



HAL
open science

Comparaison du captage du CO₂ en postcombustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques : Évaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation

Carol Toro Molina

► To cite this version:

Carol Toro Molina. Comparaison du captage du CO₂ en postcombustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques : Évaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0029 . pastel-00935386v1

HAL Id: pastel-00935386

<https://pastel.hal.science/pastel-00935386v1>

Submitted on 23 Jan 2014 (v1), last revised 16 Jun 2016 (v2)

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.

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des Mines de Paris

Spécialité « Génie des Procédés »

présentée et soutenue publiquement par

Carol TORO MOLINA

le 26 Juin 2013

Comparaison du captage du CO_2 en post-combustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques. Evaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation

Directeur de thèse : **Chakib BOUALLOU**

Jury

M. Chakib Bouallou, Professeur, CES, MINES-ParisTech

M. Lionel Estel, Professeur, LSPC, INSA, ROUEN

M. Alain Gaunand, Professeur, CTP, MINES-ParisTech

M. Mohamed Kanniche, Docteur, EDF-R&D, Chatou

M. Olivier Lorain, Docteur, Polymem, Toulouse

M. Jean-Christophe Remigy, Maître de conférence (HDR), LGC, Toulouse

M. José Sanchez-Marcano, Directeur de recherche, CNRS, Montpellier

Examineur

Rapporteur (Président)

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

MINES ParisTech
Centre Efficacité Énergétique des Systèmes
5 rue Léon Blum, 91120 Palaiseau, France

**T
H
È
S
E**

Remerciements

Je souhaite exprimer ma plus sincère gratitude à M. Chakib Bouallou pour m'avoir encadré pendant la thèse. Je le remercie d'avoir partagé ses connaissances avec moi et pour m'avoir permis de réaliser mon travail dans des conditions idéales et aussi pour ses encouragements jusqu'au bout. Son soutien constant et l'intérêt qu'il a porté à mon travail m'ont énormément aidé dans mon apprentissage de la recherche. Je souhaite également adresser un grand merci à M. Denis Clodic puis à Maroun Nemer, directeurs successifs du Centre Efficacité énergétique des Systèmes pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à chacun des membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. J'exprime ma gratitude à M. Lionel Estel et à M. José Sanchez-Marcano, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en tant que rapporteurs de thèse, ainsi qu'à M. Mohamed Kanniche, à M. Olivier Lorain, à Jean-Christophe Rémy et à M. Alain Gaunand pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je profite également de l'occasion pour remercier les personnels administratifs, Philomène, Marie-Astrid, Rocío, Joëlle et tous les techniciens en particulier Franck et Guillaume (tu avais raison, ton esprit sera toujours dans le laboratoire, surtout dans les boulons !). Merci pour votre précieuse aide pour la réalisation des pilotes, et toute l'expérience technique apportée.

Plus généralement, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes du CES, trop nombreuses pour être citées, pour les bons moments passés ensemble dans le travail comme en dehors. Je garderai notamment toujours la saveur de ces pauses cafés, espaces de vraie discussion. Merci à Ana, Aurélie, Elodie, Yannick, Philippe Gérard, . . . à leur enthousiasme, parfois débordant, qui contribue à l'ambiance de travail agréable et propice à la recherche.

Finalement, j'exprime mon immense gratitude à ma famille, mes parents, mon frère et mon mari, pour m'avoir soutenu durant toutes ces années. A ma fille que j'adore, merci, tu es le moteur de mon existence. Gracias por apoyarme y por amarme. No importa la distancia, los llevo siempre en mi corazón.

Table des matières

Page de garde	1
Remerciements	2
Table de matières	v
Table de figures	ix
Liste de tableaux	1
Introduction	5
Nomenclature	5
1 Revue bibliographique	9
1.1 Introduction	9
1.2 Contexte : Généralités sur le captage de CO_2	9
1.2.1 Le captage en post-combustion	10
1.2.2 Le captage en pré-combustion	11
1.2.3 L'oxycombustion	11
1.2.4 La combustion en boucle chimique ou (CLC : Chemical Looping Combustion) . .	11
1.2.5 Stockage de CO_2	11
1.2.6 Coût de captage et de stockage de CO_2	12
1.2.7 Conclusion	12
1.3 Etat de l'art sur le captage du CO_2 en post-combustion avec la méthode d'absorption chimique	13
1.3.1 Capacité d'absorption de l'ammoniaque	14

1.3.2	Mécanisme réactionnel du système $NH_3-CO_2-H_2O$	17
1.3.3	Constantes cinétiques d'absorption	20
1.3.4	Procédés de captage de CO_2 par l'ammoniaque	20
1.3.4.1	<i>Procédé conventionnel</i>	20
1.3.4.2	<i>Procédé chilled ammonia ou CAP</i>	21
1.3.4.3	<i>Procédé ECO_2</i>	22
1.3.5	Pertes en solvant par volatilité	24
1.3.6	Régénération de l'ammoniaque	27
1.3.7	Comparaison de l'efficacité de captage et de la régénération entre les différents procédés dans les centrales thermiques	30
1.3.8	Etude économique	32
1.3.9	Défis techniques de la <i>R&D</i> et objectifs des projets en cours dans le captage du CO_2 en post-combustion	32
1.3.10	Axe de progrès des nouveaux solvants	34
1.3.11	Conclusion	37
1.4	Etat de l'art sur l'absorption du CO_2 à travers un contacteur membranaire	38
1.4.1	Nature de la membrane	39
1.4.2	Contacteur membranaire	39
1.4.3	Membranes poreuses	40
1.4.3.1	Mouillage d'une membrane	41
1.4.3.2	Pression de percée	41
1.4.4	Membranes denses et membranes asymétriques	43
1.4.5	Critères de conception du module	44
1.4.6	Stabilité à long terme de la membrane	45
1.4.7	Solvants utilisés pour le captage du CO_2 avec le contacteur membranaire	46
1.4.8	Captage du CO_2 par l'ammoniaque à travers un contacteur membranaire	46
1.4.9	Régénération du solvant et extraction du CO_2 à travers un contacteur membranaire	47
1.4.10	Conclusion	49
2	Absorption du CO_2 par des solutions aqueuses d'ammoniac	50
2.1	Introduction	50
2.2	Montage et protocole expérimentaux pour l'absorption du CO_2	50

2.2.1	Description de l'appareillage	50
2.2.2	Corrélation de transfert	51
2.2.3	Préparation et chargement de la solution	52
2.2.4	Acquisition et traitement des données	53
2.2.5	Répétabilité et reproductibilité des essais d'absorption de CO_2 dans l'ammoniac	53
2.3	Résultats expérimentaux de l'absorption du CO_2	54
2.3.1	Influence du taux de charge sur l'absorption du CO_2	54
2.3.2	Précipitation de sels d'ammonium	55
2.3.3	Solubilité du CO_2	56
2.3.4	Enthalpie de la solution aqueuse d'ammoniac	57
2.4	Identification des paramètres cinétiques	60
2.4.1	Modélisation du système CO_2/NH_3	65
2.4.2	Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel simple	66
2.4.3	Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel zwitterion	68
2.4.4	Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel plus complet	70
2.5	Discussion	71
3	Transfert gaz-liquide : Absorption du CO_2 avec intensification membranaire	73
3.1	Introduction	74
3.2	Montage et méthode expérimental utilisé pour l'absorption du CO_2 avec intensification membranaire	74
3.2.1	Matériels	74
3.2.1.1	Contacteurs membranaires	74
3.2.1.2	Composants utilisés	75
3.2.2	Analyse par chromatographie en phase gazeuse	76
3.2.3	Description du banc d'essai	76
3.2.4	Protocole expérimental	78
3.2.5	Répétabilité de la mesure du chromatographe	79
3.2.6	Répétabilité et reproductibilité des essais	79
3.2.7	Problèmes liés à l'utilisation des contacteurs membranaires	80
3.3	Résultats expérimentaux de l'absorption du CO_2 avec intensification membranaire	81

3.3.1	Effet des paramètres opératoires sur les fibres poreuses	81
3.3.1.1	Effet de la vitesse de passage de la phase gaz et du liquide	81
3.3.1.2	Effet de la fraction volumique de CO_2	82
3.3.1.3	Effet de la concentration en NH_3	83
3.3.2	Effet des paramètres opératoires sur fibres composites Oxyplus	83
3.3.2.1	Effet de la vitesse de passage de la phase gaz	83
3.3.2.2	Effet de la vitesse de passage de la phase liquide	84
3.3.2.3	Effet de la fraction volumique de CO_2	85
3.3.2.4	Effet de la concentration en NH_3	85
3.3.2.5	Effet du taux de remplissage du module	86
3.3.3	Effet des paramètres opératoires sur fibres composites PP-Téflon AF	87
3.3.3.1	Effet du taux de remplissage du module	87
3.3.3.2	Effet de la température	87
3.3.4	Comparaison des performances des fibres poreuses et des fibres composites	89
3.3.5	Régénération de la solution d'ammoniac	91
3.3.5.1	Module Oxyphan-Téflon 27 Fibres	92
3.3.5.2	Module Oxyphan-Téflon 54 Fibres	94
3.3.5.3	Module Oxyplus 210 Fibres	95
3.4	Intensification du transfert gaz-liquide	97
3.4.1	Coefficient de transfert de matière global	98
3.4.2	Résultats de l'intensification gaz-liquide	99
3.5	Conclusion	100
4	Intégration du procédé de captage dans la centrale charbon pulvérisé (CP)	102
4.1	Introduction	102
4.2	Modèle thermodynamique	102
4.3	Description de la centrale charbon pulvérisé (CP)	103
4.4	Description du procédé de captage	107
4.5	Optimisation du procédé de captage	108
4.5.1	Colonne d'absorption	108
4.5.1.1	Compression des fumées	108

4.5.1.2	Nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption	109
4.5.2	Colonne de régénération	110
4.5.2.1	Pression de la colonne de régénération	110
4.5.2.2	Nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération	110
4.5.2.3	Influence de la concentration en ammoniac et du taux de charge pauvre .	110
4.5.3	Compression des fumées et du flux de CO_2	110
4.5.4	Consommation d'énergie pour différents solvants	112
4.5.5	Impact de l'absorption de CO_2 sur le rendement de la centrale CP	112
4.5.6	Impact du captage de CO_2 sur le rendement de la centrale CP utilisant un contac- teur membranaire	113
4.6	Conclusion	116
5	Conclusion générale et perspectives	117
	Références bibliographiques	121
A	Propriétés physico-chimiques du système $CO_2 - H_2O - NH_3$	130
A.1	Masse volumique d'une solution aqueuse d'ammoniac	130
A.2	Viscosité d'une solution aqueuse d'ammoniac	131
A.3	Constante de Henry du CO_2	131
A.4	Coefficient de diffusion du CO_2	132
A.5	Coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gaz	132
B	Détermination du taux de charge de la solution d'ammoniac avec le pH	133
B.1	Description de l'appareillage utilisé	133
B.2	Description de l'expérience	134
C	Modèle thermodynamique	137
D	Algorithme génétique	140

Table des figures

1	Emissions de gaz à effet de serre	5
1.1	Principes de captage.	10
1.2	Effet de la concentration du solvant sur l'efficacité du captage et le taux de charge maximum [101]	15
1.3	Efficacité de captage du CO_2 de la MEA , la DGA et NH_3 à $T = 293 K$, pression atmosphérique et à différents ratios de CO_2 et d'amine [74]	16
1.4	Procédé conventionnel	22
1.5	Procédé CAP	23
1.6	Procédé ECO_2	23
1.7	a. Perte de poids de la solution d'ammoniac par évaporation ($313 K$, 60 % d'humidité relative, 10 wt% d'ammoniaque, 1 wt% d'additif); b. Perte de poids d'ammoniaque par évaporation lors de l'absorption du CO_2 ($313 K$, 10 wt% d'ammoniaque, 1 wt% d'additif, surface normalisée) [103]	26
1.8	Comparaison de l'énergie de régénération des solutions d'ammoniac avec une solution de MEA 20 % en masse [45]	29
1.9	Schéma d'un contacteur membranaire et morphologie microscopique d'une fibre creuse avec une peau dense extérieure	40
1.10	Mode de fonctionnement des membranes	40
2.1	Schéma de principe de l'appareillage expérimental (Cellule de Lewis)	51
2.2	Exemple d'une courbe d'acquisition de données d'absorption de CO_2 NH_3 2 % wt $\alpha = 0,2$ et $T = 288 K$	53
2.3	Essais de répétabilité - Température $288 K$ concentration en ammoniaque 3 %wt	54
2.4	Taux de charge en fonction du temps de réaction	55
2.5	Observation du précipité de sels d'ammonium dans la cellule de Lewis	56
2.6	Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse d'ammoniac à différentes températures	57
2.7	Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse d'ammoniac à différentes concentrations massiques	58
2.8	Enthalpie de solution avec le CO_2 pour l'ammoniaque	58

2.9	Calcul de l'énergie d'activation et du facteur A de la loi d'Arrhenius	62
2.10	Comparaison de l'absorption du CO_2 par différents solvants	63
2.11	Comparaison des résultats avec ceux de la littérature	64
2.12	Comparaison entre la cinétique de la <i>MEA</i> (Monoéthanolamine), de la <i>MDEA</i> (N-méthyl-diéthanolamine) et celle de NH_3	64
2.13	Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle à cinétique simple (5 wt% NH_3 , température = 303 K)	67
2.14	Comparaison des constantes cinétiques de l'ammoniaque avec la littérature, modèle simple considérant une réaction irréversible	68
2.15	Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle de zwitterion (5 wt% NH_3 , Température = 303 K)	69
2.16	Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle de cinétique complet (5 wt% NH_3 , température = 303 K)	70
2.17	Comparaison de la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle cinétique simple et cinétique complet (5 wt% NH_3 , température = 303 K)	71
3.1	Contacteurs membranaires avec deux types de fibres	75
3.2	Schéma du montage expérimental d'absorption/désorption continu	77
3.3	Photographie du banc d'essai - absorption/désorption	77
3.4	Problème d'encollage des fibres dans le module	81
3.5	Défauts de recouvrement (bullage)	81
3.6	Effet de la vitesse du gaz et du liquide sur l'efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \text{ \% vol.}$, $T \approx 294 \text{ K}$)	82
3.7	Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T \approx 294 \text{ K}$)	82
3.8	Effet de la concentration en NH_3 sur l'efficacité de captage, ($CO_2 = 15\%$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T \approx 294 \text{ K}$)	83
3.9	Influence de la vitesse du gaz sur l'efficacité de captage ($T \approx 294 \text{ K}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 5 \text{ et } 15 \text{ \%}$)	84
3.10	Influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de captage ($T \approx 296 \text{ K}$, $v_{gaz} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $NH_3 = 5 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \text{ \%}$)	84
3.11	Influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de captage ($T \approx 296 \text{ K}$, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \text{ \%}$)	85
3.12	Effet de la concentration en NH_3 sur l'efficacité de captage, ($CO_2 = 15 \text{ \%}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)	85
3.13	Photographie de la membrane avant et après captage - microscope électronique	86

3.14	Photographie du solide formé autour du raccord à la sortie de gaz	86
3.15	Effet du taux de remplissage du module Oxyplus ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$)	86
3.16	Effet du taux de remplissage du module PP-Téflon AF (concentration initiale de $CO_2 = 5 \%$, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$)	88
3.17	Effet du taux de remplissage du module PP-Téflon AF (concentration initiale de $CO_2 = 15 \%$, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$)	88
3.18	Effet de la température sur l'efficacité de captage ($CO_2 = 15 \%$, $v_{gaz} = 1,26 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$, taux de remplissage 0,047)	89
3.19	Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \%$, $v_{liq} =$ $0,006 \text{ m.s}^{-1}$)	90
3.20	Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, v_{liq} $= 0,006 \text{ m.s}^{-1}$	93
3.21	Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, v_{liq} $= 0,006 \text{ m.s}^{-1}$	94
3.22	Influence du temps de régénération sur le taux de charge, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006$ m.s^{-1} $T_{reg} = 363 \text{ K}$	95
3.23	Effet du taux de charge sur la masse volumique de la solution d'ammoniac, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$ compacité = 0,05	95
3.24	Influence du temps et du taux de charge sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} =$ $0,006 \text{ m.s}^{-1}$, compacité = 0,18	96
3.25	Influence du taux de charge sur la masse volumique de la solution d'ammoniac, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1$ m.s^{-1} , $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$	96
3.26	Influence de la température et du temps de régénération sur le taux de charge, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1$ m.s^{-1} , $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$	97
3.27	Influence de la température et du temps de régénération sur l'efficacité de captage $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1$ m.s^{-1} , $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$	97
3.28	Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle du pseudo premier ordre, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, compa- cité = 0,18	99
4.1	Configurations de la colonne d'absorption.	104
4.2	Schéma d'une centrale CP.	105
4.3	Schéma d'une centrale CP sur Aspen plus.	105
4.4	Schéma de captage.	108

4.5	Compression des fumées et consommation du solvant en fonction de la pression de la colonne d'absorption.	109
4.6	Nombre d'étages de la colonne d'absorption.	109
4.7	Puissance consommée lors de la compression dans le procédé de captage.	112
4.8	Comparaison des différents procédés de captage.	113
4.9	Schéma du captage de CO_2 par contacteur membranaire sur Aspen plus.	114
5.1	Influence de paramètres opératoires	119
5.2	Emissions de CO_2 dans une centrale thermique avec et sans captage.	119
B.1	Cellule de Lewis avec échantillonnage	134
B.2	Schématisation de l'évolution de la pression dans la cellule de Lewis au cours de l'expérience	135
B.3	Variation du pH avec le taux de charge à différentes températures et à une concentration de 7 wt.%	135
B.4	Variation du pH avec le taux de charge à différentes concentrations et à une température de 313 K	136
D.1	Schéma de principe de la méthode d'optimisation	141

Liste des tableaux

1	Top 12 des pays dépendants du charbon pour produire de l'électricité	6
1.1	Coûts d'investissement et de fonctionnement des différents types de CSC [?]	12
1.2	Propriétés de différents solvants [83]	14
1.3	Taux de charge maximum ($g\ CO_2/g$ solvant) par cycle pour différentes concentrations en ammoniacque [102]	16
1.4	Comparaison du débit entre l'ammoniacque et la <i>MDEA + PZ</i> [59]	17
1.5	Constantes cinétiques et énergies d'activation de l'ammoniacque	21
1.6	Énergie de régénération de 14 % ammoniacque en masse comparée à la <i>MEA</i> 20 % masse [102]	28
1.7	Emissions de CO_2 et rendement des centrales thermiques avec et sans captage.	31
1.8	Rendement des centrales et résultats économiques	33
1.9	Projets de recherche	34
1.10	Angle de contact entre l'eau et les membranes	41
2.1	Propriétés physico-chimiques principales de NH_3 à 20 %	52
2.2	Conditions opératoires des essais d'absorption de CO_2	53
2.3	Écart entre les valeurs expérimentales	54
2.4	Enthalpie de solution de différentes amines avec le CO_2	59
2.5	Paramètres utilisés pour la détermination du coefficient de transfert côté liquide k_L et le facteur d'accélération E	61
2.6	Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels des constantes cinétiques de l'ammoniacque	62
2.7	Valeurs des constantes cinétiques déterminées à partir du programme élaborée - Mécanisme réactionnel simple	67
2.8	Constantes cinétiques mécanisme simple faisant l'hypothèse d'une réaction irréversible	67
2.9	Comparaison des constantes cinétiques obtenues par différents auteurs	68

2.10	Valeurs des constantes cinétiques déterminées à partir du mécanisme réactionnel zwitterion	69
2.11	Valeurs des constantes cinétiques déterminées par Derks et Versteeg [24] et Qin et al. [78]	70
2.12	Constantes cinétiques calculées pour le mécanisme complexe	70
3.1	Géométrie du contacteur membranaire et des fibres macroporeuses Polypropylène	75
3.2	Géométrie du contacteur membranaire et des fibres composites Oxyplus	76
3.3	Géométrie du contacteur membranaire et des fibres composites PP-Téflon AF	76
3.4	Répétabilité du chromatographe	80
3.5	Répétabilité des expériences	80
3.6	Reproductibilité des expériences	81
3.7	Solution d'ammoniaque récupérée	91
3.8	Conditions opératoires du cycle absorption régénération	93
3.9	Facteurs d'intensification des fibres composites	100
4.1	Description des principales opérations unitaires utilisées dans Aspen Plus ®	103
4.2	Caractéristiques des étages de la turbine à vapeur CP sous-critique	106
4.3	Caractéristiques de la centrale CP sous-critique	106
4.4	Composition du charbon utilisé (origine Afrique du Sud)	107
4.5	Consommation d'énergie du rebouilleur - taux de captage 85 %	111
4.6	Consommation d'énergie du rebouilleur- taux de captage 85 %	112
4.7	Impact du captage de CO_2 sur la centrale thermique pour différents solvants-taux de captage 90 %	113
4.8	Caractéristiques géométriques des contacteurs membranaires (Membrane Oxyplus)	114
4.9	Impact du captage de CO_2 sur la centrale thermique utilisant un contacteur membranaire - taux de captage 90 %	115
A.1	Coefficients statistiques pour l'approximation de la masse volumique d'une solution aqueuse d'ammoniac	131
A.2	Comparaison entre les données et le modèle de Laliberte et Cooper sur ρ_{NH_3}	131
A.3	Comparaison des viscosités de la solution aqueuse d'ammoniac	132
B.1	Coefficients de corrélation entre le taux de charge et le pH	136

NOMENCLATURE

Alphabet latin

a	Aire interfaciale	$[m^2]$
A	Facteur pré-exponentiel	$[mol.m^{-2}.s^{-1}]$
A_ϕ	Paramètre de Debye-Huckel	$[-]$
C	Concentration	$[mol.m^{-3}]$
C_i	Concentration de l'espèce i	$[mol.m^{-3}]$
D	Coefficient de diffusion	$[m^2.s^{-1}]$
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i	$[m^2.s^{-1}]$
d_{ag}	Diamètre de l'agitateur de la phase liquide de la cellule	$[m]$
d_{cel}	Diamètre de la cellule de Lewis	$[m]$
d_{pmax}	Diamètre maximum des pores de la membrane	$[m]$
E	Facteur d'accélération	$[-]$
E_a	Energie d'activation	$[kJ.mol^{-1}]$
G	Energie d'excès de Gibbs	$[J]$
H	Constante de la loi de Henry	$[Pa.m^3.mol^{-1}]$
Ha	Facteur de Hatta	$[-]$
I	Facteur d'intensification	$[-]$
I_x	Force ionique	$[-]$
J_{CO_2}	Flux de CO_2 transféré	$[kg.m^{-2}.s^{-1}]$
J_p	Flux de perméation de la membrane	$[m^3.m^{-2}.s^{-1}]$
$k_{i,j}$	Constante cinétique de la réaction i ($j=1$ sens direct et $j=2$ sens indirect)	
k_B	Constante de Boltzmann	$[-]$
k_L	Coefficient de transfert de matière côté liquide	$[m.s^{-1}]$
N_A	Nombre d'Avogadro	$[-]$
P	Pression	$[Pa]$
P_{solv}	Pression de vapeur saturante du solvant avant injection de CO_2	$[Pa]$
P_T	Pression dans la cellule	$[Pa]$
Q_g	Débit volumique de la phase gaz	$[m^3.s^{-1}]$
Q_e	Charge de l'électron	$[-]$
$R_{i,j}$	Vitesse de réaction i ($j=1$ sens direct et $j=2$ sens indirect)	$[mol.m^{-3}.s^{-1}]$
R	Constante des gaz parfaits	$[J.mol^{-1}.K^{-1}]$
Re	Nombre de Reynolds	
Sc	Nombre de Schmidt	
Sh	Nombre de Sherwood	
T	Température	$[K]$
t	Temps	$[s]$
Q	Débit volumique	$[m^3.s^{-1}]$
Q_s	Chaleur sensible	$[kJ.mol^{-1}]$
R_p	Rapport de pression	$[-]$
V	Rapport de perméation	$[m^3.s^{-1}]$
V_L	Volume de la phase liquide	$[m^3]$
V_G	Volume de la phase gazeuse	$[m^3]$
v_{gaz}	Vitesse superficielle de la phase gaz	$[m.s^{-1}]$
v_{liq}	Vitesse superficielle de la phase liquide	$[m.s^{-1}]$
wt	Fraction massique du composé	$[-]$
X_a, a', c, c'	Fractions molaires locales	$[-]$
X	Fraction molaire	$[-]$
Y_i	Fraction molaire des espèces perméables	$[-]$

Alphabet grec

α	Taux de charge	[mol soluté / mol solvant]
β	Pente	[s ⁻¹]
α_{Ba} ou α_{Bc}	Facteur non aléatoire	[-]
γ_i	Coefficient d'activité du composant i	[-]
ε	Constante diélectrique	[-]
μ	Viscosité dynamique	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
φ	Flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale	[mol.m ⁻² .s ⁻¹]
ΔH_s	Enthalpie de solution	[J.mol ⁻¹]
ΔH_v	Enthalpie de vaporisation	[kJ.mol ⁻¹]
ΔP	Pression de percée	[Pa]
η	Efficacité de captage	[-]
θ	Angle de contact	[-]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
ς	Sélectivité	[CO ₂ /N ₂]
σ_L	Tension superficielle	[J.m ⁻²]
$\tau_{cB, aB}$	Paramètre d'énergies d'interaction	[-]
v	Volume molaire	[m ³ .mol ⁻¹]
v_i	Volume molaire du composé i à son point d'ébullition	[m ³ .mol ⁻¹]

Indice

CO ₂	Relatif au CO ₂
int	A l'interface
l	Liquide
s	solide
pauv	Pauvre
rich	Riche
sol	Relatif au solvant aqueux

Abréviations

BP	Basse pression	
CP	Centrale au charbon pulvérisé	
ESP	Dépoussiéreur électrostatique	
HP	Haute pression	
MP	Moyenne pression	
PCI	Pouvoir calorifique inférieur	[J.kg ⁻¹]
PCS	Pouvoir calorifique supérieur	[J.kg ⁻¹]
SCGT	centrale de turbine à gaz à cycle combiné semi-fermé	
TAV	Turbine à vapeur	

Notation des composés

AEPD	2-Amino-2-ethyl-1,3-propanodiol
AM	Amine
AMP	2-Amino-2-methyl-1-propanol
AMPD	2-Amino-2-methyl-1,3-propanodiol
CO ₂	Dioxyde de carbone
DBA	Dibutylamine
DEA	Diéthanolamine
DEEA	N,N-Diethylethanolamine
DGA	Diglycolamine
DMCA	N,N-Dimethylcyclohexylamine
DMMEA	2-Diméthylaminoéthanol
DPA	Dipropylamine
EDA	Éthylènediamine
EPD	N-Ethylpiperidine
GLY	Glycine
GS	Glycinate de sodium
GP	Glycinate de potassium
HA	Hexylamine
HO ⁻	Hydroxyde
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
Ils	Liquides ioniques
KOH	Hydroxyde de potassium
K ₂ CO ₃	Carbonate de potassium
MAPA	Méthylaminopropylamine
MDEA	N-Méthyl-diéthanolamine
MEA	Monoéthanolamine
MPD	N-Méthylpiperidine
NaOH	Hydroxyde de Sodium
N ₂	Diazote
N ₂ O	Protoxyde d'azote
NH ₂ COONH ₄	Carbamate d'ammonium
NH ₄ HCO ₃	Bicarbonate d'ammonium (BCA) nom IUPAC Hydrogénocarbonate d'ammonium
(NH ₄) ₂ CO ₃	Carbonate d'ammonium
NH ₃	Ammoniaque liquide ou gazeux
NO _x	Oxyde d'azote
O	Oxygène
PFE	Propylèneéthylènefluoré
PMP	Polyméthylpentène
PP	Polypropylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTMSP	Poly(1-triméthylsilyl-1-propyne)
PvDF	PolyFluorure de vinylidène
PZ	Pipérazine
SO _x	Oxyde de soufre
TETA	Triéthylène tétrAmine
THAM	Tri (hydroximéthyl) aminoéthane
TIPA	Triisopropanolamine
TP	Taurate de potassium
TSILs	Liquides ioniques à tâches spécifiques

Introduction

La réduction des émissions des gaz à effet de serre (*GES*), est une tâche essentielle dans la lutte contre le réchauffement climatique. Parmi les activités humaines qui produisent des *GES* (Figure 1), l'usage de l'énergie est de loin la source la plus émettrice de ces gaz. Le CO_2 est le *GES* le plus important en termes de quantité et d'impact global.

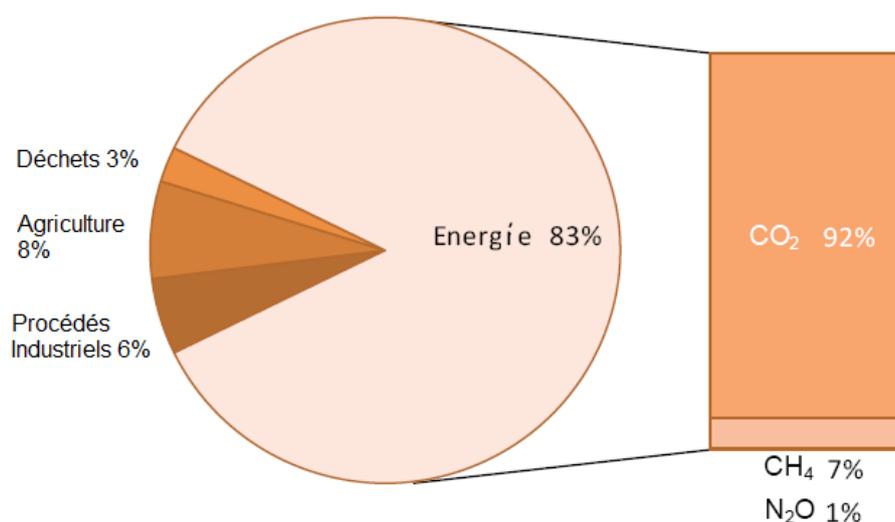


FIGURE 1 – Emissions de gaz à effet de serre

En outre, les centrales thermiques ont été responsables de 41 % des émissions mondiales totales de CO_2 en 2007, comparé à 27 % en 1971 [41]. Les prévisions de la demande d'énergie en 2030, seront deux fois plus élevées qu'en 2007 à cause de la croissance rapide de la population et de l'augmentation de la qualité de vie des pays en voie de développement, qui se traduit par une augmentation de la consommation d'énergie.

Le charbon est le combustible le plus utilisé pour produire de l'électricité dans le monde entier. Les réserves de charbon bien réparties géographiquement, sont abondantes et évaluées à 861 milliards de tonnes. Le Tableau 1 montre les 12 pays les plus dépendants du charbon pour la production d'électricité ¹.

Les énergies renouvelables et le nucléaire jouent un rôle important dans la réduction des émissions de CO_2

1. <http://www.worldcoal.org//resources//coal-statistics//coal-steel-statistics>

Tableau 1 – Top 12 des pays dépendants du charbon pour produire de l'électricité

Pays	% de charbon utilisé	Pays	% de charbon utilisé
Afrique du Sud	93	Israël	63
Pologne	90	République Tchèque	56
Chine	79	Grèce	55
Australie	76	Maroc	55
Kazakstan	70	Etats-Unis	45
Inde	69	Allemagne	44

en limitant les consommations des énergies fossiles. Néanmoins, avec plus de 50 % de l'électricité produite dans le monde à partir du charbon et des nouvelles centrales thermiques en construction ou en planification, il devient de plus en plus important de développer des méthodes efficaces et rentables pour le captage et le stockage du CO_2 . Ces méthodes doivent être facilement adaptées aux centrales en tenant compte de la façon de réduire significativement les émissions du *GES*. Le grand inconvénient de ces systèmes de captage est la réduction considérable de l'efficacité des centrales électriques. En effet, ces systèmes utilisent une partie de l'énergie produite par la centrale entraînant une surconsommation de combustibles. Il existe trois techniques de base pour piéger le CO_2 des flux d'émissions dans les centrales thermiques :

- La pré-combustion débarrasse le combustible du CO_2 avant combustion pour minimiser ses émissions ;
- L'oxycombustion brûle le combustible à l'oxygène pur pour obtenir des fumées très concentrées en CO_2 ;
- La post-combustion isole le CO_2 des autres gaz présents dans les fumées issues de la combustion.

Chacune de ces techniques aura probablement son rôle à jouer à court et moyen terme car chacune possède des caractéristiques qui la rendent avantageuse dans des circonstances données. Le captage post-combustion joue un rôle clé dans la mise à niveau d'installations déjà existantes et dont la durée de vie est de plusieurs décennies. La méthode la plus répandue pour le captage en post-combustion est l'absorption chimique, qui consiste en un lavage des fumées avec un solvant, généralement la MonoEthanolAmine (*MEA*), qui réagit avec le CO_2 . La *MEA* est très réactive en présence du CO_2 . Cependant, la régénération de ce solvant est onéreuse.

Une approche différente consiste à absorber chimiquement le dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'ammoniac, qui présente un faible coût de production et ne se dégrade pas. De plus, sa basse chaleur de réaction implique une moindre dépense énergétique. Toutefois, la solution d'ammoniac est très volatile, elle est susceptible de passer sous forme gazeuse pour se joindre au flux de gaz sortant de la colonne d'absorption. L'ammoniac étant un composé très nocif, ses émissions sont strictement limitées. Des procédés de captage à base de membranes ont été développés et couplés à l'absorption chimique pour améliorer et intensifier les procédés de captage. L'emploi d'un contacteur membranaire offre plu-

sieurs avantages, notamment l'indépendance des débits de liquide et de gaz, une grande aire interfaciale pour une bonne compacité et une facilité de mise en œuvre. Les recherches du bon couplage matériau des membranes et solvant sont en cours de développement.

Un nouveau type de centrale électrique devra donc prendre le relais des installations vieillissantes en assurant conjointement une meilleure efficacité énergétique de la ressource et une minimisation des rejets de CO_2 . Cela implique l'intégration de méthodes efficaces de captage du CO_2 et la flexibilité de ces installations aux besoins de la production, et la minimisation du facteur carbone avec ou sans captage. L'ambition du projet est la conception et la modélisation d'une centrale thermique énergétique la plus efficace possible intégrant la réduction simultanée des émissions de CO_2 de post-combustion, selon la méthode actuellement la plus prometteuse utilisant le cycle carbonate d'ammonium - bicarbonate d'ammonium assisté par contacteurs membranaires.

L'intérêt des contacteurs membranaires sera : a) de confiner l'ammoniac en phase liquide tout en permettant l'absorption ou la désorption sélective du dioxyde de carbone, b) d'élargir les plages opératoires du procédé pour permettre un taux de captage de CO_2 élevé (80-90 %) sans perte significative d'ammoniac gazeux, induisant ainsi une réduction des coûts énergétiques et une simplification de la chaîne de traitement, c) de régénérer la solution de carbonate dans des conditions favorables de température et/ou de pression, et d) de renforcer l'efficacité de la production d'énergie en réduisant le facteur carbone.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet *AMELIE* ^{CO_2} (Amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques intégrant le captage de CO_2 assisté par contacteurs membranaires), lequel a pour objectif, l'amélioration de l'efficacité énergétique des centrales thermiques intégrant le captage de CO_2 . Le captage est assisté par contacteurs membranaires utilisant une solution aqueuse d'ammoniac comme solvant. Pour ce faire le consortium a réuni les entités suivantes pour fédérer leurs compétences :

- Le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Université de Lorraine, Nancy), pour ses compétences en matériaux membranaires polymères et en utilisation, modélisation et simulation des contacteurs membranaires pour les transferts gaz-liquide ;
- Le Laboratoire de Génie Chimique (UPS Toulouse), pour ses compétences en élaboration de fibres creuses polymères et assemblage de modules membranaires ;
- Le Centre Énergétique et Procédés, pour ses compétences en absorption gaz-liquide par contact direct (Cellule de Lewis, ...) et en thermodynamique des systèmes gaz acides - solvant chimique y compris la modélisation et simulation de ces systèmes réactifs ;
- La société POLYMEM, pour ses compétences en conception et fabrication de modules fibres creuses de type industriel ;
- La société EDF *R&D*, pour ses compétences dans les centrales thermiques et l'intégration de technologies de captage du CO_2 .

En outre, un appareillage expérimental réalisé et validé au CEP dans le cadre du projet CICADI (Contac-

teur innovant pour la capture du dioxyde de carbone) est utilisé pour tester le potentiel des différents modules membranaires proposés dans le cadre de cette étude.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes attachés pour notre part à réaliser essentiellement deux tâches. La première a consisté à caractériser le système $NH_3/BCA/CA/CO_2$ (Mesures de capacité et de cinétique d'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses d'ammoniac avec formation de bicarbonate d'ammonium (BCA) à partir du carbonate d'ammonium (CA), étude des conditions de régénération (T° et P) pour décomposer le carbonate (CA) et libérer CO_2 , modélisation des transferts). La deuxième tâche a concerné l'évaluation du potentiel des contacteurs membranaires pour le captage CO_2 avec des solutions aqueuses d'ammoniac puis la régénération des solutions d' CA ; pour cela la détermination des paramètres thermodynamiques et cinétiques a été effectuée en condition d'absorption et de régénération. En particulier nous avons cherché à déterminer les plages optimum de fonctionnement pour chacune des étapes en termes de température, concentration et pression qui permettront des améliorations par rapport aux captages type Corti ou EPRI. Des comparaisons ont été effectuées avec des solvants à base d'alkanolamines (MEA).

Notre travail est composé de quatre chapitres. Le chapitre 1 fait le point sur l'état de l'art de l'absorption du CO_2 en post-combustion. Les généralités sur les différentes technologies de captage sont d'abord présentées. Ensuite est abordée l'absorption chimique en post-combustion. Dans cette partie sont présentés en détail le captage du CO_2 par la solution d'ammoniac, les différents procédés utilisés, ainsi que les problématiques liées au captage, comme la dépense énergétique pour régénérer le solvant ou la perte de rendement de la centrale thermique. Ensuite l'intensification du procédé d'absorption grâce au couplage avec un contacteur membranaire est présentée. Les avantages, enjeux et types des membranes utilisées pour l'absorption à travers un contacteur membranaire sont présentés ainsi que les différentes configurations pour l'absorption. Le chapitre 2 présente l'absorption du CO_2 avec la solution d'ammoniac. Ce chapitre contient les résultats de l'acquisition des données de l'absorption du CO_2 par une solution d'ammoniac avec une cellule de Lewis, ces résultats sont traités pour calculer, le taux de charge maximum, la solubilité du CO_2 dans une solution d'ammoniac et leurs constantes cinétiques d'absorption. Le chapitre 3 s'intéresse à l'intensification de l'absorption du CO_2 par la solution d'ammoniac avec un contacteur membranaire. Le banc d'essai utilisé pour le cycle de captage est décrit, ainsi que la géométrie de différents types de membranes employées. Les résultats de la variation de l'efficacité de captage en fonction de différents paramètres opératoires comme la vitesse de passage du gaz ou la compacité du contacteur membranaire sont montrés. A la fin du chapitre sont présentés les résultats de la régénération de la solution d'ammoniac et ceux de l'intensification du transfert grâce aux membranes. La dernière partie de la thèse (chapitre 4) présente les résultats de l'intégration du captage du CO_2 dans une centrale thermique au charbon, et s'intéresse en particulier à la perte de rendement de la centrale. La simulation a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus.

Revue bibliographique

1.1 Introduction

Le dioxyde de carbone est, en volume, le gaz à effet de serre le plus émis dans l'atmosphère avec 36 milliards de tonnes rejetés chaque année. Les principales sources émettrices de CO_2 sont industrielles : production d'énergie électrique, cimenteries sidérurgie... Une façon de limiter ses émissions est de développer des systèmes de captages performants qui ne pénalisent pas les industries d'un point de vue énergétique mais aussi d'un point de vue économique.

Ce chapitre regroupe des résultats bibliographiques de deux méthodes pour capter le CO_2 en post-combustion, l'absorption chimique utilisant une solution aqueuse d'ammoniac et l'absorption à travers un contacteur membranaire.

1.2 Contexte : Généralités sur le captage de CO_2

La prise de conscience par rapport au réchauffement climatique a fait croître l'intérêt pour capter et stocker le CO_2 à grande échelle. Cela consiste à capter le CO_2 émis par les centrales thermiques et ensuite de le stocker pendant quelques siècles dans des formations géologiques profondes. Le captage et le stockage du CO_2 permettraient de réduire d'environ 90 % les émissions de CO_2 de l'industrie. Néanmoins, ces technologies sont encore très onéreuses notamment en ce qui concerne l'étape de captage du CO_2 .

Il existe différentes techniques de captage (Figure 1.1) :

- Le captage en post-combustion
- Le captage en pré-combustion
- Le captage par oxycombustion
- La combustion en boucle chimique

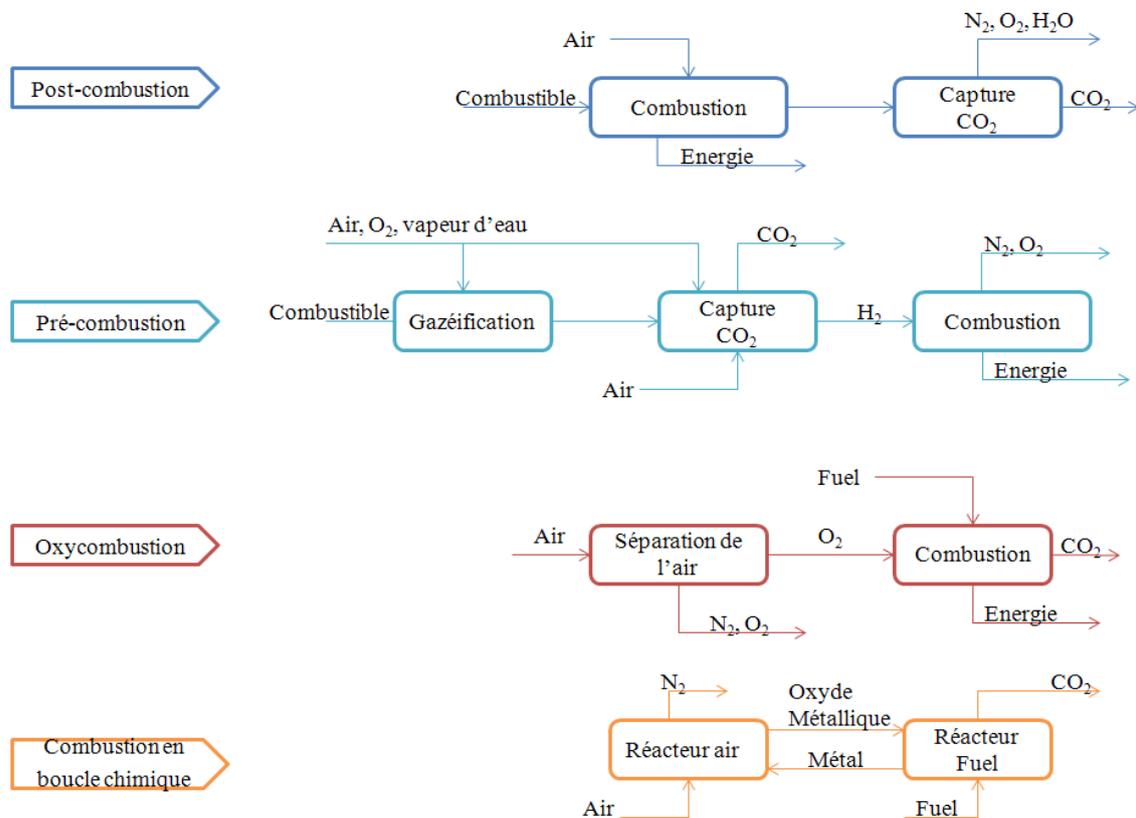


FIGURE 1.1 – Principes de captage.

1.2.1 Le captage en post-combustion

Le captage du CO_2 en post-combustion implique l'extraction du CO_2 dilué des fumées provenant de la combustion de combustibles fossiles. Ce captage peut être mis en œuvre soit au sein de centrales existantes (aucune modification majeure de la centrale d'origine), soit au moyen d'une technologie de captage installée au point de rejet pour les nouvelles centrales. Plusieurs méthodes post-combustion sont utilisées pour le captage du CO_2 . La méthode la plus communément employée consiste à faire passer les fumées pauvres en CO_2 (5 – 15 % de CO_2) dans une solution à travers d'une colonne d'absorption, puis à travers d'une colonne de désorption (ou colonne d'épuisement). Selon cette dernière méthode, une modification de la température ou de la pression permet alors de libérer le CO_2 . De nombreux projets de centrales électriques capables de séquestrer le CO_2 via le lavage des fumées sont à l'étude comme c'est le cas du projet CASTOR [100].

1.2.2 Le captage en pré-combustion

Le captage en pré-combustion vise à extraire le CO_2 à la source. Le principe de ce captage est couplé à la production d'hydrogène. L'idée est d'extraire le carbone du combustible initial en produisant de l'hydrogène dont la combustion ne rejettera que de la vapeur d'eau. Le combustible fossile n'est pas brûlé, il est préalablement transformé en gaz de synthèse, mélange de monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène et d'eau. Puis on laisse le CO réagir avec l'eau pour former du CO_2 et de l'hydrogène supplémentaire, qui sont ensuite séparés. Le CO_2 peut alors être comprimé puis stocké et l'hydrogène utilisé notamment dans la production d'électricité.

1.2.3 L'oxycombustion

L'oxycombustion est un procédé qui consiste à brûler des combustibles fossiles uniquement à l'oxygène et non pas à l'air (oxygène + azote) comme dans les procédés classiques. Ce procédé exige un mécanisme complexe de purification de l'oxygène. Les fumées produites sont essentiellement composées de CO_2 et d'eau (H_2O). De cette façon, l'oxycombustion offre la possibilité de capter le CO_2 en employant des méthodes de compression physique directe et de refroidissement comme par exemple la distillation à basses températures. Le projet TACoMA dont les partenaires sont GDF-Suez, le LCSR, le LGP-UTC, l'IFP et Total a pour but de mettre en œuvre des techniques avancées de combustion pour minimiser les rejets atmosphériques.

1.2.4 La combustion en boucle chimique ou (CLC : Chemical Looping Combustion)

Le CLC produit directement du CO_2 à partir d'un combustible comme dans l'oxycombustion, tout en évitant les pénalités énergétiques liées à la séparation de l'oxygène de l'air. Il se base sur la capacité à transférer l'oxygène avec des matériaux tels que les oxydes métalliques. Le procédé est constitué de deux réacteurs reliés entre eux pour former une boucle chimique. Le premier réacteur contient un métal qui s'oxyde au contact de l'air. Le second réacteur, une chambre de combustion dans laquelle le métal oxydé est injecté en présence du combustible. Celui-ci consomme l'oxygène du métal pour obtenir un mélange de CO_2 et d'eau. Le métal une fois régénéré est réinjecté dans le premier réacteur pour suivre un nouveau cycle. Le projet CLC-MAT qui a pour partenaires Cirimat, l'École des Mines de Nantes, GDF-Suez, l'IFP, Marion Technologies et Total vise à développer des matériaux réactifs et peu coûteux pour le procédé de "Chemical Looping Combustion".

1.2.5 Stockage de CO_2

Une fois le CO_2 capté il est transporté au lieu de stockage où il est séquestré. Le CO_2 peut être stocké dans trois types de formations géologiques : les aquifères profonds, les gisements de pétrole ou de gaz épuisés,

et les veines de charbon exploitées. Chaque réservoir doit contenir une couche de roche imperméable au dessus de la roche réservoir pour assurer l'étanchéité de celui-ci. Les gisements de pétrole et du gaz naturel, présentent une bonne étanchéité car ils ont stocké le pétrole pendant des millions d'années. Néanmoins, sa capacité de stockage (930 Gt de CO_2) est très inférieure à celle des aquifères salines (de 400 à 10000 Gt de CO_2). En plus de son grand potentiel de stockage, les aquifères sont à proximité des sources d'émissions de CO_2 comme les veines de charbon. Une autre possibilité de contenir le CO_2 est à l'intérieur des profondeurs des océans.

1.2.6 Coût de captage et de stockage de CO_2

Le Tableau 1.1 montre une estimation des coûts des différentes étapes de captage de CO_2 . Le coût de captage occupe entre 60 à 80 % du coût total du CSC (captage et séquestration du CO_2). Ainsi, le développement des procédés de captage est impératif pour diminuer les coûts d'investissement et de fonctionnement de ces procédés.

Tableau 1.1 – Coûts d'investissement et de fonctionnement des différents types de CSC [?]

Elément du système de piégeage et stockage du dioxyde de carbone	Coût
Piégeage dans une centrale alimentée au charbon ou au gaz	15 à 75 US\$/ t_{CO_2} net piégé
Piégeage lors de la production d'hydrogène et d'ammoniac ou du traitement du gaz	5 à 55 US\$/ t_{CO_2} net piégé
Piégeage à partir d'autres sources industrielles	25 à 115 US\$/ t_{CO_2} net piégé
Transport	1 à 8 US\$/ t_{CO_2} transporté
Stockage géologique ^a	0,5 à 8 US\$/ t_{CO_2} net injecté
Surveillance et vérification du stockage géologique	0,1 à 0,3 US\$/ t_{CO_2} injecté
Stockage dans les océans	5 à 30 US\$/ t_{CO_2} net injecté
Carbonatation minérale	5 à 100 US\$/ t_{CO_2} net minéralisé
^a À long terme, il peut y avoir des coûts supplémentaires pour les mesures correctrices et les obligations	

1.2.7 Conclusion

Le captage et le stockage de CO_2 sont des technologies coûteuses sur le plan énergétique et financier. De toutes les technologies existantes pour piéger le CO_2 , la technique de post-combustion est la plus appliquée aux centrales thermiques car il est facile à mettre en place dans les centrales déjà existantes avec des méthodes de captage bien maîtrisées. A la différence du procédé en pré-combustion qui est seulement applicable aux centrales en construction. Le procédé d'oxycombustion et le procédé en boucle chimique sont des techniques très intéressantes puisqu'elles ont un taux d'émission de CO_2 nul, mais ces techniques sont en train de se développer. Cette thèse se focalise sur le captage de CO_2 en post-combustion car cette technique joue un rôle important dans la mise à niveau d'installations existantes et dont la durée de vie est

de plusieurs décennies. Des efforts de recherche et développement sont encore à faire pour rendre cette technologie plus efficace et plus rentable.

1.3 Etat de l'art sur le captage du CO_2 en post-combustion avec la méthode d'absorption chimique

Le captage du CO_2 en post-combustion est la technologie la plus utilisée. Le procédé couramment utilisé est l'absorption du CO_2 par un solvant chimique, étant donnée la faible pression partielle du CO_2 dans les fumées issues de centrales. L'absorption se fait dans une colonne à plateaux ou à garnissage appelée absorbeur. Dans l'absorbeur circule le solvant (phase liquide), qui réagit avec le CO_2 (gazeux) pour former des nouveaux composés chimiques (phase liquide). Le transfert de CO_2 vers la phase liquide est lié à la fois aux mécanismes diffusionnels et aux mécanismes réactionnels. Après l'absorption, le solvant passe dans une autre colonne appelée régénérateur où, par apport de la chaleur, la réaction entre le solvant et le CO_2 est inversée pour récupérer le solvant et libérer le CO_2 .

