un nouveau film liquide.



(a) Profils de température dans le contacteur pour le modèle non-isotherme



(b) Comparaison des profils de concentrations en phase gaz et liquide pour les deux approches

FIGURE C.3.: Simulations de contacteur membranaire avec un gaz saturé en eau en entrée pour les deux approches. Les encadrés indiquent le taux de captage atteint en sortie de contacteur

Toutes ces questions restent en suspens et montrent le besoin de dispositifs expérimentaux adaptés afin d'acquérir des informations sur le comportement de l'eau en conditions réelles d'absorption. Des mesures de profils de température donneraient par exemple beaucoup d'informations utiles pour la modélisation, ce qui pourrait éventuellement être réalisé par une succession de modules de fibres creuses avec une mesure de température et concentrations entre chaque module.

Dimensionnement et évaluation économique des opérations unitaires

Cette annexe résume d'une part les règles de dimensionnement des opérations unitaires appliquées pour l'évaluation économique ainsi que les corrélations et facteurs correctifs tirés de la littérature.

Des ouvrages dédiés traitent de l'estimation des coûts des équipements de génie chimique, voir par exemple les livres de Chauvel *et al.* (2001), Perry et Green (1997) ou encore Garrett (1989), dans lesquels des corrélations et des abaques sont fournis pour estimer un coût d'équipement à partir des principales grandeurs dimensionnantes telles que les masses, les surfaces ou les puissances.

A partir des corrélations, les coûts sont comparés en les convertissant selon la parité géographique (taux de change des monnaies) et la parité temporelle (évolution de l'indice de prix au cours du temps) à l'aide du CEPCI (Chemical Engineering Process Cost Index) :

$$\text{Coût}_{\text{Année } i} = \text{Coût}_{\text{Année } j} \frac{\text{CEPCI}_{\text{Année } i}}{\text{CEPCI}_{\text{Année } j}} \quad (\text{D.1})$$

Toutes les corrélations présentées ici ont été converties grâce au CEPCI en euros de l'année 2011 et l'analyse économique réalisée en euro 2011 constant et en supposant le marché associé stable dans le temps.

A chaque coût d'équipement s'ajoute différents frais de montage (génie civil, instrumentation, structure etc.) et frais indirects (transport, échafaudages etc.), pris en compte via un facteur d'installation dépendant du type d'opération :

$$C_{\text{installé}} = C_{\text{équipement}} \times f_{\text{inst}} \quad (\text{D.2})$$

Les facteurs d'installation f_{inst} des opérations unitaires usuelles suivant sont considérés :

- Ballon et colonne : 4,0
- Garnissage structuré : 1,5
- Échangeurs de chaleur : 3,2

- Compresseur : 2,7
- Corps de pompe : 3,0
- Moteur pour pompe : 3,0

D.1 COLONNES ET BALLONS

Dimensionnement

Colonnes Pour la simulation des colonnes de transfert, il est nécessaire de disposer du diamètre et de la hauteur de garnissage nécessaire. Le diamètre est calculé de façon à opérer à un maximum de 80 % de l'engorgement au sein de la colonne, ce diamètre est donc calculé de sorte que la vitesse du gaz soit 20 % inférieure à la vitesse de gaz à l'engorgement, calculée à l'aide des abaques fournis par le constructeur (Sulzer). La hauteur est une donnée d'entrée pour le calcul technico-économique, qui est soit fixée par l'utilisateur soit constitue un paramètre d'optimisation.

A la hauteur de garnissage, il est nécessaire d'ajouter la hauteur de la garde hydraulique ainsi que la hauteur nécessaire pour les autres internes de la colonnes : grilles de support des collecteurs de liquide en pied de chaque section de garnissage, plateaux distributeurs de liquide en tête de chaque section, zones d'injection de liquide et de gaz, zones pour les trous d'hommes et zone de désengagement du gaz intégrant un dévésiculeur. 10 minutes de rétention sont choisies pour le dimensionnement de la garde hydraulique. La hauteur des internes est estimée à 40 % de la hauteur de garnissage. La hauteur totale de la virole est ensuite calculée par addition des hauteurs de garnissage, des internes et de la garde hydraulique.

