

Study of the C02 capture with physical absorption in an electricity production system based on coal gaseification with an integrated combined cycle

Cathy Descamps

▶ **To cite this version:**

Cathy Descamps. Study of the C02 capture with physical absorption in an electricity production system based on coal gaseification with an integrated combined cycle. Engineering Sciences [physics]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2004. English. NNT : . pastel-00005506

HAL Id: pastel-00005506
https://pastel.hal.science/pastel-00005506

Submitted on 12 Oct 2009

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.

ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque
|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Cathy DESCAMPS

le 1er juin 2004

ETUDE DE LA CAPTURE DU CO_2 PAR ABSORPTION PHYSIQUE DANS LES SYSTEMES DE PRODUCTION D' ÉLECTRICITE BASES SUR LA GAZEIFICATION DU CHARBON INTEGREE A UN CYCLE COMBINE

Directeur de thèse : Chakib BOUALLOU

Jury :

M. Gérard ANTONINI ..... Rapporteur
M. Gabriel WILD ..... Rapporteur
Melle. Amélie BONARD ..... Examinateur
M. Mohamed KANNICHE ..... Examinateur
M. Victor SANCHEZ ..... Examinateur
M. Chakib BOUALLOU ..... Examinateur
M. René GROS-BONIVARD ..... Invité

Sommaire

INTRODUCTION **10**

I REVUE DES PROCEDES DE CAPTURE DU DIOXYDE DE CARBONE PAR ABSORPTION ET ADSORPTION **13**

I.1 Séparation par Absorption chimique **13**
I.1.1 Principes de l'absorption chimique 13
I.1.1.1 Rappel théorique sur l'absorption 13
I.1.1.2 Mise en œuvre industrielle 14
I.1.2 Généralités sur l'absorption chimique 15
I.1.2.1 Les alcanolamines 15
I.I.2.2 Mécanismes réactionnels 16
I.1.2.3 Enthalpie de réaction 17
I.1.2.4 Corrosion 18
I.1.2.5 Pertes en solvant par dégradation 18
I.1.3 Mélanges de solvants chimiques 19
I.1.3.1 Mécanisme réactionnel et cinétique d'absorption 19
I.1.3.2 Capacité d'absorption 20
I.1.3.3 Désorption du CO_2 dans les mélanges de solvants chimiques 21
I.1.4 Autres solvants chimiques 22

I.2 Séparation par Absorption physique **23**
I.2.1 Principe de l'absorption physique 23
I.2.1.1 Rappel théorique 23
I.2.1.2 Mise en œuvre industrielle 23
I.2.2 Généralités sur l'absorption physique 25
I.2.2.1 Les solvants physiques 25
I.2.2.2 Sélectivité des solvants 26
I.2.2.3 Perte de produit par volatilité 26
I.2.2.4 Stabilité chimique et corrosion 27
I.2.3 Comparaison des solubilités du CO_2 dans les solvants physiques 27

I.3 Séparation par Absorption hybride **32**
I.3.1 Mécanismes d'absorption dans les mélanges hybrides 33
I.3.2 Solubilité du dioxyde de carbone dans les mélanges hybrides 34
I.3.2.1 Solvant hybride et solvant physique 34
I.3.2.2 Solvant hybride et solvant chimique 35
I.3.2.3 Régénération du solvant hybride 37

I.4 Séparation par Adsorption **38**
I.4.1 Principe de l'adsorption 38
I.4.1.1 Rappel théorique 38
I.4.1.2 Mise en œuvre industrielle 39
I.4.2 Adsorption du CO_2 dans les gaz de synthèse 40
I.4.2.1 Capacité d'adsorption du CO_2 40
I.4.2.2 Capture du CO_2 par adsorption 40

I.5 Mise en œuvre de la capture du CO_2 dans une IGCC **42**
I.5.1 Capture du CO_2 à partir des fumées 44
I.5.2 Capture en amont de la turbine à combustion 47

I.6 Conclusion **51**

II INTEGRATION DE LA CAPTURE DU DIOXYDE DE CARBONE ET SIMULATION DU FONCTIONNEMENT DE L'IGCC 53

II.1 Principe de fonctionnement de l'IGCC de Puertollano 53
II.1.1 Gazéification 53
II.1.2 Traitement du gaz 54
II.1.3 Turbine à combustion 55
II.1.4 Chaudière 56
II.1.5 Unité de séparation de l'air 56
II.1.6 Performances de l'IGCC 57