Les solvants utilisés dans l'absorption chimique sont en général de solutions d'amines. Une amine est composée d'un groupement amine (-N-). Le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides, tels que le H_2S et le CO_2 . Les amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote. Ainsi il existe trois types d'amines : les amines primaires (NH_2R), secondaires (NHR_2) et tertiaires (NR_3). De toutes ces amines, la monoéthanolamine (MEA) est le solvant le plus utilisé en raison de sa grande réactivité avec le CO_2 . Néanmoins, la régénération de cette amine demande une grande quantité d'énergie, ce qui rend le procédé de captage très onéreux.

Ainsi, un bon solvant est celui qui présente les meilleures performances d'absorption (l'influence des cinétiques mises en jeu et l'hydrodynamique sur la compacité de la colonne d'absorption) tout en essayant de limiter le coût global du traitement d'absorption et de régénération, dont la partie la plus importante provient des frais de régénération du solvant (consommation énergétique). L'ammoniaque se présente comme une alternative par rapport aux autres solvants car elle possède une grande capacité d'absorption, a une basse chaleur de réaction, un faible coût de production et elle ne se dégrade pas. Par ailleurs, dans la régénération, le CO_2 peut être libéré à des pressions élevées utilisant des températures modérées. Le Tableau 1.2 montre les propriétés de différents solvants, et il montre que la production d'ammoniaque présente le coût le plus bas du marché. L'ammoniaque est moins corrosive que la MEA , le solvant le plus employé, car elle n'est pas sensible au taux d'oxygène [39]. La dégradation thermique de solvants surviennent principalement dans la colonne de régénération à cause des températures élevées.

Bien que l'usage d'une solution aqueuse d'ammoniac pour capter le CO_2 soit très avantageux, celle-ci peut être mise en doute à cause du CO_2 émis au cours de la production d'ammoniaque. Wang et al. [99]

Tableau 1.2 – Propriétés de différents solvants [83]

Solvant	Coût US\$/tonne	Pression de vapeur, 313 K atm*10 ³	Dégradation	Corrosion
MEA	296,99	0,1	Élevée	Élevée
NH ₃	133,18	200	Nulle	Élevée
PZ	1580,49	0,1	Modérée	Élevée
MDEA	1141,74	0,003	Modérée	Modérée
K ₂ CO ₃	131,25	0	Nulle	Élevée

ont réalisé une analyse de cycle de vie des émissions de gaz à effet de serre pour l'absorption de CO₂ dans l'ammoniaque et ils l'ont comparée avec la production de bicarbonate d'ammonium qui est utilisé comme engrais. Ils ont défini deux systèmes, le système I, l'absorption de CO₂ dans l'ammoniaque, qui comprend trois parties : la production d'ammoniaque par vaporeformage d'hydrocarbures (steam methane reform, SMR), la centrale électrique au charbon avec une puissance installée de 300 MW et l'absorption du CO₂ dans l'ammoniaque avec bicarbonate d'ammonium comme sous-produit. Le système II, la production de bicarbonate d'ammonium qui comprend aussi trois parties : la production de syngaz par la gazéification de charbon, la production de bicarbonate d'ammonium par carbonatation, et la centrale électrique au charbon avec une puissance installée de 300 MW. Leurs analyses montrent que le cycle de vie d'émissions du CO₂ du système d'absorption de CO₂ dans l'ammoniaque est d'environ 1,16 Mt par an pour une centrale électrique au charbon de 300 MW, contre 2,69 Mt par an pour la production de bicarbonate d'ammonium. Ils ont conclu que l'ammoniaque est un moyen efficace pour absorber le CO₂ de fumées des centrales thermiques.

1.3.1 Capacité d'absorption de l'ammoniaque

La capacité d'absorption des solvants chimiques est très variable. Les amines tertiaires, comme la MDEA, ont une capacité d'absorption plus grande par rapport aux amines secondaires (DEA) et primaires (MEA). Cependant, ces amines sont très peu réactives avec les gaz acides. Dans le cas de l'ammoniaque, la capacité d'absorption théorique, appelée taux de charge maximum (α_{rich}), est de 1 mol CO₂ / mol NH₃ ou de 2,59 kg CO₂ / kg NH₃. Expérimentalement, le taux de charge maximum et l'efficacité de captage, qui représente la quantité de CO₂ éliminée de la fumée, ont été l'objet de plusieurs études. Yeh et Bai [101] ont été parmi les premiers à travailler avec l'ammoniaque et à le comparer avec la MEA. Ils ont travaillé à 298 K et à pression atmosphérique. Ils ont comparé les deux solvants selon deux critères : l'efficacité de captage du CO₂ et le taux de charge maximum. Les résultats montrent que l'ammoniaque est supérieure à la MEA dans sa capacité à absorber et à éliminer le CO₂ provenant des fumées. Ainsi, l'efficacité de captage du CO₂ par l'ammoniaque peut atteindre 99 % dans des conditions correctes de fonctionnement et le taux de charge maximum peut atteindre 1,20 kg CO₂ / kg NH₃. Par contre, l'efficacité de captage et

le taux de charge de la *MEA* sont de 94 % et 0,40 $kg\ CO_2/kg\ MEA$, respectivement, sous les mêmes conditions opératoires ($T = 298\ K$, $C_{CO_2} = 16\ %$ molaire). De plus, ils ont comparé l'efficacité d'absorption et le taux de charge par rapport à la concentration du solvant (Figure 1.2). L'influence de la quantité du solvant sur le taux de charge maximum est plus importante sur l'ammoniaque que sur la *MEA*. Le taux de charge maximum diminue avec la concentration d'ammoniaque.

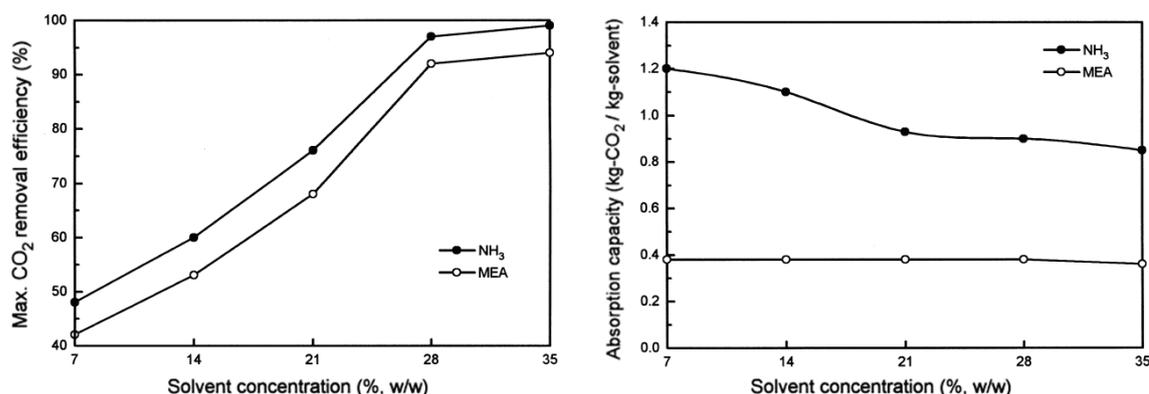


FIGURE 1.2 – Effet de la concentration du solvant sur l'efficacité du captage et le taux de charge maximum [101]

L'efficacité de captage du CO_2 augmente avec la température pour les deux solvants pour des températures comprises entre 283 et 313 K . Le taux de charge maximum de l'ammoniaque diminue avec l'augmentation de la température, il va de 1,10 à 0,82 $kg\ CO_2/kg\ NH_3$. Par contre, la température a une légère influence sur le taux de charge maximum de la *MEA* environ de 0,35 à 0,40 $kg\ CO_2/kg\ MEA$ à des températures comprises entre 283 et 313 K .

Pellegrini et al. [74] ont comparé la *MEA*, la *DGA* et l'ammoniaque en termes de l'efficacité de captage. Ils ont confirmé que l'ammoniaque est le meilleur solvant des trois. La Figure 1.3 montre que l'efficacité de captage de l'ammoniaque est supérieure à celle de la *MEA*, elle-même, supérieure à celle de la *DGA*.

Kim et al. [45] ont réalisé une étude sur l'absorption de CO_2 dans une colonne à garnissage avec différentes concentrations d'ammoniaque variant de 2 à 7 % en masse, une pression de 1 atm et une température de 313 K pour l'absorption. L'efficacité du captage du CO_2 est de 92, 90, et 86 % pour les solutions en ammoniaque de 2, 5 et 7 % en masse, respectivement.

Yeh et al. [102] ont réalisé une étude pour déterminer le taux de charge en CO_2 d'une série de trois cycles d'absorption/régénération ainsi qu'une comparaison avec la *MEA*. Les expériences ont été réalisées à une température de 303 K , à pression atmosphérique et à différentes concentrations en ammoniaque. Les essais ont été réalisés avec des concentrations en ammoniaque de 7, 10, 5 et 14 % en masse. Ils ont com-

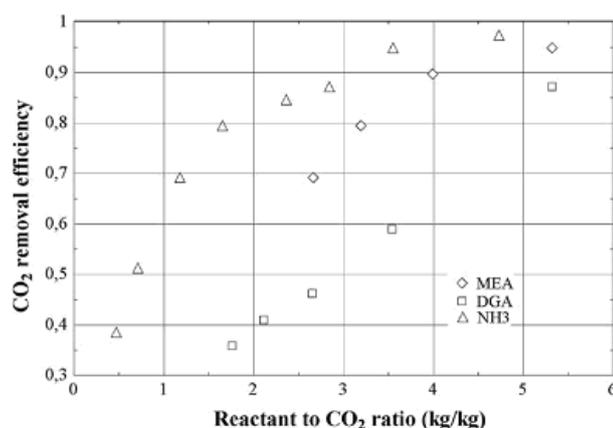


FIGURE 1.3 – Efficacité de captage du CO_2 de la MEA , la DGA et NH_3 à $T = 293 K$, pression atmosphérique et à différents ratios de CO_2 et d'amine [74]

mencé par les processus d'absorption. Ensuite, le solvant riche en CO_2 est régénéré à une température de $355 K$ et la solution pauvre en CO_2 est recyclée pour absorber à nouveau le CO_2 . Le cycle d'absorption/régénération est réalisé trois fois. Leurs résultats montrent que pour les différentes concentrations en ammoniacque, après le premier cycle, la quantité de CO_2 absorbée converge vers une valeur constante. Ils indiquent une perte d'ammoniacque par évaporation qui provoque une réduction de la capacité du solvant. La perte d'ammoniacque pour une concentration initiale de 14 % en masse d'ammoniacque est de 36 %. La concentration d'ammoniacque à la fin de trois cycles est de 8 % (concentration initiale 14 %). Néanmoins, après les trois cycles d'absorption/régénération le taux de charge maximum de l'ammoniacque pour les trois concentrations (Tableau 1.3) est égal ou nettement supérieur au solvant MEA ($0,036 g CO_2/g MEA$).

Tableau 1.3 – Taux de charge maximum ($g CO_2/g$ solvant) par cycle pour différentes concentrations en ammoniacque [102]

Concentration initial de NH_3	7 wt%	10,5 wt%	14 wt%
Absorption 1 cycle	0,111	0,141	0,157
Absorption 2 cycle	0,044	0,054	0,067
Absorption 3 cycle	0,039	0,053	0,068

Liu et al. [59] ont étudié l'absorption du CO_2 par l'ammoniacque, en ce qui concerne le taux d'absorption, la diffusion et la solubilité du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse. Les essais ont été menés dans une colonne à film tombant avec une surface de contact de l'ordre de $41,45 cm^2$. Ils indiquent que pour une concentration d'ammoniacque de 5 % ou plus, l'efficacité de captage de CO_2 peut atteindre 90 %. Ils montrent que si la concentration en ammoniacque est supérieure à 15 %, une grande partie d'ammoniacque se volatilise. Ils proposent de travailler à des concentrations en ammoniacque de 5 % à 10 %. Ils ont comparé l'ammoniacque avec une solution de $MDEA$ plus PZ (Tableau 1.4). Ils ont constaté que le flux

d'ammoniaque est trois fois plus élevé que celui de la *MDEA + PZ* dans les mêmes conditions.

Tableau 1.4 – Comparaison du débit entre l'ammoniaque et la *MDEA + PZ* [59]

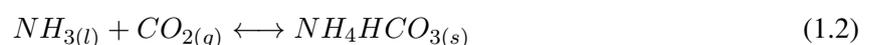
Température <i>K</i>	Pression <i>atm</i>	Solvant	$\frac{P_{CO_2,in} - P_{CO_2,out}}{\ln(P_{CO_2,in}) - \ln(P_{CO_2,out})}$ <i>kPa</i>	Flux _{CO₂} * 10 ⁷ <i>kmol/m².s</i>
313	1	10 % <i>NH₃</i> (5,8 M)	6,75	117,6
313	1	MDEA (4M) + PZ(0,6 M)	5,25	36,1

Zeng et al. [105] ont étudié expérimentalement la capacité volumique ($kmol.m^{-3}h^{-1}$) du procédé de captage du dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'ammoniac (2 wt% - 15 wt%) utilisant une colonne à garnissage. Ils ont observé que la capacité d'absorption varie avec les paramètres opératoires, y compris la température, le débit de gaz et de liquide, la concentration d'ammoniaque et la concentration en entrée du *CO₂*. Ils ont remarqué qu'augmenter la température de l'absorbeur conduit à une évolution de la valeur de la capacité d'absorption. La capacité d'absorption augmente avec la température lorsque la température est inférieure à 308 *K*. Un tel comportement s'explique par la nature de la cinétique d'absorption du *CO₂*, La constante de vitesse de réaction du système *CO₂-NH₃* augmente avec la température de la réaction. Tandis que, lorsque la température est supérieure à 313 *K*, la capacité d'absorption diminue avec la température. Ce phénomène peut être dû au fait que la réaction entre le *CO₂* et l'ammoniaque est réversible. Les réactions directes sont dominantes à la température ambiante alors que les réactions inverses se produisent entre 311 et 333 *K*. De plus, le coefficient de solubilité du *CO₂* diminue avec la température, ce qui donne lieu à une augmentation de la résistance au transfert de masse dans la phase liquide.

Ils ont observé qu'il se formait plus de sels dans le tuyau de sortie de la colonne à température élevée (> 313 *K*). La raison est que l'ammoniac se vaporise et réagit avec le *CO₂*. Ainsi, la température appropriée de réglage du réacteur garni est censée ne pas dépasser 313 *K*.

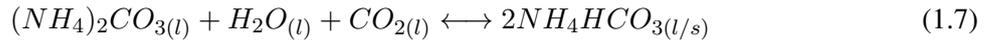
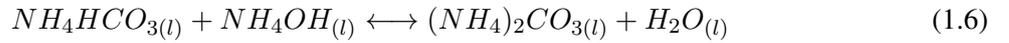
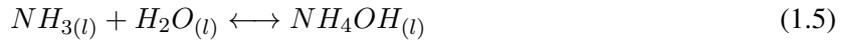
1.3.2 Mécanisme réactionnel du système *NH₃-CO₂-H₂O*

Le système réactionnel *NH₃-CO₂-H₂O* a été étudié par Bai et Yeh [5] en se basant sur des travaux antérieurs de Brooks and Audrieth [8], Brooks and Audrieth [9], Hatch and Pigford [38], Shale et al. [88] et Koutinas et al. [50]. Les auteurs présentent deux équations possibles qui expliquent le système et la formation des solides qu'ils ont rencontrés tout au long des expériences réalisées :



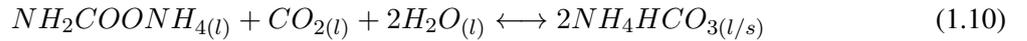
Kurz et al. [54] modélisent le système en utilisant un modèle thermodynamique développé par Edward et al. [31] et en supposant que les cristaux formés sont seulement du *BCA*, à différence de Bai et Yeh. Cette modélisation donne des résultats très satisfaisants avec un écart type de 3,6 % par rapport à la pression totale pour une tranche de température allant de 313 K à 473 K et une concentration de 10 % à 20 % en masse.

Y.-F Diao et al. [25] indiquent que les réactions décrites par Bai et Yeh sont plausibles. Néanmoins, ils décrivent le système comme complexe. D'après les auteurs, ce système a besoin de passer par des intermédiaires réactionnels comme le NH_2COONH_4 et le NH_4OH .



Li et al. [57] ont analysé ce système par RMN du ^{13}C et ont mis en évidence d'une part la présence de 2 espèces de cristaux : le bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) et le carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4), et d'autre part l'absence de carbonate d'ammonium ($(NH_4)_2CO_3$) dans le solide.

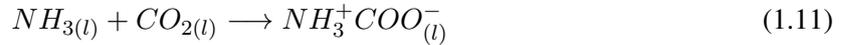
Park et al. [72] ont également détecté du bicarbonate d'ammonium lors de leurs analyses. Ils ont étudié le système par IR 2D en fonction du temps et en suivant l'évolution du pH de la solution. Ils ont observé au cours du temps une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques du carbamate d'ammonium, puis une augmentation de celle des pics du bicarbonate d'ammonium au détriment de celui du carbamate d'ammonium. En passant de $pH = 9,5$ à $pH = 8,1$ (pH d'une solution de 1 mol.l^{-1} de carbamate d'ammonium), les bandes caractéristiques du carbamate d'ammonium disparaissent et les bandes caractéristiques de l'ammonium bicarbonate apparaissent. A partir de ces observations, les auteurs ont proposé une suite de réactions énoncées ci-dessous.



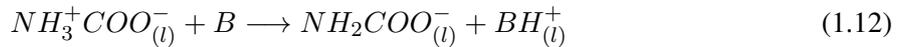
Les auteurs [59], [66] et [94], considèrent la formation du bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) et de carbamate d'ammonium (NH_2COONH_4). Cependant, ils écartent la formation de carbonate d'ammonium ($(NH_4)_2CO_3$). Les auteurs développent les équations ci-dessus afin de décrire leur système considéré comme complexe, mais des différences apparaissent au niveau des étapes intermédiaires.

Derks et Versteeg [24] ont proposé un mécanisme du zwitterion comme celui utilisé pour les amines primaires et secondaires. Le mécanisme réactionnel du zwitterion comprend deux étapes :

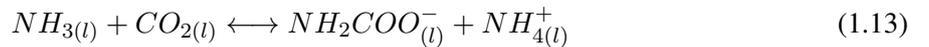
- Formation d'un zwitterion, une espèce instable, laquelle est globalement neutre mais localement chargée, cette réaction est d'ordre 1 par rapport à l'amine.



- Déprotonation du zwitterion par une base initialement présente dans le milieu (H_2O , amine, HO^-) pour former un carbamate stable. Cette déprotonation est également d'ordre 1 par rapport à la base intervenant.



- La réaction globale est :



La réaction est réversible afin de prendre en compte l'absorption et la désorption. Derks, ne prend pas en compte les contributions de l'ion hydroxyle et de l'eau à la déprotonation dans le calcul de la vitesse de réaction comme Versteeg et van Swaaij [96].

1.3.3 Constantes cinétiques d'absorption

La cinétique globale de la réaction d'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque a été largement étudiée dans ces dernières années. Le Tableau 1.5 résume les valeurs de l'énergie d'activation (Ea) et des constantes cinétiques (k) obtenues dans la littérature. Pinsent et al. [76] ont été les premiers à déterminer une constante cinétique de réaction entre le CO_2 et l'ammoniaque. Hsu et al. [39] ont travaillé à des températures relativement plus élevées que celles habituellement utilisées pour les solutions d'ammoniaque. La valeur de leur constante se rapproche de celle trouvée par Pinsent.

L'absorption du CO_2 dans une solution d'ammoniaque suit la loi d'Arrhenius comme l'indique Diao et al. [25].

$$k = A * e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1.14)$$

Où k est la constante cinétique, Ea est l'énergie d'activation ($kJ.mol^{-1}$), A est le facteur pré-exponentiel ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), T est la température (K) et R est la constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Puxty et al. ont utilisé une reparamétrisation de l'équation d'Arrhenius,

$$k = k_{ref} * e^{-\frac{Ea}{R(1/T)-(1/T_{ref})}} \quad \text{Où} \quad k_{ref} = A * e^{-\frac{Ea}{RT_{ref}}} \quad (1.15)$$

Le facteur pré-exponentiel A est remplacé pour une constante de référence dans le but de réduire le coefficient de corrélation linéaire qui existe entre les paramètres A et Ea [Nigel, 1988]. Puxty indique que pour une concentration de 1 % en masse, la vitesse d'absorption est limitée par la diffusion de l'ammoniaque, et pour des concentrations entre 5 et 10 % en masse le régime est pseudo premier ordre. Derks et Versteeg [24] ont calculé les constantes de réaction apparentes en fonction de la concentration.

1.3.4 Procédés de captage de CO_2 par l'ammoniaque

Il existe différents procédés pour absorber le CO_2 par l'ammoniaque. Le procédé conventionnel, le procédé "chilled ammonia" (ammoniaque réfrigéré) et le procédé "ECO₂".

1.3.4.1 Procédé conventionnel

Ce procédé est identique à celui des alcanolamines type *MEA*. Les fumées issues de la combustion sont lavées à contre-courant par une solution aqueuse d'ammoniac (Figure 1.4). Pendant l'absorption, le taux de charge en CO_2 dans le solvant augmente de sa valeur la plus faible α_{pauv} obtenue en tête de colonne jusqu'à sa valeur la plus haute α_{rich} au pied de la colonne. Le taux de charge maximal de la solution est

Tableau 1.5 – Constantes cinétiques et énergies d'activation de l'ammoniaque

Référence	Température <i>K</i>	Concentration <i>wt%</i>	Appareillage utilisé	Mécanisme réactionnel	<i>k</i> à 283 <i>K</i> $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$	Énergie d'activation <i>E_a</i> , $kJ.mol^{-1}$
Pinsent et al. [76]	273 – 313	< 1 %	(-)	(-)	155	48, 43
Hsu et al. [39]	278 – 348	2 – 5 %	Réacteur agité avec une interface gaz-liquide	Pseudo premier-ordre	210*	40, 04
Diao et al. [25]	301 – 316	< 1 %	Colonne en acier inoxydable avec 5 plateaux	Pseudo premier-ordre	2, 91	26, 73
Derks et Versteeg [24]	278 – 298	1 %	Réacteur du type cellule de Lewis	Zwitterion	700	63, 38
Puxty et al. [77]	278 – 293	5 – 10 %	Colonne à film tombante	Deuxième ordre	915	61
Park et al. [73]	293 – 337	10 %	Réacteur du type cellule de Lewis	Pseudo premier-ordre	43, 92 89, 61 **	50, 42

* Température à 298 *K* ** Température à 293 *K*

limité par la capacité d'absorption de l'ammoniaque (1 *mol* de CO_2 / *mol* de NH_3). Le solvant enrichi en CO_2 sortant en pied de colonne d'absorption passe ainsi dans un échangeur où il est chauffé avant d'entrer en tête de colonne de régénération. La régénération permet d'abaisser le taux de charge jusqu'au taux de charge pauvre. Le solvant régénéré pourra alors être réutilisé dans la colonne d'absorption après refroidissement. Le gaz récupéré en tête de colonne de régénération est essentiellement composé de CO_2 et de vapeur d'eau. Il faut éliminer cette eau pour pouvoir comprimer le CO_2 . Une fois le CO_2 comprimé, il peut être transporté jusqu'au lieu de séquestration.

1.3.4.2 Procédé chilled ammonia ou CAP

Le procédé ammoniac réfrigéré a été développé par Alstom et breveté par Eli Gal. [35]. Dans ce procédé (Figure 1.5), les produits sortants en pied de l'absorbeur contiennent du bicarbonate d'ammonium (BCA : NH_4HCO_3) solide à la différence du procédé conventionnel qui évite la formation des solides, lesquels pourraient obstruer le passage des flux.

Les fumées à traiter et la solution de solvant d'ammoniaque sont introduites à contre courant dans la colonne d'absorption, qui travaille à 278 *K* et $1,2 \times 10^5$ *Pa*. Un flux de fumées contenant peu de CO_2 et un flux de solvant chargé en CO_2 sont obtenus. Pour diminuer la teneur en NH_3 dans les fumées

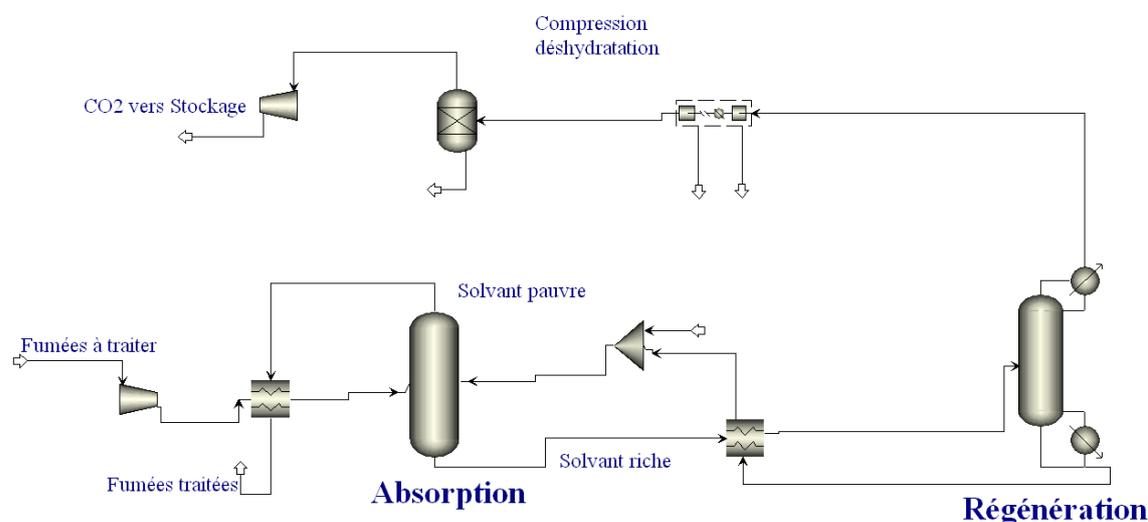


FIGURE 1.4 – Procédé conventionnel

sortantes, une douche d'eau est utilisée dans l'absorbeur, elle fonctionne en circuit fermé, la plupart de l'eau est recyclée, une petite partie est introduite en haut de l'absorbeur comme appoint pour compenser celle chargée en NH_3 qui est soutirée en pied de l'absorbeur.

Le solvant riche (solution avec une teneur de cristaux de 10 %) est récupéré en pied de colonne. Dans la colonne d'absorption 80 % du flux est recyclé après avoir été refroidi pour éliminer la chaleur des réactions. L'autre partie est envoyée vers un hydrocyclone, où la solution est concentrée, de 10 – 15 % de cristaux jusqu'à 30 – 50 %, et envoyée vers le régénérateur. Le reste de la solution, sans cristaux, est recyclé vers l'absorbeur. Un échangeur permet de réchauffer le flux du solvant riche avant de l'introduire dans la colonne de régénération, utilisant la chaleur du solvant pauvre sortant du régénérateur. La colonne de régénération travaille à $30.10^5 Pa$ et à environ $396 K$. La solution est régénérée thermiquement pour obtenir un flux de solvant pauvre et un flux de CO_2 quasi-pur. Ce dernier est refroidi pour condenser les traces d'eau et d'ammoniaque. Pour avoir un système optimal, il faut que le flux sortant de la colonne soit constitué de 46,5 % en masse de solide. Un pourcentage inférieur aurait pour conséquence un taux de captage en CO_2 faible alors qu'un pourcentage trop élevé demande une énergie de régénération plus importante.

1.3.4.3 Procédé ECO_2

Ce procédé, développé par Powerspan (Figure 1.6), peut être adapté sur une centrale thermique déjà existante ou pour une nouvelle centrale. Les fumées sont conduites d'abord vers un filtre électrostatique (ESP) pour éliminer la plupart des particules. Ensuite les SO_x , NO_x , HCL et HF sont éliminés. Une colonne à garnissage est mise en place pour assurer l'absorption de ces gaz. Comme pour l'absorption du CO_2 le solvant employé est l'ammoniaque. Les fumées sont entraînées alors dans une colonne à garnissage où

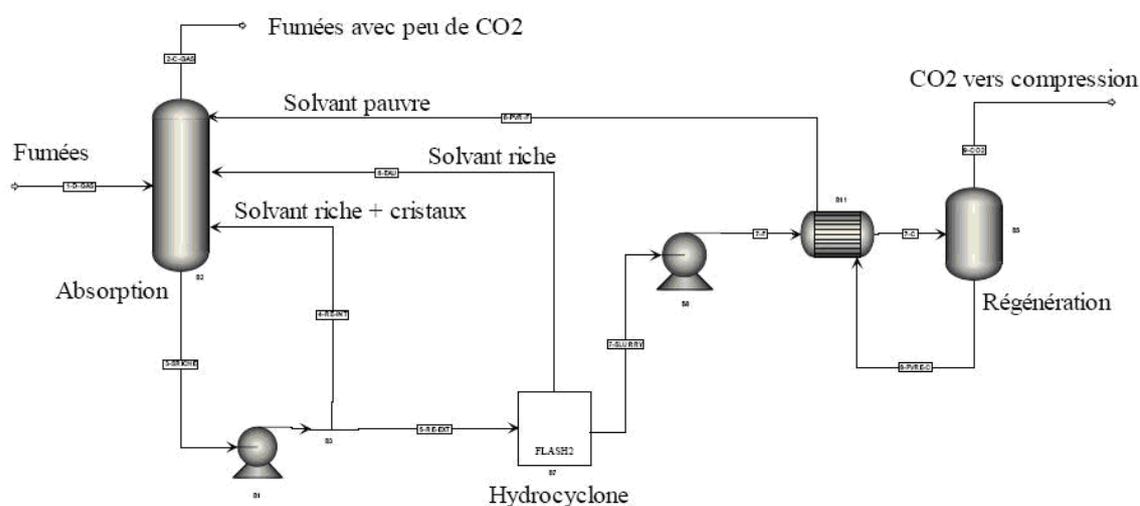


FIGURE 1.5 – Procédé CAP

a lieu l'absorption de CO_2 . Après l'absorption le solvant riche en CO_2 est régénéré, le flux du gaz est envoyé dans une colonne où la vapeur d'eau résiduelle et les traces d'ammoniaque sont retirées. L'eau et l'ammoniaque sont renvoyées dans l'absorbeur. Le CO_2 est comprimé et prêt pour le transport jusqu'au lieu de séquestration.

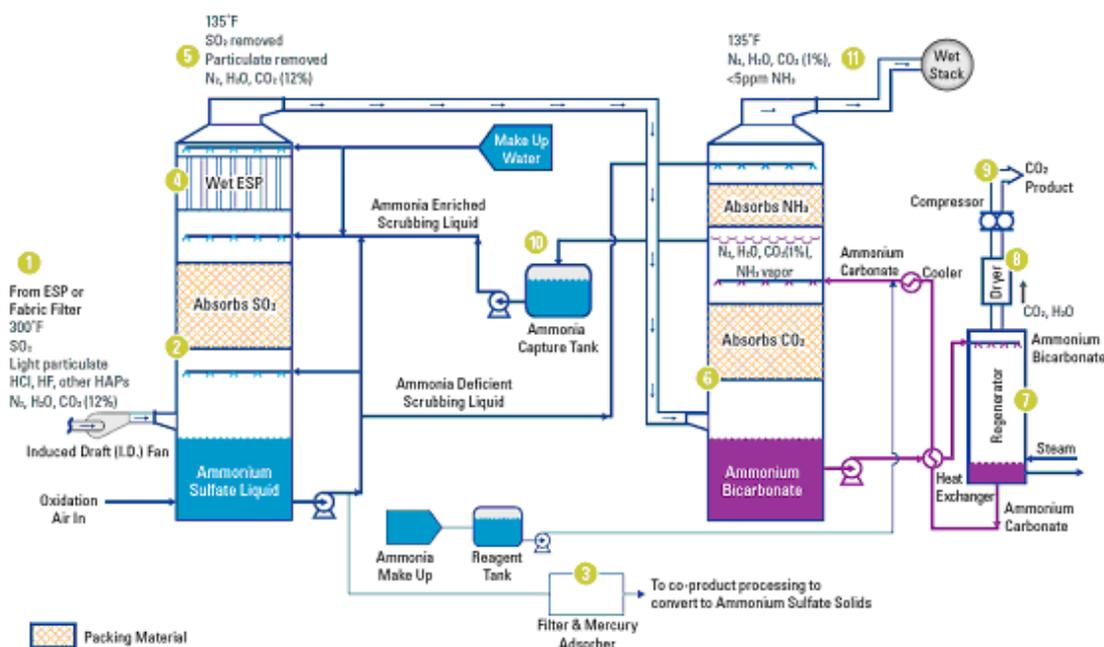


FIGURE 1.6 – Procédé ECO_2

1.3.5 Pertes en solvant par volatilité

Les pertes en solvant dans la colonne d'absorption entraînent des problèmes environnementaux, par exemple les amines réagissent avec l'air générant des composés toxiques. Par ailleurs, ces pertes génèrent aussi des surcoûts pour compenser les manques de solvant. Les pertes varient en fonction de la volatilité, de la concentration du solvant et des conditions opératoires.

Nguyen et al. [69] ont étudié la volatilité des amines avec le taux de charge en CO_2 en utilisant la technique de FTIR (Acronyme en anglais de Fourier Transformed InfraRed spectroscopy). Ils exposent que la volatilité d'une amine chargée peut être représentée assez bien par son coefficient d'activité apparent. Ils indiquent que lorsque le taux de charge augmente, la volatilité de l'amine, ou son coefficient d'activité apparent diminue, car il y a moins d'amine libre présente dans la solution en raison de la grande consommation de CO_2 .

Ils ont classifié les amines selon leur volatilité. La *MDEA* (60 wt %) et *PZ* (40 wt %) sont considérées comme non volatiles, suivie de *L'EDA*. Toutefois, l'*EDA* non chargée est la plus volatile des amines étudiées. La *MEA* (30 wt%), solvant de référence, montre une volatilité intermédiaire par rapport aux amines secondaires ou des mélanges d'amines secondaires. Vu que ces amines peuvent participer à des multiples réactions d'équilibre avec le CO_2 par rapport aux amines primaires, leurs volatilités sont réduites de façon significative avec le taux de charge en raison de la quantité d'amine libre limitée voire nulle. L'*AMP* (30 wt%) est l'amine la plus volatile.

L'ammoniaque est plus volatile que les amines. Elle possède une pression de saturation à 295 K de $9,7 \times 10^5 Pa$. Les possibles pertes de solvant sont une des contraintes pour son utilisation. D'après le NETL (National Energy Technology Laboratory) [28] le flux de perte d'ammoniaque dans l'absorbeur est déterminé par 4 paramètres :

1. *Température* : la pression de vapeur de l'ammoniaque augmente avec la température. De ce fait, les pertes en ammoniaque sont plus importantes aux températures conventionnelles pour absorber le CO_2 ;
2. *Concentration d'ammoniaque disponible* : l'ammoniaque est plus volatile que les espèces formées quand elle réagit avec le CO_2 ;
3. *Taux de charge en CO_2* : la perte d'ammoniaque diminue aux taux de charges élevés ;
4. *Concentration de la solution d'ammoniac* : une concentration de NH_3 élevée augmente le débit de pertes de solvant, quoique la différence devienne minimale à certaines températures ($< 285 K$) et taux de charge.

Le procédé développé par ALSTOM (CAP), limite les pertes d'ammoniaque en travaillant à basse tempé-

rature et en réduisant l'ammoniaque disponible dans la solution. Cela veut dire que l'azote dans la solution se présente comme carbamate d'ammonium et bicarbonate d'ammonium, espèces moins volatiles que l'ammoniaque. Comme les pertes d'ammoniaque sont fonction aussi de sa concentration en solution, dans la colonne d'absorption ils travaillent avec une solution déjà chargée, car ils utilisent une grande concentration d'ammoniac (9 wt%).

Darde et al. [22], envisagent d'utiliser une colonne de lavage pour récupérer l'ammoniaque qui s'évapore avec le gaz désorbé, ou avec le gaz de synthèse en sortie de l'absorbeur. Néanmoins, cela se traduit par un besoin d'énergie supplémentaire qui intervient dans le coût final du captage. Kim et al. [45] indiquent que la concentration minimum d'ammoniaque doit être de 5 % en masse pour tenir compte de l'énergie supplémentaire utilisée dans la distillation pour le lavage d'ammoniaque.

Resnik K. et Pennline [82] se sont intéressés à l'étude de l'absorption du CO_2 et de la régénération de la solution d'ammoniac dans des colonnes garnies et plus particulièrement aux pertes d'ammoniaque. De plus, ils ont ajouté une chambre de pulvérisation en sortie de la colonne de régénération afin de limiter les pertes d'ammoniaque. Ils ont utilisé le liquide riche en CO_2 en sortie de l'absorbeur et l'ont pompé jusqu'à une chambre de pulvérisation. Dans ce réservoir, le gaz chaud en sortie du régénérateur échange de la chaleur avec le liquide riche en CO_2 qui est préalablement refroidie à 299 K (26°C), baissant ainsi la pression de vapeur de l'ammoniaque. La solution riche en CO_2 peut aussi être refroidie davantage pour réduire au maximum la pression de vapeur d'ammoniaque. Le liquide riche passe ensuite à travers un échangeur de chaleur liquide-liquide pour être préchauffé avant d'entrer dans le régénérateur. Les résultats de cette étude ont démontré que la chambre de pulvérisation est une méthode efficace pour éliminer l'ammoniac volatilisé en sortie du régénérateur ; ils ont récupéré plus de 99 % d'ammoniaque. L'utilisation de la solution riche en tant que liquide de refroidissement a l'avantage d'être en mesure de maintenir la concentration d'ammoniac dans le liquide sans avoir besoin d'une étape de séparation supplémentaire qui serait requise par un lavage à l'eau. De plus, l'utilisation de la solution riche pour refroidir le gaz en sortie du régénérateur peut réduire considérablement l'appoint d'ammoniaque nécessaire pour maintenir un fonctionnement en continu.

You et al. [103], exposent la modification de la solution d'ammoniac avec des additifs pour réduire les pertes de celle-ci dans le captage du CO_2 . Ils utilisent une concentration massique en ammoniaque (AM) de 10 %, celle-ci est la concentration optimale trouvée par You et al. [104] et une concentration en additive de 1 %. Les additifs employés, (2-amino-2-méthyl-1-propanol AMP, 2-amino-2-méthyl-1,3 propanodiol (AMPD), 2-amino-2-éthyl-1,3-propanodiol (AEPD) et tri-hydroxyméthyl aminoéthane (THAM)), amines à empêchement stérique, ont été choisis car ils dépensent moins d'énergie pour leur régénération,

comparés aux amines classiques utilisées telles que la monoéthanolamine (*MEA*), ou la diéthanolamine (*DEA*). Dans leurs expériences, ils ont mesuré les pertes de solvant par deux méthodes dans des conditions contrôlées, à 313 K, 1 atm, et 60 % d'humidité relative. La première méthode mesure les changements dans les poids des solvants par vaporisation en fonction du temps. Le pourcentage de perte de poids du solvant a été calculé par l'équation (1.16).

$$\text{perte de poids} = \frac{\text{poids du solvant au temps mesuré} - \text{poids du solvant au temps initial}}{\text{poids du solvant au temps initial}} \quad (1.16)$$

Le poids initial des solvants a été obtenu en soustrayant le poids de l'eau de celui de la solution aqueuse. Ils ont supposé que la teneur de l'eau vaporisée (0,073 atm à 313 K) est négligeable. La deuxième méthode mesure le flux de gaz après l'absorption de CO_2 en fonction du temps de réaction par chromatographie en phase gazeuse (*CPG*). La perte d'ammoniaque a été obtenue à partir de l'équation (1.17).

$$\text{Surface Normalisée} = \frac{\text{Surface du pic d'ammoniaque au temps mesuré}}{\text{Surface du pic d'ammoniaque avec une concentration de 10wt\% à 10min}} \quad (1.17)$$

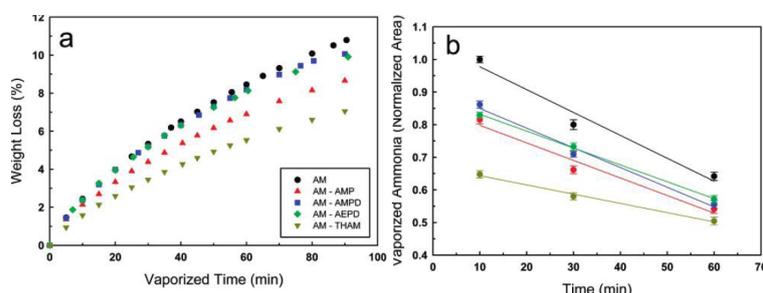


FIGURE 1.7 – a. Perte de poids de la solution d'ammoniac par évaporation (313 K, 60 % d'humidité relative, 10 wt% d'ammoniaque, 1 wt% d'additif); b. Perte de poids d'ammoniaque par évaporation lors de l'absorption du CO_2 (313 K, 10 wt% d'ammoniaque, 1 wt% d'additif, surface normalisée) [103]

Les résultats de leurs expériences (Figure 1.7) montrent : avec la première méthode, ils ont mesuré une perte d'ammoniaque de 10 % pour un temps de vaporisation de 90 min. L'ajout d'additifs diminue les pertes d'ammoniaque jusqu'à 6 %. Pour la deuxième méthode l'air du pic d'ammoniaque mesurée diminue de 1 à 0,65 pour un temps de 60 min. Ils ont constaté que la perte d'ammoniaque avec les additifs diminue en fonction de la séquence suivante : AM > (AM + AMPD) > (AM + AEPD) > (AM + AMP) > (AM + THAM).

Seo et al. [87] ont employé des additifs pour diminuer la vaporisation de l'ammoniac. Ils ont utilisé l'éthylène glycol, le glycérol et la glycine. Ces additifs ont été choisis car ils contiennent plus d'un radical hydroxyle, lesquels sont connus pour empêcher la solvation grâce à des liaisons hydrogène réduisant ainsi la vaporisation. Pour analyser les effets des additifs, ils ont mené des expériences de vaporisation en trois

étapes. La première étape est la mesure de la vaporisation de l'ammoniac en solution aqueuse avec et sans additifs avant l'absorption du CO_2 . La deuxième était la mesure de la concentration d'ammoniac pendant les 30 premières minutes d'absorption de CO_2 . La troisième est la mesure de la concentration l'ammoniac et des additifs pour des solutions chargées en CO_2 pendant 120 minutes. Toutes les expériences ont été réalisées avec une concentration en ammoniac de 9 wt% et une concentration d'additif de 1 wt%. Les résultats des expériences ont montré que pour les trois étapes, l'additif glycérol diminue efficacement la vaporisation d'ammoniac par rapport aux autres deux additifs. Pour la première étape la réduction de la vaporisation d'ammoniac avec ajout de glycérol était de 74 % pour la deuxième de 63,9 % et pour la troisième étape de 91,3 % par rapport à une solution d'ammoniac sans additifs.

Niu et al [70] présentent un nouveau procédé qui réduit les pertes d'ammoniac, limitant à la fois la dépense énergétique du procédé de captage. Pour réduire la dépense énergétique, le CO_2 est capté à une température de 298 K et une pression proche de la pression atmosphérique. Cela augmente les pertes d'ammoniac par rapport au procédé chilled ammonia. Cependant, à cette température il n'y pas de formation de cristaux de sels, ce qui évite l'obstruction de conduites. De plus, ils s'affranchissent des échangeurs pour refroidir le solvant. Ils réduisent également la dépense énergétique lors de la régénération du solvant. Au lieu de régénérer l'ammoniac à haute pression (pression > à 5 bar), ils le font à une pression proche de la pression l'atmosphérique. De ce fait, la température de régénération est plus basse donc l'énergie consommée est également plus basse. Pour limiter la concentration d'ammoniac dans les fumées traitées, ils ajoutent une colonne de lavage. La solution qui sort de cette colonne est régénérée pour sa réutilisation. L'ammoniac récupérée, en forme de vapeur, est renvoyée dans la colonne d'absorption, mais elle est d'abord utilisée pour réchauffer davantage le solvant riche qui rentre dans la colonne de régénération. Les auteurs indiquent que le procédé de captage avec le lavage de fumées est moins énergivore ($2,99 \text{ GJ/tonne}_{CO_2}$) que la régénération du solvant MEA ($3,7 \text{ GJ/tonne}_{CO_2}$). Néanmoins, ils n'indiquent pas les pertes d'ammoniac dans la colonne de régénération dues au fait que la colonne opère à basse pression.

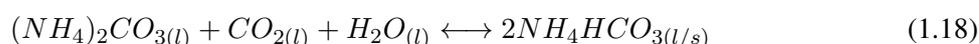
La perte d'ammoniac peut poser des problèmes lors de l'absorption ou de la régénération. Limiter ses pertes est un des enjeux pour la viabilité du procédé absorption/régénération. La modification de certains paramètres tels que la température, la concentration en ammoniac ou le taux de charge en CO_2 peuvent aider à limiter les pertes d'ammoniac ainsi que l'utilisation de certains additifs.

1.3.6 Régénération de l'ammoniac

La régénération du solvant ammoniac se fait par apport de chaleur, comme pour les différents solvants chimiques. L'objectif de la régénération est d'obtenir un solvant pauvre en CO_2 tout en limitant les apports énergétiques. L'ammoniac présente une basse chaleur de régénération par rapport à un solvant à base de

MEA. C'est pour cela que les chercheurs aujourd'hui s'intéressent au solvant ammoniacal et surtout aux meilleures conditions de régénération.

L'énergie de régénération dépend de l'enthalpie de réaction, de la chaleur sensible et de l'enthalpie de vaporisation. L'enthalpie de réaction, ou enthalpie de solution, dépend de la réaction dominante dans le système. Pour l'absorption-désorption du système $CO_2-NH_3-H_2O$ trois réactions possibles ont été envisagées .



Yeh et al. [102] ont fait une comparaison sur l'énergie de régénération en termes d'enthalpie de réaction, de la chaleur sensible et de l'enthalpie de vaporisation pour le solvant *MEA* et pour les trois réactions possibles, qui peuvent être responsables de la libération de CO_2 (Tableau 1.6). La *MEA* a besoin de plus d'énergie, enthalpie de vaporisation, pour produire la vapeur pour transporter le CO_2 en haut de la colonne de régénération. L'énergie nécessaire pour produire cette quantité de vapeur est de $79,1 \text{ kJ.mol}^{-1} CO_2$ libéré. La chaleur sensible de régénération par masse du CO_2 est inversement proportionnelle au taux de charge et proportionnelle à la différence de température entre l'absorption et la régénération, $55^\circ C$ à $120^\circ C$ pour la *MEA* et $27^\circ C$ à $92^\circ C$ pour l'ammoniacal. En se basant sur les données de taux de charge maximum (Tableau 1.6), la chaleur sensible de régénération de l'ammoniacal peut être réduite de 45 % par rapport à celle de la *MEA*.

Tableau 1.6 – Énergie de régénération de 14 % ammoniacal en masse comparée à la *MEA* 20 % masse [102]

Solvant	ΔHr (kJ/mol)	Qs (kJ/mol)	ΔHv (kJ/mol)	Total (kJ/mol)	% Réduction d'énergie référence <i>MEA</i>
<i>MEA</i>	83,74	332,4	79,1	495,3	0
Equation 1.18	26,8	150,7	0	214,8	64
Equation 1.19	64	150,7	0	177,5	57
Equation 1.20	100,91	150,7	0	251,63	49
Chaleur sensible = masse du solvant g / mol CO_2 ΔHr = Enthalpie de réaction					
Qs = Chaleur sensible, ΔHv = Enthalpie de vaporisation					

Kim et al. [45] montrent que le facteur le plus important pour quantifier la chaleur de régénération est

le débit de circulation des solvants, qui détermine la quantité de chaleur sensible de la régénération. La température de régénération est un autre facteur important. Ils ont trouvé que la température optimale de régénération de la solution d'ammoniac diminue avec la concentration d'ammoniac. Les températures de régénération ont été de 369, 359 et 356 K pour des concentrations en ammoniac de 2, 5 et 7 % en masse, respectivement. La température de régénération de la solution d'ammoniac à 2 % en masse est inférieure à celle de la *MEA*, qui est généralement autour de 393 K. Toutefois, le débit de circulation de la solution d'ammoniac de 2 % est beaucoup plus grand par rapport à la *MEA* à 20 % en masse. Un débit important (comme dans le cas d'une solution à 2 % de NH_3) implique une quantité plus grande de chaleur, nécessaire pour la régénération, qui est économiquement désavantageux. Comme le montre la Figure 1.8, l'énergie de régénération d'une solution d'ammoniac à 5 % est légèrement comparable à celle d'une solution de *MEA* à 20 % en masse. Lors de l'absorption et la régénération, la perte d'ammoniac se produit en raison de l'évaporation. La distillation, qui sert à capter la solution d'ammoniac, est une énergie supplémentaire. Compte-tenu de l'énergie de la distillation, la concentration de la solution d'ammoniac doit être de 5 % en masse minimum.

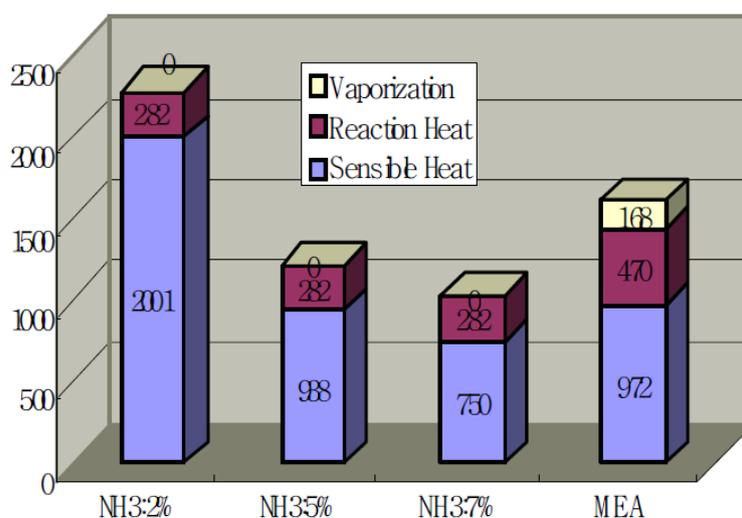


FIGURE 1.8 – Comparaison de l'énergie de régénération des solutions d'ammoniac avec une solution de *MEA* 20 % en masse [45]

Jilvero et al. [43] ont étudié l'énergie dépensée pour régénérer une solution d'ammoniac. Ils ont calculé la chaleur utilisée par tonne de CO_2 capté et l'efficacité de captage en fonction du taux de charge pauvre (0,2 – 0,5 mol CO_2 / mol NH_3) et de la concentration en ammoniac (2 – 20 wt%). La concentration en CO_2 en entre de la colonne d'absorption était de 15 %. Ils ont trouvé que la dépense d'énergie pour régénérer l'ammoniac est moindre (2100 kJ / kg de CO_2) lorsque la concentration en ammoniac était de 5 wt% avec un taux de charge pauvre de 0,5. Dans ces conditions, la limite de solubilité du bicarbonate d'ammonium est atteinte et il commence à précipiter. Cependant, avec cette concentration et ce taux de charge, l'efficacité de captage du CO_2 est faible, d'environ 50 %.

Huang et al. [40] ont étudié la régénération d'ammoniaque provenant du bicarbonate d'ammonium à partir des résines échangeuses d'anions avec un groupe fonctionnel amine à des températures ambiantes. La résine peut ensuite être régénérée lorsqu'elle est chauffée par l'eau à des températures égales ou supérieures à 323 K. Huang et al. ont fait une estimation de l'enthalpie de dissociation du CO_2 adsorbée par la résine qui est de 8 kcal/mol, ce qui représente environ la moitié de celle de la MEA (16,5 kcal/mol). Ils indiquent une économie de 50 % d'énergie avec les résines échangeuse d'anions par rapport au processus conventionnel de stripping utilisé pour la régénération de la MEA.