Ballons Les ballons peuvent être orientés horizontalement ou verticalement en fonction des débits de gaz et de liquide en sortie du ballon. Les deux dimensionnements sont effectués et le plus économique est retenu. Les règles de dimensionnement présentés par Svrcek et Monnery (1993) sont appliquées pour chacun des designs. 10 minutes de rétention sont également considérées pour le choix de la hauteur nominale de liquide.

Calcul de l'épaisseur de la paroi L'épaisseur e d'acier nécessaire dépend de la pression d'opération et de la résistance de l'acier utilisé (Chauvel *et al.*, 2001) :

$$e_{[\text{mm}]} = \max\left(2 + \frac{r_{[\text{mm}]}P_{[\text{bar}]}}{\sigma_{m, [\text{bar}]} - 0,6P_{[\text{bar}]}}; 8.0\right) \quad (\text{D.3})$$

où r est le rayon du récipient ou de la colonne, P la pression, et σ_m la contrainte maximale de l'acier.

On prendra comme contraintes $\sigma_m = 967$ bar pour de l'acier carbone ordinaire et $\sigma_m = 1230$ bar pour de l'acier inox (valable pour des températures inférieures à 350 °C).

Calcul des masses des viroles et des fonds A partir du diamètre D , hauteur H et épaisseur e de la virole, la masse de la virole peut être estimée :

$$m_V[\text{kg}] = 24,7 e_{[\text{mm}]} D_{[\text{m}]} H_{[\text{m}]} \quad (\text{D.4})$$

Les fonds comprennent les deux extrémités de la virole et sont supposés elliptiques, la masse des deux fonds est alors déterminée par la relation suivante :

$$m_F[\text{kg}] = (19,3240 D_{[\text{m}]}^2 - 2,8079 D_{[\text{m}]}) e_{[\text{mm}]} \quad (\text{D.5})$$

Coût des accessoires Le coût des accessoires s'estime par :

$$C_{acc,col}[\text{€}_{2011}] = 2110 f_m (m_V + m_F)^{0,3225} \quad (\text{D.6})$$

$$C_{acc,ballon}[\text{€}_{2011}] = 505 f_m (m_V + m_F)^{0,4193} \quad (\text{D.7})$$

Avec les coefficients correctifs des matériaux $f_m = 1$ pour de l'acier carbone, $f_m = 1,7$ pour de l'acier inox.

Coût des colonnes et ballons

$$C_{col/ballon}[\text{€}_{2011}] = 6,7 f_b f_m f_e f_t \frac{m_V + 1,5 m_F}{D_{[\text{m}]}^{0,214}} + C_{acc,col/ballon} \quad (\text{D.8})$$

avec

- $f_b = 1$ pour une colonne, $f_b = 0,95$ pour un ballon
- $f_m = 1$ pour de l'acier carbone, $f_m = 2,3$ pour de l'acier inox
- f_e le facteur correctif de l'épaisseur $f_e = \frac{6694}{e^4} - \frac{2715}{e^3} + \frac{395,6}{e^2} - \frac{21,3}{e} + 1,173$
- f_t le facteur correctif de taille $f_t = 1$ si le diamètre est compris entre 2 et 6 m et 2 si le diamètre est supérieur à 6 m

Coût du garnissage structuré Pour du garnissage Mellapak d'aire interfaciale $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$, on prendra :

$$C_{garnissage}[\text{€}_{2011}] = 800 f_m V_{[\text{m}^3]} \quad (\text{D.9})$$

avec V le volume de garnissage et $f_m = 1$ pour de l'acier carbone, $f_m = 2,3$ pour de l'acier inox. Un facteur de sur-dimensionnement de 20 % est appliqué sur la hauteur de garnissage calculée par le simulateur de procédé pour le calcul du coût.

D.2 ÉCHANGEURS DE CHALEUR

La spécification des échangeurs de chaleur pour la simulation est le pincement minimal toléré le long de l'échangeur, la quantité de chaleur échangée s'en déduit alors. Pour l'estimation du coût, il est nécessaire de déterminer la surface à l'aide de l'équation (2.80) de la page 65. Les moyennes logarithmiques des différences de température $\Delta T_{ml,i}$ de chaque zone de l'échangeur ainsi que les quantités de chaleur échangées Q_i sont calculées par le simulateur de procédé. Il reste alors à estimer les coefficients globaux d'échange thermique U_i qui vont dépendre du type de fluide et de la technologie sélectionnée. Des échangeurs à plaques sont systématiquement choisis pour les échangeurs de chaleur, excepté pour les rebouilleurs qui sont des échangeurs tubes/calandre de type Kettle.