II.2 Méthodologie et hypothèses 57
II.2.1 Présentation de l'outil utilisé pour les simulations 57
II.2.2 Présentation des principales opérations unitaires utilisées 58
II.2.2.1 Colonne d'absorption physique et chimique 58
II.2.2.2 Compresseur et compresseur étagé 61
II.2.3 Description de la simulation sans capture 62
II.2.3.1 Gazéification 62
II.2.3.2 Traitement des gaz 64
II.2.3.3 Turbine à combustion 65
II.2.3.4 Chaudière 66
II.2.3.5 Unité de séparation de l'air 67
II.2.3.6 Validation de la simulation 68
II.2.4 Hypothèses 69

II.3 Choix du procédé de capture du CO_2 70
II.3.1 Protocole de comparaison des procédés 70
II.3.2 Modèles thermodynamiques 71
II.3.2.1 Rappel théorique 71
II.3.2.2 Modèle thermodynamique pour l'absorption physique 74
II.3.2.3 Modèles thermodynamiques pour l'absorption chimique 76
II.3.3 Simulation du fonctionnement des procédés retenus 76
II.3.3.1 Absorption physique 77
II.3.3.2 Absorption chimique 79
II.3.4 Résultats des simulations 79
II.3.4.1 Colonnes d'absorption et de régénération 79
II.3.4.2 Bilan matière et pertes en solvant 80
II.3.4.3 Bilans énergétiques 82
II.3.5 Synthèse des résultats et choix du procédé. 83

II.4 Intégration de la capture du CO_2 dans l'IGCC 84
II.4.1 Choix de l'emplacement de la capture du CO_2 84
II.4.1.1 Généralités sur la conversion shift du Monoxyde de carbone 84
II.4.1.2 Discussion concernant l'emplacement de la capture du CO_2 85
II.4.2 Intégration de la conversion du CO 86
II.4.2.1 Niveaux de pression de la vapeur consommée 86
II.4.2.2 Conception du procédé en trois réacteurs 87
II.4.2.3 Production de vapeur MP 87
II.4.2.4 Emplacement des échangeurs économiseurs 88
II.4.3 Intégration de la vapeur et des condensats de vapeur 89
II.4.3.1 Eau moyenne pression 89
II.4.3.2 Vapeur moyenne pression 89
II.4.3.3 Vapeur basse pression 90
II.4.3.4 Condensats de vapeur basse pression 91
II.4.4 Intégration du calcul des frigories 91
II.4.5 Résultats de l'intégration de la capture du CO_2 92
II.4.5.1 Conversion du monoxyde de carbone 92

II.4.5.2 Capture du dioxyde de carbone 93
II.4.5.3 Performance de la centrale avec capture du CO_2 94

II.5 Optimisation et étude de sensibilité 96
II.5.1 Représentation des équilibres liquide-vapeur CO_2 et méthanol 96
II.5.1.1 Choix du modèle thermodynamique 97
II.5.1.2 Ajustement des paramètres du modèle 97
II.5.2 Optimisation du procédé de séparation 101
II.5.2.1 Absorption du CO_2 et co absorption d'hydrogène 101
II.5.2.2 Régénération du solvant 102
II.5.2.3 Compression du dioxyde de carbone 102
II.5 3 Etude paramétrique 103
II.5.3.1 Influence du taux de conversion du CO 103
II.5 3.2 Influence du taux d'absorption du CO_2. 105
II.5.3.3 Influence de la pression de régénération 110
II.5.3.4 Influence de la régénération du solvant par détente 111

III MESURES DE LA SOLUBILITE DE L'HYDROGENE DANS LE METHANOL 113

III.1 Etude bibliographique 113
III.1.1 Méthodes expérimentales 113
III.1.1 Revue des résultats publiés dans la littérature 115

III.2 Méthodologie expérimentale 118
III.2.1 Description de l'appareillage 118
III.2.2 Principe de la mesure 119
III.2.2.1 Chargement du méthanol 119
III.2.2.2 Chargement de l'hydrogène et attente de l'équilibre 121
III.2.2.3 Détermination de la solubilité 121
III.2.3 Étalonnages des capteurs 123
III.2.3.1 Capteurs de température 123
III.2.3.2 Capteurs de pression 123
III.2.3.3 Etalonnage des volumes 126
III.2.3.4 Etalonnage du chromatographe 126
III.2.4 Méthode statique-analytique 128
III.2.5 Méthode statique-synthétique 129