1.3.7 Comparaison de l'efficacité de captage et de la régénération entre les différents procédés dans les centrales thermiques

Les centrales thermiques intégrant le captage de CO_2 , diminuent de façon non négligeable leur rendement électrique net ; la régénération du solvant est en grande partie la responsable de la baisse du rendement.

Pellegrini et al. [74] ont simulé l'effet de la régénération thermique des solvants sur les performances d'une centrale électrique à cycle combiné. Leurs résultats des simulations montrent qu'une régénération de 80 % d'ammoniaque conduirait à une réduction de la production d'énergie de la centrale électrique d'environ 5 %. En ce qui concerne la MEA, ce solvant forme de liaisons plus fortes avec le CO_2 , ainsi un apport énergétique plus élevé est nécessaire pour briser ces liens. Une efficacité de régénération du solvant de 80 %, conduirait à une réduction de puissance de 25 % dans le cas de la MEA et de 18 % dans le cas de la DGA. Le Tableau 1.7 compare le rendement d'une centrale de turbine à gaz à cycle combiné semi-fermé (SCGT) et d'une centrale à Charbon Pulvérisé (CP) avec et sans captage de CO_2 utilisant comme solvant la MEA et l'ammoniaque.

D'après le Tableau 1.7 dans la centrale SCGT le captage de CO_2 par l'ammoniaque est plus efficace que celle de la MEA. Néanmoins, la perte de rendement électrique est plus flagrante pour le solvant ammoniac. Par contre, pour la centrale PC la perte de rendement électrique est supérieure pour le captage de CO_2 par la MEA malgré leurs émissions de CO_2 plus élevés.

Dans le procédé de captage de CO_2 , la régénération est l'étape qui consomme le plus d'énergie. De ce fait, les conditions de régénération, comme la température et la pression, sont très importantes ainsi que la configuration de désorbeurs utilisée pour séparer le CO_2 du solvant. La pression dans la colonne de régénération est un facteur important, car elle affecte le profil de température et augmente la quantité de dioxyde de carbone en phase vapeur. Par conséquent, il est possible d'obtenir la même quantité de CO_2 avec un moindre pourcentage du solvant vaporisé lorsque l'on monte en pression que quand la régénération se fait à basse pression [75]. De plus, le flux de gaz acide qui sort de la colonne de régénération contient moins d'eau dû à la pression exercée dans la colonne. Ainsi, la consommation d'énergie lors

Tableau 1.7 – Emissions de CO_2 et rendement des centrales thermiques avec et sans captage.

Centrale	Rendement %	Emissions kg/MWh	Perte de rendement %	Auteurs
SCGT/CC Sans captage	53	390	0	[20]
SCGT/CC + captage de CO_2 $CO_2 = 85\%$ DEA 25 wt% + MDEA 25 wt% η	46	65	7	
SCGT/CC + captage de CO_2 NH_3 3 wt%, η $CO_2 = 89\%$	41	7	12	
PC 550 MW Sans captage	39,5	652,46	0	[28]
PC 550 + captage de CO_2 MEA 30 wt% η $CO_2 = 89\%$	27	83,01	12,5	
PC 549 + captage de CO_2 NH_3 9 * wt% η $CO_2 = 90\%$	28,4	78,81	11,1	
PC 549MW + captage de CO_2 NH_3 9 ** wt% η $CO_2 = 90\%$	31,5	71,06	8	
* Taux de charge pauvre 0, 15 $kg CO_2/kg NH_3$				
** Taux de charge pauvre 0, 2 $kg CO_2/kg NH_3$				

de la compression du gaz est inférieure. Un des enjeux d'utiliser l'ammoniaque est qu'elle est volatile. C'est pourquoi, régénérer le CO_2 à une pression élevée s'avère bénéfique, non seulement d'un point de vue énergétique, sinon de récupération du solvant. Une autre façon de diminuer les dépenses énergétiques et d'utiliser différentes configurations de désorbeurs, comme par exemple en recyclant une partie de la solution pauvre en CO_2 à nouveau au désorbeur. Oyekan and Rochelle [71] ont étudié de nouvelles configurations pour la colonne de régénération ayant comme but de diminuer la consommation d'énergie. Ils ont comparé plusieurs solvants (*MEA*, *MEA/PZ*, *MDEA/PZ*). Dans la première configuration, les flux de solvant enrichi en CO_2 est divisé et envoyé à deux désorbeurs. Le premier désorbeur travaille à une pression de 295 kPa pendant que le deuxième travaille avec trois pressions différents et est alimenté à la fois avec le flux du solvant riche qui vient de l'absorbeur et le flux de solution qui sort du premier désorbeur. La deuxième configuration intègre le procédé d'extraction avec le transfert de chaleur. Cette configuration atténue la baisse de température à travers la colonne par l'échange de la solution chaude pauvre en CO_2 avec la solution dans la colonne. La troisième configuration est une colonne multi pression avec plusieurs alimentations. La dernière configuration est une variation de la troisième, dont il existe plusieurs alimentations mais une seule pression de travail.

Les résultats de ces études ont montré que la configuration d'une colonne multipression est plus intéressante pour les solvants avec une chaleur d'absorption élevée que pour des solvants ayant une faible chaleur d'absorption. Les performances des différentes configurations sont les suivantes : première configuration, deuxième configuration et ainsi de suite. Les mélanges de solvants *MEA/PZ* et *MDEA/PZ* sont des alternatives au solvant *MEA* car ils peuvent réduire la quantité du travail utilisé dans la régénération pour

les configurations étudiées. Les besoins en énergie prévues pour la régénération et la compression de 10 MPa ($30 \text{ kJ} / \text{CO}_2 \text{ gmol}$) est d'environ 20 % de la puissance d'une usine de 500 MW avec un taux de captage de CO_2 de 90 %.

1.3.8 Etude économique

D'un point de vue environnementale le captage du CO_2 est essentiel en ce qui concerne la diminution des GES. Cependant, d'un point de vue économique la tonne de CO_2 captée devrait être le moins onéreuse possible. Les recherches déployées font très attention aux performances du solvant pour capter le CO_2 , à la perte de rendement de la centrale et aux coûts que le captage génère. Ciferno et al. [19] présentent les performances d'une centrale au charbon supercritique et ultrasupercritique avec et sans captage du CO_2 et utilisant deux types des solvants la MEA et l'ammoniaque. Ils montrent que le captage et la compression de CO_2 avec la MEA ont besoin de plus d'énergie qu'avec l'ammoniaque. Le coût de l'électricité est de 7,41 cents/kWh dans le cas de la MEA et de 6,16 cents/kWh à 5,24 cents/kWh dans le cas de l'ammoniaque. De plus, avec le processus d'absorption par l'ammoniaque une diminution de 15 % de la puissance auxiliaire (de 92 MW à 78 MW) et une diminution de 15 % du taux de puissance nette de la centrale sont obtenues grâce à leur grande capacité de captage et sa faible chaleur de réaction comparée à la MEA. Les performances globales de la centrale thermique (CP) sont présentées au Tableau 1.8.

1.3.9 Défis techniques de la R&D et objectifs des projets en cours dans le captage du CO_2 en post-combustion

La liste ci-dessous résume les principaux défis techniques de captage du CO_2 par absorption. Ces défis techniques sont abordés dans les projets de recherche en cours et à venir :

- Réduire au minimum l'énergie de régénération ;
- Augmenter le taux de charge en CO_2 ;
- Augmenter la vitesse de réaction (cinétique) ;
- Augmentation du transfert de masse ;
- Réduire la corrosivité du solvant ;
- Développer de nouvelles configurations de procédés et de matériaux appropriés pour réduire le coûts du système de captage.

La liste montre clairement que la réduction de la perte d'énergie parasite est l'un des objectifs primaires de la recherche. La perte d'énergie parasite due au captage du CO_2 et de la compression est d'environ 24 % de l'énergie chimique du charbon (8 % est due à la compression du CO_2 et 16 % en raison de la séparation du CO_2).

Tableau 1.8 – Rendement des centrales et résultats économiques

Solvant Centrale charbon pulvérisé	Sans captage cen- trale supercritique	MEA centrale supercritique	NH_3 centrale supercritique	NH_3 centrale ul- trasupercritique
Puissance brute <i>MW</i>	425	492	478	473
consommation centrale <i>MW</i>	22, 1	28, 3	27, 3	25, 1
CO_2 capté <i>MW</i>	(-)	21, 4	14, 5	13, 6
Compression du CO_2 <i>MW</i>	(-)	35, 3	30	28, 1
NO_x and SO_x <i>MW</i>	3, 1	4, 4	3, 8	3, 5
Transport et stockage <i>MW</i>	(-)	2, 9	2, 5	2, 3
Total	25	92	78	73
Puissance nette <i>MW</i>	400	400	400	400
Débit de charbon <i>tonne/jour</i>	3480	4895	4172	3904
Captage du CO_2 <i>tonne/jour</i>	(-)	10240	8727	8168
Taux de chaleur net <i>kJ/kWh</i>	8917, 9	12550	10696, 6	10010, 8
Rendement	40 %	29 %	34 %	36 %
Pénalité énergétique	(-)	29 %	17 %	16 %
Consommation de la centrale <i>US\$/kW</i>	1072	1460	1218	1157
Coût du gaz traité <i>US\$/kW</i>	197	239	288	277
Coût du captage de CO_2 <i>US\$/kW</i>	(-)	310	187	178
Coût de la compression <i>US\$/kW</i>	(-)	122	108	103
Coût total <i>US\$/kW</i>	1270	2132	1801	1715
Coût de l'électricité <i>c/kWh</i>	4, 58	7, 41	6, 16	5, 86
Coût de la tonne de CO_2 évi- tée <i>US\$/tonne</i>	(-)	43	23	20

Le Tableau 1.9 présente avec une liste de projets de recherche qui essaient de répondre à ces défis. Les projets sont financés en grande partie par l'Union Européenne.

Tableau 1.9 – Projets de recherche

Projet	Description
CASTOR http://www.co2-castor.com/	Introduit deux nouveaux solvants <i>CASTOR 1</i> et <i>CASTOR 2</i> lesquels réduisent la consommation d'énergie.
<i>DECARBit</i> http://www.sintef.no/projectweb.decarbit/	DECARBit a été réalisé pour permettre aux installations thermiques le captage du CO_2 en pré-combustion. DECARBit étudie à haute pression et haute température la séparation du CO_2 à l'aide de solvants liquides.
<i>CESAR</i> http://www.co2-cesar.eu/	<i>CESAR</i> étudie des mélanges de solvants (<i>DMMEA / MAPA</i> et <i>AMP / PZ</i>) pour le captage de CO_2 . <i>CESAR</i> estime que la capacité d'absorption cyclique de mélanges proposés étaient deux fois plus élevée que celle du solvant <i>MEA</i> .
<i>CAPRICE</i> http://www.caprice-projet.eu/	Etude de solvants classiques tels que la <i>MEA</i> 30 % wt dans le but de fournir des données fiables pour la mise au point des modèles pour les unités d'absorption / désorption. <i>CAPRICE</i> teste des simulateurs commerciaux tels qu' <i>ASPEN</i> , <i>ProMax</i> et <i>ProTreat</i> ainsi que le développement des nouveaux outils de simulation.
<i>iCAP</i> http://www.icapco2-org/	<i>iCAP</i> étudie les solvants avec changement de phase. Le principal avantage revendiqué est le bas taux de recirculation du solvant.
<i>IOLICAP</i>	<i>IOLICAP</i> vise à développer des liquides ioniques à tâches spécifiques (TSILs) présentant des capacités d'absorption élevés (taux de charge de CO_2 au-dessus de $1 \text{ mol TSILs/mol } CO_2$) et présentant une faible corrosivité. <i>IOLICAP</i> développe également des membranes liquides contenant des liquides ioniques
<i>Capsol</i> http://www.capsol-projet.eu/	Identification des solvants performants, au niveau d'opérations unitaires, <i>Capsol</i> se concentre sur la configuration d'un procédé innovant qui est spécialement conçu pour les solvants employés.

1.3.10 Axe de progrès des nouveaux solvants

La clé pour une réussite dans le procédé de captage de CO_2 est d'utiliser un solvant avec une bonne capacité d'absorption tout en dépensant la juste quantité d'énergie pour régénérer la solution. De nouveaux solvants ont vu le jour dans le but de diminuer l'énergie dépensée pour régénérer la solution qui est économiquement défavorable. Les mélanges d'amines ont été très utilisés pour améliorer ou palier ses

déficiences comme par exemple le mélange *MDEA* + *DEA* (Lin et al. [58] et Rodriguez et al. [84]).

Les sels d'acides aminés peuvent être aussi une alternative en raison des caractéristiques d'absorption similaires à celles des solutions aqueuses d'aminés. Le principal avantage de ces sels est qu'ils sont classés comme soi-disant "verts", c'est à dire qu'ils n'ont pas d'effet néfaste sur l'environnement [3]. En règle générale, l'eco-toxicité des acides aminés est sensiblement inférieure à celles des amines. Cet argument en faveur d'acides aminés est encore renforcé par le fait que ces sels sont naturellement présents dans l'environnement [46]. Kumar et al. [52] ont utilisé une solution aqueuse de taurate de potassium (*TP*) pour absorber le CO_2 des fumées de combustion, et ont développé un modèle numérique. Ma'mun et al. [64] ont étudié les performances de l'absorption du CO_2 par *TP* par rapport aux différents solvants. Ils ont étudié le flux de CO_2 transféré par une solution de *TP* 2 Molaire. Le flux de CO_2 transféré dans une solution aqueuse de *TP* a été inférieur à ceux de la *MEA* 5 Molaire. L'augmentation de la concentration de *TP* au-dessus de 3 Molaire a conduit à une précipitation pour des taux de charges élevés. Song et al. [91] ont étudié la solubilité du CO_2 dans une solution glycinate de sodium (*GS*). Ils ont constaté une augmentation de la solubilité du CO_2 avec une diminution de la température et de la concentration de *GS*. La solubilité du CO_2 dans une solution de *GS* 10 wt%, était supérieure aux solvants *MEA*, 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol (*AEPD*), 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol (*AMPD*), et triisopropanolamine (*TIPA*). Zhang et Lin [110] ont comparé les acides aminés glycinate de potassium et glycinate de sodium avec la *MEA*. Ils ont observé que le flux de CO_2 transféré est plus important pour le solvant *GP* que pour les deux autres solvants. Ils ont constaté également que le flux de CO_2 transféré est similaire pour les solvants *GS* et *MEA*. Tous les acides aminés ne présentent pas de bonnes caractéristiques pour remplacer la *MEA*. Le principal inconvénient identifié concerne l'énergie de régénération potentiellement plus élevée [46]. De même, la concentration de l'acide aminé joue un rôle important, si elle est élevée, cela peut conduire à des précipitations ou à une baisse de la solubilité.

Il existe aussi des solvants avec changement de phase, certaines amines ou mélanges liquides qui ne sont miscibles que dans un domaine restreint de température. Les chercheurs ont vu cette caractéristique comme un avantage pour adapter le procédé de captage. Les solvants utilisés sont des amines lipophiles, molécules hybrides avec des groupes fonctionnels hydrophiles et hydrophobes. Ces amines sont homogènes pour des températures entre 30 et 40 °C (cas de l'absorption) mais pour des températures entre 70 et 80 °C (cas de la désorption) l'amine se sépare en deux phases : une phase organique riche en CO_2 et une phase aqueuse. La phase organique agit comme un agent extractif, l'équilibre est déplacé selon le principe de Le Chatelier, dissociant le carbamate et le bicarbonate. Les amines lipophiles sont nombreuses, il en existe plus de 50, mais moins de 10 sont comparables à la *MEA* ou la *MDEA* (Zhang et al. [107]); les mélanges de ces amines peuvent être utilisés de la même façon que les mélanges d'aminés classiques avec l'avantage d'utiliser une température de désorption plus basse (80 °C) et une moindre perte de solvant (Zhang et al.).

Zhang et al. [109] ont sélectionné plusieurs amines lipophiles et les ont classées en deux catégories : les activateurs de l'absorption, tels que la Dipropylamine (*DPA*), l'Hexylamine (*HA*) et l'*A1* (solvant nommé ainsi par les auteurs), avec une cinétique de réaction rapide, et les promoteurs de la régénération, tels que le N-Ethylpiperidine (*EPD*), le N,N-Dimethylcylcohexylamine (*DMCA*), N-Methylpiperidine (*MPD*) et la Dibutylamine (*DBA*). Tous les promoteurs de la régénération ont régénéré une grande quantité de solvant pour des températures inférieures à 80°C . Néanmoins, la *MPD* a montré une volatilité élevée et la *DBA* a précipité. De plus, ils ont mélangé un activateur de l'absorption et un promoteur de la régénération constituant un nouveau solvant avec des caractéristiques synergiques. Le mélange *A1* + *DMCA* a présenté un taux de charge maximum et une solubilité supérieure à celle du solvant *MEA*, avec une température de régénération inférieure à 80°C , température très inférieure à la température de régénération de la *MEA* qui est de 120°C . Un autre mélange étudié par Zhang et al. [108] était le *DMCA* + *DPA*, ils ont observé une précipitation du bicarbonate de *DPA* pour des taux de charge élevés.

L'IFP Energies Nouvelles utilise également des amines lipophiles qu'ils appellent solvants démixantes (*DMXTM*) (Raynal et al. [81]). La grande différence avec le procédé antérieur, est qu'après la séparation des deux phases, seule la fraction riche en CO_2 est envoyée dans le régénérateur, ce qui réduit considérablement les quantités de solvant à régénérer et donc l'énergie utilisée.

Un autre solvant avec changement de phase a été proposé dans le projet *iCAP*. L'*iCAP* a révélé que le système non aqueux DEEA/MAPA, forme deux phases liquides, la MAPA étant la phase la plus lourde qui s'enrichit en CO_2 . Ce système présente une cinétique rapide. Malheureusement, ce système pourrait avoir une chaleur de réaction plus élevée [68]. Ainsi, il apparaît que les amines lipophiles ou solvants démixantes présentent des caractéristiques prometteuses pour le captage du CO_2 et principalement pour la régénération du solvant. Néanmoins, le choix d'une combinaison appropriée des amines lipophiles, en particulier dans le cadre de la solubilité par rapport à la précipitation de sels, doit être encore étudiée.

D'autres types de solvants utilisés sont les liquides ioniques (*ILs*) ; les liquides ioniques sont des sels formés par l'association d'un anion et d'un cation, dont l'un des deux est organique. Ces solvants ont comme caractéristiques d'avoir une température de fusion inférieure à 373 K , une faible pression de vapeur saturante, une grande stabilité thermique et chimique. Il a été démontré que la plupart de liquides ioniques utilisés pour le captage de CO_2 sont de liquides ioniques à tâche spécifique. Les liquides ioniques à tâche spécifiques (*TSILs*) sont définis comme liquides ioniques dans lesquels des groupes fonctionnels sont incorporés dans le cation ou l'anion (ou les deux) du liquide ionique et faire d'eux des propriétés physico-chimiques ou réactivités particulières.

Cadena et al. [10] ont constaté que le CO_2 est très soluble dans les liquides ioniques à base d'imidazolium, sa solubilité augmente avec la pression et la longueur de la chaîne alkyle des cations et diminue avec la température. Zhang et al. [111] ont préparé une série de 20 liquides ioniques avec une double fonctionnalisation amino-phosphonium ($[aP4443][AA]$) pour le captage du CO_2 . Ils ont trouvé un taux de charge de 1 mole de CO_2 par mole de ILs , pour les liquides ioniques $[aP4443][Gly]$ et $[aP4443][Ala]$. Les liquides ioniques $[aP4443][AA]$ peuvent être réutilisés pour de nouveaux cycles d'absorption de CO_2 . Le $[aP4443][Gly]$ a montré que, pour cinq cycles d'absorption, la perte dans l'efficacité de captage et dans le taux de charge n'est pas significatif. Li et al. [56] ont synthétisé deux liquides ioniques à base d'imidazole, comprenant du bromure le 1-butyl-3-méthylimidazo ($[bmim]Br$) et le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ($[bmim]PF_6$). Les performances de l'absorption du CO_2 par $[bmim]PF_6$ et $[bmim]Br$ ont été comparées dans les mêmes conditions. Ils indiquent que le $[bmim]PF_6$ possède un taux de charge plus important dans un temps plus court et à basse température d'absorption ($8^\circ C$). Le $[bmim]PF_6$ pourrait devenir une référence pour le contrôle du CO_2 en utilisant un liquide ionique. L'absorption de liquides ioniques a montré de résultats très intéressants. Cependant, l'étude de ces solvants doit continuer, surtout en ce qui concerne la régénération et les cycles absorption-désorption avant d'envisager une industrialisation du procédé.

1.3.11 Conclusion

L'absorption chimique est une méthode de captage utilisée dans la séparation de gaz acides ayant des faibles pressions partielles. Les solvants les plus utilisés sont des solutions aqueuses à base d'amines où la MEA est le solvant de référence grâce à sa grande réactivité avec le CO_2 . A l'heure actuelle, d'autres solvants sont pris en compte pour remplacer la MEA , car celle-ci a besoin d'une grande quantité d'énergie pour sa régénération. L'ammoniaque est l'un des solvants qui pourraient remplacer la MEA puisque qu'elle possède une basse chaleur de réaction, un faible coût de production et qu'elle ne se dégrade pas. Un autre critère important à prendre en compte pour choisir le meilleur solvant, est sa capacité d'absorption ou son taux de charge maximum. L'ammoniaque présente un taux de charge supérieur à celui de la MEA , il peut atteindre $1,20 \text{ kg } CO_2 / \text{kg } NH_3$. De plus, l'efficacité de captage du CO_2 par l'ammoniaque peut atteindre 99 % dans des conditions de fonctionnement correctes. Lorsque l'ammoniaque entre en contact avec le CO_2 , diverses réactions chimiques ont lieu. La modélisation du système $NH_3-CO_2-H_2O$ peut se décrire de deux formes : comme un système réactionnel simple comprenant une seule réaction, réaction globale, ou comme un système plus complet comprenant plusieurs réactions. Les auteurs utilisent différentes étapes intermédiaires pour décrire le système $NH_3-CO_2-H_2O$. Toutefois la plupart de ces auteurs considèrent les mêmes produits de réaction (NH_4HCO_3 et NH_2COONH_4). Lors de la modélisation, un système simple et un système comprenant plusieurs réactions seront développés.

La régénération du solvant est une étape clé dans le procédé de captage car elle est l'étape où les besoins énergétiques sont les plus forts. La régénération du solvant ammoniacque s'effectue par apport de chaleur. Toutefois, d'autres méthodes peuvent être employées comme la régénération à partir des résines échangeuses d'anions. La chaleur de réaction de l'ammoniacque avec le CO_2 est plus basse que celle du solvant de référence *MEA*, donc la régénération d'ammoniacque devrait utiliser moins d'énergie. Néanmoins, étant donné que l'ammoniacque est volatil, il faut tenir compte des conditions opératoires pour que les pertes de solvant soit minimales et que la pureté du gaz qui sort du désorbeur soit acceptable. Ainsi, pour la régénération de l'ammoniacque il vaut mieux travailler à une pression plus élevée que celle utilisée dans les procédés classiques. La température de régénération de l'ammoniacque se situe entre 353 et 373 K et dépendra de la concentration d'ammoniacque utilisée.

Le captage de CO_2 génère un surcoût à la centrale thermique. Celle-ci voit son rendement de production d'électricité affecté par le solvant utilisé pour capter le CO_2 . Cependant, les surcoûts engendrés ou les pertes de rendement peuvent diminuer si la centrale est plus puissante (centrale ultrasupercritique). Une autre façon de réduire les pertes de rendement est de varier les conditions opératoires pour l'étape de régénération du solvant. Ainsi, laissant le solvant avec un taux de charge pauvre élevé (régénération partielle du solvant), la centrale pourrait gagner 3 % de rendement, si par exemple le taux de charge pauvre de l'ammoniacque passe de 0,15 à 0,2 kg CO_2 / kg NH_3 . De plus, l'utilisation de différentes configurations de colonnes de régénération, par exemple une colonne multi-pression, peut être une solution pour réduire les dépenses énergétiques.

1.4 Etat de l'art sur l'absorption du CO_2 à travers un contacteur membranaire

L'absorption du CO_2 par solvant chimique est jusqu'à présent la méthode phare dans le captage de CO_2 . Cependant, le coût énergétique du cycle absorption/régénération continue à être très élevé. Afin d'améliorer et de diminuer les coûts de ce procédé, des procédés à base de membranes, comme le contacteur membranaire, ont été développés et couplés à l'absorption chimique.

La membrane est une barrière physique qui permet le transfert sélectif d'un constituant d'un mélange sous l'effet de son gradient d'activité. Le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur et à la sélectivité liée aux propriétés intrinsèques de la couche active de la membrane.

Le contacteur membranaire est un moyen pour garder le contact entre la phase gaz et la phase liquide. L'interface du contacteur est établie à l'entrée des pores et le transport des espèces à partir de la phase gaz vers la phase liquide se fait par simple diffusion à travers les pores de la membrane. Le contacteur membranaire offre plusieurs avantages, notamment l'indépendance des débits de liquide et de gaz, une grande aire interfaciale spécifique, la compacité, la modularité et leur facilité de mise en œuvre. De plus, les problèmes d'inondation et limitation des débits d'alimentation, présents dans les méthodes d'absorption classique,

peuvent être évités. Néanmoins, l'usage d'une membrane ajoute une résistance supplémentaire au transfert de masse. Cette résistance peut être significative si les membranes sont mouillées par le solvant.

1.4.1 Nature de la membrane

Les matériaux utilisés pour fabriquer les contacteurs membranaires sont de nature organique ou inorganique :

- Les membranes organiques sont fabriquées à partir de polymères. Ces polymères peuvent ou non contenir de pores ou avoir une affinité chimique spécifique. L'utilisation de chacune de ces membranes dépend du composant que l'on souhaite retenir ou séparer. Les membranes à base de polymères ont une mise en œuvre souple et un faible coût de production, c'est pourquoi ils sont souvent choisis comme matériau pour le contacteur, cas de cette étude. Néanmoins, ils présentent une résistance thermique et chimique inférieure à celles des membranes inorganiques. Les membranes composites organiques, membranes comprenant un, deux ou plusieurs matériaux avec des caractéristiques différentes, sont utilisées dans le but d'obtenir des propriétés synergiques, comme une meilleure perméabilité et sélectivité que les membranes microporeuses ou les membranes denses.
- Les membranes inorganiques sont fabriquées à partir de minéraux ou céramiques et sont en général de type composite. Ces membranes offrent une grande résistance thermique, mécanique et chimique. De plus, elles sont très sélectives. Leur grand inconvénient est leur prix élevé et une faible compacité.

1.4.2 Contacteur membranaire

Un contacteur membranaire consiste en un module dont une partie du volume est occupé par un ou plusieurs faisceaux de fibres creuses. Les fibres creuses sont assemblées et regroupées dans un carter ou une enveloppe. Les fibres creuses sont composées d'une membrane soit microporeuse, soit dense, soit une superposition des deux types de membrane. Les membranes constituées de deux matériaux différents (support poreux et peau dense) sont des membranes asymétriques, dites "membranes composites". Elles peuvent avoir la peau dense du côté intérieur ou du côté extérieur. L'alimentation du gaz peut se faire à l'intérieur comme à l'extérieur des fibres creuses, cela dépend de la partie sélective de la membrane.

Dans la Figure 1.9, les phases liquide et gazeuse circulent à contrecourant dans le contacteur membranaire. En ce qui concerne la membrane, la partie intérieure de celle-ci est très poreuse et oppose une résistance hydrodynamique négligeable à la perméation d'un liquide, comparée à la peau dense à la surface extérieure, qui contrôle la perméation et la sélectivité de l'ensemble.

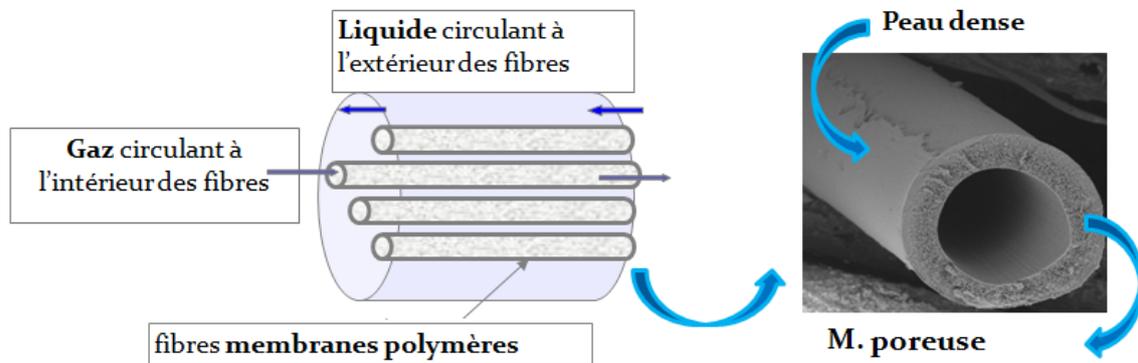


FIGURE 1.9 – Schéma d'un contacteur membranaire et morphologie microscopique d'une fibre creuse avec une peau dense extérieure

1.4.3 Membranes poreuses

La sélection d'une membrane poreuse est basée sur le comportement et les performances de celle-ci dans des conditions d'application. La membrane peut être hydrophobe ou hydrophile. Les conditions pour cela dépendent du matériel de la membrane, des propriétés physico-chimiques du liquide absorbant, et des pressions de fonctionnement choisies. Quand une membrane est dite hydrophobe les pores de celle-ci sont remplis de gaz et la solution aqueuse ne mouille pas la membrane, que l'on nomme membrane sous mode non mouillé. Dans le cas contraire, quand une membrane est dite hydrophile les pores de celle-ci sont remplis de solution aqueuse. Ce cas correspond au mode mouillé. La Figure 1.10, schématise le mode mouillé et non-mouillé d'une membrane.

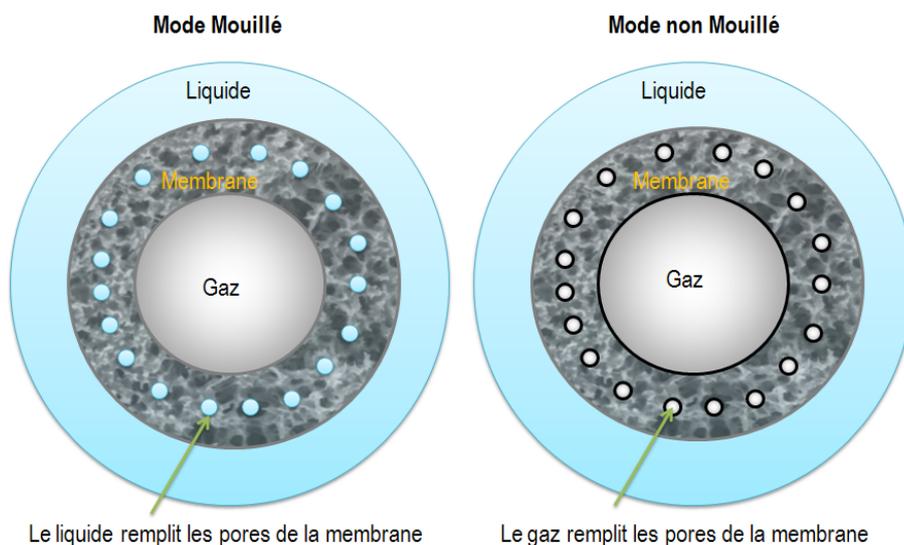


FIGURE 1.10 – Mode de fonctionnement des membranes

1.4.3.1 Mouillage d'une membrane

La mouillabilité de la membrane est un facteur qui aide à déterminer l'efficacité du contacteur. L'hydrophobicité des membranes est représentée en termes de l'angle de contact entre l'eau et la membrane. La valeur d'angle est un angle de contact entre le liquide et solide. Dans le cas de l'eau, un matériau est réputé "hydrophobe" si l'angle de contact est supérieur à 90° . En général, l'ordre d'hydrophobicité des membranes est $PTFE > PP > PVDF$, comme le montre le Tableau 1.10, qui indique la résistance à la mouillabilité par l'eau.

Tableau 1.10 – Angle de contact entre l'eau et les membranes

Polyfluorure de vinylidène (PVDF)	Polypropylène (PP)	Polytétrafluoréthylène (PTFE)	Référence
100°	-	-	[4]
92°	-	-	[112]
-	100°	-	[85]
-	118°	127°	[26]
-	104°	113°	[32]
-	-	$133,5^\circ$	[36]

1.4.3.2 Pression de percée

Pour qu'une solution liquide pénètre les pores d'une membrane microporeuse, il faut, en plus des questions de tensions superficielles et d'angles de contact, que la pression côté liquide soit beaucoup plus grande que celle côté gaz. La différence entre la pression côté liquide et côté gaz doit être supérieure ou égale à la pression de percée.

$$\Delta P = \frac{4 * \sigma_L * \cos \theta}{d_{pmax}} \quad (1.21)$$

La pression de percée, ΔP , correspond à la pression que le liquide doit appliquer sur la membrane pour pénétrer dans ses pores. Elle est déterminée par l'équation de Laplace 1.21.

Où le σ_L est la tension superficielle du liquide, θ est l'angle de contact entre la phase liquide et la membrane et le d_{pmax} est le diamètre maximum des pores de la membrane. Comme indiqué dans l'équation 1.21, la pression minimum peut être augmentée avec une tension superficielle du liquide plus élevée ou en changeant les propriétés de la membrane. Le solvant utilisé dans le captage doit être choisi pour empêcher le problème de mouillage.

Pour déterminer "la concentration maximale permise" du liquide en utilisant l'équation 1.21, le ΔP doit être substitué par une valeur, qui soit suffisamment plus haute que la baisse de pression maximum appliquée sur le système. Néanmoins, le fait de diminuer la concentration de la molécule d'absorbante n'est pas une bonne manière de résoudre le problème de mouillage, car en faisant cela, l'efficacité d'absorption peut être compromise. Pour un liquide donné, il existe une alternative possible pour augmenter la pression

minimum en changeant des propriétés de la membrane. Selon l'équation de Laplace, la pression peut être augmentée :

- avec une membrane ayant une taille de pores plus petite ;
- avec un angle de contact plus élevé, qui peut être obtenu en agrandissant la différence de polarité entre le liquide et le matériau de la membrane.

Wang et al. [97] ont comparé l'impact d'une solution aqueuse de diéthanolamine (*DEA*) utilisée pour le captage du CO_2 sur deux types de membranes creuses, l'une en *PTFE* et l'autre en *PP*. Ils ont mis en évidence la présence d'une réaction entre la *DEA* et le *PP* qui réduit la tension superficielle de la membrane et par conséquent son hydrophobicité. Wang et al. [98] ont étudié l'impact de la mouillabilité des membranes sur l'efficacité de captage, utilisant une solution aqueuse de *DEA*. Ils ont observé que l'efficacité d'absorption du CO_2 est six fois plus élevée si la membrane fonctionne en mode non-mouillé plutôt qu'en mode mouillé. Leurs résultats montrent également qu'un taux de mouillabilité des pores de 5 % peut diminuer le coefficient de transfert de masse global jusqu'à 20 %. Aychariyawut et al. [4] ont estimé que la diminution de l'efficacité de captage était due au mouillage partiel des pores de leur membrane. Ils ont également montré que ce mouillage partiel entraîne une augmentation de la résistance au transfert de la membrane entre 21 et 53 % de la résistance totale au transfert de masse.

Zhang et al. [106] ont étudié le captage du CO_2 à travers un contacteur membranaire fabriqué en *PP* et *PVDF*. Leur étude a montré qu'il était très difficile d'éviter le mouillage de la membrane, même après une courte période de fonctionnement comme dans le cas de l'absorption chimique. Ils ont constaté que si les pores de la membrane sont mouillés à environ 10 % par une solution de *DEA*, la résistance de la membrane augmente près de 70 % la résistance globale de transfert de masse. Kumar et al. [52] ont montré que des impuretés et un fonctionnement de la membrane pendant une longue période, peuvent modifier l'hydrophobicité externe de la membrane, permettant une certaine pénétration du liquide dans les pores. Ils ont développé un modèle mathématique qui prend en compte un mouillage partiel des pores. Ils déterminent qu'un mouillage même partiel entraînait une diminution de l'efficacité de captage du fait d'une augmentation du transfert de masse global. De manière générale, les résultats théoriques de l'absorption du CO_2 à travers une membrane hydrophobe sont plus élevés (de 2 à 10 %) que les résultats obtenus expérimentalement car le système considéré est souvent idéal. Cela est correct pour des débits de gaz et de liquide élevés. Ainsi le coefficient de transfert de masse global est sous-estimé, le modèle prévoit une meilleure efficacité de captage que l'expérience.

Franco et al. [33] ont étudié l'effet des produits de dégradation d'une solution aqueuse de *MEA* sur une fibre de polypropylène (*PP*). Les produits de dégradation tels que l'acide oxalique, formique et acétique, transforment la surface de la membrane, probablement à cause des réactions chimiques avec le *PP*. Ils ont mesuré une réduction de 5° de l'angle de contact, cela veut dire une diminution de son hydrophobicité. Une

membrane *PP* en contact avec une solution aqueuse de *MEA*, 20 % en masse et non dégradée, présente une réduction de 22 % du taux de transfert de masse au bout de 69 h de contact. Une membrane *PP* en contact avec une solution aqueuse de *MEA* dégradée avec la même concentration massique présente une réduction du taux de transfert de masse compris entre 22 et 31 % pour la même durée d'exposition.

1.4.4 Membranes denses et membranes asymétriques

Une membrane dense est une membrane dite non poreuse. Au niveau moléculaire, elle présente un volume intermoléculaire (volumes libres), lequel permettent un transport sélectif des molécules à séparer.

Une membrane asymétrique est constituée d'un assemblage d'un ou plusieurs matériaux qui présentent différentes porosités et/ou différentes compositions chimiques. Les membranes asymétriques hétérogènes qui seront nommées composites sont constituées d'une membrane dense qui est supportée sur une membrane poreuse par exemple.

Les membranes composites ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Leur fabrication comprend la préparation du support poreux et le dépôt d'une couche sélective sur ce support. Le principal procédé utilisé est celui d'enduction, où le dépôt utilisé est une solution de polymère ou un pré-polymère réactif qui est appliqué sur le support poreux, suivi d'un rayonnement infrarouge qui est utilisé pour le séchage. Deux problèmes sont observés dans sa fabrication, d'une part la pénétration de la solution de dépôt qui formera la peau dense dans les pores de la membrane support. Et d'autre part la formation de défauts (des zones non recouvertes par le dépôt) [30].

Les membranes denses et les membranes composites ont été peu étudiées pour le captage de CO_2 en post-combustion. Ces membranes présentent un grand intérêt car elles peuvent avoir une meilleure résistance au mouillage, problème souvent rencontré dans les membranes poreuses. Cependant, la couche dense de la membrane est une barrière supplémentaire entre le liquide et le gaz, ce qui réduit le transfert de masse. L'étude menée par Kosaraju et al. [49] considère à la fois l'absorption et la désorption à travers une membrane. Ils ont utilisé deux types de membrane, une poreuse en *PP* et une autre ayant une peau dense non poreuse de *PMP*, pour contourner le problème de mouillage des pores. Cependant, cette approche conduit à une résistance de la membrane sensiblement plus élevée que pour la membrane en polypropylène. De plus, il n'a pas été possible d'éliminer complètement les fuites du solvant à travers la peau dense. L'absorption de CO_2 dans le cas des fibres *PMP* par une solution aqueuse *MEA* 11,6 % a été étudiée pour une période de plus de 80 jours avec différents débits du liquide absorbant. Le CO_2 a été absorbé régulièrement pendant 55 jours. La concentration de la *MEA* dans le réservoir a diminué très lentement avec le temps pendant l'expérience. Après une durée expérimentale de 60 jours, la concentration de la *MEA* (analysées à partir d'un chromatographe) dans le réservoir est réduite de 5,5 % d'une concentra-

tion initiale de 11,6 %. De cette observation, il a été conclu que la *MEA* a été lentement imprégnée par les pores de la membrane de *PMP* du côté tube vers le côté calandre.

Chabanon et al. [13] ont évalué l'efficacité de captage de CO_2 pour différents solvants (*MEA*, *MDEA* et *MDEA + TETA*), à travers un contacteur membranaire utilisant des fibres composites commerciales et non commerciales. Leurs résultats ont montré que l'utilisation des fibres composites pour le captage de CO_2 est faisable. L'efficacité de captage augmente si la vitesse de passage du liquide est grande ou si la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse est petite. Concernant les solvants étudiés, les auteurs ont trouvé des efficacités de captage supérieures à 90 % pour des concentrations de *MEA* entre 20 et 30 % massique. Les efficacités de captage pour les mélanges d'amines ont été similaires à celles obtenues avec la *MEA*. Par rapport à la composition des membranes, les fibres commerciales Oxyplus (fibre poreuse en *PP* avec une peau dense en *PMP*) ont montré une efficacité de captage plus élevée que celle de fibres non commerciales (fibre poreuse en *PP* avec une peau dense en *PTMSP*) pour des vitesses de passage de la phase gaz élevées. Ceci est dû probablement à l'épaisseur de la peau dense de la fibre non commerciale qui est quatre fois plus grande que celle de la fibre commerciale.

Chabanon et al. [14] ont prouvé la résistance au mouillage des fibres composites sur les fibres microporeuses au cours du temps. Les auteurs ont comparé le taux de CO_2 capté et le flux d'absorption du CO_2 sur une période de plus de 1000 heures. Pour leur étude, ils ont utilisé deux fibres microporeuses de *PP* et *PTFE* et deux fibres composites contenant une peau dense de *PMP* et du *Téflon - AF* supporté sur une fibre en *PP*. Leurs résultats ont montré que l'efficacité de captage du CO_2 diminue considérablement sur les fibres microporeuses entre 20 et 40 % alors que sur les fibres composites l'efficacité de captage reste stable ce qui confirme le pouvoir hydrophobique de la peau dense. Des essais faits pour évaluer la réversion du mouillage de la membrane après séchage ont montré que l'efficacité de captage s'améliore, elle passe de 40 à 90 % pour une fibre en *PP*, mais elle ne retrouve pas l'efficacité d'une fibre vierge. L'efficacité de captage de CO_2 reste constante avant et après séchage en utilisant une fibre microporeuse de *PTFE* et des fibres composites.

1.4.5 Critères de conception du module

Pour réaliser un transfert de matière acceptable, les conditions de flux de chaque côté de la membrane doivent être bien définies. Les caractéristiques importantes de conception d'un module incluent la régularité des fibres (multidisersion et arrangements spatiaux des fibres), la compacité et le sens d'écoulement. Selon les sens d'écoulements relatifs des deux phases, les modules de membrane peuvent être classés dans deux groupes :

- Module longitudinal : les phases de gaz et de liquide circulent de manière parallèle à l'axe des fibres. Les fluides circulent dans le même sens (co-courant), ou dans le sens contraire (contre-courant). L'avantage

de ce module est sa simplicité de fabrication.

- Module avec des flux croisés : les phases se croisent de façon perpendiculaire, cela permet d'avoir un meilleur transfert de matière. Comparé au module d'écoulement longitudinal, la caractéristique du module d'écoulement avec les flux croisés est de pouvoir intégrer des cloisons dans la conception de module. Ces cloisons peuvent améliorer l'efficacité du transfert de matière en réduisant au minimum la résistance dans la partie externe de la fibre et en fournissant une composante de vitesse normale sur la surface de la membrane. En conséquence, le module d'écoulement avec les flux croisés peut maintenir des coefficients de transfert de matière plus important.

1.4.6 Stabilité à long terme de la membrane

Une des difficultés rencontrées dans les membranes, employées dans l'industrie comme pour la microfiltration, est l'encrassement de la membrane. Ceci est un problème important qui détériore le comportement des membranes et sa stabilité à long terme. Étant donné que l'étude de l'absorption du CO_2 avec une membrane se fait encore à l'échelle laboratoire, la stabilité à long terme de la membrane a rarement été considérée dans la littérature. La stabilité chimique du matériau qui constitue la membrane a un effet considérable sur la stabilité à long terme. Si une réaction entre le solvant et le matériau de la membrane a lieu, ceci pourrait entraîner un changement dans la structure de la membrane. Quand le solvant a une charge élevée en CO_2 , celui-ci est de nature corrosive, ce qui induit une vulnérabilité de la membrane. Pour assurer la stabilité à long terme et l'entretien de l'efficacité de séparation, la compatibilité de la membrane avec les solvants doit être étudiée. Le *PTFE* est le polymère le plus stable chimiquement parmi les autres polymères employés jusqu'ici. Le traitement et l'utilisation extérieure de la matière composite sont également des solutions de rechange pour améliorer la stabilité chimique de la membrane.

Khaisri et al. [44] ont comparé la stabilité dans le temps de deux modules en *PTFE* utilisés pour la désorption du CO_2 à partir d'une solution de *MEA*. Le premier module avait une porosité de 23 % alors que le deuxième module avait une porosité de 40 %. Ils ont observé que le flux de désorption du deuxième module était plus élevé que celle du premier module. Ceci est dû au fait que le module 2 présente une porosité nettement plus élevée que celle du module 1. Après 200 h de fonctionnement, les performances du module 1 ont été constantes. Par contre, l'efficacité de désorption du module 2 a diminué avec le temps. Ce résultat indique que la membrane du module 2 a été mouillée.

Koonaphapdeelert et al. [48] ont étudié la désorption de CO_2 à partir d'une solution de *MEA* et un contacteur à fibres creuses en céramique. Les membranes céramiques montrent une stabilité chimique et thermique élevée, par conséquent elles sont aptes pour des applications à haute température. Cependant, les membranes céramiques sont extrêmement coûteuses en raison de leur procédé de fabrication qui implique

un traitement thermique de frittage. La stabilité thermique de la membrane est également très importante. Sous les températures élevées, le matériel de la membrane peut subir une dégradation ou une décomposition. L'ampleur du changement de la membrane dépend de la température de transition vitreuse T_v pour les polymères amorphes ou du point de fusion T_m pour les polymères cristallins. Au-dessus de ces températures, les propriétés des polymères changent rigoureusement. Le *PE* et les *PP* ont des valeurs de T_v très faibles. Ceci peut contribuer aux problèmes d'instabilité et de mouillage de la membrane.

1.4.7 Solvants utilisés pour le captage du CO_2 avec le contacteur membranaire

Les solvants utilisés avec les contacteurs membranaires sont des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (*NaOH*), l'hydroxyde de potassium (*KOH*), la monoéthanolamine (*MEA*), N-methyldiéthanolamine (*MDEA*), diéthanolamine (*DEA*). Une bonne association du solvant avec le contacteur peut être très bénéfique dans le procédé de captage.

Dindore et al. [26], ont étudié l'absorption de CO_2 dans le carbonate de propylène à pressions élevées en utilisant des fibres creuses de *PP*. De plus, ils ont suggéré qu'une membrane en *PP* avec carbonate de propylène comme absorbant est une combinaison convenable pour le captage de CO_2 .

Lu et al. [60] ont examiné l'absorption à travers une membrane pour le captage de CO_2 dans un contacteur de fibres creuses de *PP*. Ils ont employé deux solutions pour absorber le CO_2 , une solution aqueuse de *MDEA* et une solution de *MDEA* activée avec *PZ*. Leurs résultats ont montré que l'utilisation d'un contacteur membranaire avec des alcanolamines telles que la *MDEA* activée avec *PZ* peut être complètement appliquée au captage du CO_2 . D'ailleurs, l'absorption de CO_2 avec la *MDEA* activée était remarquablement plus élevée que celle avec la *MDEA* seule.

Bottino et al. [7] ont évalué le rendement des contacteurs membranaires pour le captage de CO_2 à partir des fumées issues de la combustion. Ils ont constaté une grande efficacité de captage et des coefficients de transfert de masse satisfaisants avec une solution de *MEA* de 3 molaire.

Lu et al. [61] ont étudié le captage de CO_2 à travers un contacteur membranaire avec un sel de glycine et mélange de sel de glycine et pipérazine (*GLY* + *PZ*). Les résultats montrent que l'absorption de CO_2 avec le mélange (*GLY* + *PZ*) était supérieure à celle avec (*GLY*). Le coefficient de transfert de masse global du mélange était plus élevé que celle utilisant seulement *GLY*.

1.4.8 Captage du CO_2 par l'ammoniaque à travers un contacteur membranaire

Le couplage de l'absorption et d'un contacteur membranaire pour le captage de CO_2 se réalise depuis les années 90. Le premier solvant employé a été l'eau et ensuite ont été employés des solvants chimiques comme la *MEA*, la *MDEA* et la *DEA*. L'usage de l'ammoniaque pour capter le CO_2 à travers un contacteur membranaire n'a pas été utilisé jusqu'à présent. Pour bien coupler ces deux méthodes, il faut

que les matériaux qui constituent la membrane assurent un transport sélectif du dioxyde de carbone vis-à-vis de l'ammoniaque. La membrane doit être perméable au CO_2 sans laisser passer d'ammoniaque. La plupart des matériaux utilisés pour construire les membranes présentent une sélectivité idéale de séparation en faveur de l'ammoniaque, comme c'est le cas du Polyéthylène basse densité. En conséquence, ces membranes pourraient servir pour la régénération de l'ammoniaque et la libération du CO_2 . Les membranes qui présentent une sélectivité en faveur du CO_2 sont des membranes à base de polymères fluorés ([86] [93]).

Qin et Cabral ont travaillé avec des membranes liquides supportées [79] et des membranes gazeuses supportées [80] dans des fibres creuses pour séparer l'ammoniaque d'une solution aqueuse contenant NH_3 et CO_2 . La séparation de NH_3 de la solution est plus rapide pour les membranes gazeuses supportées que pour des membranes liquides supportées quand la concentration d'ammoniaque est grande ou la relation NH_3/CO_2 est grande.

Les fibres creuses ont été utilisées afin de séparer l'ammoniaque contenue dans les eaux résiduaires. Hasanoglu et al. [37], ont utilisé une solution diluée d'acide sulfurique comme solvant pour éliminer l'ammoniaque. L'acide sulfurique réagit avec l'ammoniaque pour former du sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$), lequel peut être récupéré comme sous-produit. Ils ont utilisé une membrane hydrophobe de polypropylène et deux configurations de circulation de la solution d'ammoniac côté tube et côté calandre. Ils ont constaté que les pourcentages d'extraction de l'ammoniac ont été plus élevés lorsque la solution d'ammoniac circule dans le côté calandre et le solvant dans le côté tube. La température a également une influence importante sur les performances, car elle réagit sur la cinétique de réaction et le transport à travers la membrane. Ils concluent que pour une élimination efficace d'ammoniac, celui-ci doit être dans sa forme volatile. Ainsi, l'augmentation de la température permet la présence de l'ammoniaque libre dans la solution.

1.4.9 Régénération du solvant et extraction du CO_2 à travers un contacteur membranaire

Les contacteurs membranaires ont été utilisés pour absorber le CO_2 , mais ils peuvent aussi s'employer pour séparer le CO_2 contenu dans la solution liquide et ainsi régénérer le solvant. Comme elle a été présentée dans la section 1.3.6, la régénération est une étape clé du procédé de captage car cette opération représente 30 à 40 % de son coût total. De ce fait, une attention particulière est donnée à la régénération, afin qu'elle soit la plus efficace possible en termes d'énergie consommée, de CO_2 libéré et de quantité de solvant récupéré.