Ces coefficients peuvent être estimés à l'aide de corrélations en fonction des propriétés des fluides mais pour une analyse économique sommaire mise en œuvre dans cette étude, on utilisera plutôt des ordres de grandeurs en fonction de l'échangeur et du type d'échange réalisé :

- Évaporation de liquide - condensation de vapeur : 6000 W/(m².K)
- Circulation forcée de liquide - condensation de vapeur : 4000 W/(m².K)
- Circulation forcée de liquide - circulation forcée de liquide : 3000 W/(m².K)
- Bouilleur Kettle : 2500 W/(m².K)

Tubes et calandre

Pour des pressions inférieures à 20 bar, des températures inférieures à 300 °C et des surfaces supérieures à 1000 m², on peut estimer le coût de l'échangeur (Chauvel *et al.*, 2001) :

$$C_{éch}[\text{€}_{2011}] = 2460 f_t f_m (S_{[m^2]})^{0,61} \quad (\text{D.10})$$

avec le facteur de matériau dépendant des matériaux des tubes et de la calandre :

		Calandre	
		Carbone	Inox
Tubes	Carbone	1	2,2
	Inox	2,0	3,5

f_t dépend du type d'échangeur : $f_t = 1$ si deux passes simples ; $f_t = 1,2$ si bouilleur Kettle.

Échangeurs à plaques

Pour des pressions inférieures à 10 bar, des températures inférieures à 300 °C et des surfaces supérieures à 500 m², on peut estimer le coût de l'échangeur (Chauvel *et al.*, 2001) :

$$C_{éch. [\text{€}_{2011}]} = 10845 f_m (S_{[\text{m}^2]})^{0,60} \quad (\text{D.11})$$

avec S la surface d'échange ; $f_m = 1$ pour de l'acier carbone ; $f_m = 2,5$ pour de l'acier inox.

D.3 COMPRESSEURS

Les spécifications d'un compresseur sont : la pression de sortie, le rendement isentropique η_{comp} et le rendement électro-mécanique η_{mech} . La température et l'état du courant de sortie sont calculés à partir de la température isentropique et d'un calcul de flash à température et pression fixées :

$$T_{iso} = T_{in} \left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} ; \quad T_{out} = T_{in} + \frac{T_{iso} - T_{in}}{\eta_{isoS}} \quad (\text{D.12})$$

Le travail du compresseur se calcule par :

$$W_{[W]} = \frac{G_{mol}}{\eta_{comp} \cdot \eta_{mech}} R T_{in} \left[\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (\text{D.13})$$

avec $\gamma = C_p/C_v$, G_{mol} le débit molaire (mol/s) et P_{out}/P_{in} le rapport de compression. Pour des compresseurs auxiliaires (hors compresseurs de CO₂), on prendra $\eta_{comp}=80\%$ et $\eta_{mech}=95\%$.

Le coût du compresseur est corrélé à la pression de refoulement et à la puissance nécessaire par (Garrett, 1989) :

$$C_{comp. [\text{€}_{2011}]} = 1930 f_p f_m (P_{[kW]})^{0,80} \quad (\text{D.14})$$

Avec le facteur de pression $f_p = 1$ pour $P_{out} < 75$ bars ; 1,08 pour $75 < P_{out} < 100$ bars ; 1,16 pour $100 < P_{out} < 150$ bars. Et le facteur de matériau $f_m = 1$ pour de l'acier carbone ; $f_m = 2,5$ pour de l'acier inox.

D.4 POMPES

Le travail d'une pompe se calcule en fonction de l'élévation de pression :

$$W_{[W]} = \frac{W_{arbre}}{\eta_{mech}} = \frac{Q_L}{\eta_{mech} \cdot \eta_{pompe}} \Delta P \quad (\text{D.15})$$

avec W_{arbre} le travail sur l'arbre de rotation (en W), η_{mech} le rendement électromécanique de la pompe, η_{pompe} le rendement de la pompe, Q_L le débit volumique de liquide (m^3/s) et ΔP l'élévation de pression (en Pa). Les pompes de recirculation du solvant étant de puissance importante (consommation > 1MW), on prendra des rendements de $\eta_{pompe}=75\%$ et $\eta_{mech}=95\%$.