III.3 Modélisation 130
III.3.1 Ajustement des paramètres du coefficient d'interaction H_2-CH_3OH 130
III.3.2 Cohérence des résultats 131
III.3.2.1 Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes à 278 K 131
III.3.2.2 Comparaison avec les résultats publiés 131

III.4 Prise en compte du coefficient d'interaction H_2-CH_3OH dans la simulation 134

III.5 Conclusion 136

IV RESULTATS ET DISCUSSION 138

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE 143

REFERENCES 145

ANNEXES **151**
Annexe 1 : Risques liés aux produits 152
Annexe 2 : Schéma de principe de l'IGCC de Puertollano 154
Annexe 3 : Comparaison des procédés, schémas et bilans matières 155
Annexe 4 : Schémas et bilans matières de l'IGCC avec capture du CO_2 156

Nomenclature

Alphabet latin

C	concentration	mol m^{-3}
D	débit massique	kg s^{-1}
E	facteur d'accélération	
f	fugacité	Pa
G	débit molaire gazeux	mol s^{-1}
G	enthalpie libre	J mol^{-1}
h	enthalpie molaire	J mol^{-1}
h'	enthalpie massique	J kg^{-1}
$\mathcal{H}$	constante de la loi de Henry	Pa
k	constante de vitesse d'une réaction de pseudo premier ordre	s^{-1}
k	constante de vitesse d'une réaction de deuxième ordre	m^3 $kmol^{-1}$ s^{-1}
k_G	coefficient de transfert côté gaz	mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}
k_L	coefficient de transfert côté liquide	m s^{-1}
L	débit molaire liquide	mol s^{-1}
M	masse molaire	kg mol^{-1}
n	nombre de moles	mol
N	nombre d'étages théoriques	
P	pression	Pa
P_i	pression partielle	Pa
P_v	pression de vapeur	Pa
$\mathcal{P}$	puissance électrique	W
Q	énergie thermique massique	J kg^{-1}
r	vitesse de réaction	mol m^{-3} s^{-1}
R	constante des gaz parfaits	8,314 J K^{-1} mol^{-1}
T	température	K
T_r	température réduite *(= T/T_c)*	
v	volume molaire	m^3 mol
V	volume	m^3
w	travail massique	J kg^{-1}
x	fraction molaire en phase liquide	
y	fraction molaire en phase gazeuse	
Z	facteur de compressibilité	

Alphabet grec

α	taux de charge en soluté dans un solvant	mol mol^{-1}
β	rapport des débits molaires de vapeur sur monoxyde de carbone pour la réaction de conversion du CO	
δ	taux résiduel de CO_2 dans le solvant régénéré	mol mol^{-1}
φ	coefficient de fugacité	
γ	coefficient d'activité	
μ	viscosité dynamique	Pa s
θ	rendement électrique net sur PCI voir formule (II.1)	%
$\Delta\theta$	différence de rendement électrique	%
ρ	ratio de compression voir formule (II.5)	
η	rendement isentropique voir formule (II.7)	
τ	coefficient d'interaction binaire pour le modèle Uniquac (II.33)	
Φ	flux moyen par unité d'aire interfaciale	mol m^{-2} s^{-1}

Indices inférieurs

abs	absorption
ads	adsorption
aux	auxiliaires
c	relatif au point critique
coke	charbon
comp	compresseur
CO_2	relatif au dioxyde de carbone séparé
éb	ébullition
élec	électrique
E	grandeur d'excès
f	fusion
G	gaz
i	interface
L	liquide
nom	nominal
th	thermique

indices supérieurs

l	phase liquide
o	corps pur
s	relatif à l'isentrope
v	phase vapeur
α	relatif soit à la phase vapeur soit à la phase liquide
*	à l'équilibre

Les unités communément utilisées dans l'industrie sont choisies pour les paragraphes décrivant les procédés et les résultats relatifs au procédé. Les unités sont alors le bar pour la pression et le °C pour la température.

Abréviations

ASU	Air Separation Unit : unité de séparation de l'air
HRSG	Heat Recovery Steam Generator : chaudière à vapeur
IGCC	Integrated Gazéification Combined Cycle
TAC	Turbine A Combustion
TAV	Turbine A Vapeur
BP	Basse Pression
MP	Moyenne Pression
HP	Haute Pression
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PSA	Pressure Swing Adsorption

Notation des composés

DEA	DiEthanolAmine	$C_4H_{11}NO_2$
DGA	DiGlycolAmine	$C_4H_{11}NO_2$
DIPA	DiIsoPropanolAmine	$C_6H_{15}NO_2$
MEA	MonoEthanolAmine	C_2H_7NO
MDEA	MéthylDiEtanolAmine	$C_5H_{13}NO_2$
AMP	2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol	$C_4H_{11}NO$
PZ	Piperazine	$C_4H_{10}N_2$