La désorption de CO_2 à travers une membrane a été étudiée depuis peu. Les membranes les plus utilisées sont des membranes à fibres creuses mais il existe aussi des études avec des membranes planes. Simioni et

al. [90] ont utilisé une membrane plane en *PTFE* pour libérer le CO_2 contenu dans une solution de 30 % en masse de *KOH*. Les expériences de désorption ont été réalisées pour des températures entre 60 et 100 °C et des pressions entre 100 et 200 *kPa*. Ils ont constaté qu'agiter la phase liquide a un effet positif sur le transfert de CO_2 , car elle minimise la couche limite de cette phase. Sans agitation, le flux est considérablement plus faible que dans le cas d'une agitation de la phase liquide pour toutes les températures observées. S'il n'a pas d'agitation, la résistance de la couche limite est élevée, ce qui implique que la concentration de HCO_3^- est faible à la surface de la membrane. Par conséquent, le dioxyde de carbone disponible est incapable de se former par la conversion du bicarbonate, ce qui diminue le flux de transfert. À des vitesses d'agitation supérieures à 100 *rpm*, le flux est indépendant de la vitesse de l'agitateur, cela indique que le système est en régime rapide.

La configuration la plus utilisée pour les études avec des fibres creuses est celle à contre-courant avec une solution liquide riche en CO_2 qui circule côté tube pendant que le gaz utilisé pour la désorption (azote ou hélium) circule côté calandre. Kumazawa et al. [53] ont étudié la désorption de CO_2 à partir d'une solution riche en CO_2 de 2-amino-2-méthyl-1-propanol (*AMP*) en utilisant un contacteur membranaire. Les fibres creuses utilisées dans les expériences ont été faites en Polytétrafluoroéthylène (*PTFE*). Ils ont observé que le coefficient de transfert de masse augmente avec la concentration d'*AMP* et le taux de charge en CO_2 de la solution. Ils ont constaté que le processus de désorption est contrôlé par la diffusion et les réactions chimiques dans le film liquide. Tout comme Kumazawa [53] et Koonaphapdeelert et al. [48], ils ont observé que la résistance au transfert de masse dans la phase liquide est la résistance dominante dans les contacteurs à membranes utilisés pour les processus de désorption et d'absorption. Khaisri et al. [44] ont constaté que la concentration de *MEA* augmente le coefficient de transfert de masse jusqu'à une concentration de 5 kmol.m^{-3} *MEA* à partir de laquelle le coefficient de transfert diminue. Une explication à ce phénomène est qu'avec l'augmentation de la concentration, la viscosité de la solution augmente. Ainsi quand la concentration de *MEA* passe de 5 kmol.m^{-3} (30 *wt.%*) à 7 kmol.m^{-3} (40 *wt.%*) avec un taux de charge en CO_2 de 0,45 *mol CO₂/mol MEA* et une température de 100 °C, sa viscosité dynamique passe de 3,82 *mPa.s* à 6,73 *mPa.s* ce qui nuit au transfert de masse.

Mansourizadeh et Ismail [65] ont étudié l'absorption et la désorption du CO_2 de l'eau à travers des fibres en *PVDF*. Les résultats ont montré que la température et le débit de la phase liquide sont des paramètres clés. Si la température passait de 26 à 60 °C, le rendement d'extraction du CO_2 augmentait près de 68 %. Cependant, une augmentation du débit du liquide entraînait une diminution significative de l'efficacité de désorption du CO_2 .

1.4.10 Conclusion

Le captage du CO_2 à travers un contacteur membranaire se présente comme une alternative d'amélioration à la méthode traditionnelle d'absorption. Le contacteur membranaire présente plusieurs avantages tels que :

- Une grande flexibilité opérationnelle des contacteurs membranaires, possible grâce à la séparation des phases "gazeuse" et "liquide" (contrôlées indépendamment) ;
- Une compacité élevée, le procédé d'absorption à travers un contacteur membranaire est beaucoup plus compact que le procédé classique d'absorption des gaz acides ;
- Un dimensionnement et une mise en place facile, la modularité des contacteurs membranaires et l'aire interfaciale constante font que ce procédé est facile à dimensionner et à mettre en place.

Les contacteurs membranaires ont cependant aussi des inconvénients :

- La membrane représente une barrière supplémentaire au transfert de masse, résistance qui varie selon le matériau et sa porosité ;
- La membrane est soumise au mouillage, cas des membranes microporeuses, le mouillage se produit rapidement et dégrade considérablement les performances de la membrane.

Les matériaux d'élaboration des membranes peuvent être hydrophiles ou hydrophobes donc le mode de fonctionnement de celles-ci pourrait être en mode mouillé ou non mouillé. L'utilisation de membranes hydrophobes est recommandée, car même si le mouillage est partiel, son efficacité est compromise. Le problème de mouillage de la membrane peut être contourné par l'application d'une pression inférieure à la pression de percée, le choix du solvant ou par l'optimisation des conditions opératoires.

Une autre solution au mouillage et l'utilisation des membranes denses ou composites (membrane asymétrique hétérogène). Les fibres composites présentent un grand avantage par rapport aux membranes denses ou microporeuses.

L'enjeu de ce type de procédé réside dans la sélection des matériaux de fibres creuses qui contiendront le contacteur, puisque ces fibres doivent être perméables au CO_2 et imperméables à l'ammoniaque. La plupart de matériaux utilisés dans la fabrication des fibres creuses présentent une sélectivité idéale de séparation en faveur de l'ammoniaque.

Absorption du CO_2 par des solutions aqueuses d'ammoniac

2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous abordons le captage de CO_2 en utilisant une solution aqueuse d'ammoniac comme solvant. L'intérêt d'utiliser ce dernier plutôt que le solvant *MEA* (solvant de référence) est sa grande capacité d'absorption du CO_2 . Toutefois, sa volatilité pourrait être un facteur limitant pour son utilisation. Premièrement, la caractérisation des vitesses d'absorption du CO_2 par l'ammoniac réalisées dans une cellule de Lewis, ainsi que la détermination de la chaleur nécessaire à la régénération de l'ammoniac sont présentées. Ensuite nous comparons l'absorption de CO_2 par l'ammoniac et par différentes amines non chargées. Puis, la modélisation du système NH_3/CO_2 avec les différents types de mécanisme utilisés est présentée. Pour finir, les points forts et les points faibles de l'absorption du CO_2 avec ce nouveau solvant sont discutés.

2.2 Montage et protocole expérimentaux pour l'absorption du CO_2

Des mesures d'absorption et d'équilibre liquide-vapeur sont réalisées pour déterminer l'influence de la température et du taux de charge en CO_2 sur les constantes cinétiques et pour déduire la chaleur de réaction, nécessaires à la modélisation du procédé de captage du CO_2 .

2.2.1 Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est un réacteur du type cellule de Lewis (Figure 2.1), constitué d'une double enveloppe en verre pyrex qui permet la circulation d'un fluide régulateur de température. La cellule peut supporter une pression maximale de 3 bars et une température de 423 K. Son diamètre intérieur est de 63×10^{-3} m. Le volume effectif de la cellule est de $369,7 \times 10^{-6}$ m³. Les extrémités de la cellule sont emmanchées sur deux brides métalliques et l'étanchéité est assurée par deux joints. La bride supérieure comporte un

capteur de pression DRUCK (thermostaté à 373 K pour éviter tout problème de condensation) qui permet de suivre l'évolution de la pression au cours du temps dans la phase gazeuse et une vanne par laquelle se fait l'injection de gaz pour les mesures de cinétique. La bride inférieure comporte une sonde de platine qui permet de mesurer la température de la phase liquide à chaque instant et une vanne de chargement de la solution. L'agitation de la phase gazeuse est accomplie par une hélice à quatre pales de $40 \times 10^{-3}\text{ m}$ de diamètre. Elle est entraînée par un barreau magnétique située à l'intérieur de la cellule et mis en mouvement par un agitateur magnétique situé hors de la cellule. L'agitation magnétique de la phase liquide est assurée par une turbine de Rushton à six pales de $42,5 \times 10^{-3}\text{ m}$ de diamètre. La vitesse d'agitation dans la phase liquide est mesurée par un tachymètre à photo réflexion de $\pm 0,02\%$ de précision. Quatre baffles en téflon sont situés à l'intérieur de la cellule pour éviter la formation de vortex et pour maintenir en place un anneau central permettant de stabiliser et donc de fixer l'aire interfaciale. L'acquisition de la pression permet de déterminer les flux d'absorption et de désorption.

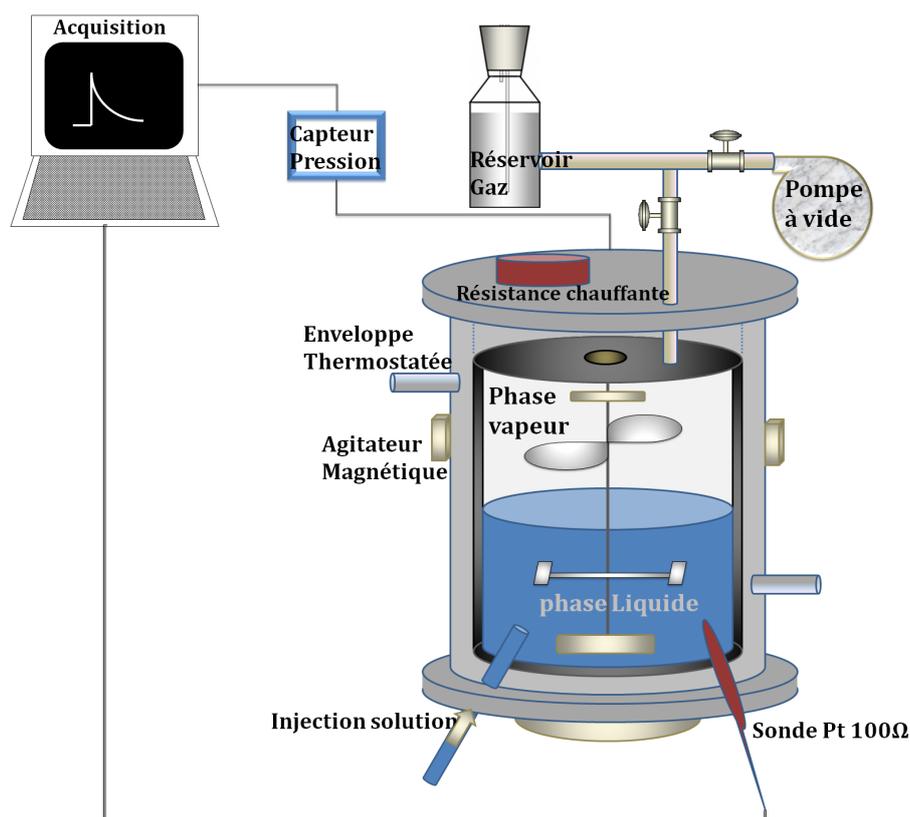


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de l'appareillage expérimental (Cellule de Lewis)

2.2.2 Corrélation de transfert

Pour déterminer le flux global d'absorption d'après le modèle de Whitman dans le cas d'une absorption chimique (équation 2.1), il faut calculer d'abord le coefficient de transfert du côté liquide k_L . La connais-

sance de l'hydrodynamique de la cellule permet son estimation. L'hydrodynamique est déterminée par une corrélation de transfert faisant intervenir trois nombres adimensionnels. Elle est fonction des propriétés physico-chimiques de la solution (viscosité, masse volumique), de la géométrie de la cellule et des caractéristiques de l'agitateur. La corrélation de transfert de la cellule a été établie par Amararene [2], à partir de mesures d'absorption physique de N_2O dans des solutions aqueuses de MDEA. Cette corrélation est de la forme :

$$Sh = 0,352 \times Re^{0,618} \times Sc^{0,434} \quad (2.1)$$

$$Re = \frac{\rho \times N_l \times d_{ag}^2}{\mu} \quad (2.2)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \times D_{gaz}} \quad (2.3)$$

$$Sh = \frac{k_L \times d_{cel}}{D_{gaz}} \quad (2.4)$$

Le domaine de validité de cette corrélation est : $150 < Re < 5460$, $200 < Sc < 40000$, $600 < Sh < 1500$.

2.2.3 Préparation et chargement de la solution

Les solutions aqueuses d'ammoniac de 2, 3, 5, 7 et 9 % en masse sont préparées à partir d'une solution d'ammoniac à 20 % en masse (Tableau 2.1) et l'eau distillée. L'eau est dégazée séparément afin d'éviter toute trace de gaz dissous. L'eau est introduite dans un ballon préalablement pesé, le ballon est ensuite connecté à une pompe à vide, où des bulles apparaissent, signe du début de dégazage lorsque ce phénomène disparaît le dégazage est arrêté. La solution d'ammoniac est dégazée pendant 20 secondes pour éviter la perte de celle-ci par évaporation. Les quantités d'eau et de solution d'ammoniac sont connues par pesée.

Tableau 2.1 – Propriétés physico-chimiques principales de NH_3 à 20 %

Formule chimique	NH_3
Masse molaire	17,03 $g.mol^{-1}$
Masse volumique	922 $kg.m^{-3}$ à 393 K
Température d'ébullition	310 K
Solubilité dans l'eau	miscible

2.2.4 Acquisition et traitement des données

Au cours d'une expérience d'absorption, la pression dans la cellule passe par quatre phases (Figure 2.2) :

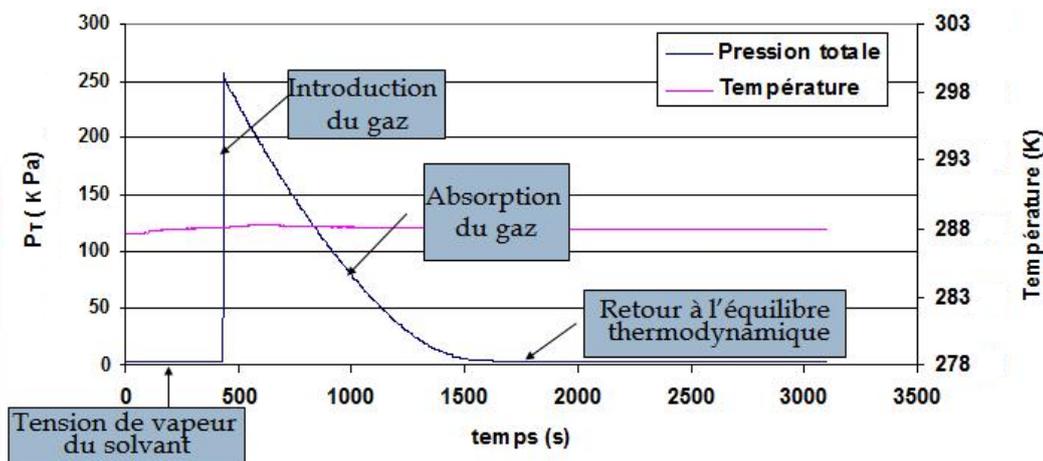


FIGURE 2.2 – Exemple d'une courbe d'acquisition de données d'absorption de CO_2 NH_3 2 % wt $\alpha = 0,2$ et $T = 288 K$

- La première correspond à la tension de vapeur du solvant ;
- La deuxième est une augmentation de pression due à l'introduction du CO_2 ;
- La troisième phase, une diminution de la pression est observée, correspondant à l'absorption du CO_2 par le solvant ;
- La quatrième est le retour à l'équilibre thermodynamique du système.

2.2.5 Répétabilité et reproductibilité des essais d'absorption de CO_2 dans l'ammoniaque

Trois essais ont été réalisés pour assurer la répétabilité et la reproductibilité des données expérimentales. Les conditions opératoires de chaque essai sont résumées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 – Conditions opératoires des essais d'absorption de CO_2

Essai	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Opérateur	1	2	3
T [K]	288,29	288,35	288,41
Pente (s^{-1}) $\times 10^{-4}$	21,46	21,52	23,46

Un essai de répétabilité consiste à effectuer deux ou trois expériences d'absorption de CO_2 (Figure 2.3) en utilisant la même préparation de la solution aqueuse d'ammoniac. Après le premier essai, la cellule est vidée, nettoyée et rechargée avec le solvant vierge. Les mêmes mesures sont alors réalisées. Entre les deux expériences, le flux mesuré est quasiment le même quelque soit la pression partielle en CO_2 et le taux de charge. La répétabilité est calculée par les rapports des pentes données :

$$R\acute{e}p\acute{e}t\acute{a}b\acute{i}l\acute{i}t\acute{e} = \frac{Pente(essai_1) - Pente(essai_2)}{Pente(essai_1)} \quad (2.5)$$

$$R\acute{e}p\acute{e}t\acute{a}b\acute{i}l\acute{i}t\acute{e} = \frac{Pente(essai_1) - Pente(essai_3)}{Pente(essai_3)} \quad (2.6)$$

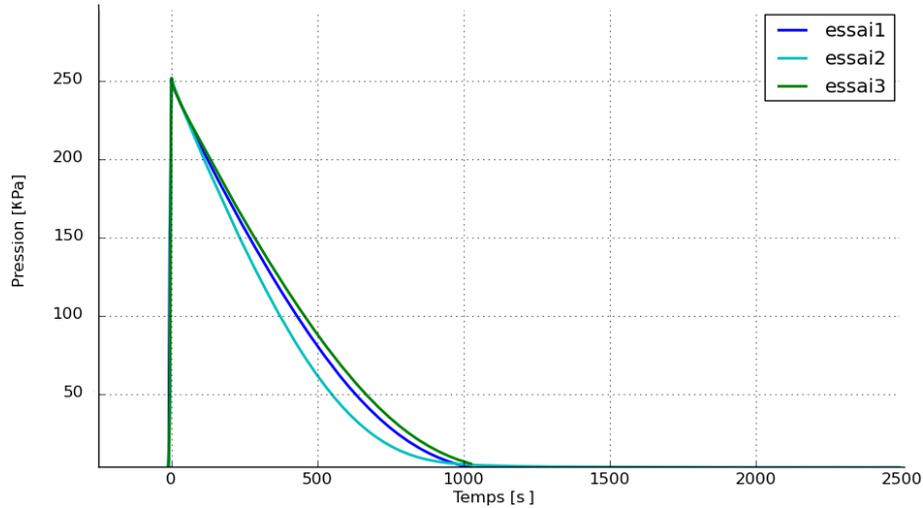


FIGURE 2.3 – Essais de répétabilité - Température 288 K concentration en ammoniac 3 %wt

Tableau 2.3 – Écart entre les valeurs expérimentales

Essai 1 vs Essai 2	Essai 1 vs Essai 3	Erreur moyenne
0,28%	9,32%	4,8%

Le Tableau 2.3, montre les écarts entre les pentes pour les essais réalisés. Cet écart est de l'ordre de 5 %. Un essai de reproductibilité suppose que la solution aqueuse est la même pour chaque expérience mais qu'elle est préparée indépendamment pour chaque expérience ou que l'expérience est réalisée par une personne différente. La reproductibilité est calculée par les rapports des pentes données tel qu'il est présenté dans l'équation 2.5.

Selon l'équation 2.5 les écarts entre les pentes pour les essais réalisés est de l'ordre de 0,28 %. D'après la réalisation de cette série d'essais, on peut estimer que les essais sont répétables et reproductibles.

2.3 Résultats expérimentaux de l'absorption du CO_2

2.3.1 Influence du taux de charge sur l'absorption du CO_2

Le taux de charge représente le rapport entre le nombre de moles de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de moles de solvant (NH_3 ou MEA). Comme dit dans le Chapitre 1, les amines tertiaires sont caractérisées par leur grand taux de charge (1 mol de CO_2 /mol de amine) alors que les amines primaires et secondaires le sont par leur grande vitesse de réaction et leur faible taux de charge théorique (0,5 mol

de CO_2/mol de amine). Les essais d'absorption (Figure 2.4) ont montré un taux de charge maximum d'environ $0,9 mol$ de CO_2/mol de NH_3 . Le temps pour atteindre ce maximum, est entre 2000 et 2500 minutes. Les solutions contenant $2 wt\%$ de NH_3 ont un taux de charge plus important que les solutions contenant 3 et $5 wt\%$ de NH_3 . La MEA atteint un maximum expérimental de $0,4 mol$ de CO_2/mol de MEA .

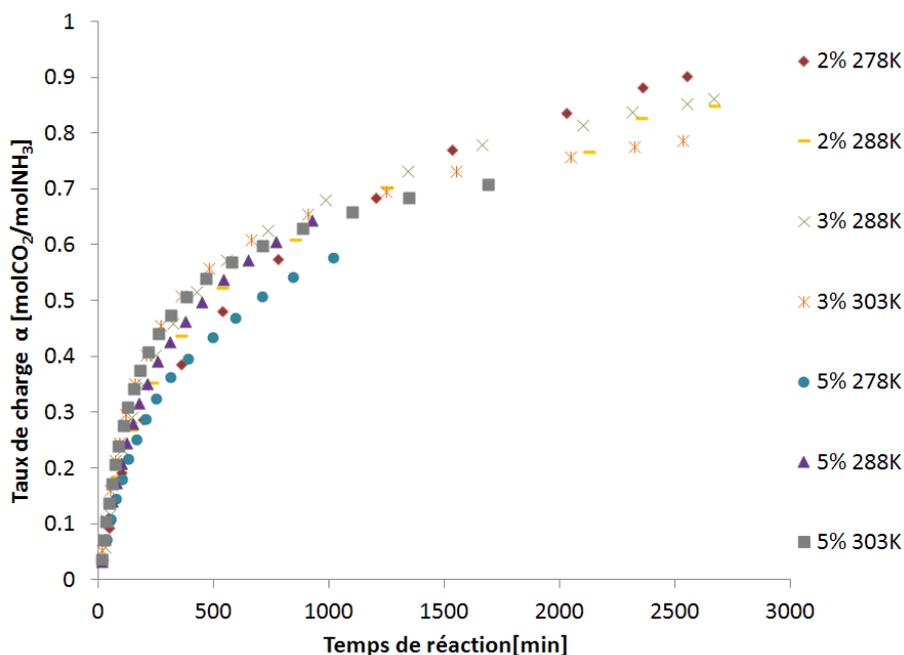


FIGURE 2.4 – Taux de charge en fonction du temps de réaction

2.3.2 Précipitation de sels d'ammonium

Lors des expériences réalisées à la température de $278 K$ et une concentration en ammoniac de $5 wt\%$ (Figure 2.5), la formation d'un solide (NH_4HCO_3) a été observée. La formation des solides a été aussi observée pour des températures plus élevées mais pour des solutions d'ammoniac plus concentrées (température d'absorption égale à $293 K$ et concentration en ammoniac de 7 et $9 wt\%$). Pour éviter ainsi la formation de solides il faut augmenter la température d'absorption, qui va également augmenter la vitesse de réaction. Néanmoins, le fait d'augmenter la température, par exemple à $303 K$, volatilise davantage le NH_3 et de petits cristaux sont formés dans la paroi supérieure de la cellule de Lewis, indiquant que le NH_3 réagit avec le CO_2 en phase gazeuse. Ce phénomène apparait seulement au début de l'essai lorsque la concentration d'ammoniac disponible est dans son point maximal. Ce phénomène se renforce à des concentrations plus élevées, 7 et $9 wt\%$ de NH_3 . L'utilisation d'une concentration massique de $9 wt\%$ de NH_3 pour l'absorption de CO_2 même à une température de $313 K$, n'est pas envisageable, les essais révèlent la formation d'un précipité. Ces observations ont été confirmées pour les taux de charge supérieurs à

0,5 mol de CO_2 / mol de NH_3 . Cette précipitation est expliquée par le fait que la solubilité du bicarbonate d'ammonium est faible, elle est de 11,9 g de NH_4HCO_3 / 100 g H_2O . Et comme une forte concentration en NH_3 qui va réagir avec le CO_2 est utilisée, plus de NH_4HCO_3 qui va saturer rapidement est donc obtenu. Par la suite, les conditions opératoires utilisées évitent la précipitation des sels, car le but de cette étude est de coupler l'ammoniac avec une membrane pour l'absorption de CO_2 . La formation de solides pourrait engendrer une dégradation de la membrane ou une obturation des pores et empêcher l'absorption.



FIGURE 2.5 – Observation du précipité de sels d'ammonium dans la cellule de Lewis

2.3.3 Solubilité du CO_2

A partir des données d'équilibre thermodynamique du système NH_3/CO_2 la solubilité du CO_2 et l'enthalpie de réaction du CO_2 avec l'ammoniac peuvent être connues.

Les données d'équilibre sont obtenues par ajouts successifs de CO_2 , permettant d'augmenter graduellement le taux de charge en CO_2 . La pression partielle du CO_2 à l'équilibre est connue quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Elle est calculée en soustrayant la tension de vapeur du solvant avant injection de CO_2 (P_{solv}) à la pression dans la cellule à l'équilibre ($P_{T,eq}$) 2.7.

$$P_{CO_2,eq} = P_{T,eq} - P_{solv} \quad (2.7)$$

Pour chaque concentration, des mesures d'équilibre ont été réalisées entre 278 et 303 K. Cependant, les données de solubilité manquent de fiabilité notamment aux faibles pressions partielles. L'incertitude vient d'une part de la précision du capteur de pression et d'autre part des conditions d'équilibre. En effet, de légères variations de température peuvent générer des variations de pression de quelques centaines de Pascal. Cela est dû au fait que le fluide qui entoure la cellule vient d'un bain de régulation thermique où le profil de température à l'intérieur du bain, et donc autour de la cellule, dépend du régulateur thermique. Une incertitude de $\pm 500 Pa$ a été choisie pour montrer la précision des mesures. Sur la Figure 2.6,

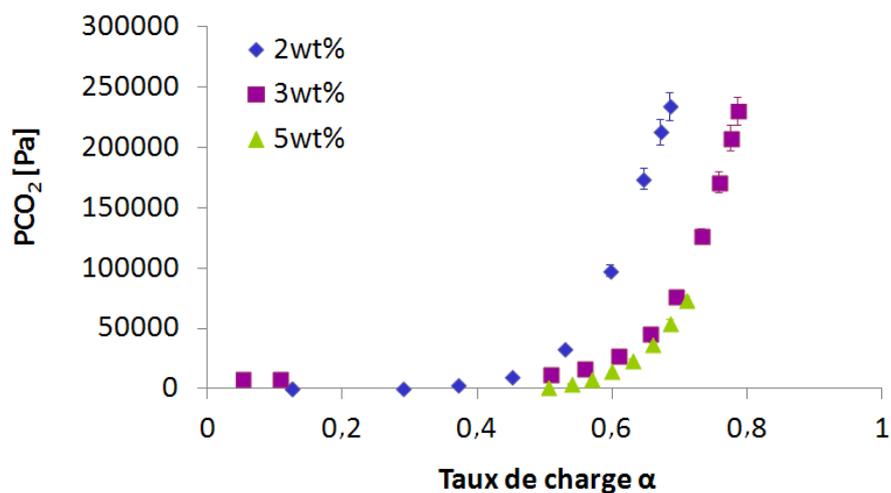


FIGURE 2.7 – Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse d'ammoniac à différentes concentrations massiques

$$\frac{\partial \ln(PCO_2)}{\partial \frac{1}{T}} = \frac{\Delta H_{s,CO_2}}{R} \quad (2.8)$$

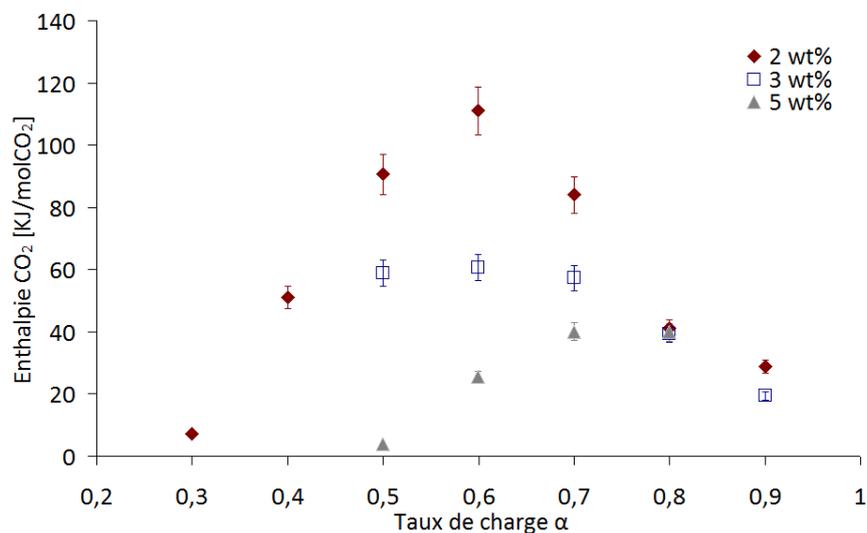


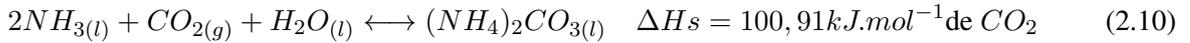
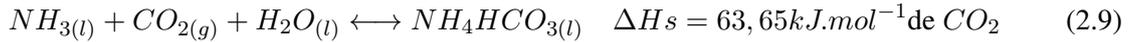
FIGURE 2.8 – Enthalpie de solution avec le CO_2 pour l'ammoniaque

A partir des mesures réalisées (Figure 2.8) la variation de l'enthalpie de solution est présentée en fonction du taux de charge pour différentes concentrations massiques d'ammoniaque. L'enthalpie de la solution augmente quand la concentration en ammoniaque diminue. Cette observation est confirmée par la littérature. En effet, selon Darde et al. [23], l'énergie demandée pour inverser la réaction, pour le procédé ALSTOM/EPRI, diminue avec la concentration en ammoniaque jusqu'à une concentration de 28 wt% en

Tableau 2.4 – Enthalpie de solution de différentes amines avec le CO_2

Solvant	MEA	DEA	MDEA	$NH_3 - 2\%$	$NH_3 - 3\%$	$NH_3 - 5\%$
Enthalpie de solution [$kJ.mol^{-1}CO_2$]	84,4	71,6	58,8	111,04	60,72	40,08

NH_3 . Au delà de cette concentration, l'énergie demandée augmente pour les fractions massiques élevées. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que pour ces concentrations élevées d'ammoniaque, une température de 363 K n'est pas suffisante pour dissoudre tout le précipité contenu dans le flux riche en CO_2 provenant de l'absorbeur et de l'échangeur de chaleur. Mathias et al. [66] annoncent des valeurs d'enthalpie de la solution d'ammoniac (8 wt% à 311 K) se situant entre 61,40 et 71,64 $kJ.mol^{-1}$ de CO_2 en total désaccord avec la valeur de l'enthalpie de solution présentée par NETL [28], qui est de 26,8 $kJ.mol^{-1}$ de CO_2 . En effet, l'enthalpie de solution dépend de la réaction dominante dans le système.



Ainsi, si la dernière réaction de l'équation 2.11, dans le cas de la régénération en imposant un taux de charge pauvre (CO_2 résiduel) assez élevé est favorisée, le coût de la régénération sera nettement diminué. Dans les expériences, trois concentrations d'ammoniaque (2, 3 et 5 wt%) sont utilisées. Le solvant utilisant des solutions aqueuses d'ammoniac à 3 et 5 wt% favorise la formation de bicarbonate d'ammonium. Par contre, pour le solvant utilisant une concentration en NH_3 de 2 wt% la formation de carbonate d'ammonium est favorisée. De ce fait, l'enthalpie de la solution sera plus élevée (équation 2.10). Ainsi, utiliser des concentrations en ammoniaque de 3 et 5 wt% consomme moins d'énergie pour inverser la réaction, ce qui, en termes de coût de régénération, est très avantageux.

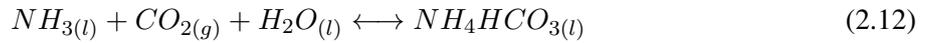
Le Tableau 2.4, permet de comparer l'enthalpie de solution de l'ammoniaque et celles des amines [47].

Le Tableau 2.4 montre que si la MEA (30 wt%) est prise comme référence, il sera plus avantageux en termes d'énergie de régénération de travailler avec une concentration en ammoniaque supérieur à 3 wt% entraînant une réduction de 28,05 % dans le coût de la régénération. Par contre, en prenant comme référence la MDEA (50 wt%), le processus de régénération ne sera plus rentable que si une concentration en ammoniaque de 5 wt% est utilisée.

2.4 Identification des paramètres cinétiques

Pour traiter les données, le modèle du double film proposé par Whitman est utilisé. Le modèle considère que la résistance au transfert de matière est localisée dans deux films minces stationnaires situés de chaque côté de l'interface et, qu'à l'intérieur de chacun d'eux, le phénomène est régi par la diffusion moléculaire en régime permanent. Au-delà de ce film, les turbulences homogénéisent les concentrations.

Pour le système NH_3/CO_2 :



Cette réaction est placée dans le cas d'une réaction rapide du pseudo-premier ordre, où le nombre d'Hatta prend des valeurs entre 3 et un facteur d'accélération instantané ($E_i = 1 + \frac{D_{NH_3}}{D_{CO_2}} \frac{C_{NH_3}}{C_{CO_2}}$) divisé par deux (voir Tableau 2.5). Hatta est un nombre adimensionnel qui représente le rapport entre le transfert de masse d'un réactif au travers d'une interface et la vitesse d'une réaction consommant ce même réactif.

Le bilan de matière pour le CO_2 dans la phase gazeuse peut s'écrire :

$$\varphi.a = -\frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{V_G}{RT} \frac{dP_{CO_2}}{dt} \quad (2.13)$$

Où a est l'aire de l'interface gaz-liquide m^2 , V_G est le volume de la phase gaz m^3 , R est la constante des gaz parfaits qui est de $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$, et T est la température K .

L'expression du flux d'absorption (φ) en présence de réaction chimique s'exprime par :

$$\varphi = E \times k_L(C_{CO_2,in} - C_{CO_2}) \quad (2.14)$$

Où E est le facteur d'accélération, $k_L m.s^{-1}$ est le coefficient de transfert côté liquide et $C_{CO_2} mol.m^{-3}$ est la concentration au sein du liquide.

Si la résistance dans le film gazeux est considérée comme négligeable, la concentration en dioxyde de carbone à l'interface est déterminée par la loi de Henry, à partir de la pression partielle en CO_2 dans la phase gazeuse.

$$C_{CO_2,in} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} - C_{CO_2} \quad (2.15)$$

Où $C_{CO_2,in}$, est la concentration du CO_2 à l'interface $m^3.mol^{-1}$, P_{CO_2} est la pression partielle de CO_2 Pa et H_{CO_2} est la constante de la loi de Henry $Pa.m^3.mol^{-1}$.

En considérant la loi de Henry et en supposant que la concentration du CO_2 dans la zone de mélange liquide reste quasiment constante au cours d'une expérience, l'équation suivante est obtenue :

$$\varphi = E \times k_L \frac{(P_{CO_2,in} - P_{CO_2,eq})}{H_{CO_2}} - C_{CO_2} \quad (2.16)$$

La résolution de l'équation 2.13, en introduisant la relation 2.16 conduit à

$$\ln \frac{P_T - P_{t,eq}}{P_{T,t,0} - P_{t,eq}} = \beta(t - t_0) \quad (2.17)$$

Où P_T représente la pression totale et $P_{t,eq}$ représente la pression totale d'équilibre

et

$$\beta = A \times k_L \times E * \frac{RT}{V_G \times H_{CO_2}} \quad (2.18)$$

L'acquisition de la pression régnant dans la cellule au cours du temps permet de déterminer β . Le flux s'exprime alors directement par :

$$\varphi = \beta \times \frac{V_G}{RT} \Delta P \quad (2.19)$$

Le Tableau 2.5 donne les paramètres utilisés pour la détermination du coefficient de transfert côté liquide k_L et le facteur d'accélération E .

Tableau 2.5 – Paramètres utilisés pour la détermination du coefficient de transfert côté liquide k_L et le facteur d'accélération E .

T K	NH_3 wt%	V_G cm^3	β $10^{-3}s^{-1}$	ρ $kg.m^{-3}$	μ 10^{-3} $Pa.s$	D_{NH_3} 10^{-9} $m^2.s^{-1}$	H_{CO_2} $Pa.m^3.mol^{-1}$	$P_T - P_{t,eq}$ Pa	k_L $10^{-5}m.s^{-1}$	E	Ei
278	2	203,4	0,71	993,5	1,58	1,29	1814,73	221439,9	1,48	5,02	11,81
288	2	184,5	0,87	992,4	1,21	1,66	2341,9	217607,4	1,83	5,60	15,10
303	2	195,2	2,13	987,2	0,83	2,35	3326,61	174792,1	2,44	14,68	26,74
278	3	197,1	2,04	987,9	1,60	1,32	1814,73	146628	1,46	14,13	26,59
288	3	201,3	2,15	986,5	1,22	1,69	2341,9	188637,2	1,79	15,31	27,17
303	3	199,8	4,29	983,5	0,84	2,39	3326,61	129429,9	2,41	30,65	53,89
278	5	201,4	2,45	982,7	1,63	1,36	1814,73	164055,1	1,42	17,83	40,81
288	5	193,5	3,82	980,0	1,25	1,74	2341,9	140667,9	1,75	27,81	59,73
303	5	198,6	6,60	975,2	0,86	2,45	3326,61	119006,8	2,35	52,35	96,05

La cinétique globale de réaction d'absorption du CO_2 dans l'ammoniaque est déterminée à partir de l'équation globale du système (équation 2.12).

En utilisant l'expression de la loi d'Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (2.20)$$

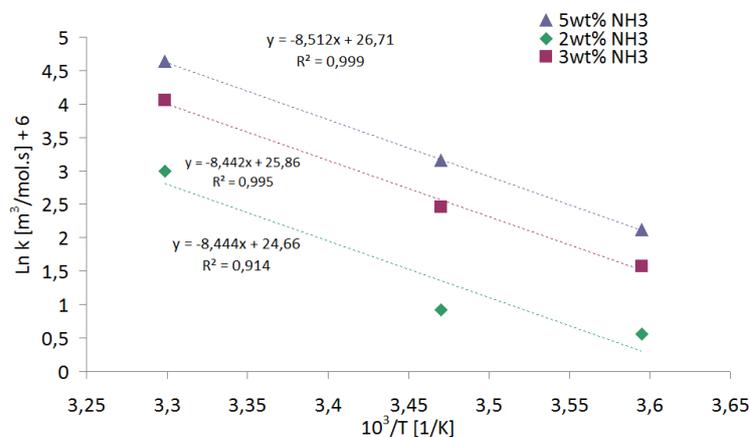


FIGURE 2.9 – Calcul de l'énergie d'activation et du facteur A de la loi d'Arrhenius

Nous déterminons une loi cinétique pour les solutions d'ammoniac en fonction du taux de charge (α), qui représente le rapport entre le nombre de moles de gaz acides dissous dans le solvant et le nombre de moles d'ammoniac.

La loi cinétique pour des solutions non chargées ($\alpha = 0$) est exprimé selon l'équation suivante :

$$k_{MEA} = 2,1 \times 10^{11} \times \exp\left(\frac{-70360}{T}\right) \quad (2.21)$$

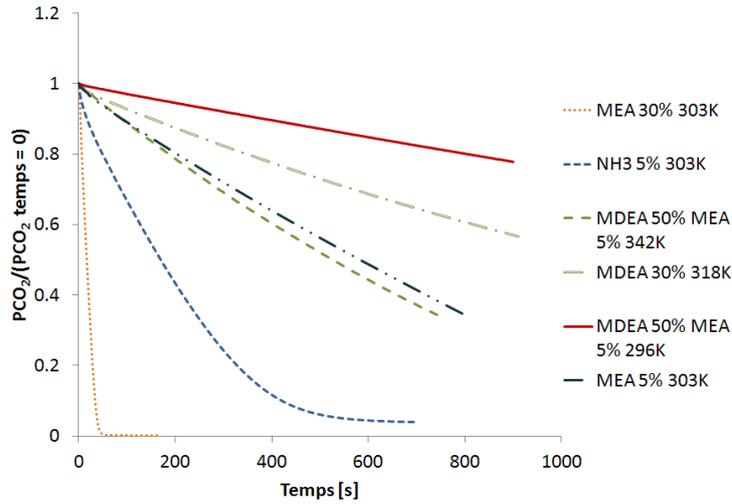
La comparaison des énergies d'activation de l'absorption de CO_2 par l'ammoniac est donnée dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Energies d'activation et facteurs pré-exponentiels des constantes cinétiques de l'ammoniac

Références	Température K	Concentrations NH_3 wt%	E_a $kJ.mol^{-1}$	A $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$
Diao et al [25]	301 – 316	< 1	26,73	$2,4 \times 10^2$
Derks et versteeg [24]	278 – 298	1 – 8	65	$1,1 \times 10^{12}$
Park et al [73]	293 – 337	10	50,42	$8,9 \times 10^{10}$
Puxty et al [77]	278 – 293	5 – 10	61	$2,2 \times 10^{11}$
Nos données	278 – 303	2 – 5	70,36	$2,06 \times 10^{11}$

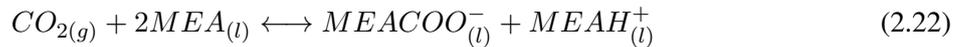
Pour déterminer si l'ammoniac est un bon solvant, il est comparé avec d'autres solvants en termes de capacité d'absorption, de vitesse de réaction avec le CO_2 et de dépense énergétique lors de la régénération. Des essais d'absorption de CO_2 par la MEA ont été réalisés et ils ont été comparés avec l'ammoniac et d'autres solvants.

Comme présenté dans la Figure 2.10, aux mêmes conditions opératoires, température, concentration et taux de charge, l'ammoniac est plus réactive que le solvant MEA . Néanmoins, la MEA est plus réactive à des concentrations de 30 % en masse. Le mélange de $MDEA$ et la MEA est plus réactif que la $MDEA$,


 FIGURE 2.10 – Comparaison de l'absorption du CO_2 par différents solvants

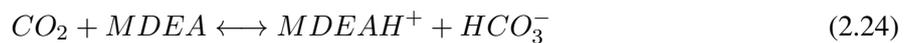
mais la réaction cinétique de mélange d'amines est encore lente par rapport à la cinétique de NH_3 et de MEA .

Une détermination de la loi cinétique pour la réaction du CO_2 avec une solution fraîche de MEA a été réalisée (équation 2.22).



$$k_{MEA} = 6,26 \times 10^6 \times \exp\left(\frac{-4539}{T}\right) \quad (2.23)$$

La valeur de Ea pour la MEA est de $37,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ qui correspond à la valeur trouvée par Cadours [11]. La constante cinétique (k_{MDEA}) de la réaction entre le CO_2 et la $MDEA$ a été déterminée par Cadours [11] pour des solutions non chargées.



La loi d'Arrhenius pour la $MDEA$ est

$$k_{MDEA} = 2,96 \times 10^5 \times \exp\left(\frac{-5332,8}{T}\right) \quad (2.25)$$

La Figure 2.11 compare le calcul des vitesses d'absorption du CO_2 par l'ammoniac pour différents auteurs. Les constantes cinétiques trouvées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Park et al. [73] nettement supérieures à celles déterminées par Diao et al. [25] et inférieures aux constantes

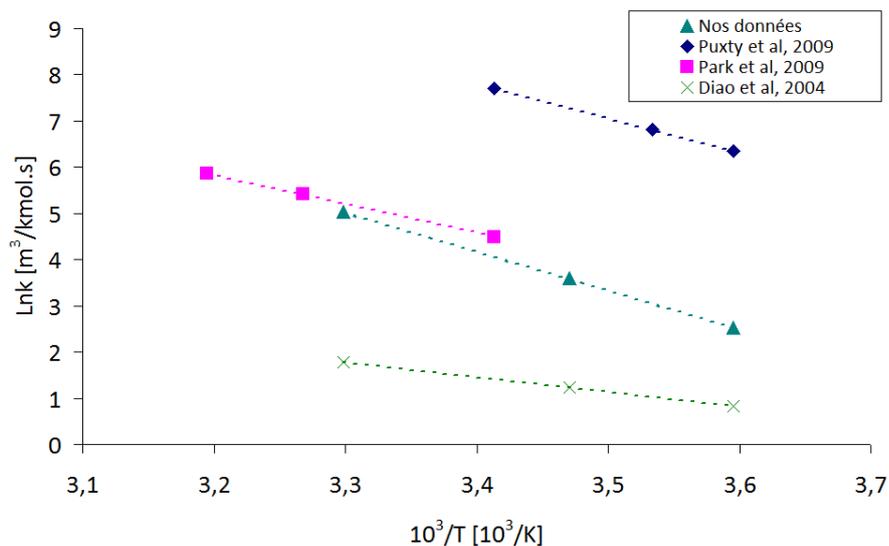


FIGURE 2.11 – Comparaison des résultats avec ceux de la littérature

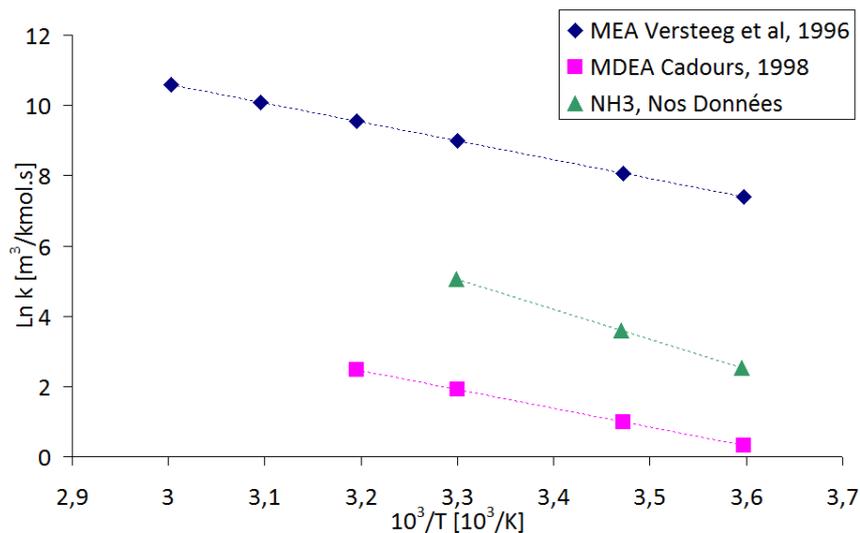


FIGURE 2.12 – Comparaison entre la cinétique de la *MEA* (Monoéthanolamine), de la *MDEA* (N-méthyl-diéthanolamine) et celle de NH_3

calculées par Puxty et al. [77]. La différence entre les valeurs des constantes provient du fait que tous les auteurs prennent différentes plages de température et de concentration en ammoniac pour le calcul des constantes cinétiques (Tableau 2.6). Néanmoins, cette différence ne devrait pas être aussi marquée. Une faible énergie d'activation est trouvée par Diao et al. (Tableau 2.6) par rapport aux autres valeurs annoncées. Il semblerait que la constante cinétique trouvée par Diao et al. soit sous-estimée. De plus, la constante cinétique déterminée par ces auteurs est très proche de la constante cinétique de la *MDEA* qui est une amine peu réactive en raison de sa faible basicité contrairement à l'ammoniac. La Figure 2.12

donne les vitesses d'absorption du CO_2 pour différents solvants. La MEA a une cinétique supérieure à celle de l'ammoniaque, elle-même supérieure à celle de la $MDEA$. Cela indique que l'ammoniaque est moins réactive par rapport à la MEA aux concentrations utilisées.

2.4.1 Modélisation du système CO_2/NH_3

Le flux d'absorption du CO_2 est obtenu par bilan de matière du CO_2 dans la phase gazeuse (équation 2.13). Le gaz est supposé être un gaz parfait, et être totalement consommé par réaction chimique dans la zone de mélange de la phase liquide.

$$\frac{dC_{CO_2g}}{dt} = \frac{k_L \times E \times C_{CO_2} \times a}{V_G} \quad (2.26)$$

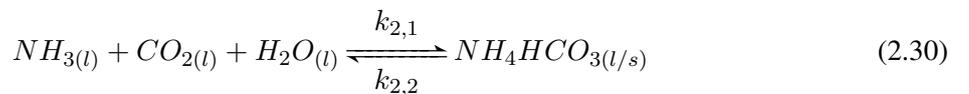
Où E est le facteur d'accélération, $C_{CO_2,int}$ la concentration de CO_2 à l'interface, V_G le volume du gaz dans la cellule et k_L le coefficient de transfert de masse. A l'interface entre le liquide et le gaz, il existe une surface a où l'équilibre est atteint entre la phase gazeuse et la phase liquide. La concentration en CO_2 à l'interface dépend de la pression partielle du CO_2 dans la phase gazeuse, de la constante de la loi d'Henry et la concentration en CO_2 au sein du liquide comme décrite par l'équation 2.27.

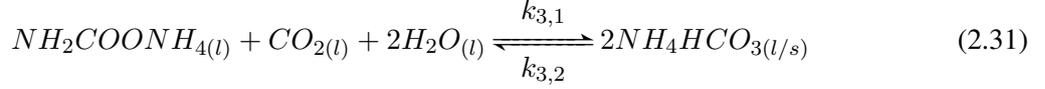
$$C_{CO_2,int} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} - C_{CO_2} \quad (2.27)$$

A tout moment, la pression partielle en CO_2 dans la cellule peut être calculée par l'expression :

$$P_{CO_2} = P_T - P_{solv} \quad (2.28)$$

Où P_T est la pression totale mesurée dans la cellule pour le système CO_2/NH_3 et P_{solv} est la pression de vapeur de la solution d'ammoniac. En considérant le mécanisme réactionnel voulu, un programme permettant d'identifier les constantes cinétiques des réactions intervenant dans le mécanisme réactionnel à partir de nos propres mesures expérimentales a été développé. Un exemple de système de réactions modélisé est montré dans l'expression suivante.





Les $k_{i,1}$ et $k_{i,2}$ sont les constantes de réactions correspondant aux réactions respectivement directes et indirectes. Les expressions des vitesses de réactions correspondantes sont :

$$R_{1,1} = k_{1,1}C_{NH_3,l}^2C_{CO_2,l} \quad (2.32) \quad R_{1,2} = k_{1,2}C_{NH_2COONH_4,l} \quad (2.33)$$

$$R_{2,1} = k_{2,1}C_{NH_3,l}C_{CO_2,l} \quad (2.34) \quad R_{2,2} = k_{2,2}C_{NH_4HCO_3,l} \quad (2.35)$$

$$R_{3,1} = k_{3,1}C_{NH_2COONH_4,l}C_{CO_2,l} \quad (2.36) \quad R_{3,2} = k_{3,2}C_{NH_4HCO_3,l}^2 \quad (2.37)$$

$$\frac{dC_{CO_2,l}}{dt} = k_L a E \left[\frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} - C_{CO_2,l} \right] \frac{1}{V_G} - R_{1,1} + R_{1,2} - R_{2,1} + R_{2,2} - R_{3,1} + R_{3,2} \quad (2.38)$$

$$\frac{dC_{NH_3,l}}{dt} = -R_{1,1} + R_{1,2} - R_{2,1} + R_{2,2} \quad (2.39)$$

$$\frac{dC_{NH_2COONH_4,l}}{dt} = R_{1,1} - R_{1,2} - R_{3,1} + R_{3,2} \quad (2.40)$$

$$\frac{dC_{NH_4HCO_3,l}}{dt} = R_{2,1} - R_{2,2} + R_{3,1} - R_{3,2} \quad (2.41)$$

Le système d'équations (2.38 - 2.41) décrivant le transfert de matière avec réaction chimique correspondant au mécanisme réactionnel présenté par [72] est résolu numériquement à l'aide de la méthode d'intégration de Runge-Kutta d'ordre quatre (*RK4*) utilisant le langage Fortran.