L'élévation (légère) de température engendrée par la pompe est calculée à partir de la puissance dissipée par :

$$\Delta T = \frac{(1 - \eta_{pompe}) W_{arbre}}{\dot{m}_L C p_L} \quad (D.16)$$

Le coût d'une pompe comprend le coût du corps de la pompe et du moteur pour l'entraîner (Perry et Green, 1997) :

$$C_{pompe} [€_{2011}] = 322 f_m (P_{[kW]})^{0,67} \quad (D.17)$$

$$C_{moteur} [€_{2011}] = 1210 (P_{[kW]})^{0,77} \quad (D.18)$$

avec le facteur de matériau $f_m = 1$ pour de l'acier carbone ; $f_m = 1,2$ pour de l'acier inox. Cette corrélation est valable en-dessous de 300 °C. Les pompes sont agencées en redondance afin de traiter 3 fois 50 % de la charge.

D.5 MÉLANGEURS, VANNES ET SÉPARATEURS DE COURANT

Les mélangeurs sont constitués de deux entrées mélangées en une seule sortie, le calcul du courant de sortie est réalisé en effectuant un calcul de flash isobare et adiabatique. Aucune spécification supplémentaire n'est nécessaire.

La vanne effectue une détente du fluide, le courant de sortie est alors calculé en effectuant un calcul de flash adiabatique à la pression de sortie spécifiée.

Le séparateur de courant consiste simplement à diviser le courant principal en deux courants ou plus, il est nécessaire de spécifier les taux de partage. Seuls les bilans massiques sont alors réalisés.

Ces trois opérations unitaires ne sont pas chiffrées économiquement du fait de leur très faible coût par rapport aux autres équipements du procédé.

D.6 PRÉ-CONDITIONNEMENT ET TRAIN DE COMPRESSION

Le pré-conditionnement des fumées est une suite d'opérations visant à réduire les teneurs en oxydes de soufre et d'azote des fumées via une colonne de lavage à la soude. Comme cet élément ne dépend pas du procédé de captage choisi, son coût installé a été calculé pour un train de traitement (la moitié du débit des fumées) et est utilisé pour tous les procédés. Ce coût (facteur d'installation inclus) est estimé à

7 M€₂₀₁₁ par train de traitement.

De même, la compression du CO₂ est estimée à 65 M€₂₀₁₁ par train pour amener le CO₂ de 2 à 110 bars. Ce coût comprend les compresseurs, les échangeurs intermédiaires de refroidissement et les tamis moléculaires. Comme ce coût est estimé pour du CO₂ disponible à 2 bars, il conviendra de l'ajuster. Pour une pression d'entrée inférieure à 2 bars, il faut ajouter le coût d'un compresseur permettant de comprimer jusqu'à 2 bars (relation D.14). Pour une pression d'entrée supérieure à 2 bars, il faut enlever le coût des étages de compression de 2 bars à cette pression. Cette méthode fournit de très bonnes estimations du coût total d'un train de compression en calculant le coût d'un unique compresseur.

Aperçu du logiciel développé

Le logiciel développé a été analysé à l'aide du logiciel de profilage de code *Understand*TM, notamment pour générer automatiquement la métrique du code, résumée dans le Tableau E.1. La Figure E.1 présente une vue simplifiée du logiciel développé avec les éléments principaux. L'arborescence des répertoires et fichiers du projet ainsi que le type d'opérations réalisées dans chaque fichier sont présentés dans la Figure E.2.

TABLE E.1.: Résumé de la métrique du code

Logiciel développé			
- Nombre de lignes non-vides	26 610	- Fichiers	66
dont lignes de code	17 229	- Sous-programmes	449
Total avec bibliothèques numériques			
- Nombre de lignes non-vides	65 970	- Fichiers	90
dont lignes de code	35 624	- Sous-programmes	649