Les constantes cinétiques sont identifiées par optimisation. Une méthode heuristique d'optimisation a été choisie pour sa mise en œuvre facile et son temps de calcul réduit pour atteindre la convergence. L'algorithme est donné dans l'annexe D.

2.4.2 Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel simple

La modélisation est d'abord réalisée pour le mécanisme simple à partir d'une seule équation globale du système (équation 2.42).



La Figure 2.13 donne les résultats des pressions obtenues en utilisant le modèle pour le mécanisme simple pour une solution fraîche, c'est-à-dire pour un taux de charge en CO_2 (moles de CO_2 /moles de NH_3)

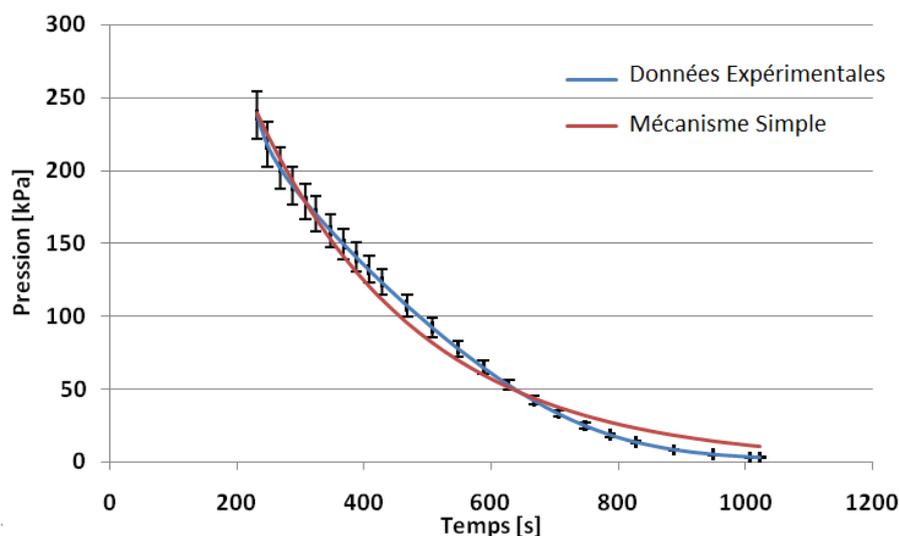


FIGURE 2.13 – Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle à cinétique simple (5 wt% NH_3 , température = 303 K)

égal à zéro, une concentration d'ammoniac de 5 % en masse et une température de 303 K. La courbe de pression est assez proche de la courbe expérimentale surtout au début de la phase d'absorption. L'erreur absolue moyenne est de $\pm 10000 Pa$. Les résultats des cinétiques sont résumés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 – Valeurs des constantes cinétiques déterminées à partir du programme élaborée - Mécanisme réactionnel simple

Température en K	278	288	303
Constante cinétique $k_{4,1}$ en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$	$4,98 \times 10^{-3}$
Constante cinétique $k_{4,2}$ en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$3,54 \times 10^{-8}$	$4,07 \times 10^{-8}$	$1,05 \times 10^{-8}$

En utilisant le mécanisme réactionnel simple, le programme donne les constantes cinétiques dans le sens direct et indirect de la réaction (équation 2.42). Comme attendu, la constante cinétique dans le sens direct est largement supérieure à celle du sens indirect, par conséquent, celle-ci peut même être négligée. En utilisant l'expression de la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel (A) peuvent être calculés. Ainsi, l'énergie d'activation est de $33,32 kJ.mol^{-1}$ et le facteur pré-exponentiel (A) est de $2,66.10^3 m^3.mol^{-1}.s^{-1}$. Si la réaction irréversible est considérée, hypothèse faite souvent dans la littérature, les constantes cinétiques trouvées sont dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 – Constantes cinétiques mécanisme simple faisant l'hypothèse d'une réaction irréversible

Température en K	278	288	303
Constante cinétique $k_{4,1}$ en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$4,99 \times 10^{-3}$	$7,61 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$

Comparaison des constantes cinétiques avec la littérature

Tableau 2.9 – Comparaison des constantes cinétiques obtenues par différents auteurs

Température en K	278	288	303	Référence
Constante cinétique k en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$2,28 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	$5,91 \times 10^{-3}$	Y.F.Diao et al. [25]
Constante cinétique k en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$5,01 \times 10^{-1}$	1,34	5,22	Derks et Versteeg [24]
Constante cinétique k en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$2,99 \times 10^{-2}$	$6,37 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-1}$	Park et al. [73]
Constante cinétique $k_{4,1}$ en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$4,99 \times 10^{-3}$	$7,61 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-2}$	Nos résultats

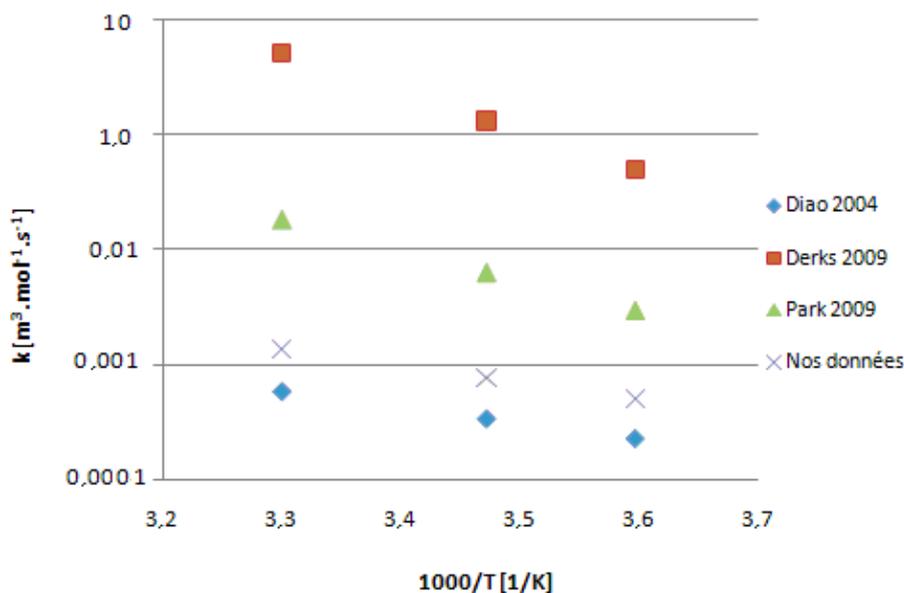
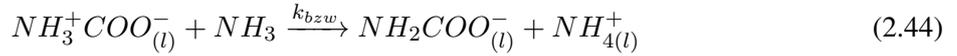
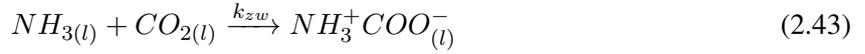


FIGURE 2.14 – Comparaison des constantes cinétiques de l’ammoniaque avec la littérature, modèle simple considérant une réaction irréversible

La comparaison des constantes cinétiques de l’ammoniaque est faite en considérant une réaction irréversible comme trouvée dans la littérature. D’après la Figure 2.14, les constantes cinétiques modélisées sont plus élevées que celle de Diao et al., [25]. Cependant, si nos constantes sont comparées à celles des autres auteurs, elles sont inférieures d’un ordre de grandeur. Contrairement aux travaux cités, dans cette partie tous les taux de charge ont été considérés pour déterminer les constantes cinétiques.

2.4.3 Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel zwitterion

Le mécanisme du zwitterion est représenté par les équations 2.43 et 2.44.



Les constantes cinétiques, k_{zw} et k_{bzw} , sont présentées dans le Tableau 2.10. L'erreur absolue moyenne est de 11500 Pa.

Tableau 2.10 – Valeurs des constantes cinétiques déterminées à partir du mécanisme réactionnel zwitterion

Température en K	278	288	303
Constante cinétique k_{zw} en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$1,65 \times 10^{-5}$	$4,16 \times 10^{-4}$	$4,88 \times 10^{-4}$
Constante cinétique k_{bzw} en $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$7,52 \times 10^{-4}$	$9,48 \times 10^{-4}$

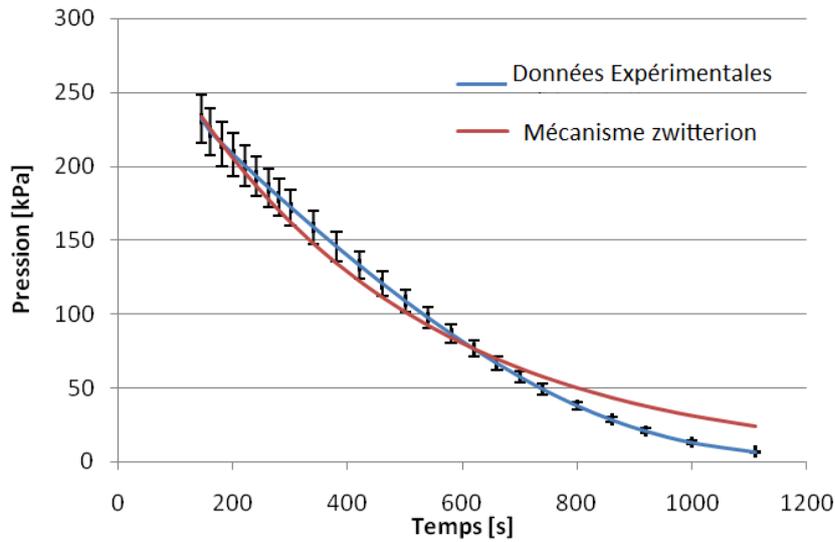


FIGURE 2.15 – Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle de zwitterion (5 wt% NH_3 , Température = 303 K)

Les lois cinétiques pour le mécanisme zwitterion sont les suivantes :

$$k_{5,1} = 1,9 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{10737}{T}\right) \quad (2.45)$$

$$k_{6,1} = 1,51 \times 10^6 \exp\left(-\frac{6344}{T}\right) \quad (2.46)$$

Si l'eau est prise en compte pour la déprotonation du zwitterion, les constantes cinétiques diffèrent beaucoup de celles déterminées et les pressions calculées sont très éloignées de celles mesurées expérimentalement. Derks et Versteeg [24] et Qin et al. [78] qui ont considéré le mécanisme du zwitterion ont déterminé

les constantes cinétiques données dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11 – Valeurs des constantes cinétiques déterminées par Derks et Versteeg [24] et Qin et al. [78]

$k_2 m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$k_{NH_3} m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$	$k_{H_2O} m^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$	Références
15,01	$2,72 \times 10^{-3}$	$4,83 \times 10^{-5}$	Derks et Versteeg [24]
$1,83 \times 10^7$	$1,64 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	Qin et al. [78]

Les constantes k_2 déterminées par ces auteurs sont très différentes. La k_2 déterminée par Qin et al. [78] peut être négligée, mais celle déterminée par Derks et Versteeg [24] a une influence plus marquée sur la vitesse de réaction.

2.4.4 Détermination des constantes cinétiques utilisant un mécanisme réactionnel plus complet

Le mécanisme, le plus complet est dû à Park et al. [72]. La Figure 2.16, montre la comparaison entre la pression expérimentale et la pression modélisée par le mécanisme complet. L'erreur absolue moyenne est de 13500 Pa. Les résultats des constantes cinétiques sont présentés dans le Tableau 2.12.

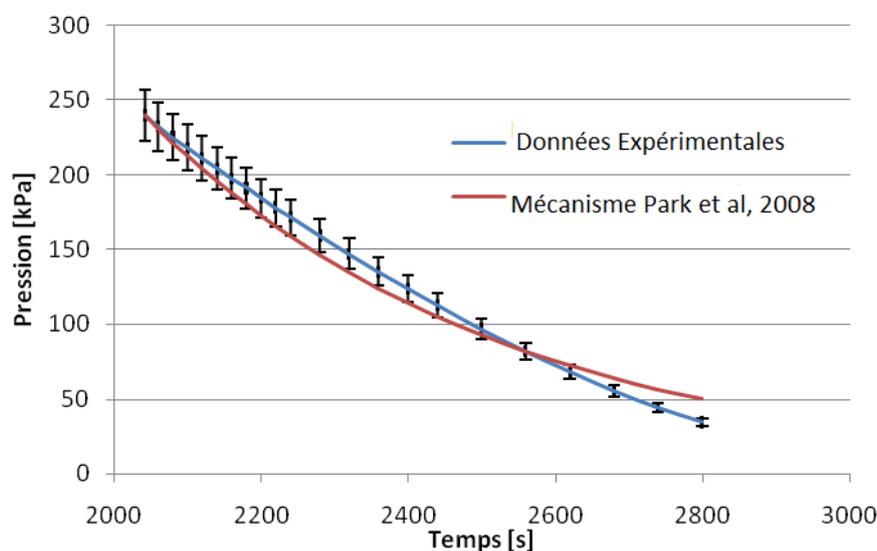


FIGURE 2.16 – Comparaison entre la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle de cinétique complet (5 wt% NH_3 , température = 303 K)

Tableau 2.12 – Constantes cinétiques calculées pour le mécanisme complexe

Température en K	278	288	303
Constante cinétique k_{c1} en $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$4,44 \times 10^{-7}$	$5,85 \times 10^{-7}$	$8,01 \times 10^{-7}$
Constante cinétique k_{c2} en $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$6,72 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-5}$	$8,36 \times 10^{-5}$
Constante cinétique k_{c3} en $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	$1,26 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-4}$	$1,72 \times 10^{-3}$

Il est à noter que la constante $k_{1,1}$ diminue avec la température à une concentration massique de 2 % de NH_3 , ce qui est conforme aux observations faites par Park et al [72]. Néanmoins, à une concentration plus élevée les autres constantes suivent la loi d'Arrhenius. Les lois cinétiques pour le mécanisme complexe sont :

$$k_{1,1} = 1,8 \times 10^3 \exp\left(-\frac{1977,8}{T}\right) \quad (2.47)$$

$$k_{2,1} = 8,78 \times 10^2 \exp\left(-\frac{808,47}{T}\right) \quad (2.48)$$

$$k_{3,1} = 4,38 \times 10^{20} \exp\left(-\frac{16258}{T}\right) \quad (2.49)$$

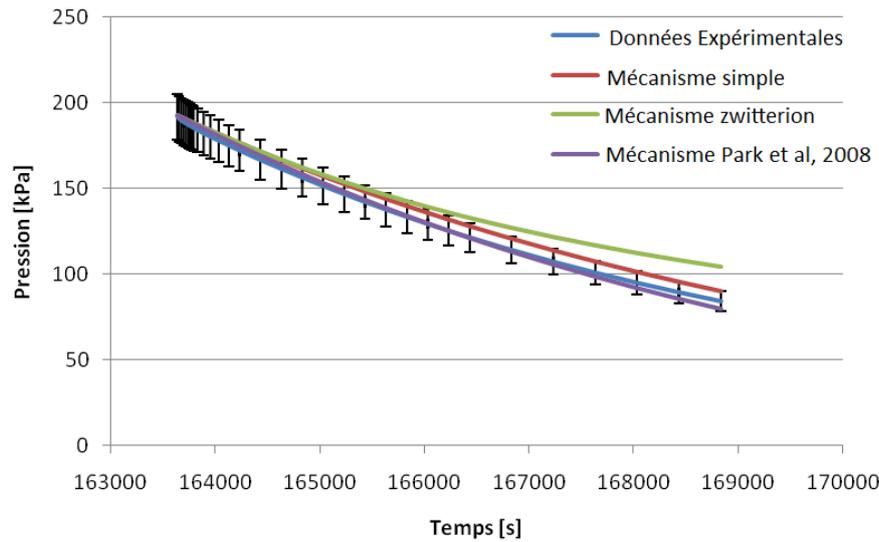


FIGURE 2.17 – Comparaison de la pression partielle expérimentale en CO_2 avec le modèle cinétique simple et cinétique complet (5 wt% NH_3 , température = 303 K)

Même si le modèle cinétique complet ou le modèle zwitterion sont plus développés que le modèle cinétique simple, l'erreur entre la pression d'absorption expérimentale et celle calculée à partir du code de calcul est plus importante pour les deux premiers modèles. Par conséquent, le modèle cinétique simple est celui qui représente le mieux l'absorption du CO_2 par l'ammoniaque.

2.5 Discussion

Dans ce chapitre, des essais sur l'absorption du CO_2 ont été réalisés à l'aide d'un réacteur du type cellule de Lewis. Un taux de charge maximum expérimental de 0,9 mol CO_2 / mol NH_3 a été déterminé, ce

taux de charge est nettement supérieur à celui du solvant de référence (MEA) qui est de $0,4 \text{ mol } CO_2 / \text{mol } MEA$. Il a été observé que le taux de charge maximum diminue avec l'augmentation de la concentration d'ammoniacque comme présenté par Yeh and Bai [101] qui indiquent également que l'influence de la concentration de solvant sur le taux de charge maximum est plus importante dans l'ammoniacque que dans la MEA .

Les constantes cinétiques ont été identifiées à partir de données expérimentales pour le système NH_3/CO_2 en considérant différents mécanismes réactionnels. L'identification des constantes cinétiques est basée sur la minimisation des différences entre les valeurs de pression estimées par le modèle réactionnel retenu et les données de pression expérimentales. Trois mécanismes ont été testés : un mécanisme simple correspondant à la réaction globale, le mécanisme du zwitterion et un mécanisme plus complet faisant intervenir plusieurs intermédiaires. Le mécanisme plus complet et le mécanisme simple représentent le mieux nos données expérimentales. Cependant, pour des solutions fraîches le mécanisme simple permet de mieux représenter les données expérimentales. Les comparaisons des constantes cinétiques des différents solvants ont montré que la MEA est le solvant le plus réactif. L'ammoniacque est plus réactive que la $MDEA$ et que les mélanges des solutions à base de $MDEA$.

En ce qui concerne la régénération, la solution aqueuse d'ammoniac avec des concentrations en ammoniac de 3 et 5 $wt\%$ en masse de NH_3 consomment moins d'énergie pour inverser la réaction ($60,72 \text{ kJ/mol } CO_2$ et $40 \text{ kJ/mol } CO_2$), comparée à l'énergie dépensée pour la MEA 30% en masse, $84,4 \text{ kJ/mol } CO_2$. Pour la suite des travaux, l'absorption de CO_2 à travers un contacteur membranaire, les concentrations massiques d'ammoniacque jugées optimales sont 3 et 5 $wt\%$, car ces concentrations conduisent à une moindre consommation d'énergie lors de la régénération par rapport au solvant MEA . L'utilisation d'une concentration d'ammoniacque plus élevée implique une augmentation de sels d'ammonium issus de la réaction avec le CO_2 et donc, une plus grande possibilité d'atteindre la saturation et par conséquent, la précipitation des sels, comme observée pour les expériences réalisées avec une concentration de 5 $wt\%$ de NH_3 et une température d'absorption de 278 K . L'utilisation d'une concentration d'ammoniacque de 5 $wt\%$ ou supérieure est possible tant que les expériences d'absorption ne sont pas réalisées à basse température pour éviter toute formation de précipité pouvant se déposer sur la membrane et empêcher la diffusion de CO_2 vers la solution d'ammoniac. La température de régénération doit dépasser les 343 K pour dissocier les sels et libérer le CO_2 . La pression de régénération doit s'effectuer à une pression supérieure à 1 bar pour éviter la vaporisation du NH_3 et de l'eau.

Transfert gaz-liquide : Absorption du CO_2 avec intensification membranaire

Préambule

L'utilisation de l'ammoniaque pour l'absorption du CO_2 dans des contacteurs membranaires est d'une complexité redoutable en raison de la volatilité très forte de l'ammoniaque de ses solutions aqueuses et de la réactivité forte de NH_3 avec CO_2 en phase gazeuse laquelle engendre la formation de sels solides d'ammonium. Ce phénomène a été démontré expérimentalement au LRGP, où un contacteur plan spécifique plan a été réalisé pour étudier qualitativement le captage et les transferts de CO_2 et de NH_3 avec des films polymères de nature diverses (Compte-rendu scientifique ANR janvier 2011, [62]). Le travail réalisé dans ce chapitre a été mené en parallèle à celui de Camel Makhloufi (thèse en cours d'achèvement au LRGP à Nancy). Deux montages distincts ont été utilisés : l'un mis en place au LRGP pour faire des mesures en absorption avec des solutions fraîches d'ammoniaque, et l'autre en place au CES qui utilise une méthode de mesure s'appuyant sur le banc d'essais construit au CES consistant à faire des mesures en cycle de captage (absorption/désorption) permettant notamment l'utilisation d'une solution ammoniacale pauvre en CO_2 (taux de charge faible). Tous les résultats ont été obtenus avec des modules réalisés au LGC (Toulouse, E. Lasseguette) selon une procédure originale utilisant des fibres dotées d'une sélectivité inverse CO_2/NH_3 due à des matériaux perfluorés [63]. Le fort potentiel d'absorption par l'ammoniaque du dioxyde de carbone, présent dans un mélange gazeux modèle de type postcombustion, grâce à ces modules membranaires composites (Oxyplus, Oxyphan-Téflon) a été établi initialement au LRGP (Thèse de C. Makhloufi-LRGP) pour différentes conditions de concentration, de vitesses de gaz et de liquide et de température (Jalon 4 ANR, janv 2012). Compte tenu de la perméabilité de l'ammoniac coté gaz, cela n'a pu être obtenu qu'en contrôlant la formation des sels d'ammonium qui intervenait en phase gazeuse de façon concomitante à l'absorption de CO_2 coté liquide. Les conditions nécessaires au fonctionnement stationnaire des contacteurs lors de l'absorption et notamment, la nécessité de la régénération thermique des contacteurs chargés en sels d'ammonium ont été établies par le LRGP et communiquées aux partenaires du projet Amélie. Suite aux recommandations du LRGP, l'appareillage du CES a été complété d'un

réservoir de manière à récupérer le liquide sortant côté gaz du contacteur membranaire et la procédure de régénération thermique a été instaurée. Cette modification a permis de remédier au problème rencontré au démarrage de la campagne expérimentale et de poursuivre les mesures à celles du LRGP. Ce mode de travail a permis de montrer au LRGP puis, dans un second temps, au CES que l'on pouvait atteindre avec des solutions fraîches des efficacités de captage très significatives et un potentiel d'intensification du captage par les contacteurs membranaires allant de 5 à 10 par rapport à un contacteur direct à garnissage. Ce chapitre regroupe les résultats originaux réalisés par le CES et complète d'autres résultats réalisés en parallèle par le LRGP. Les essais originaux de ce chapitre réalisés au CES concernent l'étude de la compacité des modules avec des solutions fraîches, le cycle de régénération thermique de solutions d'ammoniaque chargées et de son recyclage en continu dans le contacteur membranaire.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous abordons le captage de CO_2 à travers un contacteur membranaire. Des procédés de captage à base de membranes ont été développés et couplés à l'absorption chimique pour intensifier les procédés de captage. Des recherches du bon couplage matériau des membranes et solvant sont en cours de développement. Premièrement, nous détaillerons le montage expérimental utilisé et le protocole suivi pour capter le CO_2 à travers une membrane. Ensuite sont présentées les expériences menées pour :

- Étudier les performances de captage des contacteurs membranaires ;
- Évaluer l'influence de paramètres opératoires sur le transfert de matière ;
- Comparer les performances de différents types des membranes testées.

3.2 Montage et méthode expérimental utilisé pour l'absorption du CO_2 avec intensification membranaire

3.2.1 Matériels

3.2.1.1 Contacteurs membranaires

Les modules correspondants ont été réalisés au LGC par assemblage en faisceau de fibres creuses Oxyphan, Oxyplus et Oxyphan-Téflon AF. Ces dernières fibres creuses à peau dense ayant été préparées par enduction par le LGC (Figure 3.1).

Une seule fibre poreuse a été étudiée : *L'Oxyphan* : Fibre macroporeuse commerciale composée de Polypropylène (Tableau 3.1).



FIGURE 3.1 – Contacteurs membranaires avec deux types de fibres

Tableau 3.1 – Géométrie du contacteur membranaire et des fibres macroporeuses Polypropylène

Diamètre interne du module (m)	$1,24 \times 10^{-3}$
Nombre de fibres	54
Diamètre interne des fibres (m)	$2,8 \times 10^{-4}$
Diamètre externe des fibres (m)	$3,8 \times 10^{-4}$
Épaisseur du support (m)	5×10^{-5}
Longueur effective des fibres L (m)	0,24
Taux de remplissage (-)	0,05
Surface d'échange (m^2)	$1,33 \times 10^{-2}$
Aire interfaciale ($m^2.m^{-3}$)	358

Deux types de fibres composites ont été étudiés :

L'Oxyplus : Fibre composite commerciale constituée d'un support en PP et d'une peau dense de *PMP* (Tableau 3.2).

Le PP-Téflon AF : Fibre composite fabriquée par le LGC par la méthode d'enduction. Ces fibres sont constituées d'un support en PP et d'une peau dense de téflon AF2400 (Tableau 3.3).

3.2.1.2 Composants utilisés

Mélange gazeux Les gaz utilisés ont été fournis par Air liquide sous forme de bouteille de CO_2 pur ($\geq 99,5\%$) et de N_2 pur ($\geq 99,99\%$),

Ammoniaque La solution d'ammoniac utilisée est préparée à partir d'une solution de NH_3 à 20wt%, les propriétés physico-chimiques de cette solution ainsi que la préparation de la solution sont présentés dans le chapitre 2.

Tableau 3.2 – Géométrie du contacteur membranaire et des fibres composites Oxyplus

Diamètre interne du module (m)	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$
Nombre de fibres	27	54	210
Diamètre interne des fibres (m)	2×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
Diamètre externe des fibres (m)	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$
Épaisseur du support (m)	9×10^{-5}	9×10^{-5}	9×10^{-5}
Épaisseur de la peau (m)	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$\leq 1 \times 10^{-6}$
Longueur effective des fibres L (m)	0,24	0,24	0,24
Taux de remplissage (-)	0,02	0,05	0,18
Surface d'échange (m^2)	$7,73 \times 10^{-3}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$6,02 \times 10^{-2}$
Aire interfaciale ($m^2.m^{-3}$)	243	486	1889

Tableau 3.3 – Géométrie du contacteur membranaire et des fibres composites PP-Téflon AF

Diamètre interne du module (m)	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Nombre de fibres	27	54	108
Diamètre interne des fibres (m)	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
Diamètre externe des fibres (m)	$3,832 \times 10^{-4}$	$3,832 \times 10^{-4}$	$3,832 \times 10^{-4}$
Épaisseur du support (m)	$5,16 \times 10^{-5}$	$5,16 \times 10^{-5}$	$5,16 \times 10^{-5}$
Épaisseur de la peau (m)	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
Longueur effective des fibres L (m)	0,24	0,24	0,24
Taux de remplissage (-)	0,023	0,047	0,094
Surface d'échange (m^2)	$7,8 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-2}$
Aire interfaciale ($m^2.m^{-3}$)	245	490	980

3.2.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode qui permet de séparer des composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle a été utilisée pour analyser la concentration en CO_2 dans un mélange gazeux (CO_2/N_2) en entrée et en sortie du contacteur membranaire. Le système analytique est composé d'un chromatographe en phase gazeuse modèle PR2100 de marque ALPHA MOS alimenté en gaz vecteur Hélium.

3.2.3 Description du banc d'essai

Le banc d'essai utilisé pour l'absorption du CO_2 par l'ammoniac à travers un contacteur membranaire a été construit au CES. Une modification du banc d'essai utilisé par Chabanon [12] a été établie. Un réservoir a été ajouté afin de récupérer le liquide sortant côté gaz du contacteur membranaire. Ce réservoir est indispensable car le mélange gazeux envoyé au chromatographe pour être analysé ne doit pas contenir de liquide (risque de saturation du chromatographe). Le banc d'essai est décrit ci-dessous (Figures 3.2 et

3.3).

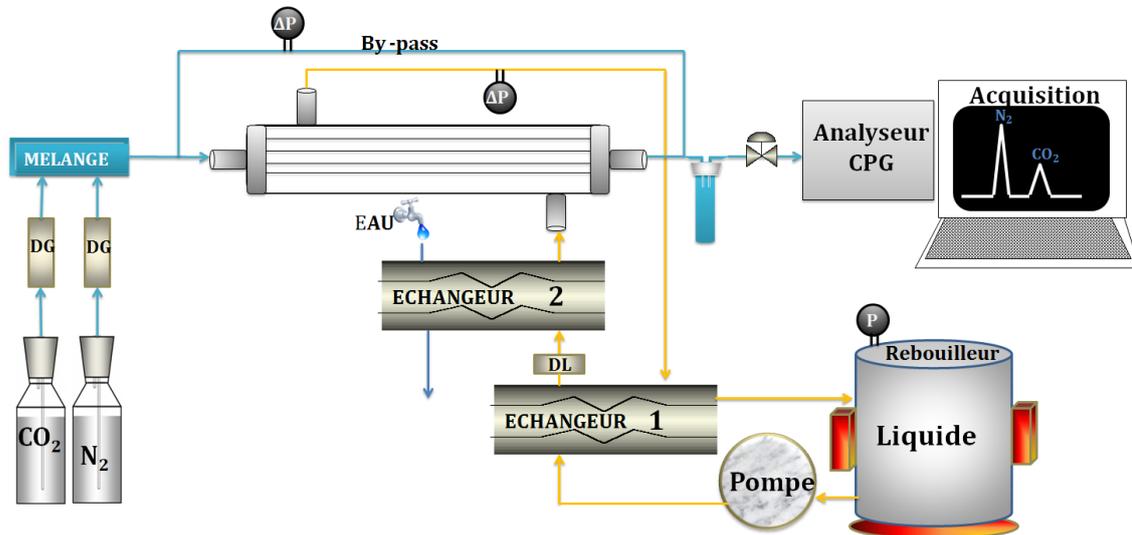


FIGURE 3.2 – Schéma du montage expérimental d'absorption/désorption continu

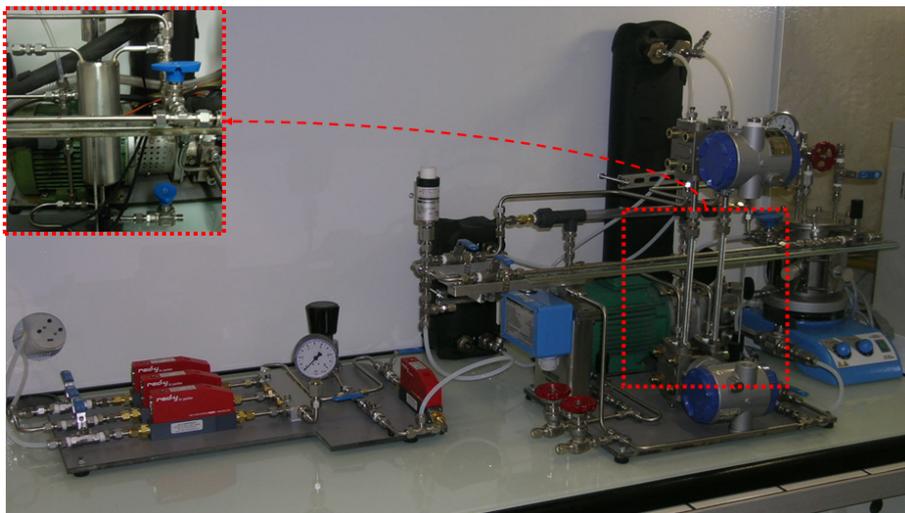


FIGURE 3.3 – Photographie du banc d'essai - absorption/désorption

Le mélange gazeux utilisé est formé de CO_2 et de N_2 pour simuler les fumées émises dans les centrales thermiques. Le réglage de la composition et le débit de deux composants gazeux sont réalisés à l'aide de débitmètres volumiques. Deux débitmètres (DG) sont utilisés pour le CO_2 , l'utilisation de chacun dépend du débit souhaité (débit supérieur à 2 l.h^{-1} ou débit inférieur à 2 l.h^{-1}). Le débit de N_2 est ajusté par un débitmètre pour des débits allant jusqu'à 120 l.h^{-1} . Un dernier débitmètre permet d'affiner le débit injecté dans le module pour des débits inférieurs à 12 l.h^{-1} . Pour les faibles débits, dans le cas d'une surpression, celle-ci est évacuée par un déverseur (Dév). Le débit du liquide est mesuré par un débitmètre massique à effet Coriolis (DL) et se règle par le biais de deux vannes de réglage (débit inférieur à 5 l.h^{-1} ou débit supérieur à 5 l.h^{-1}).

La pression du gaz est maintenue constante dans le circuit à l'aide d'une vanne de réglage en sortie de module. Le liquide sort du module à une pression constante grâce à une vanne de réglage. La pression dans le bouilleur est maintenue à une pression supérieure à 1 bar grâce à une vanne de régulation. Une éventuelle surpression sera évitée grâce à une soupape de sécurité.

Le liquide dans le module est à une température proche de l'ambiante. Une fois le solvant riche en CO_2 , il subit un préchauffage dans un premier échangeur (E1) et se déverse ensuite dans le bouilleur où il sera régénéré par apport de la chaleur. Après régénération, la solution est aspirée par une pompe et puis véhiculée à travers l'échangeur (E1) pour récupérer la chaleur et préchauffer le liquide sortant du module. Ensuite la solution régénérée est refroidie dans un deuxième échangeur (E2) grâce à l'eau de la ville. Le solvant retourne dans le module pour un nouveau cycle d'absorption-régénération.

3.2.4 Protocole expérimental

D'abord le vide est réalisé dans le circuit à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite, on injecte la solution de la phase liquide au niveau du bouilleur. Le bouilleur est mis à la température souhaité pour la régénération, après l'injection du liquide. Une fois le débit du liquide fixé, la solution est mise en circulation pendant 20 minutes environ jusqu'à atteindre le régime permanent. Avant de commencer l'essai, la composition du gaz à l'entrée du module est mesurée et vérifiée grâce à un chromatographe. Un système de by-pass permet d'envoyer le gaz au module. Ainsi, le mélange gazeux circule à l'intérieur du contacteur membranaire formé de faisceaux de fibres. Le liquide, mélange de NH_3 et d'eau pure, circule à l'extérieur du contacteur en contre courant avec le mélange gazeux. Le CO_2 , diffusant de l'intérieur des fibres vers l'interface gaz-liquide, est capté par la solution aqueuse de NH_3 par une réaction chimique. Pour le premier cycle, la solution de NH_3 ne contient pas de CO_2 . Une fois le CO_2 absorbé, le mélange gazeux se dirige vers le chromatographe pour mesurer la concentration de CO_2 restant. Quant au mélange liquide sortant du module, il se dirige vers le bouilleur où la solution liquide riche en CO_2 est régénérée. L'efficacité de captage et le flux moyen transféré sont déterminées à partir de l'équation 3.1 et l'équation 3.2 respectivement :

$$\eta = \frac{Q_{in} * C_{CO_2in} - Q_{out} * C_{CO_2out}}{Q_{in} * C_{CO_2out}} \quad (3.1)$$

Où η est l'efficacité de captage, C_{CO_2in} et C_{CO_2out} la concentration en CO_2 à l'entrée et à la sortie du contacteur respectivement ($mol.m^3$), Q_{in} et Q_{out} le débit volumique de la phase gaz à l'entrée et à la sortie du module respectivement ($m^3.s^{-1}$).

$$J_{CO_2} = \frac{Q_{in} * Y_{CO_2in} - Q_{out} * Y_{CO_2out}}{S} \rho_{CO_2} \quad (3.2)$$

Où J_{CO_2} est le flux de CO_2 transféré, Y_{CO_2in} et Y_{CO_2out} la fraction volumique en CO_2 à l'entrée et à la

sortie du contacteur respectivement $(-)$, ρ_{CO_2} est la masse volumique du CO_2 en phase gaz ($kg.m^{-3}$) et S est la surface d'échange gaz-liquide (m^2).

La variation de différents paramètres est étudiée, permettant ainsi d'évaluer leur influence sur le potentiel de captage des modules :

- La fraction volumique de CO_2 dans la phase liquide,
- La fraction massique d'ammoniac dans la phase liquide,
- Les vitesses de passage de chacune des phases,
- La température de régénération,
- Le taux de charge résiduelle présent dans la phase liquide initialement.

3.2.5 Répétabilité de la mesure du chromatographe

Avant d'étudier l'absorption du CO_2 à travers un contacteur membranaire, la répétabilité du chromatographe a été évaluée. La déviation standard relative (RSD) du détecteur du chromatographe est calculée à partir de l'équation 3.3 :

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum(x - x_{moyenne})^2}{n - 1}} \quad (3.3)$$

Où n est le nombre des mesures effectuées, x la valeur mesurée (%) et $x_{moyenne}$ la moyenne des valeurs mesurées (%).

Des mesures d'un mélange gazeux composé de 15 % de CO_2 ont été réalisées. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau 3.6.

L'erreur relative du détecteur est de 0,045, constatant que les résultats sont répétables.

3.2.6 Répétabilité et reproductibilité des essais

La répétabilité des essais a été évaluée en réalisant le même essai d'absorption à plusieurs jours d'intervalle et avec une nouvelle solution d'ammoniac à chaque fois. La concentration de la solution d'ammoniac employée était de 5 wt%, la concentration en CO_2 de 15 % et la température d'absorption de 292 K.

L'écart type est de 1,58, qui est une valeur faible retenue comme erreur pour toutes les expérimentations présentées par la suite. La reproductibilité des essais a été évaluée en réalisant deux essais d'absorption avec deux personnes différentes sur différents modules.

L'erreur relative est de 4,42 %, qui est une valeur faible retenue comme erreur relative pour toutes les expérimentations présentées par la suite.

Tableau 3.4 – Répétabilité du chromatographe

Mesures x (%)	$(x - x_{moyenne})^2$
15,17	0,00061
15,13	0,00024
15,17	0,00061
15,17	0,00061
15,07	0,00568
15,21	0,00418
15,12	0,00064
15,13	0,00024
15,14	0,00030
15,10	0,00206
15,10	0,00206
15,20	0,00299
15,23	0,00717
15,11	0,00125
15,13	0,00024
Moyenne(x_{moy}) 15,1453	

Tableau 3.5 – Répétabilité des expériences

Vitesse de gaz $m.s^{-1}$	Efficacité η	Écart type (%)
1,26	74,9	1,96
1,26	76,9	
1,26	73,1	
1,26	74,3	

3.2.7 Problèmes liés à l'utilisation des contacteurs membranaires

Différents problèmes peuvent survenir lors de l'utilisation des contacteurs membranaires comme il a été mis en évidence par Chabanon [12].

- Un problème d'encollage dans le module (Figure 3.4) ;
- Des défauts de recouvrement du support poreux de la peau dense de la fibre. Dans ce cas des bulles apparaissent côté liquide (Figure 3.5) ou du liquide se retrouve côté gaz.

Tableau 3.6 – Reproductibilité des expériences

Vitesse de gaz $m.s^{-1}$	Efficacité η Opérateur 1	Efficacité η Opérateur 2	Erreur relative (%)
1,01	78,74	79,83	1,09
1,51	64,57	68,99	4,42
2,01	57,24	60,01	2,77

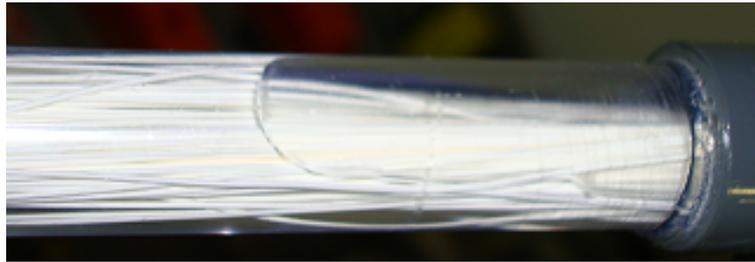


FIGURE 3.4 – Problème d’encollage des fibres dans le module

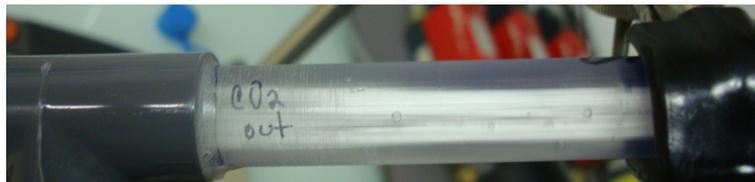


FIGURE 3.5 – Défauts de recouvrement (bullage)

3.3 Résultats expérimentaux de l’absorption du CO_2 avec intensification membranaire

3.3.1 Effet des paramètres opératoires sur les fibres poreuses

Dans un premier temps, le potentiel de captage des fibres creuses poreuses en polypropylène est évalué.

3.3.1.1 Effet de la vitesse de passage de la phase gaz et du liquide

La Figure 3.6, présente l’effet de la vitesse du gaz et du liquide sur l’efficacité de captage dans une membrane poreuse. L’augmentation de la vitesse de gaz conduit à une diminution de l’efficacité de captage jusqu’à une valeur de 53 % pour $v_{gaz} = 1,7 m.s^{-1}$. Cette diminution de l’efficacité est liée à la diminution du temps de contact entre le gaz et la solution liquide dans le contacteur. Par contre, l’augmentation de la vitesse de liquide induit une augmentation de l’efficacité de captage grâce à une plus grande force motrice.

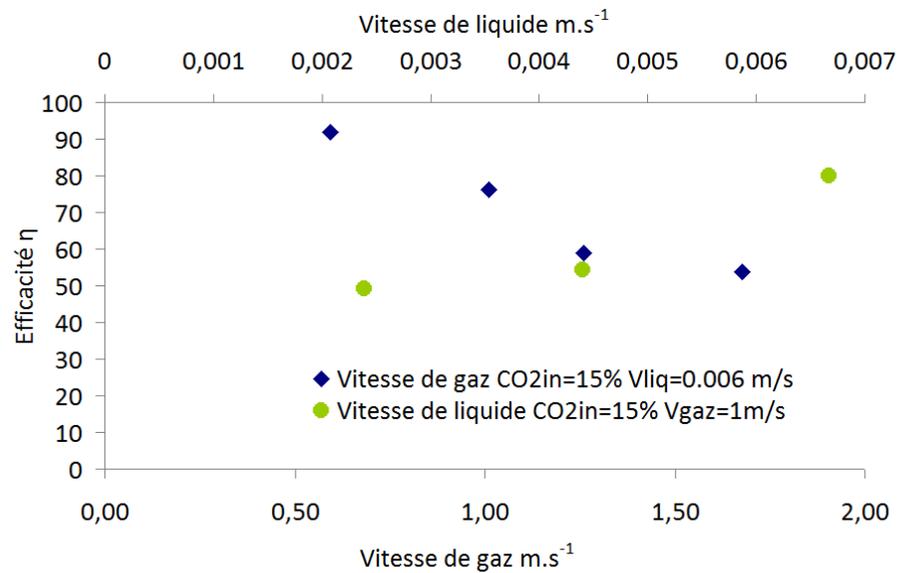


FIGURE 3.6 – Effet de la vitesse du gaz et du liquide sur l’efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \text{ \% vol.}$, $T \approx 294 \text{ K}$)

3.3.1.2 Effet de la fraction volumique de CO_2

La Figure 3.7 montre que quand la concentration de CO_2 augmente, l’efficacité de captage diminue. On perd 30 % d’efficacité lorsque la concentration volumique de CO_2 passe de 5 % à 30 %.

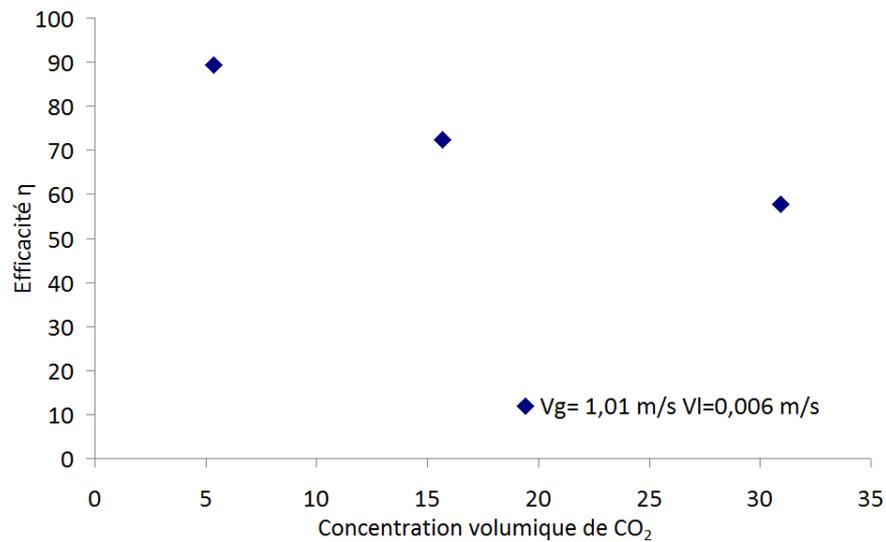


FIGURE 3.7 – Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l’efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$, $T \approx 294 \text{ K}$)

3.3.1.3 Effet de la concentration en NH_3

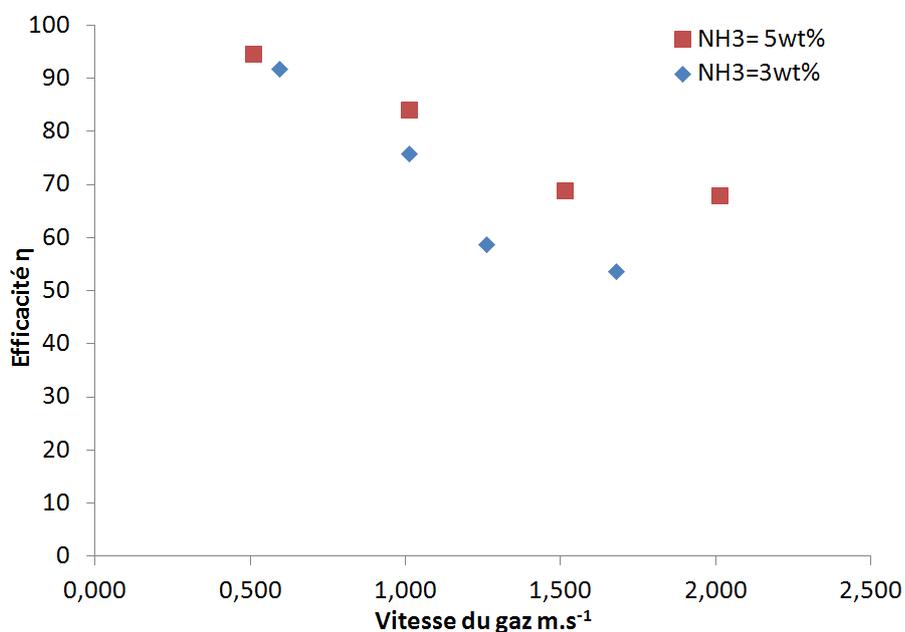


FIGURE 3.8 – Effet de la concentration en NH_3 sur l'efficacité de captage, ($CO_2 = 15\%$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$, $T \approx 294 K$)

La Figure 3.8 montre que l'efficacité de captage augmente avec la concentration en ammoniac. Cependant, la concentration en ammoniac maximale qui doit être employée ne peut pas dépasser $7 wt\%$. Dans le chapitre 2, nous avons vu qu'à partir d'une concentration d'ammoniac de $5 wt\%$ en NH_3 et pour des températures inférieures à $293 K$ et des taux de charges supérieurs à $0,5$, des sels solides de bicarbonate et de carbonate d'ammonium se forment. Ce phénomène doit être évité si l'on veut une bonne performance des membranes et que celles-ci ne soient pas bouchées.

Nous avons testé deux types de fibres composites : une fibre composite commerciale et une fibre composite développée par le LGC. Nous présentons ci-dessous une compilation des résultats trouvés.

3.3.2 Effet des paramètres opératoires sur fibres composites Oxyplus

3.3.2.1 Effet de la vitesse de passage de la phase gaz

L'efficacité de captage de CO_2 diminue avec la vitesse du gaz (Figure 3.9). Cette diminution est plus importante pour des efficacités de captage supérieures à $1,5 m.s^{-1}$. Ce résultat obtenu pour un essai avec 15% est confirmé pour une concentration molaire en CO_2 de 5% . Nous avons observé des efficacités proches pour les vitesses de gaz inférieures à $1 m.s^{-1}$. Par contre au-delà de cette valeur, l'efficacité de captage décroît de 6 points.

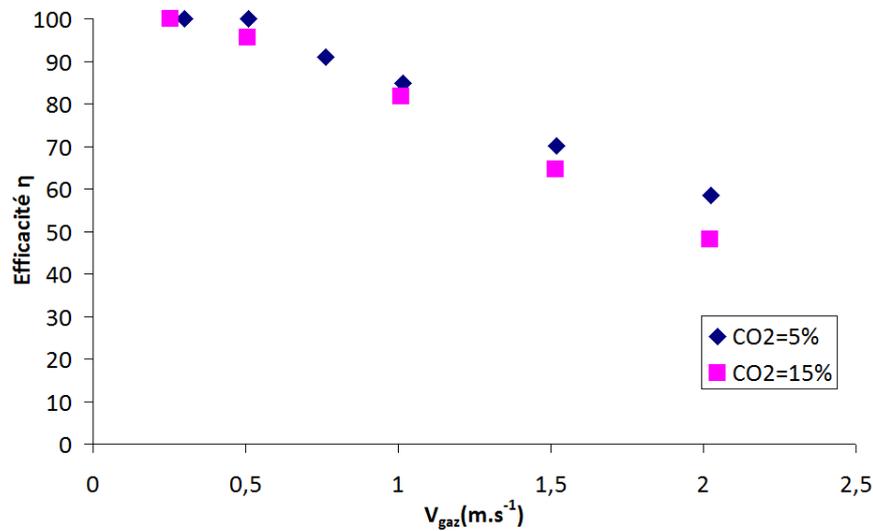


FIGURE 3.9 – Influence de la vitesse du gaz sur l'efficacité de captage ($T \simeq 294 K$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$, $NH_3 = 3 wt\% CO_2 = 5$ et 15%)

3.3.2.2 Effet de la vitesse de passage de la phase liquide

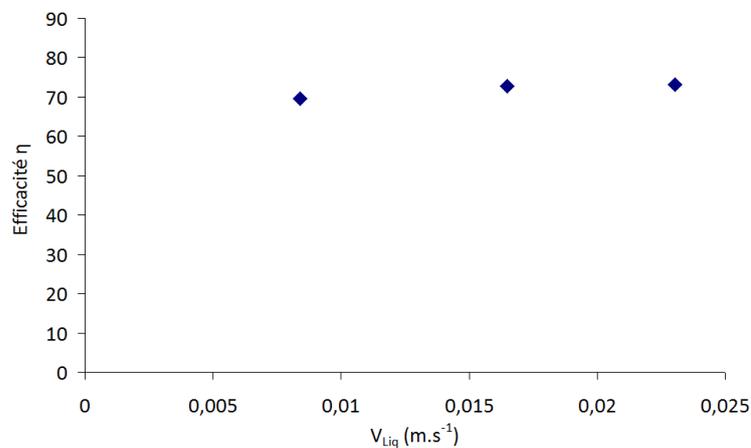


FIGURE 3.10 – Influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de captage ($T \simeq 296 K$, $v_{gaz} = 0,006 m.s^{-1}$, $NH_3 = 5 wt\% CO_2 = 15 \%$)

Quand la vitesse du liquide augmente, l'efficacité de captage augmente légèrement comme le montre la Figure 3.10. Ce comportement indique que l'on peut travailler à des vitesses de liquide faibles pour réduire l'énergie consommée pour introduire la solution d'ammoniac.

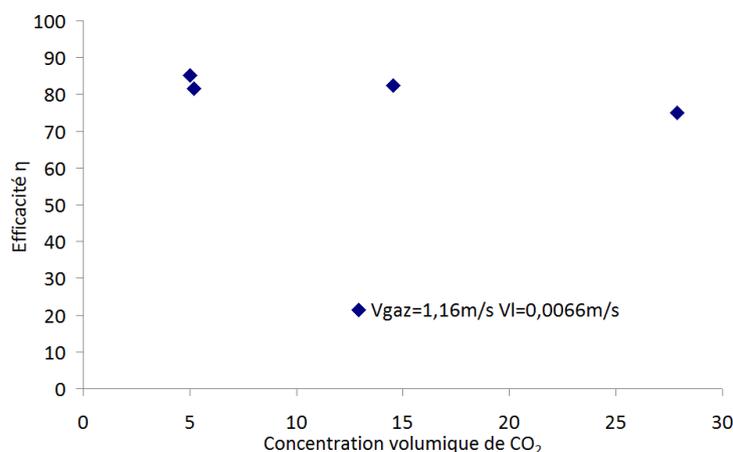


FIGURE 3.11 – Influence de la vitesse du liquide sur l'efficacité de captage ($T \simeq 296 K$, $NH_3 = 3 wt\%$ $CO_2 = 15 \%$)

3.3.2.3 Effet de la fraction volumique de CO_2

La Figure 3.11 montre que quand la concentration de CO_2 augmente, l'efficacité de captage diminue. Ce phénomène est plus évident lorsque la concentration passe de 15 % à 30 % de CO_2 .

3.3.2.4 Effet de la concentration en NH_3

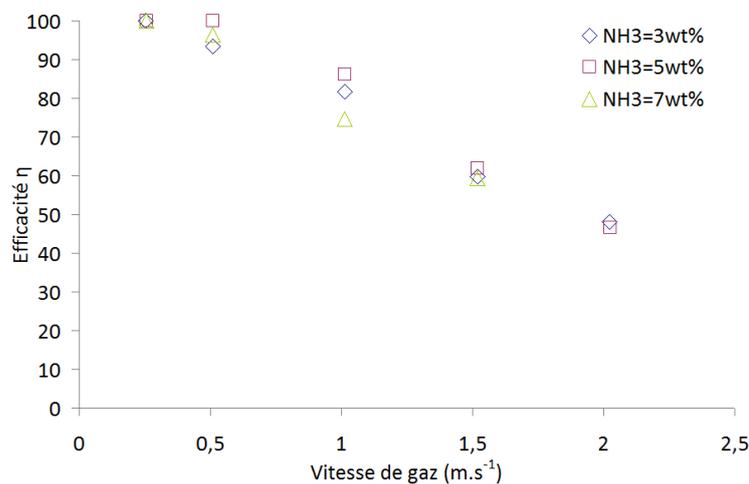


FIGURE 3.12 – Effet de la concentration en NH_3 sur l'efficacité de captage, ($CO_2 = 15 \%$, $v_{liq} = 0,006 m \cdot s^{-1}$)

La Figure 3.12 montre que l'efficacité de captage augmente lorsque la concentration en ammoniacque augmente de 3 à 5 wt%. Cependant, lorsque la concentration en ammoniacque est de 7 wt%, l'efficacité de captage diminue. Cette baisse des performances est due aux sels solides de bicarbonate et de carbonate d'ammonium formés pendant l'absorption qui bloquent la membrane et les conduites du contacteur membranaire (Figure 3.13 et 3.14).

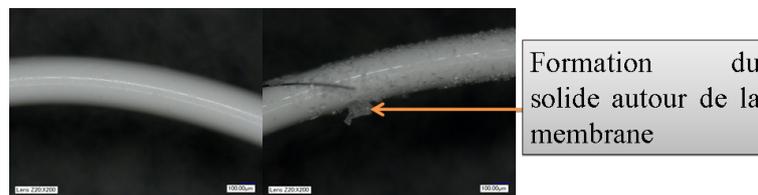


FIGURE 3.13 – Photographie de la membrane avant et après captage - microscope électronique



FIGURE 3.14 – Photographie du solide formé autour du raccord à la sortie de gaz

3.3.2.5 Effet du taux de remplissage du module

La Figure 3.15 présente l'effet de la vitesse de gaz et du taux de remplissage sur l'efficacité de captage. Deux taux de remplissage ont été évalués. Un module avec 54 fibres qui correspond à un taux de remplissage de 0,05 et un module avec 210 fibres qui correspond à un taux de remplissage de 0,18. Au laboratoire la compacité maximale qu'on peut travailler est de 40 %. Au dessus de cette compacité, toutes les fibres ne travaillent pas. De plus, on peut rencontrer des problèmes d'encollage lorsqu'il y a une grande quantité de fibres à l'intérieur du module. Ces inconvénients nous les avons observés pour des compacités supérieures à 0,18 (compacités testées 0,25 et 0,4). Pour cette raison, la compacité maximale testée est de 0,18.

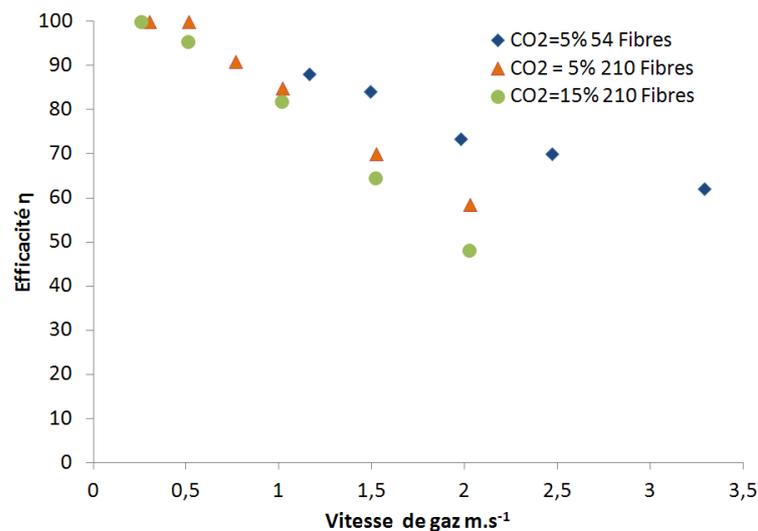


FIGURE 3.15 – Effet du taux de remplissage du module Oxyplus ($NH_3 = 3 wt\%$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$)

Pour les deux remplissages testés (0,05 et 0,18), on trouve des efficacités de captage supérieures à 80%

pour des vitesses de gaz inférieures à 1 m.s^{-1} . Par contre, pour des vitesses supérieures, l'efficacité de captage diminue fortement surtout pour le taux de remplissage de 0,18. Comme la surface d'échange varie selon la compacité du contacteur, le débit gazeux à l'entrée du contacteur varie également. Ainsi, pour le taux de compacité de 0,05, le débit est de 7 l/h alors que pour le taux de compacité de 0,18, le débit est de 24 l/h . De ce fait, il est plus avantageux de travailler avec des compacités élevées car il y aura plus de fumées traitées par heure. Par contre, comme l'efficacité de captage diminue avec la compacité, il faudra travailler avec une vitesse de gaz inférieure ou égale à 1 m.s^{-1} quand la concentration de CO_2 en entrée est de 5 % volumique pour maintenir une efficacité supérieure à 80 %.

3.3.3 Effet des paramètres opératoires sur fibres composites PP-Téflon AF

3.3.3.1 Effet du taux de remplissage du module

Les Figures 3.16 et 3.17 présentent l'effet de la vitesse et du taux de remplissage sur l'efficacité de captage pour deux concentrations en CO_2 : 5 % et 15 % en volume. Ces deux concentrations se situent dans les fourchettes basse et haute des fumées en sortie de la centrale thermique. Trois taux de remplissage ont été évalués. Un module avec 27 fibres qui correspond à un taux de remplissage de 0,02, un module avec 54 fibres qui correspond à un taux de remplissage de 0,05 et un module avec 108 fibres qui correspond à un taux de remplissage de 0,09. Pour les trois remplissages testés (0,02, 0,05 et 0,09) l'efficacité de captage diminue avec la compacité du contacteur. De plus, l'efficacité diminue quand la vitesse de gaz augmente surtout pour un taux de remplissage de 0,09 et pour une concentration initiale en CO_2 de 15 %. Ainsi, pour une vitesse de gaz de 1 m.s^{-1} avec un taux de remplissage de 0,02, l'efficacité de captage mesurée est de 80%, alors que pour un taux de remplissage de 0,09 l'efficacité mesurée est seulement de 50 %. Pour les trois remplissages évalués, une efficacité de captage supérieure à 80 % a été mesurée seulement lorsque la concentration initiale en CO_2 était de 5 % et la vitesse de gaz de 1 m.s^{-1} . La diminution de l'efficacité liée à la compacité est probablement due à la disposition hétérogène des fibres dans la phase liquide à l'intérieur du contacteur.

3.3.3.2 Effet de la température

La Figure 3.18 montre que lorsque la température augmente, l'efficacité de captage augmente. Ainsi, lorsque la température passe de 288 à 293 K, l'efficacité de captage augmente de 16 %; par contre, quand la température passe de 293 à 303 K, l'efficacité de captage augmente seulement de 6 %. Ceci peut être dû au fait que l'augmentation de la température augmente la quantité d'ammoniac qui sort du côté gaz, en phase gazeuse et en phase liquide. Nous avons récupéré 10 ml de solution d'ammoniac pendant l'essai d'absorption à 303 K pour un temps d'absorption de 200 minutes. Par contre, pour les essais à une température inférieure à 293 K, le maximum de solution récupérée était de 5 ml pour un temps de captage

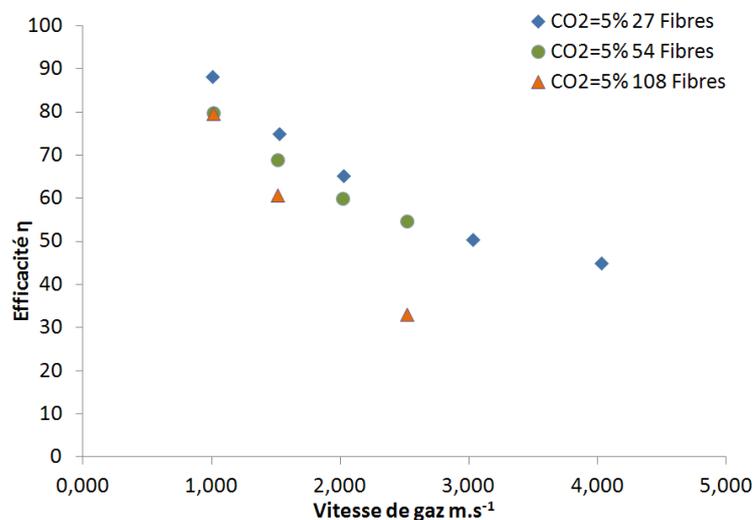


FIGURE 3.16 – Effet du taux de remplissage du module PP-Téflon AF (concentration initiale de $CO_2 = 5 \%$, $NH_3 = 3 wt\%$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$)

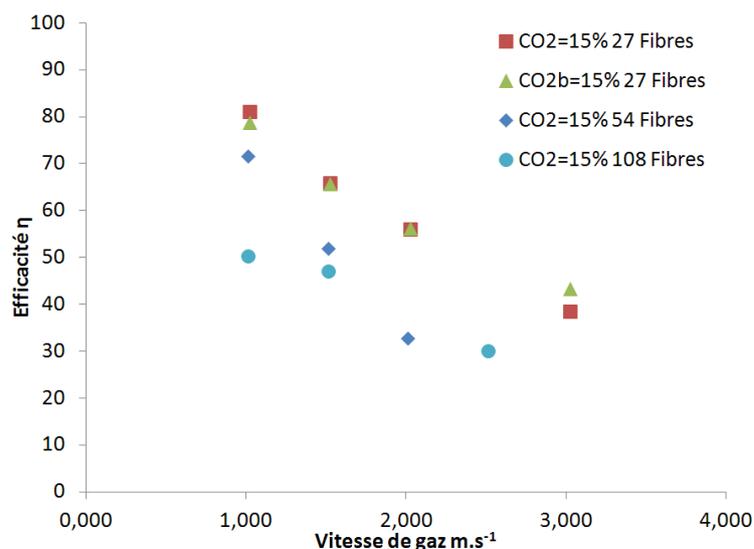


FIGURE 3.17 – Effet du taux de remplissage du module PP-Téflon AF (concentration initiale de $CO_2 = 15 \%$, $NH_3 = 3 wt\%$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$)

supérieur à 300 min. Nous avons réalisé un essai d'absorption en variant la pression côté liquide, elle est passée de 1 à 2 bars. L'efficacité de captage ne varie pas énormément : elle est passée de 74 % à 76 %. La pression côté liquide n'a donc pas d'influence sur l'efficacité de captage. Cependant, il faut maintenir une pression supérieure à la pression atmosphérique pour limiter les pertes d'ammoniaque.

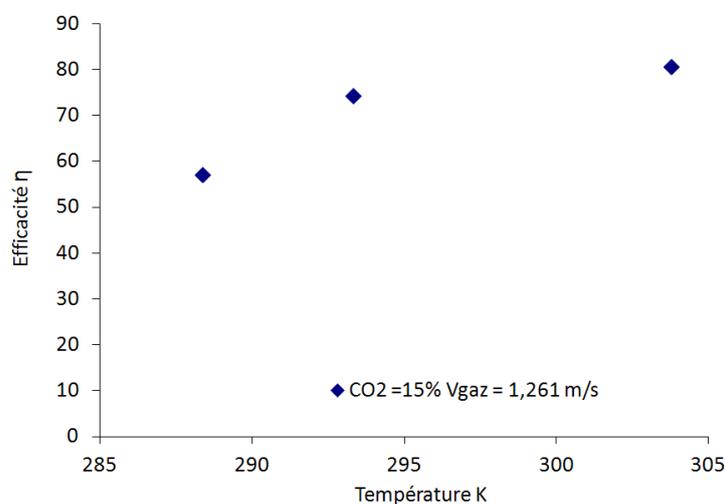


FIGURE 3.18 – Effet de la température sur l'efficacité de captage ($CO_2 = 15\%$, $v_{gaz} = 1,26\text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006\text{ m.s}^{-1}$, taux de remplissage 0,047)

3.3.4 Comparaison des performances des fibres poreuses et des fibres composites

La Figure 3.19 montre l'efficacité de captage pour les trois membranes testées. On observe des efficacités de captage supérieures lors de l'utilisation de la membrane *Oxyplus*. Ceci peut être dû au fait que la peau dense de la membrane *Oxyplus* est moins épaisse que celle de la membrane *PP – TéflonAF*. Par contre, comme la membrane *Oxyphan* ne présente pas de peau dense, la différence entre les valeurs des efficacités de captage obtenues peut être liée au mouillage de la membrane. La membrane *Oxyphan* peut être mouillée plus facilement que les membranes composites ; ceci se traduit par une résistance au transfert plus élevée.

Pertes en solvant

Les membranes utilisées pour le captage de CO_2 dans cette étude sont toutes perméables à l'ammoniaque. Cette perméabilité varie, selon le polymère employé pour réaliser la fibre creuse ou selon la nature de la membrane (membrane poreuse ou membrane composite) et conduit à des pertes de solvant. Le Tableau 3.7 résume les données récoltées par rapport à la solution d'ammoniac récupérée (ammoniaque perdu pendant l'absorption) en sortie du gaz du contacteur sous forme liquide ou solide. La perte d'ammoniaque dans le contacteur est liée à plusieurs facteurs : la nature de la membrane, le taux de remplissage du module, la quantité de NH_3 présente dans la solution et la température d'absorption.

La quantité d'ammoniaque récupérée était plus importante pour la membrane *Oxyphan* que pour les membranes *Oxyplus* et *PP – Téflon AF*. Ceci confirme le pouvoir hydrophobe de la peau dense. La perte d'ammoniaque dans la membrane *Oxyphan* est de 3 ml par heure lors de l'absorption du CO_2 avec une

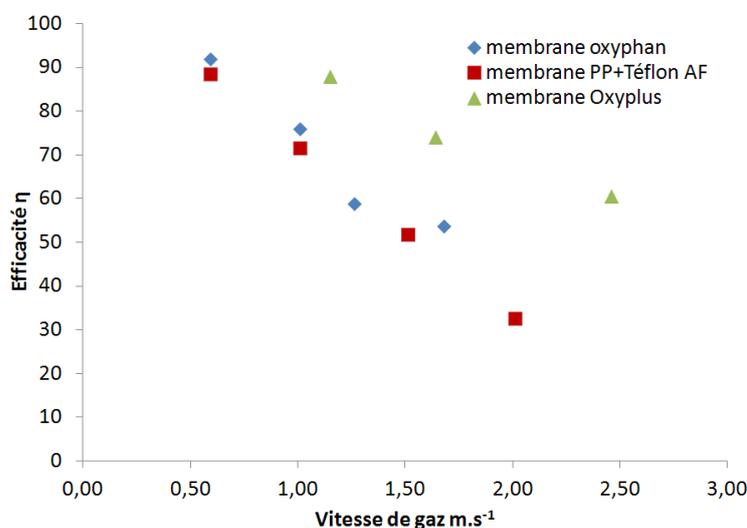


FIGURE 3.19 – Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, ($NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $CO_2 = 15 \%$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$)

concentration en NH_3 de $3 \text{ wt}\%$ et un module de 54 fibres. Les pertes en ammoniac sont invariantes quelles que soient la vitesse de gaz, celle du liquide et la concentration en CO_2 . Lors des essais d'absorption réalisés à une concentration de NH_3 égale à $3 \text{ wt}\%$ avec la membrane *PP – Téflon AF*, pour trois compacités testées (0,02, 0,05 et 0,09), on a trouvé des gouttelettes en sortie du gaz du contacteur. Cette solution n'était pas suffisamment importante pour mesurer la quantité d'ammoniac perdue pendant l'absorption. Ceci indique le pouvoir du polymère *Téflon AF* pour contenir l'ammoniac. Si la concentration d'ammoniac augmente, les pertes de celle-ci augmentent également. De plus, si la concentration qui traverse les fibres est plus importante, il existe une possibilité de former des sels de carbonate d'ammonium sous forme solide lors de la réaction entre le CO_2 et le NH_3 . Pour les essais réalisés avec la membrane *Oxyplus* et une concentration en NH_3 de $3 \text{ wt}\%$, nous avons récupéré la solution d'ammoniac en sortie du gaz du contacteur pour les deux compacités testées. Pour le module de 54 fibres nous avons récupéré 1,8 ml et pour le module de 210 fibres 3,1 ml. Par conséquent, plus la quantité de fibres dans le contacteur est grande, davantage d'ammoniac passera à travers celles-ci. Lors des essais avec une concentration en NH_3 de $5 \text{ wt}\%$, des sels se sont formés, comme pour les essais d'absorption avec une membrane *PP – Téflon AF*. Si la concentration en ammoniac augmente à $7 \text{ wt}\%$, non seulement on aura une formation de sels en sortie du contacteur, mais très probablement à l'intérieur de celui-ci également. Cette hypothèse semble la plus probable car lors des essais, la pression coté gaz a augmenté. La pression est passée de 1,25 à 1,5 bars en moins d'une heure, vraisemblablement à cause d'un bouchage des fibres.

Tableau 3.7 – Solution d’ammoniaque récupérée

Membrane Oxyphan		Membrane Oxyphan-Téflon AF		Membrane Oxyplus			
NH_3 3wt%- 54 fibres		NH_3 3wt% - 27, 54 et 108 fibres		NH_3 3wt% - 54 fibres		NH_3 3wt% - 210 fibres	
Temps de l'essai (minutes)	NH_3 récupérée (ml)	Temps de l'essai (minutes)	NH_3 récupérée (ml)	Temps de l'essai (minutes)	NH_3 récupérée (ml)	Temps de l'essai (minutes)	NH_3 récupérée (ml)
315	16						3,1
201	10	250-300	Quelques gouttes	267	1,9	294	$CO_{2in}=5\%$ 7,1
158	8						$CO_{2in}=15\%$
NH_3 5wt%- 54 fibres		NH_3 5wt%- 54 fibres		NH_3 5wt%- 54 fibres			
		Temps de l'essai (minutes)	NH_3 récupérée (ml)	Temps de l'essai (minutes)		NH_3 récupérée (ml)	
		300	2,8 et cristaux de sels	280		4 et cristaux de sels	
NH_3 7wt%- 54 fibres		NH_3 7wt%- 54 fibres		NH_3 7wt%- 54 fibres			
				Temps de l'essai (minutes)		NH_3 récupérée (ml)	
				220		6 et cristaux de sels	

3.3.5 Régénération de la solution d’ammoniac

La régénération du solvant ammoniaque se fait par apport de la chaleur, comme pour l’ensemble des solvants chimiques. L’énergie dépensée pour régénérer la phase liquide est un paramètre essentiel dans le dimensionnement d’une unité de traitement du CO_2 . L’objectif de la régénération est d’obtenir un solvant pauvre en CO_2 tout en limitant les apports énergétiques. L’ammoniaque présente une basse chaleur de régénération par rapport à un solvant à base de *MEA*. C’est pour cela que les chercheurs s’intéressent aujourd’hui au solvant ammoniaque et surtout à ses excellentes conditions de régénération.

Lors de la régénération, une partie de l’ammoniaque est perdue sous forme de vapeur. Afin de limiter la perte du solvant, la pression appliquée doit être supérieure à la pression atmosphérique. La température nécessaire pour régénérer le solvant et inverser la réaction entre le CO_2 et le NH_3 est supérieure à 333 K, température à laquelle les sels d’ammonium (produits de réaction) sont totalement dissous et commencent à se dissocier. Les températures retenues pour la régénération sont : 333, 343, 353, 363 et 373 K et la

pression de travail est de 1,5 bars. Le paramètre choisi pour vérifier le bon déroulement de la régénération de la solution d'ammoniac est le taux de charge (α) : il indique la quantité de CO_2 contenue dans la solution d'ammoniac. Ainsi, le but est de passer d'un taux de charge élevé, appelé riche, à un taux de charge nominal, appelé pauvre. Une corrélation a été établie pour connaître le taux de charge et elle est présentée dans l'annexe B. Cette expression est fonction du pH , de la température et de la concentration en ammoniacque (équation 3.4). En effet, le pH est une mesure en ligne associée au taux de charge de la solution d'ammoniac.

$$\alpha = m_1 * pH + m_2 * T + m_3 * C_{NH_3} + b \quad (3.4)$$

Les expériences de régénération menées ici ont pour but de trouver la température idéale nécessaire à une régénération satisfaisante du solvant dans l'optique d'une minimisation de l'énergie dépensée et d'une évaluation de l'efficacité de captage après la régénération. Le solvant, initialement chargé, est suivi pendant un essai d'absorption dans des conditions standards de fonctionnement du contacteur membranaire à différentes températures de régénération. Ces conditions, ainsi que les résultats obtenus seront décrits par la suite. Les essais se sont déroulés en deux parties :

1. Chargement d'une solution fraîche d'ammoniacque et sans apport d'énergie pour sa régénération ;
2. Régénération de la solution d'ammoniac préalablement chargée et absorption simultanée de CO_2 .
Le but est d'estimer le temps de régénération de la solution d'ammoniac et la température idéale de régénération.

Afin de charger rapidement la solution d'ammoniac, nous avons travaillé avec des vitesses de gaz supérieur à 3 m.s^{-1} . Ces conditions d'absorption ont fait ressortir plusieurs difficultés propres à l'utilisation de l'ammoniacque comme solvant. En effet, l'ammoniac qui a traversé les fibres, a réagi avec une quantité importante de CO_2 à cause de l'augmentation du débit de gaz, formant ainsi suffisamment de sels carbonatés. Ces sels se sont solidifiés et cumulés à la sortie des gaz du module. Les fibres et le tuyau de sortie des gaz ont été en conséquence bouchés et cela a entraîné une augmentation de la pression côté gaz obligeant à arrêter l'expérience en raison de l'apparition constante de bulles de gaz dans le côté liquide du module, dû à la surpression à l'intérieur des fibres.

Il est évident que, pour avoir des bonnes conditions de travail et pour une bonne durée de vie des fibres, la vitesse de passage du gaz ne doit pas dépasser les 3 m.s^{-1} . Les conditions de charge ont été les suivantes :

3.3.5.1 Module Oxyphan-Téflon 27 Fibres

La Figure 3.20 présente les essais de chargement de la solution d'ammoniac réalisés jusqu'à l'obtention des taux de charge de 0,28, avec une fraction volumique de 20 % en CO_2 , et de 0,15 avec 15 % de CO_2 . On observe qu'une concentration plus importante en CO_2 dans le gaz entraîne une augmentation beaucoup

Tableau 3.8 – Conditions opératoires du cycle absorption régénération

	Absorption	Régénération
C volumique CO_2 (%)	15	5 – 15
v_{gaz} ($m.s^{-1}$)	1 – 2,5	0,5 – 1
v_{liq} ($m.s^{-1}$)	0,006	0,006
C. massique NH_3 wt	0,03	0,03
Température K	293	333 – 373
Pression bar	1,2	1,5
Circulation du gaz à l'intérieur des fibres, à contre-courant		

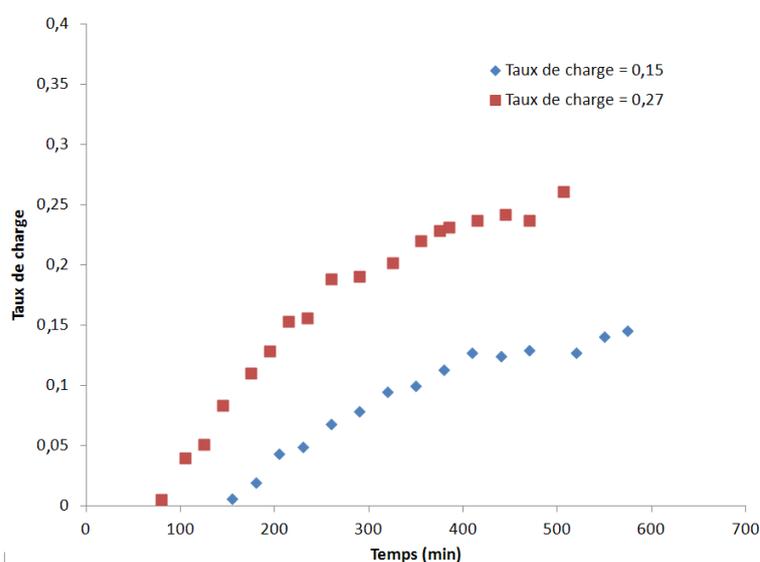


FIGURE 3.20 – Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 wt\%$, $v_{gaz} = 1 m.s^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 m.s^{-1}$

plus rapide du taux de charge de la solution.

La Figure 3.21 présente l'évolution du taux de charge au cours du temps pendant l'essai de régénération. On observe qu'en partant d'un taux de charge de 0,27 et avec une fraction volumique en CO_2 de 15 % pour l'absorption, les températures de 333, 353 et 363K ne sont pas suffisantes pour régénérer l'ammoniac chargé en CO_2 . Le taux de charge non seulement ne diminue pas, mais il augmente légèrement au cours du temps. Simultanément, l'efficacité de captage diminue. La même observation peut être réalisée pour un taux de charge initial de 0,15 et une température de 353 K. Par conséquent, les conditions expérimentales ont été modifiées en diminuant la fraction de CO_2 dans le mélange gazeux à 5 % à l'entrée du contacteur et en augmentant la température de la régénération. En effet, l'énergie apportée n'était pas suffisante pour régénérer le CO_2 transféré pendant l'essai d'absorption, ni celui initialement présent. Avec ces nouvelles conditions de régénération, la solution d'ammoniac préalablement chargée a commencé à se régénérer à une température de $100^\circ C$ (373 K). Il faut remarquer que les essais ont été réalisés à une pression

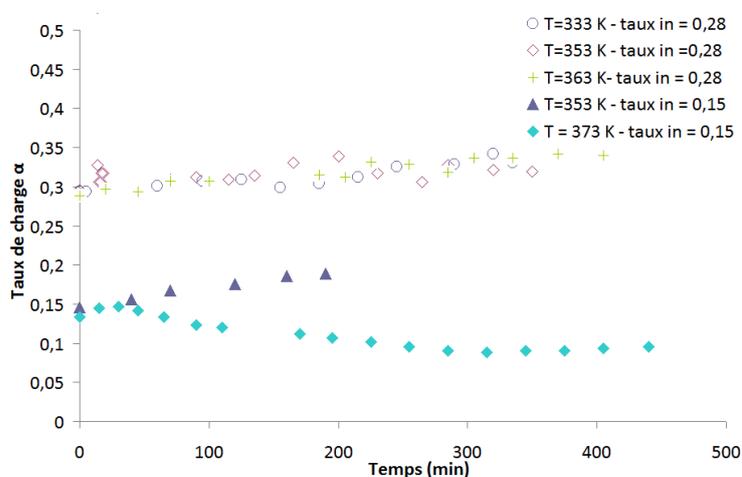


FIGURE 3.21 – Effet de la concentration volumique de CO_2 sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$

supérieure à la pression atmosphérique (pression de l'essai 2 bar). Ce choix a été effectué pour diminuer les pertes d'ammoniaque.

Resnik et Pennline [82] ont affirmé que si la régénération est faite à pression atmosphérique, la température à laquelle on commence à observer l'ammoniaque est entre $77^\circ C$ (350 K) et $82^\circ C$ (355 K). Ils indiquent que si la pression de régénération est supérieure à la pression atmosphérique, la température de régénération augmente. De plus, la perte d'ammoniac (NH_3 gazeux) pourrait être contrôlée en limitant la quantité d'ammoniaque dans la solution régénérée. Limiter la formation d'ammoniac minimise la chaleur de réaction et la perte d'ammoniac dans le régénérateur et améliore la chaleur de rebouillage.

3.3.5.2 Module Oxyphan-Téflon 54 Fibres

Nous avons ensuite utilisé un module avec une compacité plus grande. En effet, pour une même vitesse de gaz, le débit de celui-ci est plus important et la solution d'ammoniac se charge plus rapidement. Dans ce nouvel essai, la solution d'ammoniac a été plus chargée pour observer l'effet de la température sur un taux de charge plus important. A partir de la Figure 3.22, on observe que le taux de charge diminue, donc il est plus facile de régénérer une solution d'ammoniac bien chargée à une température inférieure à 373K , c'est-à-dire 363K car l'énergie qu'il faut apporter est moindre. De plus, si la solution ammoniacale ne se régénère pas complètement, on diminue les pertes d'ammoniaque.

Un autre phénomène qui se produit lors du chargement de la solution est la variation de la masse volumique de la solution. En effet, comme on peut observer Figure 3.23, l'augmentation du taux de charge entraîne une augmentation de la masse volumique de la solution en raison des sels d'ammonium formés, issus des réactions entre le CO_2 et le NH_3 qui sont plus denses que l'ammoniaque.

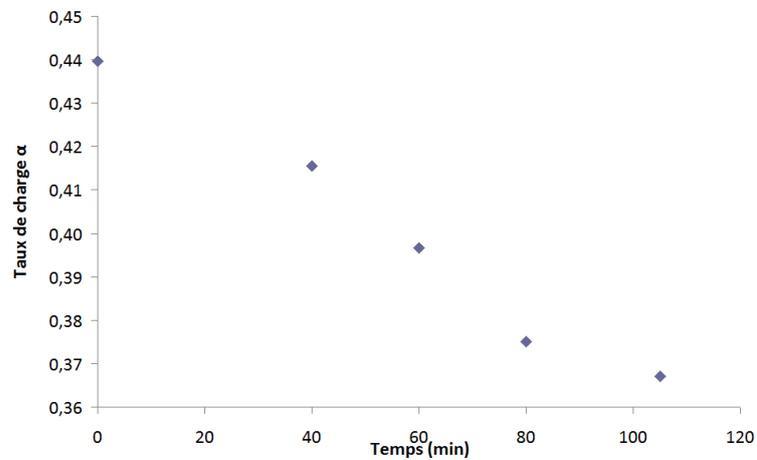


FIGURE 3.22 – Influence du temps de régénération sur le taux de charge, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$, $T_{reg} = 363 \text{ K}$

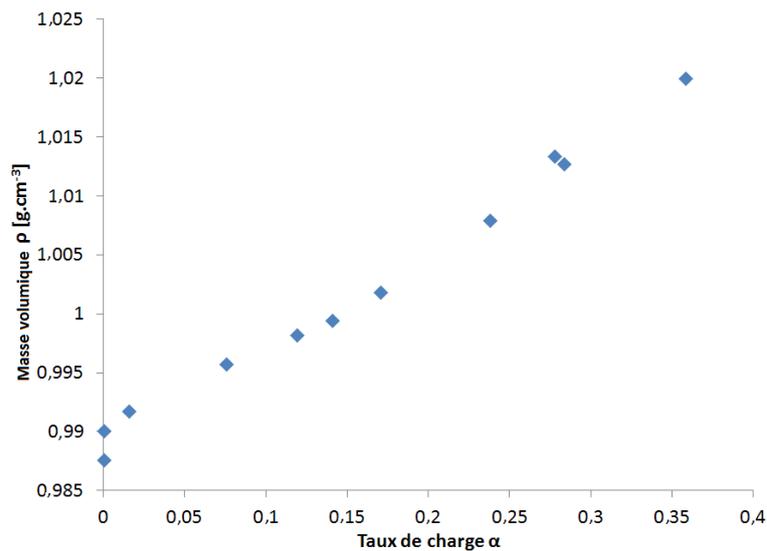


FIGURE 3.23 – Effet du taux de charge sur la masse volumique de la solution d'ammoniac, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$, compacité = 0,05

3.3.5.3 Module Oxyplus 210 Fibres

Les résultats Figure 3.24 montrent que l'efficacité de captage a tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de charge. La diminution de l'efficacité est due au fait que la quantité d'ammoniac libre qui peut réagir avec le CO_2 diminue au fur et à mesure que l'on charge la solution.

Comme a été montré dans la Figure 3.23, la masse volumique de la solution augmente avec le taux de charge (Figure 3.25). L'augmentation de la masse volumique pourrait limiter la perte d'ammoniac mais probablement limiter aussi le transfert de matière car le coefficient de transfert liquide est modifié avec la variation des propriétés physicochimiques de la solution.

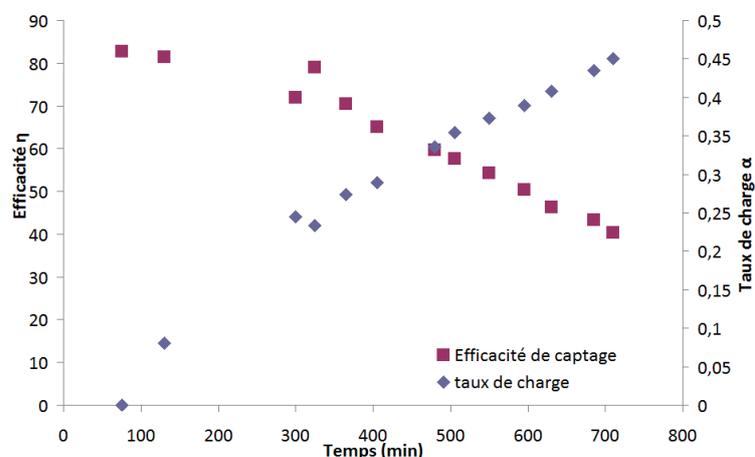


FIGURE 3.24 – Influence du temps et du taux de charge sur l'efficacité de captage, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, compacité = 0,18

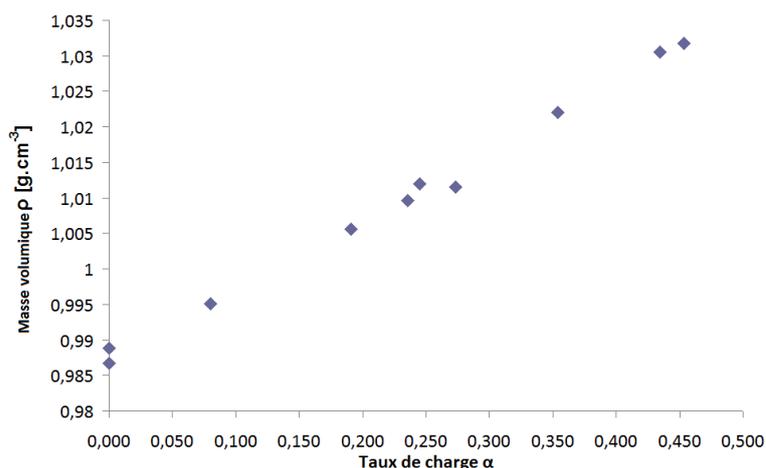


FIGURE 3.25 – Influence du taux de charge sur la masse volumique de la solution d'ammoniac, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Les Figures 3.26 3.27 montrent l'influence de la température et du temps de régénération sur le taux de charge et sur l'efficacité de captage. On observe qu'à une température de 363 K, le taux de charge diminue jusqu'à arriver à un palier; la même observation est faite pour l'efficacité de captage. Celle-ci augmente au début puis devient constante. Pour poursuivre la régénération de la solution, c'est-à-dire continuer à diminuer le taux de charge et avoir une meilleure efficacité de captage, il faut chauffer un peu plus la solution. Une température de 100°C (373 K) régénère davantage la solution, néanmoins, comme pour la température de 363 K, un palier est atteint. Augmenter encore une fois la température de la solution pour sa régénération devient inintéressant. La dépense d'énergie pour régénérer la solution d'ammoniac serait importante et la température de régénération se rapprocherait de celles des amines qui est de 120°C (393 K). De plus, il y aurait une perte excessive d'ammoniac, et à ce stade de la régénération, l'efficacité de

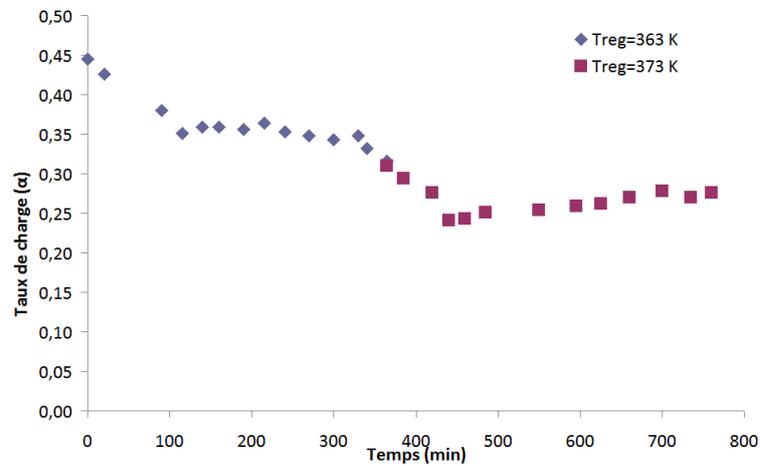


FIGURE 3.26 – Influence de la température et du temps de régénération sur le taux de charge, $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$

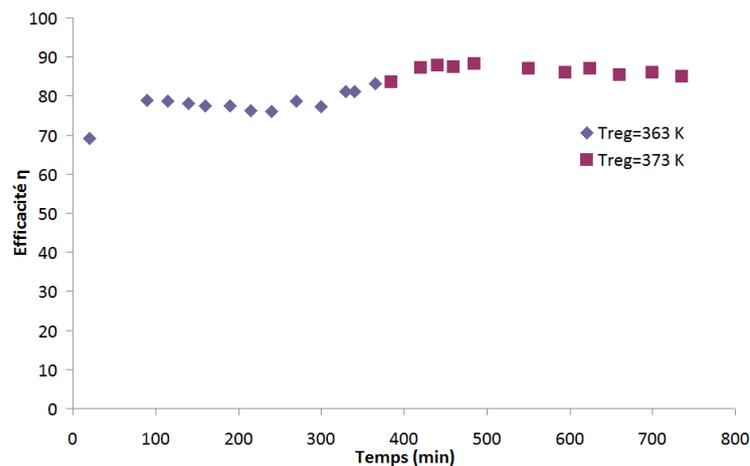


FIGURE 3.27 – Influence de la température et du temps de régénération sur l'efficacité de captage $NH_3 = 3 \text{ wt}\%$, $v_{gaz} \leq 1 \text{ m.s}^{-1}$, $v_{liq} = 0,006 \text{ m.s}^{-1}$

captage est déjà élevée.

3.4 Intensification du transfert gaz-liquide

L'intensification d'un procédé est un champ qui suscite un intérêt considérable. Elle est définie comme le développement de nouvelles méthodes, installations ou procédés innovants qui mènent à des améliorations importantes, telles que la baisse des coûts de fabrication, la taille des unités, la consommation d'énergie ou la flexibilité d'un procédé (Stankiewicz et Moulijn, [92] ; Drioli et Fontananova, [29] ; Becht et al, [6]).

L'utilisation d'un contacteur membranaire permet l'intensification du transfert gaz-liquide, grâce à l'aug-

mentation de l'aire interfaciale du contacteur, laquelle peut être jusqu'à 10 fois supérieure à l'aire interfaciale d'une colonne à garnissage classique (aire interfaciale $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ et coefficient de transfert de matière global $2 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ de référence).

Le facteur d'intensification I est déterminé à partir du coefficient K' (s^{-1}) caractérisant l'inverse du temps de transfert du procédé. Ce coefficient K' résulte du produit du coefficient de transfert de matière global k_{glob} ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) et de l'aire interfaciale gaz-liquide a ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) de chacun des procédés.

$$I = \frac{K'_{membrane}}{K'_{colonne}} = \frac{k_{glob,membrane}a}{k_{glob,colonne}a} \quad (3.5)$$

Une seconde méthode consiste à comparer les capacités volumiques d'absorption de chacun des procédés. En général, une valeur de 1 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), est prise comme référence pour le captage de CO_2 dans une colonne à garnissage.

$$I = \frac{Cv_{membrane}}{Cv_{colonne}} \quad (3.6)$$

3.4.1 Coefficient de transfert de matière global

Le coefficient de transfert de matière global est déterminé à partir du modèle de pseudo premier ordre. Ce modèle considère un bilan de matière effectué sur la phase gaz et les hypothèses suivantes sont posées :

- Réaction du premier ordre entre l'espèce captée et la phase liquide (large excès en ammoniaque et concentration en CO_2 négligeable dans la phase liquide) ;
- Écoulement piston de la phase gaz dans le module ;
- Température et pression constantes.

Le bilan matière sur le CO_2 s'exprime par :

$$v_g \frac{dC_{CO_2,g}}{dz} = -k_{glob}aC_{CO_2,g} \quad (3.7)$$

où v_g est la vitesse de gaz ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), $C_{CO_2,g}$ est la concentration en CO_2 dans le gaz ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

En partant de la définition de l'efficacité de captage, et en tenant compte de l'hypothèse d'un débit de gaz constant, l'expression de l'efficacité :

$$\eta = 1 - \frac{C_{CO_2,g}^{out}}{C_{CO_2,g}^{in}} \quad (3.8)$$

Après intégration de l'équation 3.8, la nouvelle expression de l'efficacité de captage est :

$$\eta = 1 - \frac{k_{glob} a C O_{2,g}}{v_g} \quad (3.9)$$

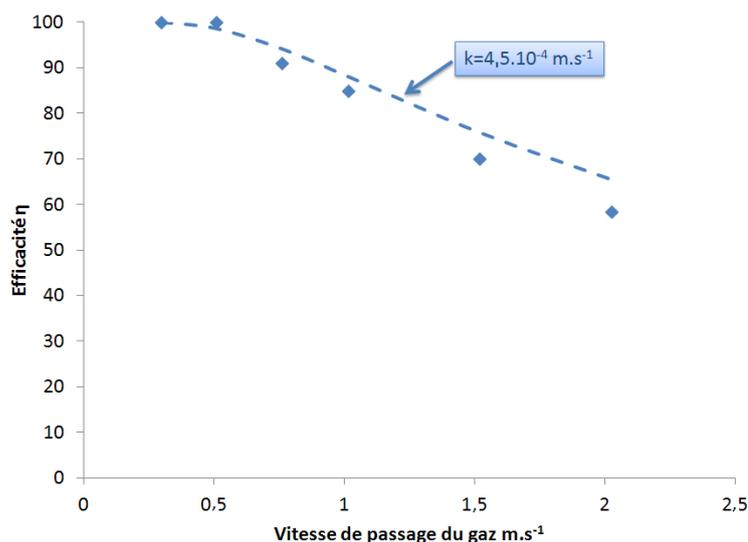


FIGURE 3.28 – Simulation des résultats des fibres Oxyplus avec le modèle du pseudo premier ordre, $NH_3 = 3 wt\%$, compacité = 0,18

Le coefficient de transfert de matière global a été déterminé à l'aide du modèle de pseudo premier ordre. Les résultats suivent la prédiction faite par ce modèle (Figure 3.28). Les valeurs de k_{glob} ont été déterminées pour deux concentrations en ammoniac de 3 et 5 $wt\%$. La valeur de k_{glob} pour les modules en *Oxyplus* est de $4,5 \cdot 10^{-4}$ pour NH_3 de 3 $wt\%$ et de $6,02 \cdot 10^{-4}$ pour NH_3 de 5 $wt\%$.

3.4.2 Résultats de l'intensification gaz-liquide

Le Tableau 3.9 présente le facteur d'intensification estimé à partir des résultats obtenus sur des contacteurs membranaires avec des fibres composites *Oxyplus* et avec des fibres composites *PP + téflonAF*.

Les résultats utilisés pour le calcul ont été obtenus lors d'expériences réalisées sur une journée. Le facteur d'intensification estimé pour une compacité de 0,60 des fibres Oxyplus est une extrapolation des résultats obtenus sur le module de compacité 0,18. La concentration de la solution d'ammoniac est de 3 $wt\%$.

Cependant, la perte d'ammoniac et la formation des sels d'ammonium cristallisés conduisent à une diminution de l'efficacité de captage et du flux de CO_2 transféré, affectant ainsi, le facteur d'intensification. Les valeurs de facteurs d'intensification déterminées à partir des résultats expérimentaux réalisés en laboratoire sont une première approche de l'intensification du procédé. Le facteur d'intensification d'un contacteur par rapport aux colonnes d'absorption est avantageux s'il est supérieur à 1. Le Tableau 3.9 montre des facteurs d'intensification largement supérieurs à 1, lesquels sont encourageants, sachant que les

Tableau 3.9 – Facteurs d’intensification des fibres composites

Modules	Oxyplus	Oxyplus	PP +Téflon AF
Efficacité de captage η (%)	> 85	>85	>85
Vitesse de passage de gaz $v_{gaz} m.s^{-1}$	< 1	< 1	< 1
Vitesse de passage du liquide $v_{liq} m.s^{-1}$	0,006	0,006	0,006
Taux de remplissage du module (-)	0,18	0,6	0,6
Aire interfaciale du module $a m^2.m^{-3}$	1889	6502	6352
Aire interfaciale la phase gaz $m^2.m^{-3}$	20000	20000	14285
Coefficient de transfert de matière global $k_{glob} m.s^{-1}$	$4,5.10^{-4}$	$4,5.10^{-4}$	$3,6.10^{-4}$
Coefficient $K' s^{-1}$	8,98	8,98	5,14
Capacité volumique $Cv mol.m^{-3}.s^{-1}$	1,37	4,7	4,6
Facteur d’intensification I (-)	1,37	4,7	4,6

coefficients de transfert d’une membrane composite sont inférieurs à ceux des membranes poreuses ou des colonnes à garnissage. Ces résultats ne prennent pas en compte la dispersion hydrodynamique dans le module ni un taux de charge élevé de la phase liquide en sortie du contacteur.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats sur l’absorption du CO_2 avec intensification membranaire ont été présentés. Les résultats des efficacités de captage obtenus avec les fibres composites, *Oxyplus* et *PP+Téflon AF*, par rapport à la fibre poreuse permettent de valider l’utilisation de ces fibres pour le captage de CO_2 . De plus, les fibres composites retiennent davantage l’ammoniac, diminuant significativement ses pertes. Dans cette étude, la perte d’ammoniac est un paramètre clé, car celle-ci est un composant chimique très volatil. Comme il a été présenté dans l’état de l’art, la solution d’ammoniac a déjà été utilisée comme solvant pour absorber le CO_2 . Cependant, sa tension de vapeur élevée fait que l’absorption se réalise dans des plages opératoires restreintes (température d’absorption > à 283 K ou pression d’absorption < à 3 bar). Avec l’utilisation des membranes composites, la pression d’absorption par exemple pourrait être diminuée sans augmenter les pertes d’ammoniaque, pouvant diminuer aussi les coûts liés à la compression du solvant.

L’influence des différents paramètres a été évaluée. Les résultats ont montré que l’efficacité de captage dépend fortement de la vitesse de gaz utilisée. L’efficacité de captage diminue lorsque la vitesse de gaz augmente pour toutes les membranes testées. Ceci s’explique par une réduction du temps de contact entre la phase gaz et la phase liquide. La vitesse de passage du gaz à employer doit être inférieure à $0,8 m.s^{-1}$ pour assurer une efficacité de captage de 90 % avec un module de compacité de 0,05. D’autres paramètres, qui influencent l’efficacité de captage en la diminuant sont la compacité du contacteur membranaire et la concentration volumique de CO_2 . Par contre, les paramètres qui favorisent l’absorption sont : la vitesse

de liquide, la température d'absorption même si celle-ci accentue les pertes d'ammoniac, et la concentration en NH_3 . Cependant, si la concentration d'ammoniac utilisée dépasse 5 wt%, l'efficacité peut diminuer du fait d'une obstruction par les sels d'ammonium dans la membrane. De plus, l'énergie de régénération peut augmenter car, si les sels sont présents, il faudra de la chaleur supplémentaire pour les dissoudre.

Les cycles d'absorption de CO_2 à travers un contacteur membranaire et de régénération de la solution d'ammoniac par chauffage sont viables pour la capture de CO_2 en post-combustion. La vitesse de gaz doit être inférieure à $0,8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ afin de maintenir une bonne efficacité de captage. Pour avoir de bonnes conditions de travail, une bonne durée de vie des fibres et éviter une possible obstruction des pores, la vitesse de passage du gaz ne doit pas dépasser la vitesse de $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. L'augmentation du taux de charge de la solution augmente la masse volumique de la solution. Régénérer complètement la solution d'ammoniac est inintéressant car l'énergie dépensée serait trop importante. Bien charger la solution d'ammoniac permet de réduire le coût de la régénération.

Les résultats expérimentaux ont permis de calculer le facteur d'intensification d'une membrane par rapport à la colonne d'absorption. Le facteur est d'environ 5 et pourrait conduire à une diminution significative de la taille des installations. L'utilisation des contacteurs membranaires associés à l'ammoniac semble être une solution viable pour le captage de CO_2 .

Intégration du procédé de captage dans la centrale charbon pulvérisé (CP)

4.1 Introduction

Pour capter le CO_2 la méthode la plus utilisée est l'absorption chimique, on a réalisé une série de simulations du procédé de captage utilisant une solution aqueuse d'ammoniac comme solvant et on l'a comparé au procédé utilisant MEA et $MDEA$. La simulation du procédé de captage a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus. Aspen est construit autour d'une architecture séquentielle-modulaire. Ce logiciel permet la simulation, la conception et l'optimisation des procédés en régime permanent. Il contient un ensemble d'opérations unitaires connectées par des flux de matière ou de chaleur. Également, il dispose de nombreuses bases de données de propriétés physiques, et de modèles thermodynamiques.

Les principales opérations unitaires utilisées dans la simulation du procédé sont résumées dans le Tableau 4.1.