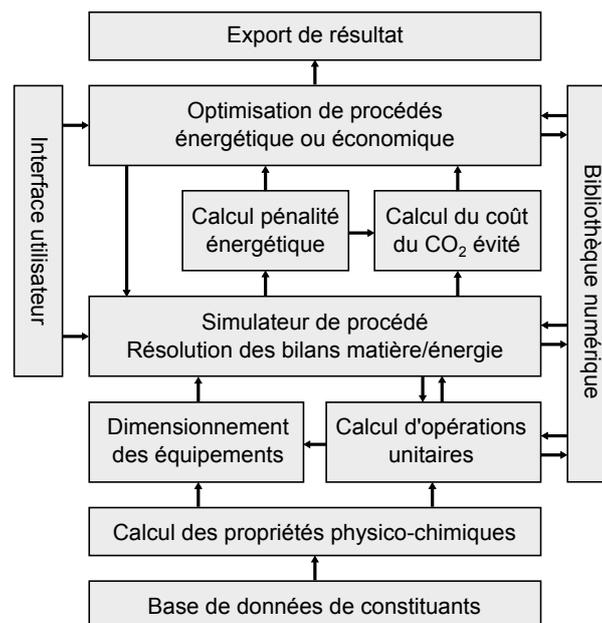


FIGURE E.1.: Vue générale de l'outil de simulation et d'optimisation de procédé

□ Main.f90>	Fichier principal, appels des routines
□ mod_common.f90>	Module général comprenant les déclarations de types dérivés & interfaces d'appels

□ compounds/>	Base de données des constituants
□ Compounds.f90>	Initialisation des propriétés physico-chimiques
□ Compound-AMP.f90>	Données physico-chimiques de l'AMP
□ Compound-MEA.f90>	Données physico-chimiques de la MEA
□ Compound-NH3.f90>	Données physico-chimiques de NH3
□ ReacSet.f90>	Gestion des systèmes réactionnels (équilibres, cinétiques)
□ ReacSet-AMP.f90>	Données cinétiques pour l'AMP
□ ReacSet-MEA.f90>	Données cinétiques pour la MEA
□ ReacSet-NH3.f90>	Données cinétiques pour NH3

□ numerical/>	Bibliothèques numériques (minpack, NLPQLP, linpack, openMP)
[...]		et méthodes spécifiques (réseaux neuronaux, collocation orthogonale, Broyden)

□ process/>	Simulation de procédés
□ Controllers.f90>	Gestion des variables et fonctions des contrôleurs
□ EnergyPenalty.f90>	Calcul de la pénalité énergétique
□ EquipmentManage.f90>	Gestion des équipements, définition des spécifications
□ Interfaces_UnitOperations.f90>	Interfaces d'appels des opérations unitaires
□ Partitioning.f90>	Partitionnement et séquençage du procédé
□ ProcessManage.f90>	Gestion du procédé : initialisation du procédé, connectivité, export des résultats
□ ProcessOptimParam.f90>	Optimisation de procédés
□ ProcessSimul.f90>	Simulateur de procédés
□ TechnoEconomic.f90>	Coût des équipements, CAPEX, OPEX, LCOE et coût du CO ₂ évité

□ ProcessList/>	Liste de procédés : 1 fichier par schéma de procédé
□ ICA.f90		Définition du procédé : spécification des opérations unitaires, connectivité
□ LVC.f90		des courants, choix des courants coupés
□ SOC.f90		Définition des variables d'optimisation et contrôleurs
□ SSF.f90		Initialisation des courants coupés
□ TwoColumns.f90		Récupération des grandeurs pour le calcul de la fonction objectif

□ thermochemistry/>	Serveur de propriétés
□ BubblePoint.f90>	Calcul de point de bulle
□ DewPoint.f90>	Calcul de point de rosée
□ eUNIQUAC.f90>	Modèle eUNIQUAC
□ GibbsReactor.f90>	Équilibres chimiques
□ MixProperties.f90>	Propriétés de mélanges
□ PengRobinson.f90>	Équation de Peng-Robinson
□ PureProperties.f90>	Propriétés des corps purs

□ regression/>	Outil de régression thermodynamique
□ BatchThermo.f90>	Calcul d'écart aux données expérimentales renseignées
□ Regression.f90>	Algorithme d'optimisation
□ ValidationThermo.f90>	Génération de courbes

□ transfer/>	Phénomènes de transfert gaz-liquide
□ DiffusionCoefficients.f90>	Calcul des coefficients de diffusion
□ Hydrodynamic.f90>	Propriétés hydrodynamiques
□ TransportEqn.f90>	Équations de transport
□ SolveTransportEqn.f90>	Résolution des équations de transport