4.2 Modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques se basent sur les équations d'état, qui sont représentées à l'aide d'une expression mathématique : la relation existante entre les conditions de température et de pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps pur ou pour un mélange. Cette relation est le plus souvent ramenée à une mole. Pour les procédés d'absorption chimique, le modèle NRTL électrolyte (annexe C) a été choisi pour représenter le système $CO_2 - NH_3 - H_2O$. Il s'agit d'un modèle à coefficient d'activité qui permet de représenter les solutions aqueuses électrolytiques. Il calcule les coefficients d'activité des espèces ioniques ou non ioniques. Dans le cas où la concentration en espèces ioniques devient nulle ce modèle se réduit au modèle NRTL. Le modèle NRTL électrolyte est basé sur deux hypothèses. La première établit que la composition locale en cations (ou en anions) autour de cations (ou d'anions) est nulle. La seconde suppose que la distribution en anions et en cations autour de molécules est telle que la charge to-

Tableau 4.1 – Description des principales opérations unitaires utilisées dans Aspen Plus ®.

Module	Schéma	Opérations unitaires	Description
Mcompr		Compresseur, turbine	Pression de sortie, ou ratio de compression
Pump		Pompe	Augmente la pression du liquide à la consigne indiquée
Flash		Séparateur	Sépare le flux en deux en utilisant l'équilibre rigoureux vapeur liquide
HeatX		Echangeur de chaleur	Echange la chaleur entre un flux chaud et un flux froid
RADFRAC		Colonne d'absorption	Sépare en composant du flux gazeuse d'entre à l'aide d'un solvant, en utilisant deux approches plateaux réelles ou plateaux théoriques

tale est nulle localement. L'expression de l'enthalpie libre d'excès contient trois termes, les deux premiers pour représenter les Interactions ioniques et le troisième pour représenter les interactions locales. Les paramètres d'interactions des couples molécule-molécule, ou molécule-électrolyte ou électrolyte-électrolyte sont ajustables, de même que les coefficients des constantes diélectriques des corps purs. L'équation d'état de Redlich-Kong-Soave représente la phase vapeur. Les gaz tels que l' O_2 , le CO_2 , et le N_2 suivent la loi de Henry.

La Figure 4.1 présente les possibles caractéristiques que l'on peut choisir pour simuler une colonne d'absorption. Il est essentiel de rappeler que les résultats des simulations effectuées sur Aspen, sont fortement dépendants du choix des méthodes de calculs de propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges.

4.3 Description de la centrale charbon pulvérisé (CP)

Les caractéristiques du gaz entrant sont celles des fumées issues d'une centrale au charbon pulvérisé (CP). Dans un premier temps le charbon est broyé en fines particules qui sont ensuite injectées à travers une série de brûleurs dans la chaudière. Les fumées transfèrent, dans un premier temps, leur chaleur par rayonnement à des tubes où de la vapeur d'eau est produite. Puis elles traversent une série d'échangeurs permettant de surchauffer la vapeur et de préchauffer l'eau entrant dans le circuit. La vapeur produite dans

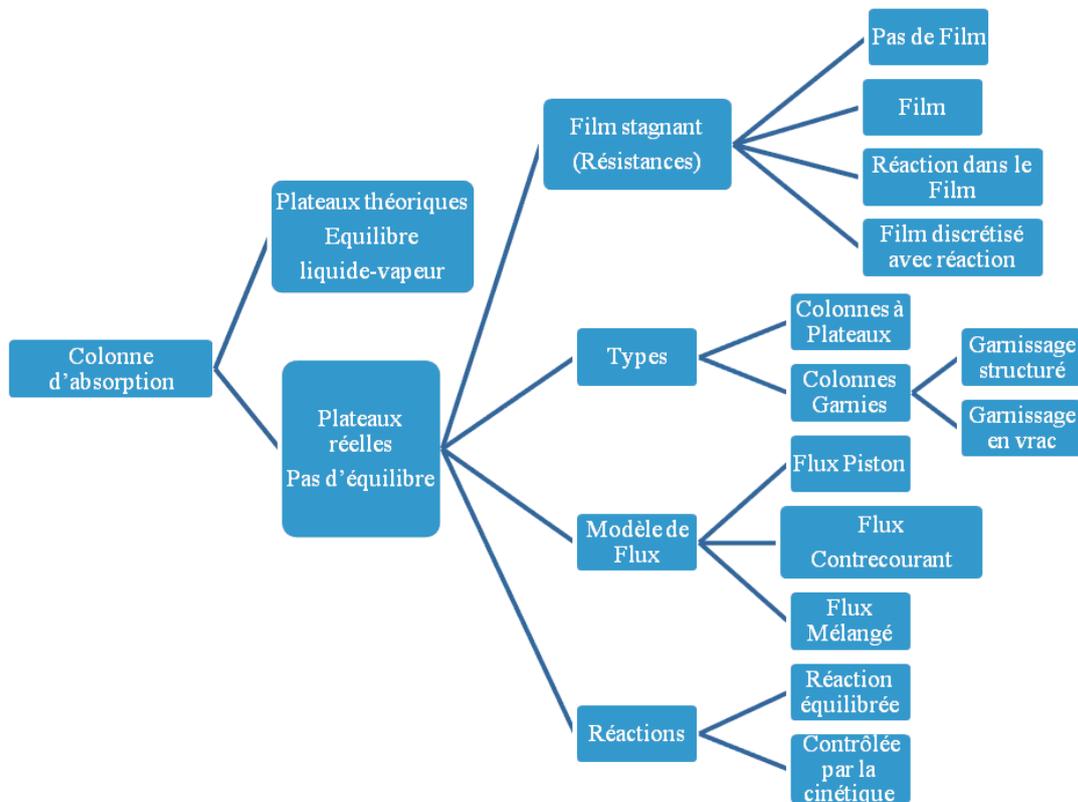


FIGURE 4.1 – Configurations de la colonne d'absorption.

la chaudière est détendue par une série de turbines à vapeur délivrant la puissance électrique utile. En sortie de chaudière, les fumées subissent une série de purifications pour respecter les taux de rejet des normes en vigueur avant d'être relâchées dans l'atmosphère. Les fumées sont ainsi traitées en post-combustion à travers un procédé limitant le rejet de NO_x , un dépoussiéreur électrostatique (ESP), un procédé de désulfuration ($DeSO_x$).

La centrale de référence est une centrale CP sous-critique de 583 MW, modélisée sous Aspen PlusTM. La centrale CP est composée de trois parties (Figures 4.2 et 4.3) :

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

L'air nécessaire à la combustion du charbon est préchauffé par les fumées sortantes de la chaudière dans l'échangeur thermique (recup). En pratique, le charbon est broyé en fines particules puis brûlé dans le foyer de la chaudière. Le logiciel ne peut pas brûler le charbon directement, car il est sous forme solide. Le charbon est caractérisé par l'analyse immédiate (humidité, cendres, matières volatiles et carbone fixe), l'analyse élémentaire (cendres, carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) et l'analyse de ses composés soufrés (pyrite, sulfate et organique). Le réacteur (decomp) permet de décomposer le charbon avant

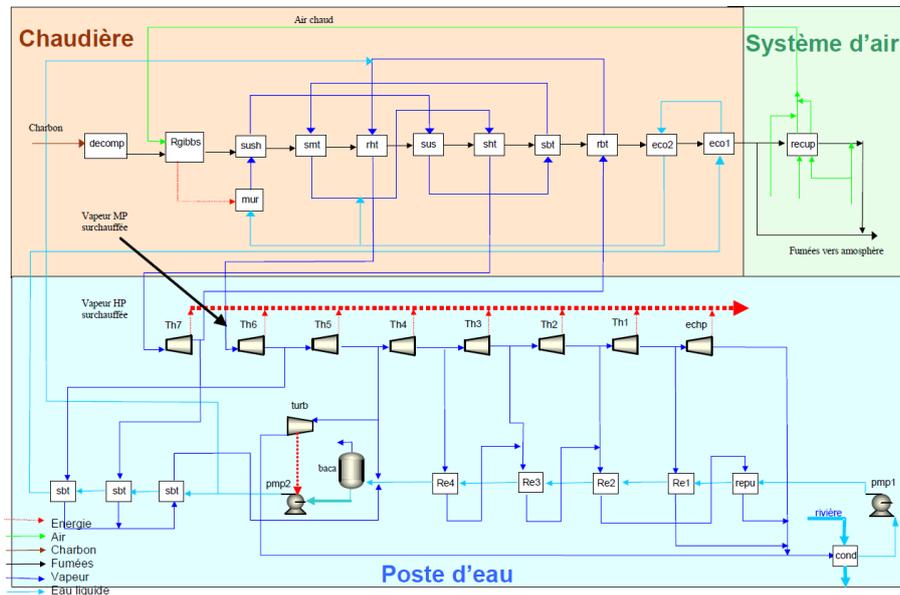


FIGURE 4.2 – Schéma d'une centrale CP.

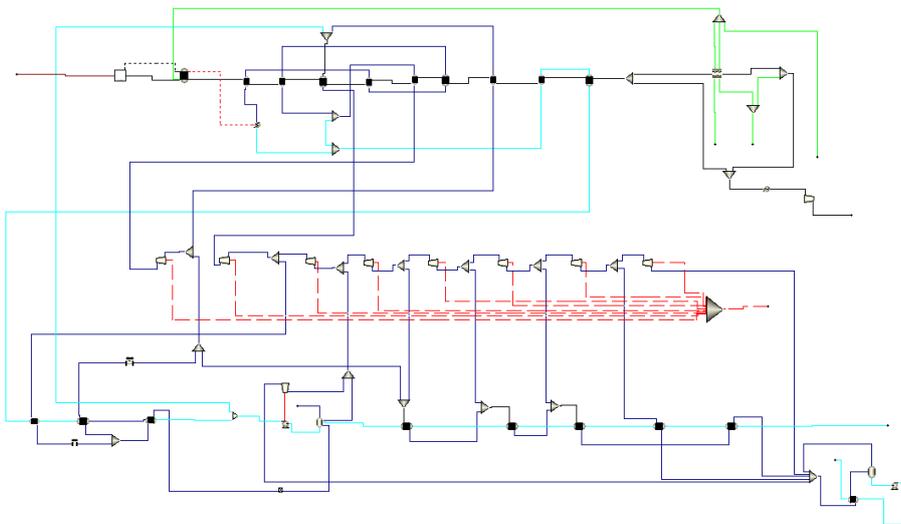


FIGURE 4.3 – Schéma d'une centrale CP sur Aspen plus.

injection dans la chaudière. En phase vapeur, on retrouve différents éléments : H_2O , H_2 , N_2 , et O_2 . Le carbone, le soufre et les cendres restent sous forme solide. Le réacteur (RGibbs) représente les brûleurs de la chaudière. Ce réacteur utilise la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour calculer l'équilibre. Après combustion, on retrouve principalement dans la phase gazeuse : CO_2 , H_2O , N_2 et un excès d' O_2 . La chaleur dégagée par les réactions exothermiques permet d'évaporer de l'eau liquide dans l'échangeur (mur). Les fumées remontent ensuite dans la chaudière en cédant leur chaleur dans différents échangeurs :

- Les échangeurs (eco1) et (eco2) sont des économiseurs.

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

La vapeur *HP* et *MP* est envoyée vers les différents étages de la turbine à vapeur. De la vapeur est soutirée en sortie de l'étage (*Th7*) et (*Th6*) pour préchauffer l'eau liquide HP avant la chaudière (échangeurs (*sbt*)). De la vapeur est soutirée en sortie de l'étage (*Th5*) pour alimenter une turbine entraînant la pompe de compression de l'eau liquide (*pmp2*). De la vapeur est soutirée régulièrement dans les étages *MP* et *BP* de la turbine (en sortie de (*Th5*), (*Th4*), (*Th3*), (*Th2*) et (*Th1*)) pour préchauffer l'eau liquide avant d'entrer dans la chaudière (échangeurs (*repu*), (*Re1*), (*Re2*), (*Re3*), (*Re4*) et (*baca*)). La pression de condensation en sortie du dernier étage de la turbine (*echp*) est fixée à 3900 Pa, soit une température de 301,7 K. Tous les flux de vapeur d'eau sont condensés dans l'échangeur (*cond*). Le réservoir d'eau situé après cet échangeur est donc à 301,7 K. La pompe (*pmp1*) comprime l'eau liquide jusqu'à 1,204 MPa avant d'être injectée dans le circuit de préchauffage. Le rendement de chaque étage de la turbine à vapeur est donné dans le Tableau 4.7 ainsi que la pression en sortie de l'étage.

Tableau 4.2 – Caractéristiques des étages de la turbine à vapeur CP sous-critique

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

Les caractéristiques de la centrale *CP* sont répertoriées dans le Tableau 4.3

Tableau 4.3 – Caractéristiques de la centrale CP sous-critique

Caractéristiques	Unités	Centrale CP de référence
Débit de charbon	$kg.s^{-1}$	56,0
Température en sortie du foyer	K	1499
Débit de vapeur HP	$kg.s^{-1}$	459,5
Débit de vapeur MP	$kg.s^{-1}$	424,9
Pression de la vapeur HP	MPa	17,1
Température de surchauffe de la vapeur HP	K	806,5
Température de surchauffe de la vapeur MP	K	813,0
Pression de condensation	Pa	3900

La composition du charbon utilisé est donnée dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 – Composition du charbon utilisé (origine Afrique du Sud)

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

4.4 Description du procédé de captage

Le procédé de captage du CO_2 utilisé est conventionnel (Figure 4.4). Les fumées sont tout d'abord comprimées pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles entrent dans un échangeur thermique où elles sont refroidies. Elles sont alors lavées à contre-courant par une solution aqueuse d'ammoniac. Le solvant enrichi en CO_2 est pompé avant la colonne de régénération pour compenser les pertes de charge dans la colonne et minimiser le travail de compression final. Le solvant riche est préchauffé dans un second échangeur thermique par le solvant récupéré au pied de la colonne de régénération. La puissance thermique nécessaire à la régénération est fournie par la condensation de la vapeur d'eau basse pression. La régénération permet de diminuer le taux de charge en CO_2 de la solution jusqu'à un taux de charge pauvre ; ensuite le solvant est pompé et refroidi avant d'être de nouveau introduit dans la colonne d'absorption. Plus on choisit un taux de charge faible plus la régénération sera coûteuse en vapeur. Le flux de CO_2 récupéré en tête de colonne est alors compressé jusqu'à 6,5 MPa avec refroidissement intermédiaire. Il est déshydraté grâce à un procédé de triéthylène glycol (TEG). La fraction molaire résiduelle a été fixée à 20 ppm pour minimiser le risque de formation d'hydrates et de corrosion lors du transport en pipeline. Le flux de CO_2 est enfin compressé jusqu'à 15 MPa. Il est refroidi à 313 K pour augmenter la densité du CO_2 , nécessaire au transport.

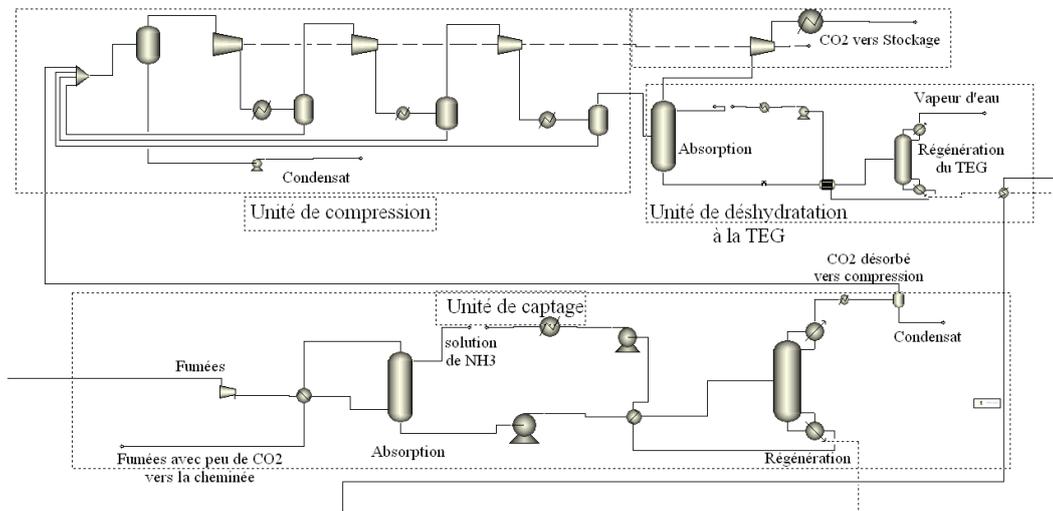


FIGURE 4.4 – Schéma de captage.

4.5 Optimisation du procédé de captage

4.5.1 Colonne d'absorption

4.5.1.1 Compression des fumées

Les fumées à la sortie de la centrale *CP* se trouvent en dépression. De ce fait, il faut les compresser pour compenser la perte de charge dans la colonne d'absorption. En outre, comme la solution d'ammoniac est très volatile, elle pourrait y avoir une diminution des pertes du solvant dû à l'augmentation de la pression dans la colonne. Une étude de sensibilité a été effectuée pour évaluer l'impact de la compression sur le débit et la perte de solvant (Figure 4.5). Six pressions ont été examinées : 0,11 MPa, 0,12 MPa, 0,13 MPa, 0,15 MPa, 0,2 MPa et 0,22 MPa pour un taux de captage du CO_2 de 90 %. Un solvant contenant 3 wt% de NH_3 avec un taux de charge pauvre de 0,25 mol CO_2 / mol NH_3 a été utilisé. Une compression de 0,11 MPa à 0,22 MPa a conduit à une surconsommation électrique de 55 MW. Le travail requis pour comprimer les fumées passe de 6,7 à 34,9 $kWh.t_{CO_2}^{-1}$. En même temps, le débit de solvant a diminué de 213,01 $kmol.s^{-1}$ à 192,09 $kmol.s^{-1}$ et la perte de solvant a diminué de 6,5 à 2,9 % d'ammoniac perdu dans la colonne. Le bénéfice sur la diminution de la perte de solvant reste négligeable par rapport au travail de compression. Il faudra ajouter une colonne de lavage pour éliminer l'ammoniac qui sort avec les fumées purifiées en tête de la colonne quelle que soit la pression d'opération. Par la suite, les fumées sont comprimées à 0,12 MPa. Compromis pour compenser la perte de charge, et la quantité de solvant utilisé.

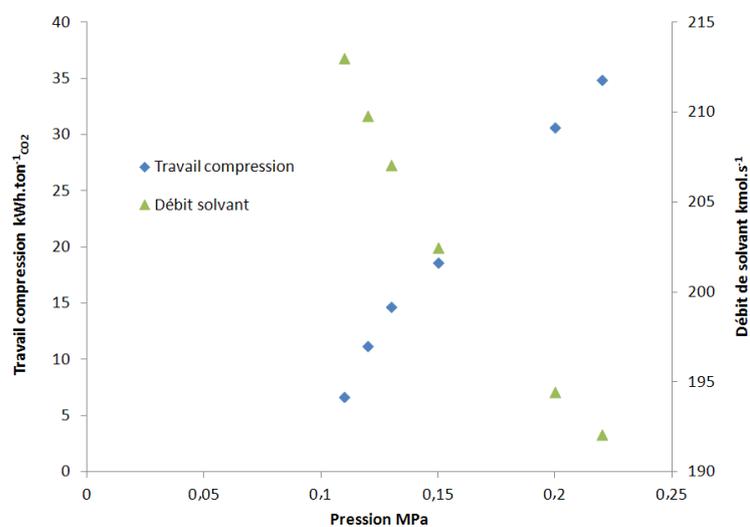


FIGURE 4.5 – Compression des fumées et consommation du solvant en fonction de la pression de la colonne d’absorption.

4.5.1.2 Nombre d’étages théoriques de la colonne d’absorption

Une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre d’étages théoriques de la colonne d’absorption afin de minimiser le débit de solvant. L’évolution du débit de solvant est représenté sur la Figure 4.6 pour un solvant aqueux contenant 3 wt% de NH_3 avec un taux de charge pauvre de 0,2 mol CO_2 /mol NH_3 . L’augmentation du nombre d’étages théoriques est bénéfique au procédé. En effet, la quantité de solvant traité est moindre, par conséquent la chaleur nécessaire pour régénérer le solvant diminue également. Cependant, à partir d’un certain nombre d’étages théoriques, la variation devient négligeable. Par la suite, nous considérons six plateaux Théoriques.

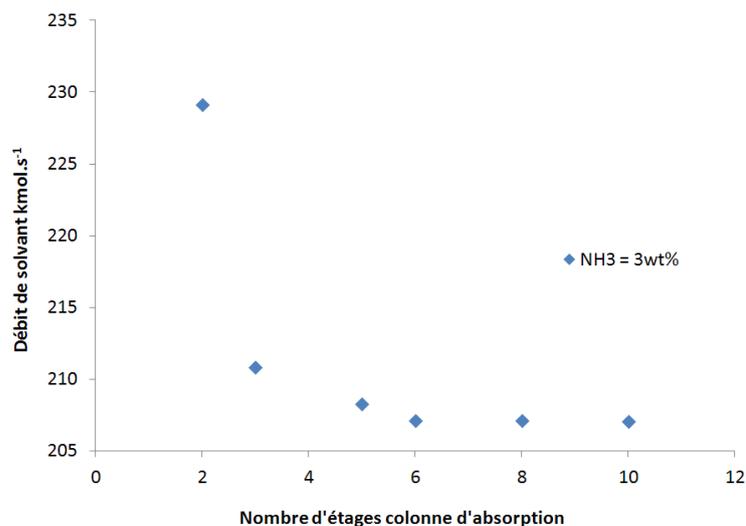


FIGURE 4.6 – Nombre d’étages de la colonne d’absorption.

4.5.2 Colonne de régénération

4.5.2.1 Pression de la colonne de régénération

Avant d'entrer dans la colonne de régénération, le solvant est pompé afin de réduire les pertes en ammoniac, de compenser la perte de charge dans la colonne de régénération et de diminuer le travail de compression finale du CO_2 . Une étude de sensibilité est effectuée sur le niveau de pompage pour évaluer l'impact de ce paramètre sur la puissance thermique à fournir pour la régénération du solvant. La concentration d'ammoniac choisie est de 3 wt.% avec un taux de charge pauvre de 0,25 mol CO_2 /mol NH_3 .

4.5.2.2 Nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération

Comme pour la colonne d'absorption, une étude de sensibilité est effectuée sur le nombre de plateaux de la colonne de régénération pour réduire la chaleur de régénération. Cette chaleur diminue jusqu'à un certain niveau avec le nombre de plateaux. Par la suite, nous considérons 10 plateaux théoriques.

4.5.2.3 Influence de la concentration en ammoniac et du taux de charge pauvre

Les effets de la concentration en ammoniac et du taux de charge pauvre sur le débit de solvant et la chaleur de régénération sont évalués. Les différentes études de sensibilité montrent que le débit de solvant est d'autant plus faible que la concentration en ammoniac est grande et que le taux de charge pauvre est faible. Pour un taux de charge pauvre de 0,1 mol CO_2 / mol NH_3 le taux de charge riche atteint est de 0,65 mol CO_2 / mol NH_3 pour le solvant contenant 3 wt.% de NH_3 et 0,5944 mol CO_2 / mol NH_3 pour un solvant aqueux contenant 5 wt.% de NH_3 . Le débit molaire d'amine nécessaire à la séparation du CO_2 varie légèrement, de l'ordre de 22%.

A titre d'exemple on présente la consommation d'énergie du rebouilleur en fonction du taux de charge et de la concentration en ammoniac pour un taux de captage de 85 % 4.5.

Bien que le débit de solvant soit faible pour un taux de charge pauvre en CO_2 , la consommation d'énergie augmente. Les pertes d'ammoniac dans l'absorbeur augmentent avec la concentration en NH_3 .

4.5.3 Compression des fumées et du flux de CO_2

Il existe trois emplacements de compression dans le procédé captage.

1. Compression des fumées avant la colonne d'absorption ;
2. Pompage du solvant riche en CO_2 avant la colonne de régénération ;
3. Compression du CO_2 en sortie de colonne de régénération.

Tableau 4.5 – Consommation d'énergie du rebouilleur - taux de captage 85 %

Concentration NH_3 wt%	α_{pauvre} mol CO_2 /mol NH_3	Consommation d'énergie GJ/t_{CO_2}	Débit de NH_3 $kmol.s^{-1}$	α_{riche} mol CO_2 /mol NH_3	Perte de NH_3 % dans les fumées
1	0,15	6,82	199,1	0,888	1,04
1	0,20	4,88	212,8	0,891	1,03
1	0,25	3,96	228,6	0,893	1,02
1	0,30	3,42	246,9	0,895	1,01
2	0,15	5,63	1117,5	0,797	2,57
2	0,20	4,01	125,9	0,801	2,48
2	0,25	3,35	136,7	0,805	2,38
2	0,30	2,93	149,1	0,809	2,31
3	0,15	5,54	88,8	0,741	4,58
3	0,20	3,99	96,5	0,746	4,25
3	0,25	3,25	103,8	0,750	4,00
3	0,30	2,83	113,2	0,755	3,70
5	0,15	6,38	62,9	0,681	10,30
5	0,20	4,27	69,1	0,683	9,13
5	0,25	3,38	75,2	0,688	8,14
5	0,30	2,89	82,2	0,691	7,41

La puissance consommée par la compression des fumées jusqu'à 0,12 MPa dépend de la pression des fumées en entrée de compresseur. En utilisant la valeur de pression des fumées de la centrale CP (0,0913 MPa), la compression requise est de 11,26 kWh⁻¹ par tonne de fumées. La puissance requise par la pompe du solvant n'est pas aussi importante que le travail de compression des fumées et de la compression du CO₂, mais il est nécessaire d'en tenir compte dans le bilan énergétique. En effet, la régénération de la solution d'ammoniac se fait à des pressions supérieures par rapport à la régénération des amines. La puissance consommée lors de la compression du flux de CO₂ dépend du débit de CO₂ ainsi que de la pression en entrée de compresseur. Celle-ci est fixée par la pression de fonctionnement de la colonne de régénération.

La Figure 4.7 représente les différentes consommations de puissance dans le procédé de captage pour différents solvants. Le compresseur des fumées consomme un peu moins de la moitié de la puissance électrique dans le procédé, quand le solvant est à base d'amines. Par contre, quand une solution d'ammoniac est utilisée la compression des fumées est le poste qui consomme le plus d'énergie car il faut limiter la perte d'ammoniac à la sortie de la colonne d'absorption. La puissance consommée pour comprimer le solvant est minimale et peut être négligée dans le cas de la MEA. La puissance de compression du CO₂ est plus faible pour le procédé utilisant une solution d'ammoniac comme solvant car la pression de régénération est plus importante.

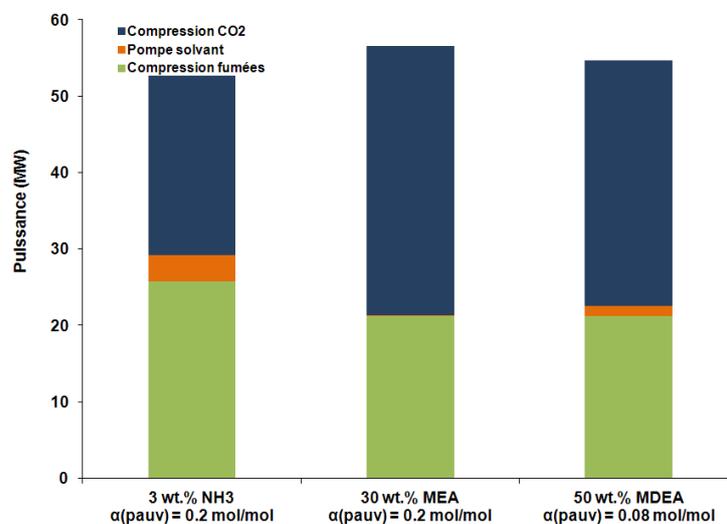


FIGURE 4.7 – Puissance consommée lors de la compression dans le procédé de captage.

4.5.4 Consommation d'énergie pour différents solvants

Tableau 4.6 – Consommation d'énergie du rebouilleur- taux de captage 85 %

	NH_3			MEA			$MDEA$		
Concentration en solvant wt%	3			30			50		
$\alpha_{\text{pauvre}} \text{ mol}CO_2/\text{mol.solvant}$	0,20	0,25	0,30	0,20	0,25	0,30	0,01	0,05	0,08
Débit de solvant $kmol.s^{-1}$	96,5	103,8	113,2	63,4	76,7	97,4	74,4	87,9	99,8
$\alpha_{\text{riche}} \text{ mol}CO_2/\text{mol}NH_3$	0,746	0,75	0,755	0,506	0,502	0,499	0,232	0,2238	0,246
Consommation d'énergie GJ/tCO_2	3,99	3,25	2,83	3,38	3,44	3,55	3,17	3,04	2,99

Le procédé de captage utilisant NH_3 comme solvant avec un taux de charge pauvre élevé semble être la meilleure solution. La consommation d'énergie pour le NH_3 est inférieure à celles observées pour la MEA et la $MDEA$.

4.5.5 Impact de l'absorption de CO_2 sur le rendement de la centrale CP

Pour une solution d'ammoniac 3 wt% avec un taux de charge pauvre de 0,2 mol CO_2 / mol NH_3 , la baisse de rendement atteint 7,2 % points, le rendement électrique net de la centrale est de 31,3% (PCI). Il est bien inférieur à la perte de rendement du procédé avec la MEA comme solvant qui est de 11,82 (Figure

4.8). La quantité de CO_2 évitée, est de l'ordre de 680 g.kWh^{-1} . Ce procédé de captage est efficace d'un point de vue environnemental.

Tableau 4.7 – Impact du captage de CO_2 sur la centrale thermique pour différents solvants-taux de captage 90 %

Solvant		NH_3	MEA	MDEA
Concentration solvant	wt%	3	30	50
α pauv	mol/mol	0,2	0,2	0,08
WTAV	MW	530,8	467,25	484,01
W compression fumées	MW	25,9	20,91	20,91
W soutirage	MW	52,2	115,79	99,03
W compression finale	MW	25,6	33,71	27,55
Wauxiliaires	MW	28	27,46	27,46
W net	MW	451,9	385,16	408,09
rendement (élec-net)	%	31,3	26,71	28,29
Δ rendement	%-point	7,2	11,82	10,23
Δ rendement (compression fumées)	%-point	1,8	1,45	1,45
Δ rendement Compression finale)	%-point	1,8	2,34	1,91
Δ rendement (soutirage)	%-point	3,6	8,03	6,87
CO_2 émis	g/kWh	107	123,61	116,67
CO_2 évité (CP)	g/kWh	750	733,31	740,26

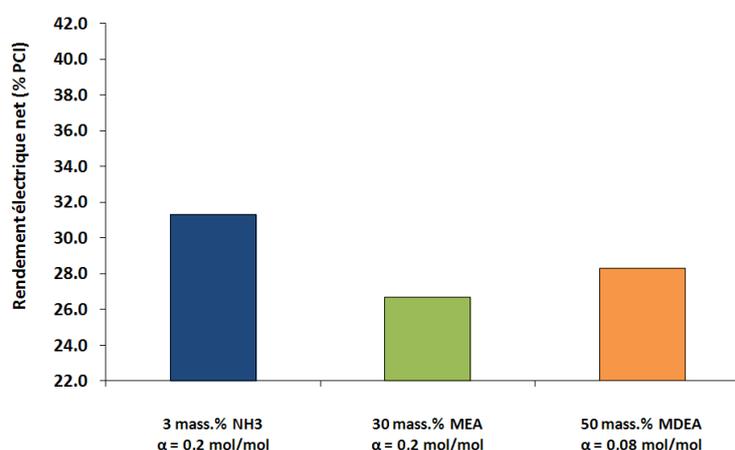


FIGURE 4.8 – Comparaison des différents procédés de captage.

4.5.6 Impact du captage de CO_2 sur le rendement de la centrale CP utilisant un contacteur membranaire

L'utilisation d'un module membranaire pour traiter les fumées a l'avantage de comprimer moins les fumées avant de les injecter dans le module. Ceci est dû au fait que la perte de charge dans le module est moindre

comparée à une colonne. Compte tenu du débit de fumée très important à traiter, une économie est attendue. Les fumées entrent dans les modules, elles circulent à l'intérieure des fibres et à contre courant de la phase liquide circulant à l'extérieure des fibres. Le taux de charge de la phase liquide passe alors de sa valeur la plus faible en entrée de module à sa valeur la plus élevée au moment où il sort du module. Les caractéristiques géométriques des contacteurs membranaires utilisés sont présentées dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 – Caracteristiques géometriques des contacteurs membranaires (Membrane Oxyplus)

Diamètre extérieur des fibres	m	$3,8 \times 10^{-4}$
Longueur efficace des fibres	m	1
Longueur du module	m	1,2
Taux de remplissage des modules	-	0,4
Nombre de faisceaux de fibres par module	-	100
Nombre de fibres par faisceaux	-	5000
Nombre de modules nécessaires	-	1974
Volume total	m^3	562
Surface d'échange	m^2	2356771
Aire interfaciale par module	$m^2.m^{-3}$	4212

Le procédé de captage du CO_2 utilisant une membrane est montré dans la Figure (4.9). Comme pour les procédés classiques les fumées sont d'abord comprimées. Elles entrent dans un échangeur thermique où elles sont refroidies par les fumées purifiées qui sortent du contacteur. Ensuite, elles entrent dans le contacteur membranaire où le CO_2 est séparé des autres composants. La membrane agit comme un filtre et les composants sont séparés par sélectivité. Ensuite le CO_2 est absorbé par une solution aqueuse d'ammoniac. Le solvant enrichi en CO_2 est pompé avant la colonne de régénération pour compenser les pertes de charge dans la colonne et minimiser le travail de compression final. Le solvant riche est préchauffé dans un second échangeur thermique par le solvant récupéré au pied de la colonne de régénération. La suite du procédé est la même que celle décrite dans la Figure 4.4. Les équations gouvernant le comportement du CO_2 dans la membrane sont liées à la diffusion.

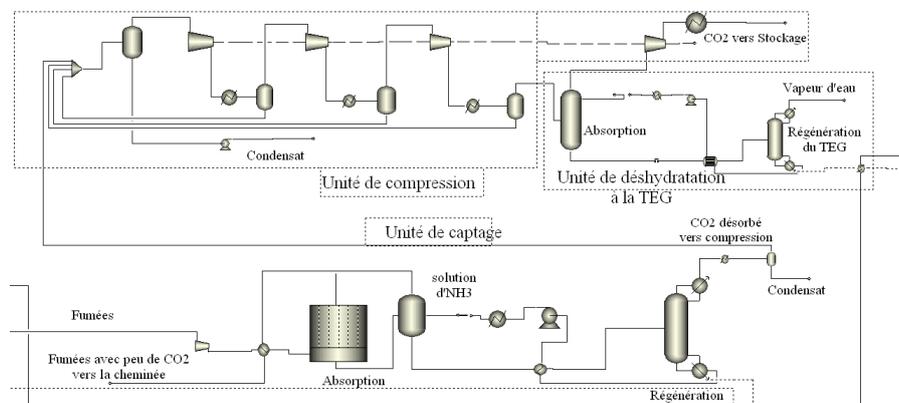


FIGURE 4.9 – Schéma du captage de CO_2 par contacteur membranaire sur Aspen plus.

Le mécanisme de séparation CO_2/N_2 dans la membrane est gouverné par les équations suivantes [89] :

$$(\varsigma - 1)Y_i^2 + (1 - \varsigma - (1/R_p) - X(\varsigma - 1)/R_p)Y_i + \varsigma X/R_p = 0 \quad (4.1)$$

et

$$J_p = \frac{V \times y_{sortie}}{A \times x - R_p \times y_{moyenne}} \quad (4.2)$$

Où ς est la sélectivité CO_2/N_2 , R_p est le rapport de pression, Y_i est la fraction molaire des espèces perméables, X est la fraction molaire de la composition d'entrée, V est le rapport de perméation m^3/s , A est l'aire de la membrane m^2 , et J_p est le flux de perméation de la membrane $m^3/m^2.s$.

Tableau 4.9 – Impact du captage de CO_2 sur la centrale thermique utilisant un contacteur membranaire - taux de captage 90 %

Solvant		Contacteur direct	Contacteur indirect
Concentration NH_3	wt%	3	3
α pauv	mol/mol	0,2	0,2
WTAV	MW	530,8	467,25
W compression fumées	MW	25,9	13,5
W soutirage	MW	52,2	52,2
W compression finale	MW	25,6	25,6
Wauxiliaires	MW	28	27,5
W net	MW	451,9	464,4
rendement (élec-net)	%	31,3	32,2
Δ rendement	%-point	7,2	6,3
Δ rendement (compression fumées)	%-point	1,8	0,9
Δ rendement Compression finale)	%-point	1,8	1,8
Δ rendement (soutirage)	%-point	3,6	3,6
CO_2 émis	g/kWh	107	103
CO_2 évité (CP)	g/kWh	750	754

La compression des fumées par contacteur direct est responsable d'une diminution de 1,8 points du rendement de la centrale. Par contre, l'utilisation d'un contacteur indirect (contacteur membranaire) conduit à une diminution de seulement 0,9 points de rendement. Cette valeur est due à la faible perte de charge dans le contacteur. La valeur utilisée pour la perte de charge est de 50 *mbar*, valeur limite recommandée pour l'étape d'absorption [12].

L'utilisation d'un procédé à contacteurs membranaires permet normalement de considérer la perte de solvant par entraînement nulle. Néanmoins, les matériaux qui composent le contacteur ne contiennent pas complètement l'ammoniac, même s'il existe une diminution de l'ammoniac perdu qui conduit à une diminution des coûts du solvant remplacé. De ce fait, l'utilisation d'une colonne de lavage doit être mise en

place pour éliminer l'ammoniac des fumées purifiées.

La perte par compression de CO_2 à la fin du procédé de captage est la même en contact direct et en contact indirect car la quantité de CO_2 est environ la même.

4.6 Conclusion

L'augmentation de la pression dans la colonne d'absorption n'a pas permis d'éviter les pertes d'ammoniac. Il faudra ajouter une colonne de lavage pour éliminer l'ammoniac qui sort avec les fumées purifiées en tête de la colonne, quelle que soit la pression d'opération.

Selon NETL [28] dans la centrale CP, le captage de CO_2 par une solution d'ammoniac est plus efficace qu'avec de la MEA. Au même temps, la perte de rendement électrique est inférieure pour le captage de CO_2 par une solution d'ammoniac. Les simulations présentées dans ce chapitre montrent que, la baisse de rendement est de 7,2 % pour une solution d'ammoniac alors que cette baisse est de 11,82 % points pour le solvant MEA.

En conclusion, les différentes simulations ont montré que le captage de CO_2 par absorption chimique est une solution efficace pour séparer le CO_2 des fumées. Le procédé à base d'ammoniac réduit le coût de régénération et minimise la perte de rendement de la centrale thermique par rapport aux procédés à base d'amines. Le procédé de captage par contacteur indirect (contacteur membranaire) réduit la perte de rendement de la centrale à seulement 6,3 points. Il faudra continuer la recherche des procédés plus développés pour diminuer davantage le coût lié au captage du CO_2 .

Conclusion générale et perspectives

Le changement climatique, dû à l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, force les pays à trouver des stratégies pour réduire leurs émissions, dont celle du CO_2 . La production d'énergie électrique dans les centrales thermiques est une source fixe qui émet environ la moitié du CO_2 émis mondialement. Pour arriver à une réduction efficace de CO_2 , une solution serait des'intéresser au captage (en post-combustion) pour ce type de source. Le captage du CO_2 en post-combustion consiste généralement en un lavage des fumées par absorption chimique utilisant comme solvant la monoéthanolamine (*MEA*). La *MEA* est très réactive en présence du CO_2 . Cependant, la régénération de ce solvant reste très onéreuse.

Dans l'optique, d'une minimisation du coût de captage de CO_2 , l'utilisation d'une solution aqueuse d'ammoniac comme solvant peut s'avérer une solution intéressante car ce solvant qui ne se dégrade pas présente une capacité d'absorption élevée et une basse chaleur de réaction ce qui conduit à une moindre dépense énergétique. De plus, l'intensification du procédé d'absorption à l'aide d'une membrane peut encore réduire le coût de ce captage. L'utilisation d'un procédé hybride, absorption chimique à travers un contacteur membranaire présente plusieurs avantages tels que, une grande flexibilité opérationnelle grâce à la séparation des phases gazeuse et liquide, compacité élevée, dimensionnement et mise en place faciles, élimination des problèmes liés à l'absorption comme l'engorgement, la formation de mousse, l'entraînement. Les inconvénients propres à la combinaison de ces deux méthodes concernent la membrane. Son utilisation ajoute une résistance supplémentaire et non négligeable au transfert de matière, il faut également s'assurer avant de débiter l'absorption qu'elle est inerte vis-à-vis de la phase gazeuse et de la phase liquide (solution d'ammoniac) afin d'éviter une détérioration trop rapide et donc une perte d'efficacité de captage. Enfin la membrane ne doit pas ou peu être perméable à l'ammoniac pour éviter toute perte de solvant. L'enjeu de ce type de procédé réside dans la sélection des matériaux de fibres creuses qui contiendront le contacteur, puisque ces fibres doivent être perméables au CO_2 et imperméables à l'ammoniac.

Cette thèse a permis la caractérisation du système d'absorption $NH_3-CO_2-H_2O$ à partir des données

expérimentales acquises dans une cellule de Lewis. Les essais d'absorption montrent un taux de charge maximum de $0,9 \text{ mol de } CO_2 / \text{mol de } NH_3$. Les essais d'équilibre montrent que la solubilité du CO_2 augmente avec la pression et diminue avec la température. Similairement, la solubilité du CO_2 augmente quand la concentration en ammoniac est plus élevée. Des essais d'absorption réalisés avec une concentration de $5 \text{ wt\% de } NH_3$, ont montré la formation des solides pour des taux de charge supérieurs à $0,5 \text{ mol de } CO_2 / \text{mol de } NH_3$. Ce phénomène se renforce à des concentrations plus élevées, 7 et $9 \text{ wt\% de } NH_3$. La chaleur nécessaire à la régénération de la solution d'ammoniac a été déterminée en utilisant la loi de Clausius-Clapeyron. Les résultats montrent qu'une concentration en ammoniac de 3 ou de 5% massiques conduit à une moindre consommation d'énergie par rapport au solvant *MEA*. C'est pourquoi l'utilisation de l'ammoniac est préférable. Les constantes cinétiques ont été identifiées à partir des données expérimentales et une modélisation d'un mécanisme réactionnel est proposée. Plusieurs mécanismes ont été testés. Le mécanisme simple permet de mieux représenter le système, et donc il présente la mesure d'erreur la plus petite. Les comparaisons des constantes cinétiques des différents solvants ont montré que la *MEA* est le solvant le plus réactif alors que l'ammoniac est plus réactive que la mono-diéthanolamine (*MDEA*) et que les mélanges des solutions à base de *MDEA*.

Les expériences menées sur des fibres poreuses et sur des fibres composites ont permis d'évaluer les performances de captage des deux types de contacteurs en fonction de la variation de différents paramètres opératoires testés ainsi que des paramètres géométriques (compacité et nature des matériaux). Les résultats obtenus ont permis de démontrer que les performances de captage des fibres composites étaient équivalentes voir supérieures, à celles obtenues avec des fibres poreuses à cause du mouillage de ces dernières. L'influence des paramètres opératoires sur les performances de captage est en adéquation avec les résultats présentés dans la littérature. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de passage du gaz et de la fraction volumique de CO_2 induisent une diminution de l'efficacité de captage due à la diminution du temps de contact. Tandis que l'augmentation de la vitesse du gaz et/ou du liquide induit une augmentation du flux de CO_2 transféré due à la diminution du temps de transfert dans le module. Ainsi, l'utilisation de fibres composites pour le captage du CO_2 par une solution d'ammoniac présente des résultats très encourageants pour l'intensification du transfert gaz-liquide. La Figure 5.1 montre un récapitulatif de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité de captage, la perte d'ammoniac et l'énergie dépensée pour régénérer la solution. La pression n'a pas d'effet sur l'efficacité de captage, par contre l'augmentation de la pression est un bon moyen pour limiter les pertes d'ammoniac. La concentration augmente l'efficacité de captage et peut diminuer l'énergie de la régénération. Cependant, si la concentration d'ammoniac utilisée dépasse 5 wt\% , l'efficacité peut diminuer à cause d'une obstruction par les sels d'ammonium dans la membrane. De plus, l'énergie de régénération peut augmenter car si les sels sont présents, il faudrait de la chaleur supplémentaire pour les dissoudre.

Pour évaluer l'efficacité de la régénération de la solution d'ammoniac, une corrélation linéaire entre le taux

Augmentation des paramètres	Efficacité de captage	Perte de NH_3	Energie de Régénération
Concentration NH_3 wt	↗	↗	
Pression	→	↘	↗
Température	↗	↗	↗

FIGURE 5.1 – Influence de paramètres opératoires

de charge, le pH , la concentration et la température de la solution d'ammoniac a été établie. La fonction estimée présente un coefficient de corrélation élevé, lequel indique une forte intensité de liaison entre les variables. D'après les simulations réalisées sur Aspen, le procédé de captage utilisant NH_3 comme solvant avec un taux de charge pauvre élevé semble être la meilleure solution. La consommation d'énergie lors de la régénération et la perte de rendement de la centrale thermique utilisant une solution d'ammoniac comme solvant NH_3 sont inférieures à celles de la MEA et la $MDEA$. De plus, le taux de charge riche en CO_2 pour le NH_3 est plus élevé par rapport aux taux de charge de la MEA et la $MDEA$.

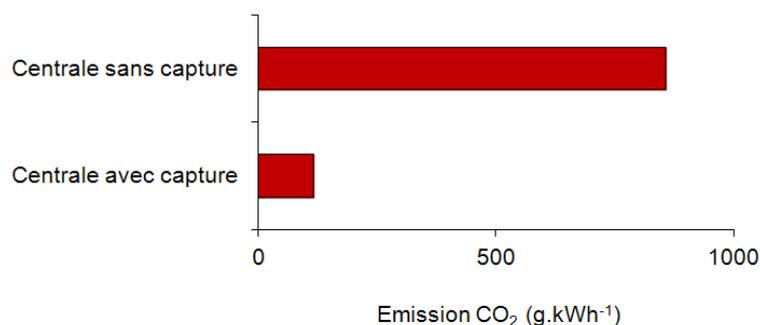


FIGURE 5.2 – Emissions de CO_2 dans une centrale thermique avec et sans captage.

La Figure 5.2 représente les émissions de CO_2 dans la centrale thermique avec captage de CO_2 (90 %). La centrale CP avec captage est une solution efficace pour séparer le CO_2 des fumées. Elle représente 700 g de CO_2 évité par kilowattheure produit.

D'après les résultats obtenus, les fibres composites ont des meilleures performances que les membranes poreuses. Néanmoins, des tests à long terme sont indispensables pour confirmer les maintiens des performances de captage. Dans cette étude, un mélange gazeux de CO_2/N_2 a été considéré. Cependant, les fumées issues de la post-combustion contiennent aussi de l'oxygène, de l'eau et d'autres composants

comme le SO_x et le NO_x . Il est donc important d'étudier l'impact de ces composés sur les performances des contacteurs membranaires sans oublier les poussières contenues dans les fumées, lesquelles peuvent colmater les pores de la membrane. Concernant la perte d'ammoniac, il a été démontré qu'après la colonne d'absorption il est indispensable de placer une colonne de lavage pour capter l'ammoniac perdue dans les fumées traitées. Le contacteur membranaire, bien qu'il permette la séparation de deux phases, est perméable à l'ammoniac. De ce fait, la perte d'ammoniac avec un contacteur membranaire est moindre mais il ne l'élimine pas. Des tests sont indispensables pour mesurer si les fumées sortantes du contacteur ont besoin de passer à travers une colonne de lavage ou s'il est possible d'utiliser un autre contacteur pour récupérer l'ammoniac perdue.

Le captage du CO_2 en post-combustion est une solution très coûteuse mais qui devrait connaître des améliorations substantielles dans les années à venir afin que cette technologie soit utilisée à grande échelle. Compte tenu des investissements associés au captage et au stockage du CO_2 , la valorisation de ce composant est devenue un enjeu pour les chercheurs et les industriels. Le CO_2 peut être valorisé de plusieurs manières.

Il existe des voies qui sont déjà matures comme la RAH (Récupération Assistée des Hydrocarbures) ou la synthèse organique de polycarbonates, et d'autres voies qui sont en développement telles que le reformage à sec du méthane par exemple. Cette voie permet de produire du gaz de synthèse qui est un mélange gazeux d'hydrogène (H_2) et de monoxyde de carbone (CO), à partir du dioxyde de carbone et de méthane (CH_4). Le gaz de synthèse est transformé ensuite grâce à la réaction de Fischer-Tropsch pour produire des carburants de synthèse, comme le gazole et l'essence, lesquels peuvent être une solution pour remplacer le pétrole. Le reformage à sec présente de très forts enjeux technologiques liés à la forte consommation énergétique et aux catalyseurs. En effet, les catalyseurs qui assurent la réaction ne sont pas stables (par exemple, la durée de vie et l'activité catalytique sont réduites pour un catalyseur à base de nickel, la recherche du bon catalyseur est en cours [42] et [18]). Il est donc judicieux de développer d'autres catalyseurs plus stables comparables à ceux utilisés pour le reformage à la vapeur (le méthane réagit avec de la vapeur d'eau pour former un gaz de synthèse). L'un des objectifs principaux de la valorisation du CO_2 est la diminution de ses émissions. Le bilan de CO_2 à la fin du processus de captage-valorisation doit être négatif (le CO_2 émis doit être inférieur au CO_2 consommé).

Références bibliographiques

- [1] ALBRECHT, J. J. *Identification and Multivariable Control of an Absorption-Desorption System*. PhD thesis, University of London, 1977.
- [2] AMARARENE, F. *Absorption de composés soufrés par des solvants à base d'alcanolamines*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [3] ARONU, U., HESSEN, E., HAUG-WARBERG, T., HOFF, K., AND SVENDSEN, H. Equilibrium absorption of carbon dioxide by amino acid salt and amine amino acid salt solutions. *Energy procedia* 4 (2011), 109–116.
- [4] ATCHARIYAWUT, S., FENG, C., WANG, R., JIRARATANANON, R., AND LIANG, D. Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas–liquid contacting process using microporous pvdf hollow fibers. *Journal of Membrane Science* 285 (2006), 272–281.
- [5] BAI, H., AND YEH, A. C. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing. *Industrial & Engineering Chemistry* 36 (1997), 2490–2493.
- [6] BECHT, S., FRANKE, R., GEIBELMANN, A., AND HAHN, H. An industrial view of process intensification. *Chemical Engineering and Processing :Process Intensification* 14, 1 (2009), 329–332.
- [7] BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., COMITE, A., FELICE, R. D., AND FIRPO, R. CO₂ removal from a gas stream by membrane contactor. *Separation and Purification Technology* 59 (2008), 85–90.
- [8] BROOKS, L., AND AUDRIETH, L. Ammonium carbamate. *Inorganic Syntheses* 2 (1946), 85.
- [9] BROOKS, L., AND AUDRIETH, L. Ammonium carbamate, 1953.
- [10] CADENA, C., ANTHONY, J., SHAH, J., MORROW, T., BRENNECKE, J. F., AND MAGINN, E. J. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 5300–5308.
- [11] CADOURS, R. *Absorption-désorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'amines*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 1998.
- [12] CHABANON, E. *Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion : Expérimentation et Modélisation*. PhD thesis, MINES ParisTech, 2011.

- [13] CHABANON, E., BOUALLOU, C., REMIGY, J., LASSAEUGUETTE, E., MEDINA, Y., FAVRE, E., NGUYEN, P., AND ROIZARD, D. Study of an innovative gas-liquid contactor for CO₂ absorption. *Energy Procedia* 4 (2011), 1769–1776.
- [14] CHABANON, E., ROIZARD, D., AND FAVRE, E. Membrane contactors for postcombustion carbon dioxide capture : A comparative study of wetting resistance on long time scales. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 13 (2011), 8237–8244.
- [15] CHEN, C., BOSTON, J., EVANS, L., AND BRITT, H. Local composition model for excess gibbs energy of electrolyte systems - 1. single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal* 28, 4 (1982), 588–596.
- [16] CHEN, C., BRITT, H., BOSTON, J., AND EVANS, L. Extension and application of the pitzer equation for vapor-liquid equilibrium of aqueous electrolyte systems with molecular solutes. *AIChE Journal* 25, 5 (1979), 820–831.
- [17] CHEN, C., AND EVANS, L. B. A local composition model for the excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal* 32, 3 (1986), 444–454.
- [18] CHEN, W., ZHAO, G., XUE, Q., CHEN, L., AND LU, Y. High carbon-resistance Ni/CeAlO₃ – Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Applied Catalysis B : Environmental* 136-137 (2013), 260–268.
- [19] CIFERNO, J. P., DIPIETRO, P., AND TARKA, T. An economic scoping study for CO₂ capture using aqueous ammonia. Tech. rep., Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, 2005.
- [20] CORTI, A., AND LOMBARDI, L. Reduction of carbon dioxide emissions from a scgt/cc by ammonia solution absorption - preliminary results. *International Journal of Thermodynamics* 7, 4 (2004), 173–181.
- [21] DANCKWERTS, P. V., AND MCNEIL, K. M. The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 45 (1967), 32–49.
- [22] DARDE, V., THOMSEN, K., VAN WELL, W. J., AND STENBY, E. H. Chilled ammonia process for CO₂ capture. *Energy Procedia* 1, 1 (2009), 1035–1042. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [23] DARDE, V., THOMSEN, K., VAN WELL, W. J., AND STENBY, E. H. Chilled ammonia process for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 2 (2010), 131–136.
- [24] DERKS, P., AND VERSTEEG, G. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia solutions. *Energy Procedia* 1, 1 (2009), 1139–1146. Greenhouse Gas Control Technologies 9,

- Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [25] DIAO, Y.-F., ZHENG, X.-Y., HE, B.-S., CHEN, C.-H., AND XU, X.-C. Experimental study on capturing CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing. *Energy Conversion and Management* 45, 13-14 (2004), 2283–2296.
- [26] DINDORE, V. Y., BRILMAN, D. W. F., FERON, P. H. M., AND VERSTEEG, G. F. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science* 235, 1-2 (2004), 99–109.
- [27] DISLI, I. *A case study in optimal process operation : control of a carbon dioxide absorption plant*. PhD thesis, University of London, 1996.
- [28] DOE/NETL. Chilled ammonia-based wet scrubbing for post-combustion CO₂ capture. Tech. rep., DOE/NETL, 2007.
- [29] DRIOLI, E., AND FONTANANOVA, E. Future progresses in membrane engineering. 1131–1145.
- [30] DRIOLI, E., AND GIORNO, L. *Membrane Operations Innovative Separations and Transformations*. WILEY-VCH, 2009.
- [31] EDWARDS, T. J., MAURER, G., NEWMAN, J., AND PRAUSNITZ, M. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal* 24 (1978), 966–976.
- [32] EXTRAND, C. W. A thermodynamic model for wetting free energies from contact angles. *Langmuir* 19 (2003), 646–649.
- [33] FRANCO, J. A., DEMONTIGNY, D., KENTISH, S. E., PERERA, J. M., AND STEVENS, G. W. Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process. *Chemical Engineering Science* 64, 18 (2009), 4016–4023.
- [34] FRANK, M. J. W., KUIPERS, J. A. M., AND VAN SWAAIJ, W. P. M. Diffusion coefficients and viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH liquid mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 2 (1996), 297–302.
- [35] GAL, E. Ultra cleaning combustion gas including the removal of CO₂, 2006.
- [36] GOTOH, K., NAKATA, Y., TAGAWA, M., AND TAGAWA, M. Wettability of ultraviolet excimer-exposed pe, pi and ptfe films determined by the contact angle measurements. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 224, 1-3 (2003), 165–173.
- [37] HASANOGLU, A., ROMERO, J., PÉREZ, B., AND PLAZA, A. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors : Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chemical Engineering Journal* 160 (2010), 530–537.

- [38] HATCH, T. F., AND PIGFORD, R. L. Simultaneous absorption of carbon dioxide and ammonia in water. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 1* (1962), 209–214.
- [39] HSU, C., CHU, H., AND CHO, C. Absorption and reaction kinetics of amines and ammonia solutions with carbon dioxide in flue gas. *Journal of the Air & Waste Management Association 53* (2003), 246–252.
- [40] HUANG, H., CHANG, S.-G., AND DORCHAK, T. Method to regenerate ammonia for the capture of carbon dioxide. *Energy & Fuels 16* (2002), 904–910.
- [41] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). CO₂ emissions from fuel combustion highlights. Tech. rep., OECD/IEA, Paris, 2009.
- [42] JANG, W., JEONG, D.-W., SHIM, J.-O., ROH, H.-S., SON, I., AND LEE, S. H₂ and CO production over a stable Ni–MgO–Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalyst from CO₂ reforming of CH₄. *International Journal of Hydrogen Energy 38*, 11 (2013), 4508–4512.
- [43] JILVERO, H., NORMANN, F., ANDERSSON, K., AND JOHNSON, F. Heat requirement for regeneration of aqueous ammonia in post-combustion carbon dioxide capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control 11*, 0 (2012), 181–187.
- [44] KHAISRI, S., DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., AND JIRARATANANON, R. CO₂ stripping from monoethanolamine using a membrane contactor. *Journal of Membrane Science 376*, 1-2 (2011), 110–118.
- [45] KIM, J. Y., HAN, K., AND CHUN, H. D. CO₂ absorption with low concentration ammonia liquor. *Energy Procedia 1*, 1 (2009), 757–762. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [46] KNUUTILA, H., ARONU, U., KVAMSDAL, H., AND CHIKUKWA, A. Post combustion CO₂ capture with an amino acid salt. *Energy procedia 4* (2011), 1550–1557.
- [47] KOHL, A., AND NIELSEN, R. *Gas purification*, 5th ed. Gulf Publishing Company, Houston, 1997.
- [48] KOONAPHAPDEELERT, S., WU, Z., AND LI, K. Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering Science 64* (2009), 1–8.
- [49] KOSARAJU, P., KOVVALI, A., KORIKOV, A., AND K.K., S. Hollow fibre membrane contactor based CO₂ absorption-stripping using novel solvents and membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research 44* (2005), 1250–1258.
- [50] KOUTINAS, A., YIANOULIS, P., AND LYCOURGHOTIS, A. Industrial scale modelling of the thermochemical energy storage system based on CO₂ + 2NH₃ ↔ NH₂COONH₄ equilibrium. *Energy Conversion and Management 23*, 1 (1983), 55–63.
- [51] KOVALENOK, S. A. *Uzbekskii Khimicheskii Zhurna 4* (1969), 44.

- [52] KUMAR, P. S., HOGENDOORN, J. A., FERON, P. H. M., AND VERSTEEG, G. F. New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors. *Chemical Engineering Science* 57 (2002), 1639–1651.
- [53] KUMAZAWA, H. Absorption and desorption of CO₂ by aqueous solutions of sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol in hydrophobic microporous hollow fiber contained contactors. *Chemical Engineering Communication* 182 (2000), 163–179.
- [54] KURZ, F., RUMPF, B., AND MAURER, G. Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃-CO₂-H₂O from around 310 to 470 K : New experimental data and modeling. *Fluid Phase Equilibria* 104 (1995), 261–275. *Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation* 1994.
- [55] LALIBERTE, M., AND COOPER, W. E. Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 49 (2004), 1141–1151.
- [56] LI, Q., ZHAO, Y., AND WANG, L. Capture of CO₂ by [bmim]pf₆ ionic liquid under normal temperature and pressure conditions. *Advanced Materials Research* 347-353 (2012), 116–119.
- [57] LI, X., HAGAMAN, E., TSOURIS, C., AND LEE, J. W. Removal of carbon dioxide from flue gas by ammonia carbonation in the gas phase. *Energy & Fuels* 17 (2003), 69–74.
- [58] LIN, C.-Y., SORIANO, A. N., AND LI, M.-H. Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing n-methyldiethanolamine + diethanolamine. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 40 (2009), 403–412.
- [59] LIU, J., WANG, S., ZHAO, B., TONG, H., AND CHEN, C. Absorption of carbon dioxide in aqueous ammonia. *Energy Procedia* 1, 1 (2009), 933–940. *Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.*
- [60] LU, J., WANG, L., SUN, X., LI, J., AND LIU, X. Absorption of CO₂ into aqueous solutions of methyldiethanolamine and activated methyldiethanolamine from a gas mixture in a hollow fiber contactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), 9230–9238.
- [61] LU, J.-G., ZHENG, Y.-F., AND CHENG, M.-D. Membrane contactor for CO₂ absorption applying amino-acid salt solutions. *Desalination* 249, 2 (2009), 498–502.
- [62] MAKHLOUFI, C., D.ROIZARD, AND E.FAVRE. Procédé de microencapsulation dans une matrice polymère enveloppe soleau. Brevet, Pli N. 414028, avril 2011.
- [63] MAKHLOUFI, C., D.ROIZARD, AND E.FAVRE. Reverse selective NH₃/CO₂ permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation. *J. Membrane Science* 441 (2013), 63–72.
- [64] MA’MUN, S., SVENDSEN, H. F., HOFF, K., AND JULIUSSEN, O. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. *Energy Conversion Management* 48, 1 (2007), 251–258.

- [65] MANSOURIZADEH, A., AND ISMAIL, A. CO₂ stripping from water through porous *pvd*f hollow fiber membrane contactor. *Desalination* 273, 2-3 (2011), 386–390.
- [66] MATHIAS, P. M., REDDY, S., AND O'CONNELL, J. P. Quantitative evaluation of the aqueous-ammonia process for CO₂ capture using fundamental data and thermodynamic analysis. *Energy Procedia* 1, 1 (2009), 1227–1234. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [67] MOLINA, C. T., TINOCO, R. R., AND BOUALLOU, C. Hybrid adaptive random search and genetic method for reaction kinetics modelling : CO₂ absorption systems. *Journal of cleaner production* 34 (2012), 110–115.
- [68] MONTEIRO, J., PINTO, D., AND SVENDENSEN, H. Phase change solvents. In *EU-China Workshop on Innovative CCS technologies* (Beijing, September 19-20 2011).
- [69] NGUYEN, T., HILLIARD, M., AND ROCHELLE, G. Amine volatility in CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4 (2010), 707–715.
- [70] NIU, Z., GUO, Y., ZENG, Q., AND LIN, W. A novel process for capturing carbon dioxide using aqueous ammonia. *Fuel Processing Technology* 108, 0 (2013), 154–162.
- [71] OYENEKAN, B., AND ROCHELLE, G. Alternative stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines. *AIChE Journal* 53, 3 (2007), 3144–3154.
- [72] PARK, H., JUNG, Y. M., YOU, J. K., HONG, W. H., AND KIM, J.-N. Analysis of the CO₂ and NH₃ reaction in an aqueous solution by 2D IR COS : Formation of bicarbonate and carbamate. *The Journal of Physical Chemistry* 112 (2008), 6558–6562.
- [73] PARK, H., YOU, J. K., HONG, W. H., AND KIM, J. N. Absorption rate of carbon dioxide into blended ammonia solution with amine additives in a stirred cell reactor. *Korean Chemical Engineering Research* 47 (2009), 185–189.
- [74] PELLEGRINI, G., STRUBE, R., AND MANFRIDA, G. Comparative study of chemical absorbents in postcombustion CO₂ capture. *Energy* 35, 2 (2010), 851–857. ECOS 2008, 21st International Conference, on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems.
- [75] PELLEGRINI, L., MOIOLI, S., AND GAMBA, S. Energy saving in a CO₂ capture plant by *mea* scrubbing. *Chemical Engineering Research and Design* 89, 9 (2011), 1676–1683.
- [76] PINSENT, B., PEARSON, L., AND ROUGHTON, F. The kinetics of combination of carbon dioxide with ammonia. *Transactions of the Faraday Society* 52 (1956), 1594–1598.
- [77] PUXTY, G., ROWLAND, R., AND ATTALLA, M. Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine. *Chemical Engineering Science* 65, 2 (2010), 915–922.

- [78] QIN, F., WANG, S., HARTONO, A., SVENDSEN, H. F., AND CHEN, C. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous ammonia solution. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 5 (2010), 729–738.
- [79] QIN, Y., AND CABRAL, J. Hollow fiber supported liquid membrane process for the separation of NH₃ from aqueous media containing NH₃ and CO₂. *Chem. Tech. Biotechnology* 65 (1995), 137–148.
- [80] QIN, Y., AND CABRAL, J. Hollow fiber gas-membrane process for removal of NH₃ from solution of NH₃ and CO₂. *AIChE Journal* 42 (1996), 1945–1956.
- [81] RAYNAL, L., BOUILLON, P.-A., GOMEZ, A., AND BROUTIN, P. From mea to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), 742–752.
- [82] RESNIK, K. P., AND PENNLIN, H. W. Study of an ammonia-based wet scrubbing process in a continuous flow system. *Fuel* (2012). doi/10.1016/j.fuel.2012.06.017.
- [83] ROCHELLE, G. T. CO₂ capture by aqueous absorption/stripping. Tech. rep., Department of Chemical Engineering The University of Texas at Austin, 2007.
- [84] RODRIGUEZ, N., MUSSATI, S., AND SCENNA, N. Optimization of post-combustion CO₂ process using *dea – mdea* mixtures. *Chemical engineering research and design* 89, 9 (2011), 1763–1773.
- [85] SCHÖNHERR, H., HRUSKA, Z., AND VANCISO, G. J. Surface characterization of oxyfluorinated isotactic polypropylene films : Scanning force microscopy with chemically modified probes and contact angle measurements. *Macromolecules* 31 (1998), 3679–3685.
- [86] SCHOLTS, C., KENTISH, S., AND STEVENS, G. W. Effect of minor components in carbon dioxide capture using polymeric gas separation membranes. *Separation and Purification Reviews* 38 (2009), 1–44.
- [87] SEO, J., JEON, S., KIM, J., LEE, G., JUNG, J., AND OH, K. Vaporization reduction characteristics of aqueous ammonia solutions by addition of ethylene glycol, glycerol and glycine to the CO₂ absorption process. *Journal of Environmental Sciences* 24, 3 (2012), 494–498.
- [88] SHALE, C. C., SIMPSON, D. G., AND LEWIS, P. S. Removal of sulfur and nitrogen oxides from stack gases by ammonia. *Chemical engineering progress symposium series* 67 (1971), 52.
- [89] SHIM, H. M., LEE, J. S., WANG, H. Y., CHOI, S. H., KIM, J. H., AND KIM, H. T. Modeling and economic analysis of CO₂ separation process with hollow fiber membrane modules. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007), 537–541.
- [90] SIMIONI, M., KENTISH, S., AND STEVENS, G. Membrane stripping : Desorption of carbon dioxide from alkali solvents. *Journal of Membrane Science* 378, 1-2 (2011), 18–27.

- [91] SONG, H., LEE, S., MAKEN, S., PARK, J., AND PARK, J. Solubilities of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium glycinate. *Fluid Phase Equilibria* 246, 1-2 (2006), 1–5.
- [92] STANKIEWICZ, A., AND MOULIJN, J. Process intensification : Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress* 96, 1 (2000), 22–33.
- [93] STERN, S., SHAH, V., AND HARDLY, B. Structure-permeability relationships in silicon polymers. *Journal of polymer science part B : Polymer physics* 25 (1987), 1263–1298.
- [94] VALENTI, G., BONALUMI, D., AND MACCHI, E. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the chilled ammonia process (cap). *Energy Procedia* 1, 1 (2009), 1059–1066. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [95] VANICHSENI, S. *Modelling and Parameter Estimation in the Absorption of CO₂ in Aqueous MEA Solution in a Pilot-Scale Packed Column*. PhD thesis, University of London, 1977.
- [96] VERSTEEG, G., AND VAN SWAAIJ, W. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions—i. primary and secondary amines. *Chemical Engineering Science* 43, 3 (1988), 573–585.
- [97] WANG, R., LI, D. F., AND LIANG, D. T. Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing* 43, 7 (2004), 849–856.
- [98] WANG, R., ZHANG, H., FERON, P., AND LIANG, D. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology* 46, 1-2 (2005), 33–40.
- [99] WANG, S., LIU, F., CHEN, C., AND XU, X. Life cycle emissions of greenhouse gas for ammonia scrubbing technology. *Korean Journal of Chemical Engineering* 24 (2007), 495–498.
- [100] WILDENBORG, T., COUSSY, P., DOUKELIS, A., EKSTRÖM, C., GEORGIU, G., GKOUNTANIS, S., KRAMERS, L., VAN DER KUIP, M., LINDERBERG, E., NORDBO, O., SERBUTOVIEZ, S., AND SIMONSSON, D. Scenario for large-scale implementation of ccs in europe. *Energie Procedia* 1, 1 (2009), 4265–4272.
- [101] YEH, A. C., AND BAI, H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emissions. *The Science of The Total Environment* 228, 2-3 (1999), 121–133.
- [102] YEH, J. T., RESNIK, K. P., RYGLE, K., AND PENNLIN, H. W. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia. *Fuel Processing Technology* 86, 14-15 (2005), 1533–1546. Carbon Dioxide Capture and Sequestration.
- [103] YOU, J. K., PARK, H., YANG, S. H., HONG, W. H., SHIN, W., KANG, J. K., YI, K. B., AND KIM, J.-N. Influence of additives including amine and hydroxyl groups on aqueous ammonia absorbent for CO₂ capture. *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), 4323–4328.

- [104] YOU, J. K., PARK, H. S., HONG, W. H., PARK, J., AND KIM, J.-N. Effect of precipitation on operation range of the CO₂ capture process using ammonia water absorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering* 45 (2007), 258–263.
- [105] ZENG, Q., GUO, Y., NIU, Z., AND LIN, W. The absorption rate of CO₂ by aqueous ammonia in a packed column. *Fuel Processing Technology* 108, 0 (2013), 76–81.
- [106] ZHANG, H.-Y., WANG, R., LIANG, D. T., AND TAY, J. H. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption. *Journal of Membrane Science* 308, 1-2 (2008), 162–170.
- [107] ZHANG, J., MISCH, R., TAN, Y., AND AGAR, D. Novel thermomorphic biphasic amine solvents for CO₂ absorption and low-temperature extractive regeneration. *Chemical Engineering and Technology* 34, 9 (2011), 1481–1489.
- [108] ZHANG, J., NWANI, O., TAN, Y., AND AGAR, D. W. Carbon dioxide absorption into biphasic amine solvent with solvent loss reduction. *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011), 1190–1196.
- [109] ZHANG, J., QIAO, Y., , AND AGAR, D. Development of thermomorphic biphasic solvents for low-cost CO₂ absorption process. pp. 21–24.
- [110] ZHANG, W., AND LIN, Z. Experimental study on separation of CO₂ by using hollow fiber membrane contactors with amino acid salts solutions. *Advanced Materials Research* 356-360 (2012), 1362–1366.
- [111] ZHANG, Y., ZHANG, S., LU, X., ZHOU, Q., FAN, W., AND ZHANG, X. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO₂ capture. *Chemistry – A European Journal* 15, 12 (2009), 3003–3011.
- [112] ZHAO, Y.-H., QIAN, Y.-L., ZHU, B.-K., AND XU, Y.-Y. Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process. *Journal of Membrane Science* 310, 1-2 (2008), 567–576.

Propriétés physico-chimiques du système $CO_2 - H_2O - NH_3$

L'annexe A présente la détermination des propriétés physico-chimiques du système $CO_2 - N_2 - H_2O - NH_3$

A.1 Masse volumique d'une solution aqueuse d'ammoniac

Laliberte et Cooper [55] ont décrit un modèle pour calculer la masse volumique des solutions aqueuses d'électrolytes parmi lesquels l'ammoniac. Ce modèle est fonction de la fraction massique en ammoniac et de la température. Son domaine de validité est compris entre 273 K et 373 K et une fraction massique d'ammoniac entre 0,01 et 0,3. Les unités de la masse volumique sont exprimées en kilogramme par mètre cube.

$$\rho_{sol} = \frac{1}{W_{H_2O}\bar{V}_{H_2O} + \sum W_i\bar{V}_{app,i}} \quad (A.1)$$

$$\rho_{H_2O} = \frac{(-2,80543 \times 10^{-10}T + 1,056 \times 10^{-7})(T - 4,61705 \times 10^{-5})(T - 0,00799)(T + 16,9452) + 999,84}{1 + 0,01688T} \quad (A.2)$$

$$\bar{V}_{app,i} = \frac{(1 - W_{H_2O}) + C_2 + C_3T}{(C_0(1 - W_{H_2O}) + C_1)e^{(0,000001(T+C_4))^2}} \quad (A.3)$$

Où ρ_{H_2O} , masse volumique de l'eau, $kg.m^{-3}$ ρ_{sol} , masse volumique de la solution, $kg.m^{-3}$ W_{H_2O} , fraction massique de l'eau W_i , fraction massique de l'ammoniac $V_{app,i}$, volume spécifique d'ammoniac i , $m^3.kg^{-1}$

Le Tableau A.2 permet de comparer les valeurs expérimentales avec celles calculées grâce au modèle de Laliberte et Cooper [55]. L'écart moyen entre les valeurs calculées et expérimentales est égal à 0,10 %. Ainsi, cette expression est retenue pour calculer la masse volumique.

Tableau A.1 – Coefficients statistiques pour l’approximation de la masse volumique d’une solution aqueuse d’ammoniac

Constantes	$C_0(kg.m^{-3})$	$C_1(kg.m^{-3})$	$C_2(-)$	$C_3(C^{-1})$	$C_4(C)$
NH_3	0,12693	0,10470	1,0302	-0,0050803	-2973,7

Tableau A.2 – Comparaison entre les données et le modèle de Laliberte et Cooper sur ρ_{NH_3}

Concentration massique	2wt%			3wt%			5wt%			Références
T (K)	278	288	303	278	288	303	278	288	303	
ρ_{NH_3} $m^3.kg^{-1}$	991,6	990,5	987,0	987,6	986,37	982,8	979,7	978,3	974,5	Expérimentale
ρ_{NH_3} $m^3.kg^{-1}$	993,5	992,4	987,2	987,9	986,50	983,5	982,7	978,8	975,2	Laliberte et Cooper [55]

A.2 Viscosité d’une solution aqueuse d’ammoniac

M.J.W.Frank et al [34] ont déterminé la viscosité de l’ammoniac et du CO_2 dans l’eau. La corrélation de la viscosité de la solution d’ammoniac est fonction de la fraction molaire en ammoniac et de la température. La validité de cette corrélation est comprise entre 293 à 333 K et pour une fraction molaire de NH_3 de 0 à 0,312.

$$\mu_{CO_2} = 1,18 \times 10^{-6} \exp(16400/RT) \quad (A.4)$$

$$\mu_{NH_3} = (0,67 + 0,78 \times X_{NH_3}) 1,18 \times 10^{-6} \exp(17900/RT) \quad (A.5)$$

Les résultats de cette étude ont été comparés aux valeurs expérimentales mesurées dans le laboratoire à l’aide du viscosimètre SVM 3000 Stabinger viscometer (Tableau A.3). L’écart entre les valeurs calculées et expérimentales est de 2 % en moyenne. De ce fait, cette expression est utilisée pour calculer la viscosité.

A.3 Constante de Henry du CO_2

Pour déterminer le coefficient de diffusion du CO_2 , on utilise l’analogie N_2O/CO_2 rappelée par Versteeg et al. (1996) reliant la constante de Henry du CO_2 et celle de N_2O . Les expériences ont été menées avec une solution aqueuse d’ammoniac diluée permettant d’utiliser la constante d’Henry du CO_2 dans l’eau pure.

Tableau A.3 – Comparaison des viscosités de la solution aqueuse d’ammoniac

Concentration massique	2wt%			3wt%			5wt%			Références
	T en K	278	288	303	278	288	303	278	288	
$\frac{\mu_{NH_3}}{10^3 Pa.s^{-1}}$	1,564	1,176	0,830	1,621	1,182	0,863	1,627	1,322	0,868	Expérimentale
$\frac{\mu_{NH_3}}{10^3 Pa.s^{-1}}$	1,576	1,205	0,832	1,594	1,218	0,842	1,630	1,246	0,860	Frank [34]

$$2,8249 \times 10^6 \exp \frac{-2044}{T} \quad (A.6)$$

A.4 Coefficient de diffusion du CO_2

M.J.W.Frank et al [34] ont déterminé les coefficients de diffusion pour l’ammoniac et le dioxyde de carbone dans de l’eau.

$$D_{NH_3} = (1,65 + 2,47 \times X_{NH_3} \times 10^{-6} \exp \frac{-16600}{RT}) \quad (A.7)$$

$$D_{CO_2} = 1,81 \times 10^{-6} \exp \frac{-16900}{RT} \quad (A.8)$$

Derks et Versteeg [24] ont utilisé l’équation de Stokes-Einstein modifiée pour estimer le coefficient de diffusion de CO_2 dans une solution d’ammoniac.

$$D_{CO_2}^{NH_3-sol} = D_{CO_2}^{H_2O} \left(\frac{\mu_{H_2O}}{\mu_{NH_3-sol}} \right)^{0,8} \quad (A.9)$$

A.5 Coefficient de diffusion du CO_2 dans la phase gaz

$$D_g = \frac{3,03 - \frac{0,98}{M_{CO_2-N_2}^{1/2}} 10^{-7} T^{3/2}}{PM_{CO_2-N_2}^{1/2} \sigma_{CO_2-N_2}^2 \Omega_D} \quad (A.10)$$

Avec Ω_D défini par :

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T)^{0,15610}} + \frac{1,9300}{\exp^{0,47635T}} + \frac{1,03587}{\exp^{1,52996T}} + \frac{1,16474}{\exp^{3,89411T}} \quad (A.11)$$

Détermination du taux de charge de la solution d'ammoniac avec le pH

L'annexe B présente la détermination du taux de charge en CO_2 de la solution d'ammoniac avec le pH . Il existe plusieurs études dans la littérature concernant la relation entre le pH et le taux charge en CO_2 . En effet, lorsque le CO_2 réagit avec le solvant, plus précisément la MEA , le taux de charge en CO_2 dans la solution aqueuse de MEA augmente pendant que son pH diminue.

En 1977, Albrecht et Vanichseni ([1] et [95]) ont établi une corrélation entre le taux de charge, la température, le pH , et la concentration en MEA , selon l'équation (B.1).

$$\alpha = 0,28314pH - 0,005663T - 0,021375(C_{MEA} - 12,105) + 3,33843 \quad (B.1)$$

Cette expression a été établie grâce à des mesures du taux de charge par chromatographie gazeuse sur différentes unités pilotes de capture du CO_2 , à $T = 393 K$, ainsi que grâce aux données de la littérature, établies en 1967 par Danckwerts et McNeil et en 1969 par Kovalenok ([21] et [51]). Cette corrélation est également vérifiée plus tard par Disli [27], en 1996, avec de nouvelles données.

B.1 Description de l'appareillage utilisé

L'appareil utilisé est un réacteur du type cellule de Lewis déjà présenté dans le chapitre 2. Une légère modification a été réalisée au réacteur pour effectuer l'échantillonnage de la solution liquide. Dans une bride inférieure de la cellule de Lewis un microtube en polytétrafluoroéthylène (PTFE) a été ajouté. Ce tube a été connecté à une vanne à deux voies, laquelle contenait un joint torique et un cône de petit diamètre pour assurer l'étanchéité. L'autre extrémité de la vanne contenait une aiguille Luer et une seringue pour collecter l'échantillon de la solution (Figure B.1).

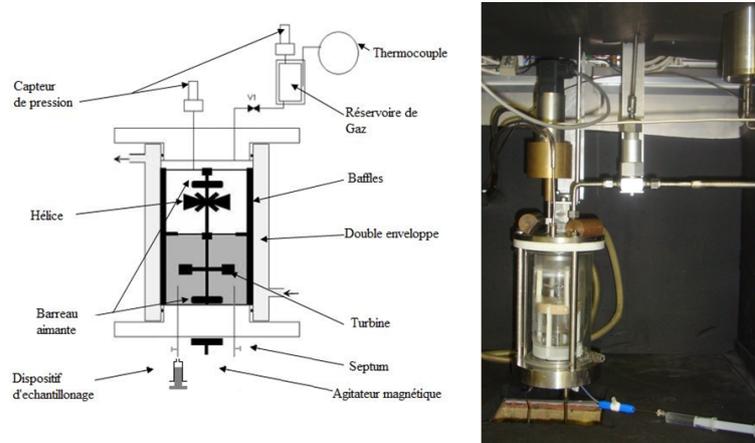


FIGURE B.1 – Cellule de Lewis avec échantillonnage

B.2 Description de l'expérience

Le choix des conditions de température et de concentration en ammoniac est fait en fonction des expériences précédentes sur l'absorption du CO_2 par la solution d'ammoniac effectuées sur un réacteur de type cellule de Lewis. On choisit de réaliser les mesures pour trois températures différentes : 293, 303 et 313 K . On prépare d'abord une solution d'ammoniac à la concentration massique choisie : $C_{NH_3} = 3, 5, \text{ puis } 7 \text{ wt}\%$. Connaissant la masse de solution injectée dans la cellule de Lewis, et la masse molaire de l'ammoniac, on en déduit le nombre de mol de NH_3 .

$$n_{NH_3} = \frac{m_{solution} * C_{NH_3}}{M_{NH_3}} \quad (\text{B.2})$$

On choisit donc, pour chaque mesure, un taux de charge

$$\alpha = \frac{\text{nombre mol } CO_2}{\text{nombre mol } NH_3} \quad (\text{B.3})$$

On connaît ainsi le nombre de mol de CO_2 à injecter dans la cellule :

$$n_{CO_2} = n_{NH_3} * \alpha \quad (\text{B.4})$$

La variation de pression à atteindre dans le réservoir de dioxyde de carbone est connue, grâce à la loi des gaz parfaits. Ainsi, On peut injecter la quantité désirée de CO_2 , puis attendre que celle-ci soit absorbée par la solution d'ammoniac. Lorsque l'équilibre est atteint, on mesure alors le pH de la solution, puis l'on procède à une nouvelle injection de CO_2 selon le même procédé, et ainsi de suite. On obtient alors, pour chaque injection, un couple à une température donnée figure B.2. La série des couples obtenus permettra alors de tracer une courbe représentant le taux de charge en fonction du pH , puis d'en déduire la corrélation

souhaitée.

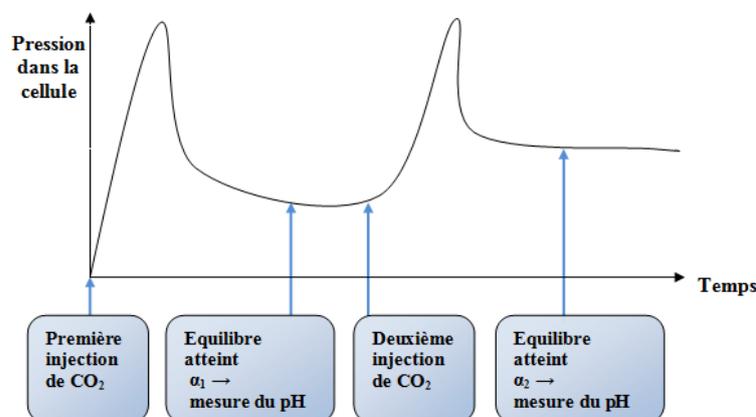


FIGURE B.2 – Schématisation de l'évolution de la pression dans la cellule de Lewis au cours de l'expérience

Tous les résultats ont été recueillis afin d'établir une corrélation entre le taux de charge, la température, le pH et la concentration en ammoniac. Cette fonction suit modèle linéaire, comme l'a présenté Disli [27].

$$\alpha = m_1 * pH + m_2 * T + m_3 * C_{NH_3} + b \quad (B.5)$$

Les Figures B.3 et B.4 montrent l'influence du taux de charge sur le pH en variant la température et la concentration en ammoniac. La tendance générale est la même que celle observée par Disli [27].

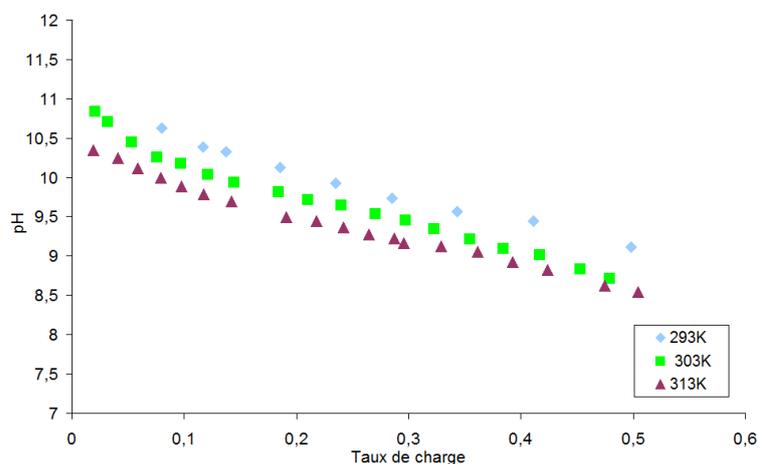


FIGURE B.3 – Variation du pH avec le taux de charge à différentes températures et à une concentration de 7 wt.%

La Figure B.3 montre trois expériences menées à 293, 303 et 313 K à une concentration en ammoniac de 7 wt.%. On observe que le pH est fonction négative de la température. Le comportement du pH avec le taux de charge pour d'autres concentrations est similaire à celui montré dans la Figure B.3.

La Figure B.3 montre trois expériences réalisées à 313 K à une concentration en ammoniac de 3, 5 et 7 wt.%. Il semble que le pH est une fonction négative de la concentration, ce qui est cohérent avec les

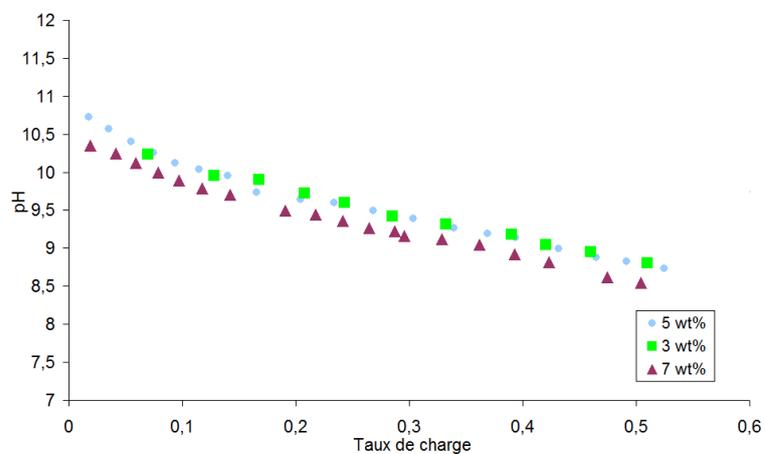


FIGURE B.4 – Variation du pH avec le taux de charge à différentes concentrations et à une température de 313 K

résultats des expériences faits par Disli pour la MEA .

Tableau B.1 – Coefficients de corrélation entre le taux de charge et le pH

-	m_3	m_2	m_1	b
m coefficients	-0,9638	-0,0057	-0,2689	4,6397
Ecart type	0,2270	0,0005	0,0062	0,16562

Le coefficient de corrélation est de 0,9326, alors que l'erreur moyenne d'estimation du taux de charge (α) est de 0,0407.

Modèle thermodynamique

L'annexe C présente le modèle thermodynamique utilisé par ASPEN plus.

Modèle Electrolyte-NRTL

Modèle développé par Chen et ses collaborateurs ([16], [15], [17]).

L'énergie d'excès de Gibbs résulte de la somme des interactions de longue portée et des interactions locales.

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*EPDH}}{RT} + \frac{G_m^{*EBorn}}{RT} + \frac{G_m^{*ELc}}{RT} \quad (C.1)$$

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*Lc} \quad (C.2)$$

Où, G est l'énergie d'excès de Gibbs (J), R , la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K), γ_i , le coefficient d'activité du composant i (-).

La formule de Pitzer-Debye-Hückel est utilisée pour la contribution des interactions de longue portée.

$$\frac{G_m^{*EPDH}}{RT} = - \left(\sum x_i \right) \left(\frac{1000}{Ms} \right)^{1/2} \left(\frac{4A_\varphi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (C.3)$$

Où A_φ , est le paramètre de Debye-Huckel (-), Ms la masse molaire ($g.mol^{-1}$), I_x la force ionique (-) et ρ la masse volumique ($kg.m^{-3}$).

$$A_\varphi = 1/3 \left(\frac{2\pi N_A d_S}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{Qe^2}{\varepsilon_s k_B T} \right)^{1/2} \quad (C.4)$$

Où Qe est la charge de l'électron (-), N_A le nombre d'Avogadro (-), ε_s la constante diélectrique (-) et k_B la constante de Boltzmann (-).

$$I_x = 1/2 \sum x_i z_i^2 \quad (\text{C.5})$$

$$\ln \gamma_i^{*PDH} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\varphi \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - I_x^{1/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right) \quad (\text{C.6})$$

L'équation de Born est utilisée pour tenir compte de l'énergie de Gibbs des ions chargés dans un solvant à dilution infinie dans la phase aqueuse.

$$\frac{G_m^{*EBorn}}{RT} = \frac{Qe^2}{2k_B T} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \sum \frac{x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (\text{C.7})$$

$$\ln \gamma_i^{*Born} = \frac{Qe^2}{2k_B T} \left(\frac{1}{\varepsilon_s} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \frac{z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (\text{C.8})$$

L'énergie d'excès de Gibbs pour des interactions locales et pour des systèmes multicomposants :

$$\frac{G_m^{*ELc}}{RT} = \sum X_B \frac{\sum X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum X_k G_{kB}} + \sum X_c \sum \left(\frac{X_a}{X_{a''}} \right) \frac{\sum X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum X_k G_{kc,a'c}} + \sum X_a \sum \left(\frac{X_{c'}}{X_{c''}} \right) \frac{\sum X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum X_k G_{ka,c'a}} \quad (\text{C.9})$$

Avec l'indice B représentant les molécules, les indices c, c' et c'' les cations et les indices a, a' et a'' les anions.

Cette équation tient compte des interactions locales entre les molécules, les anions et les cations.

$$G_{cB} = \frac{\sum X_a G_{ca,B}}{\sum X'_a} \quad (\text{C.10})$$

$$G_{aB} = \frac{\sum X_c G_{ca,B}}{\sum X'_c} \quad (\text{C.11})$$

$$\alpha_{Bc} = \alpha_{cB} = \frac{\sum X_a \alpha_{B,ca}}{\sum X'_a} \quad (\text{C.12})$$

$$\alpha_{Ba} = \alpha_{aB} = \frac{\sum X_c \alpha_{B,ca}}{\sum X'_c} \quad (\text{C.13})$$

$$\tau_{cB} = - \frac{\ln G_{c,B}}{\alpha_{cB}} \quad (\text{C.14})$$

$$\tau_{aB} = - \frac{\ln G_{a,B}}{\alpha_{aB}} \quad (\text{C.15})$$

$$\tau_{Ba,ca} = \tau_{aB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{C.16})$$

$$\tau_{Bc,ac} = \tau_{cB} - \tau_{ca,B} + \tau_{B,ca} \quad (\text{C.17})$$

Où α_{Ba} ou α_{Bc} sont les facteurs non aléatoires (-), τ_{aB} et τ_{cB} les paramètres d'énergies d'interaction (-), et $X_{a,a',c,c'}$ les fractions molaires locales (-).

Algorithme génétique

L'annexe D décrit la méthode d'optimisation itérative utilisée dans le chapitre 2 qui est basée sur un algorithme génétique (AG) et une méthode de recherche adaptative aléatoire (ARSM *Adaptive Random Search Method*) [67]. Ces méthodes appartiennent à la famille de méthodes d'optimisation heuristiques plus spécifiquement aux méthodes d'évolutionnistes qui simulent la sélection naturelle. Les méthodes d'optimisation ont été choisies à cause de la non linéarité du modèle.

Tout d'abord introduisons la terminologie propre aux AGs dans le cas concret de notre modèle. L'ensemble de solutions candidates est appelé population. Cette population est formée des individus ou des chromosomes (X). Chaque chromosome est représenté par un ensemble de propriétés dénommées génotypes. Dans notre cas d'étude un individu est l'ensemble de constantes cinétiques $X_j^g = [k_{j1}, k_{j2}, \dots, k_{ji}]$ où g denote la génération et j l'indice de l'individu.

Cette méthode a quatre étapes principales (Figure D.1) qui sont décrites par la suite :

- 1. Création de la population initiale :** Cette étape consiste à créer un nombre entière (n) de individus, vecteurs de constantes cinétiques, de manière aléatoire dans un intervalle initial. Cette population initiale est la première génération ($g = 0$).
- 2. Evaluation du modèle :** Chaque individu (X_j) est utilisé afin d'évaluer la réaction dans le modèle théorique. Ainsi nous définissons comme fonction objectif la différence absolue entre la pression théorique et la pression expérimentale.
- 3. Sélection :** L'ensemble des fonctions objectifs sont ordonnées afin de choisir les individus les plus aptes, c'est à dire ceux qui minimisent la fonction objectif.
- 4. Nouvelle génération :** Nous avons crée la nouvelle population ($g = g + 1$) de la manière suivante :
 - sélection naturelle :** Un pourcentage des individus ($\frac{1}{4}$ de ($\frac{3}{4}$ de n)) les plus aptes passent directement à la génération suivante.
 - croisement :** Les individus les plus aptes sont utilisés pour créer des couples parents qui donnent naissance à des nouveaux individus selon une probabilité de croisement (50%). Ainsi des génotypes du père et de la mère sont mélangés de manière aléatoire.

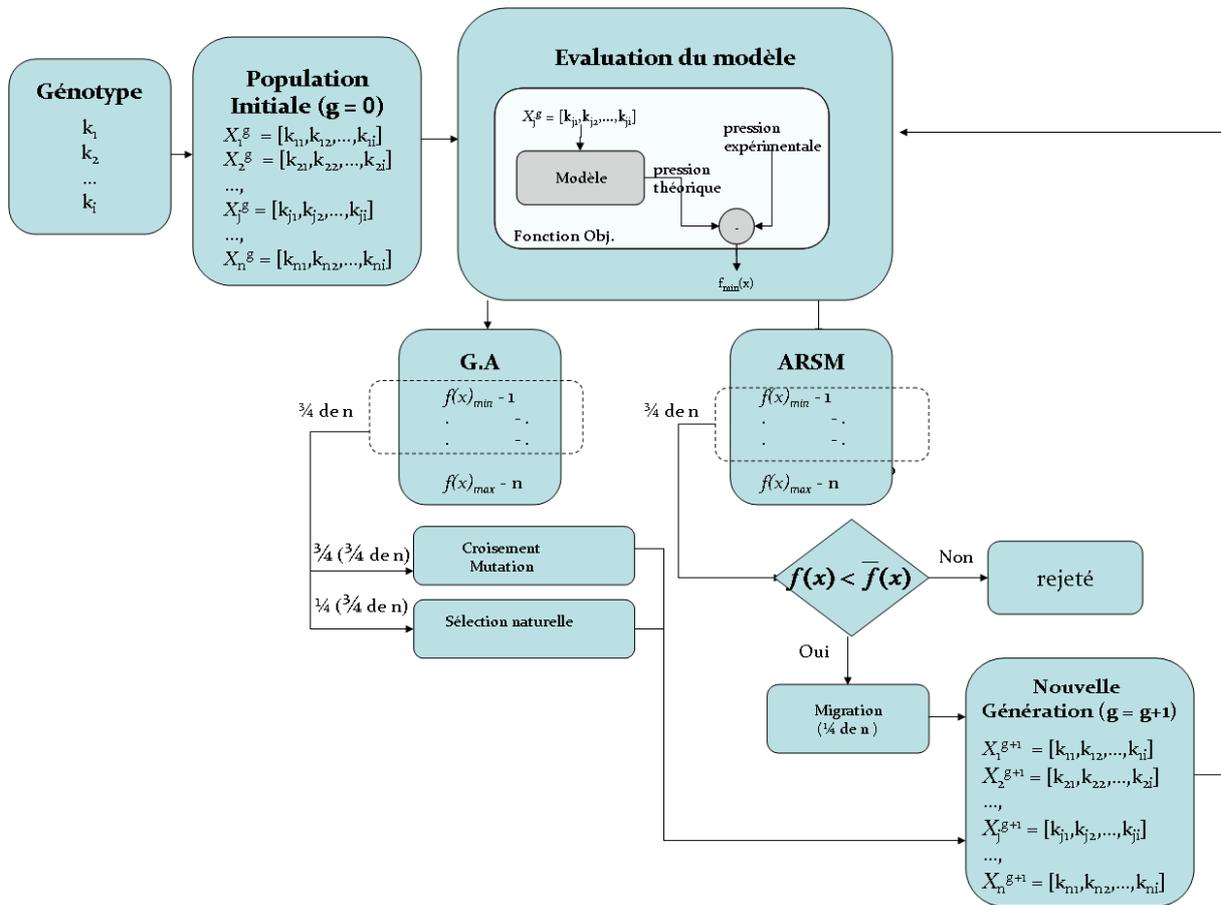


FIGURE D.1 – Schéma de principe de la méthode d'optimisation

mutation : Suivant une probabilité de mutation (1%), des génotypes sont remplacés de manière aléatoire.

migration : Un pourcentage des nouveaux individus ($\frac{1}{4}$ de n) sont générés de manière aléatoire. Cette étape de migration suit la méthode de recherche adaptative aléatoire car les nouveaux individus sont déterminés dans un nouvel intervalle déterminé dans l'étape de sélection en utilisant les meilleurs individus ($\frac{3}{4}$ de n).

Les pourcentages de la nouvelle génération doivent suivre la condition suivante :

$$\text{Sélection naturelle} + \text{Croisement} + \text{Mutation} + \text{Migration} = 100\% \text{ de } n$$

5. Critères d'arrêt : Le processus est itératif jusqu'à ce qu'un nombre maximal de génération soit atteint ou la différence entre la valeur de la fonction objectif de l'individu le plus apte et la valeur moyenne soit plus petite qu'une valeur proche de zéro.

Comparaison du captage du CO_2 en post-combustion par des solutions d'ammoniacque et d'amines organiques. Evaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation

Résumé : Actuellement, la production d'énergie est de plus en plus associée à une hausse simultanée d'émissions de Gaz à Effet de Serre (GES). Malgré les inquiétudes concernant les GES dans l'atmosphère, les énergies fossiles resteront probablement longtemps la principale source d'énergie primaire à l'échelle mondiale. Le procédé de captage de CO_2 , qui est l'un de principaux gaz à effet de serre, généralement préconisé est un procédé d'absorption chimique avec de la monoéthanolamine (*MEA*). Ce procédé pose de nombreux problèmes comme le coût de la régénération de l'amine. Cette étude s'intéresse à une alternative consistant à absorber chimiquement le dioxyde de carbone dans une solution aqueuse d'ammoniac. Par ailleurs, dans le but d'améliorer les procédés de captage et d'intensifier le transfert gaz-liquide, des techniques de captage à base de membranes (contacteurs membranaires) ont été développées et couplées à l'absorption chimique. Dans un premier temps des mesures d'absorption du CO_2 à partir d'une solution aqueuse d'ammoniac ont été réalisées. Ces mesures ont été effectuées entre 278 et 303 K dans un réacteur fermé de type cellule de Lewis. Le taux de charge maximum, la pression partielle du CO_2 à l'équilibre ont été déterminés. Les performances ont été comparées à celles de solvants conventionnels tels que la *MEA* et la N-méthyl-diéthanolamine (*MDEA*). Dans un second temps, des mesures d'absorption à travers un contacteur membranaire ont été réalisées. L'efficacité de captage est étudiée en fonction de la nature des matériaux constituant la membrane et des paramètres opératoires. Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de capter le CO_2 par l'ammoniacque à travers une membrane avec une efficacité de captage supérieure à 90 %. La membrane limite les pertes d'ammoniacque mais ne les élimine pas. La simulation du fonctionnement de la centrale thermique alimentée au charbon pulvérisé (*CP*) intégrant le captage de CO_2 a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus. Les fumées issues de la post-combustion sont captées par différents solvants. Une étude paramétrique a été conduite afin de préciser les conditions optimales pour capter le CO_2 par l'ammoniacque. Des comparaisons de dépense énergétique dans le cas de la régénération pour les solvants NH_3 , *MEA* et *MDEA* ont été réalisées. L'étude comparative suggère que l'absorption chimique utilisant l'ammoniacque comme solvant est un des procédés les plus intéressants pour la centrale *CP*.

Mots clés : captage en post-combustion, dioxyde de carbone, ammoniacque, absorption gaz-liquide, intensification, contacteur membranaire, centrale charbon pulvérisé.

Comparison of post-combustion CO_2 capture by solutions of ammonia and organic amines. Assessment using direct and indirect contactors by kinetic, thermodynamic approaches and modeling

Abstract: Nowadays rising energy production is associated with increasingly greenhouse gases (GHG) emissions. Despite of concerns about GHG emissions in atmosphere, fossil fuels will probably remain the main source of primary energy for a long time. The process of CO_2 (the main greenhouse gas) capture, generally recommended is the chemical absorption with monoethanolamine (*MEA*). This process has many problems such as the regeneration cost of amine. This study examines an alternative which consists in absorbing carbon dioxide by ammonia aqueous solution. Moreover, membranes have been developed and coupled to chemical absorption to improve the capture processes and to intensify the gas-liquid transfer. Firstly measurements of CO_2 absorption from an aqueous ammonia solution have been conducted. These measurements have been made between 278 and 303 K in a closed reactor type Lewis cell. Maximum CO_2 loading, CO_2 partial pressure at equilibrium have been determined. The solvents performances have been compared with respect to conventional solvents such as *MEA* and N-methyldiethanolamine (*MDEA*). Secondly absorption measurements through a membrane contactor have been made. The influence of the material nature constituting the membrane and operating parameters on the capture efficiency has been studied. The results have shown that it is possible to capture CO_2 from ammonia through a membrane with a capture efficiency greater than 90 %. The membrane limits ammonia losses but does not eliminate it. Operation simulation of the thermal power plant fed with pulverized coal (*CP*) including CO_2 capture has been performed using the software Aspen Plus. The flue gases containing CO_2 from post-combustion have been captured by different solvents. A parametric study has been conducted to clarify the optimal conditions to capture CO_2 by ammonia. Comparisons of energy consumption in the case of solvent regeneration for NH_3 , *MEA* and *MDEA* have been performed. The comparative study suggests that the use of ammonia as a solvent in chemical absorption is the most interesting process for the central *CP*.

Keywords: post-combustion capture, carbon dioxide, ammonia, gas-liquid absorption, membrane contactor, intensification, thermal power plant.