□ film_models/>	Modèles de film
□ film_DiffReac.f90>	Film de diffusion-réaction
□ film_EaDeff.f90>	Film à facteur d'accélération
□ film_EaDeff_Strip.f90>	Film à facteur d'accélération limite
□ film_MembraneContactor.f90>	Film pour contacteur membranaire

□ unit_operations/>	Opérations unitaires
□ Absorber.f90>	Colonne d'absorption
□ AbsorberNN.f90>	Colonne d'absorption avec réseaux neuronaux
□ Flashes.f90>	Flashes réactifs (QP, TP)
□ HeatX.f90>	Échangeurs de chaleur
□ MembraneContactor.f90>	Contacteur membranaire
□ Mixer.f90>	Mélangeurs
□ PressureChange.f90>	Changement de pression : vanne, pompe, compresseur
□ Splitter.f90>	Séparateurs de courants
□ Stripper.f90>	Colonne de stripage
□ StripperNN.f90>	Colonne de stripage avec réseaux neuronaux

FIGURE E.2.: Arborescence du projet et rôle de chaque fichier (hors bibliothèques numériques)

Liste de communications

Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

- T. NEVEUX, Y. LE MOULLEC, J-P. CORRIOU, E. FAVRE : Modeling CO₂ capture in amine solvents : prediction of performance and insights on limiting phenomena. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52, pp. 4266-4279.

Communications dans des congrès internationaux avec comité de sélection

- T. NEVEUX, Y. LE MOULLEC, J-P. CORRIOU, E. FAVRE : A rigorous optimization method of operating parameters for amine-based CO₂ capture processes. Poster présenté au congrès *International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT'11)*, 18-22 novembre 2012, Kyōto (Japon).
Acte de congrès publié dans *Energy Procedia*, 2013, 37, pp. 2084-2093.
- C. TONG, C. CEBAMANOS PEREZ, J. CHEN, J.C. VALLE MARCOS, T. NEVEUX, Y. LE MOULLEC : Measurement and calculation of CO₂ solubility and absorption kinetic rate in aqueous solutions of TEDA and DMEA. Poster présenté au congrès *International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT'11)*, 18-22 novembre 2012, Kyōto (Japon).
Acte de congrès publié dans *Energy Procedia*, 2013, 37, pp. 1821-1829.
- T. NEVEUX, Y. LE MOULLEC, J-P. CORRIOU, E. FAVRE : Interaction between process architecture and solvent properties for amine-based CO₂ capture. Conférence orale au congrès *2nd Post Combustion Capture Conference (PCCC'2)*, 17-20 septembre 2013, Bergen (Norvège).
- T. NEVEUX, Y. LE MOULLEC, J-P. CORRIOU, E. FAVRE : Energy performance of CO₂ capture processes : interaction between process design and solvent. Conférence orale au congrès *16th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'13)*, 29 septembre - 2 octobre 2013, Rhodes (Grèce).
- T. NEVEUX, C. CASTEL, Y. LE MOULLEC, E. FAVRE : Investigating the impact of non-isothermal behavior and the role of water transfer in membrane contactors for CO₂ capture. Conférence orale au congrès *2013 AIChE Annual Meeting*, 3-8 novembre 2013, San Francisco (États-Unis).

Communications dans des congrès nationaux avec comité de sélection

- A. BIGET, T. NEVEUX, J-P. CORRIOU, Y. LE MOULLEC : Développement d'un outil d'identification des paramètres thermodynamiques pour le captage de CO₂ par absorption chimique. Conférence orale au *XIV^e congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)*, 8-10 octobre 2013, Lyon.

Livrables de projet

- Y. LE MOULLEC, T. NEVEUX, A. CHIKUKWA, K.A. HOFF : Literature review of process modifications improving amine-based CO₂ capture processes performances, livrable D25.3a, octobre 2013. Projet Européen FP-7 OCTAVIUS (GA No. 295645).
- Y. LE MOULLEC, M. KANNICHE, T. NEVEUX : Qualification de la faisabilité industrielle et des plages d'intérêt pour le concept NH₃-contacteur membranaire, jalon 4, juin 2013. Projet ANR Amélie-CO₂ (EESI 2009).

Modélisation et optimisation des procédés de captage de CO₂ par absorption chimique

Résumé. Les procédés de captage de CO₂ par absorption chimique engendrent une importante pénalité énergétique sur la production électrique des centrales à charbon, constituant un des principaux verrous technologiques au déploiement de cette filière. L'objectif de cette thèse est de développer et valider une méthodologie à même d'évaluer précisément le potentiel d'un procédé de captage aux amines donné. La phénoménologie de l'absorption chimique a été étudiée en détail et représentée par des modèles à l'état de l'art. Le modèle e-UNIQUEAC a été utilisé pour décrire les équilibres chimiques et de phases des solutions électrolytiques et les paramètres du modèle ont été régressés pour quatre solvants. Un modèle hors-équilibre a été utilisé pour représenter le transfert couplé de matière et de chaleur, accéléré par les réactions chimiques. Les modèles de colonnes d'absorption et de strippage ont été validés avec succès sur des données expérimentales d'un pilote industriel et d'un pilote de laboratoire. L'influence des différents phénomènes sur les efficacités de séparation a été explicitée afin d'isoler les phénomènes les plus impactants. Une méthodologie a alors été proposée pour évaluer la pénalité énergétique, incluant les consommations thermiques et électriques, liée à l'implémentation d'un procédé de captage et de compression de CO₂ sur une centrale à charbon supercritique avancée. Une méthode d'estimation du coût de l'électricité est proposée pour quantifier les dépenses opératoires et d'investissement liées à l'installation d'un tel procédé. L'environnement de simulation et d'évaluation de procédés obtenu a ensuite été couplé à une méthode d'optimisation non-linéaire afin de déterminer les paramètres opératoires et les dimensions des équipements maximisant les performances énergétiques et économiques. Cette méthodologie a alors été appliquée à l'optimisation de cinq architectures de procédés opérant avec une solution aqueuse de monoéthanolamine à 30% massique : le procédé conventionnel à deux colonnes et quatre modifications de ce procédé. La comparaison des performances montre que les modifications utilisant un effet de pompe à chaleur amènent les meilleurs gains.

L'utilisation de l'analyse technico-économique en tant que critère d'évaluation de la performance d'un procédé, couplée à un algorithme d'optimisation, a prouvé sa capacité à déterminer les valeurs des nombreux paramètres opératoires et de dimensionnement optimales, à la fois énergétiquement et économiquement. Cette méthodologie pourrait être étendue pour traiter d'autres systèmes industriels pour lesquels les compromis technico-économiques entre investissement et performance sont déterminants.

Mots clés : captage CO₂, absorption chimique, modélisation, optimisation, procédés, technico-économie

Modeling and optimization of CO₂ capture processes by chemical absorption

Abstract. CO₂ capture processes by chemical absorption lead to a large energy penalty on efficiency of coal-fired power plants, establishing one of the main bottleneck to its industrial deployment. The objective of this thesis is the development and validation of a global methodology, allowing the precise evaluation of the potential of a given amine capture process. Characteristic phenomena of chemical absorption have been thoroughly studied and represented with state-of-the-art models. The e-UNIQUEAC model has been used to describe vapor-liquid and chemical equilibria of electrolyte solutions and the model parameters have been identified for four solvents. A rate-based formulation has been adopted for the representation of chemically enhanced heat and mass transfer in columns. The absorption and stripping models have been successfully validated against experimental data from an industrial and a laboratory pilot plants. The influence of the numerous phenomena has been investigated in order to highlight the most limiting ones. A methodology has been proposed to evaluate the total energy penalty resulting from the implementation of a capture process on an advanced supercritical coal-fired power plant, including thermal and electric consumptions. Then, the simulation and process evaluation environments have been coupled with a non-linear optimization algorithm in order to find optimal operating and design parameters with respect to energetic and economic performances. This methodology has been applied to optimize five process flow schemes operating with an monoethanolamine aqueous solution at 30 % by weight : the conventional flow scheme and four process modifications. The performance comparison showed that process modifications using a heat pump effect give the best gains.

The use of technical-economic analysis as an evaluation criterion of a process performance, coupled with a optimization algorithm, has proved its capability to find values for the numerous operating and design parameters, leading to optimal solutions both energetically and economically relevant. Such a methodology could be extended to treat other industrial systems where critical tradeoffs have to be made between investment and performance.

Keywords : CO₂ capture, chemical absorption, modeling, optimization, process, technical-economic analysis