PC	Propylène Carbonate	$C_4H_6O_3$
NMP	NMéthylPyrrolidone	C_5H_9NO
NMF	NMéthylFormamide	$C_5H_9NO_2$
NAM	NAcétylMorpholine	$C_6H_{11}NO_2$
AR	Argon	AR
CO_2	dioxyde de carbone	CO_2
CO	monoxide de carbone	CO
CH_3OH	méthanol	CH_3OH
COS	Sulfure de Carbonyle	COS
CH_4	méthane	CH_4
H_2	hydrogène	H_2
H_2S	Sulfure d'hydrogène	H_2S
O_2	oxygène	O_2
N_2	azote	N_2

Introduction

Les observations atmosphériques montrent que la température moyenne de notre planète ne cesse d'augmenter. En 1998 et en 2001 elle fut de 0,59 °C et 0,43 °C au-dessus de la température moyenne des années 1961 – 1990, et 1998 fut l'année la plus chaude des dernières 1200 années. Depuis 150 ans, (voir Figure 1), la température a augmenté de 0,6 à 1°C. La teneur en dioxyde de carbone était de 287 ppm en 1850, 296 ppm en 1900, 310 en 1950, 337 en 1980 et elle était de 364 ppm en 1997, Berger A. (2002). Le taux d'augmentation du CO_2 atmosphérique était de 1,5 ppm, soit 0,4 %, par an durant les deux dernières décennies. Une telle augmentation ne s'est pas produite depuis les derniers 20000 ans, et les variations naturelles résultant des activités solaires et volcaniques ne suffisent pas à expliquer de tels phénomènes. C'est à Genève en février 1979 que s'est tenue la première conférence mondiale sur le Climat, premier pas de la mobilisation de la communauté scientifique, alertée par l'observation du réchauffement climatique. Le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) créent en 1988 le Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat (GIEC, ou IPCC en anglais) et l'étude de conséquences des rejets anthropiques. Ce groupe d'experts a en effet reçu mandat d'évaluer l'état des connaissances concernant le système climatique, ses changements, les incidences de ces changements sur l'environnement, sur l'économie et le social, et les stratégies à envisager. Son rôle est "d'expertiser l'information scientifique, technique et socio-économique qui concerne le risque de changement climatique provoqué par l'homme". Le GIEC a publié son premier rapport d'évaluation en 1990, le second en décembre 1995, le troisième en 2001. Il conclut que « l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre depuis l'époque préindustrielle (c'est-à-dire depuis 1750 environ) a conduit à un « forçage radiatif » du climat qui tend à réchauffer la surface du globe et à produire d'autres changements climatiques », Albritton et al. (2001). L'objectif souhaité par les experts est de réduire puis stabiliser la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère à 450 ppm environ en 2100. A la suite du sommet de Kyoto en décembre 1997, un « protocole » est élaboré, chaque pays signataire s'engage pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre à 6 % sous le niveau de 1990 à l'horizon 2010. Chaque pays et groupe de pays (l'Europe par exemple) se voient attribuer un objectif spécifique, en fonction de leurs niveaux d'émission, de leurs capacités en puits de carbone et de leurs niveaux de développement industriel (émission de 92 % des émissions 1990 pour l'Europe en 2010).

L'activité humaine augmente la composition chimique de l'atmosphère en dioxyde de carbone, et en gaz tels que le méthane ou les HCFC. Ces gaz possèdent des bandes d'absorption significatives dans l'infrarouge thermique, contribuant à l'augmentation de l'effet de serre. Il est vrai que sans ce phénomène naturel, la température effective à la surface du globe serait de – 18°C. Un tiers des radiations solaires interceptées par la Terre est réfléchi, deux tiers sont absorbés, puis émis dans la gamme des rayonnements infra rouges. Vapeur d'eau, nuages et dioxyde de carbone absorbent jusqu'à 95% du rayonnement infra rouge réfléchi par la terre, en les absorbant ils s'échauffent. Ce phénomène augmente la température du

système atmosphérique et celle de la surface terrestre. De ce fait la Terre va rayonner de plus en plus d'énergie, et ceci jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint. Les puits de carbone, gigantesques réservoirs naturels, ne permettent de réduire la quantité de carbone de l'atmosphère que très lentement, et c'est finalement tout le cycle du carbone sur Terre qui est modifié.

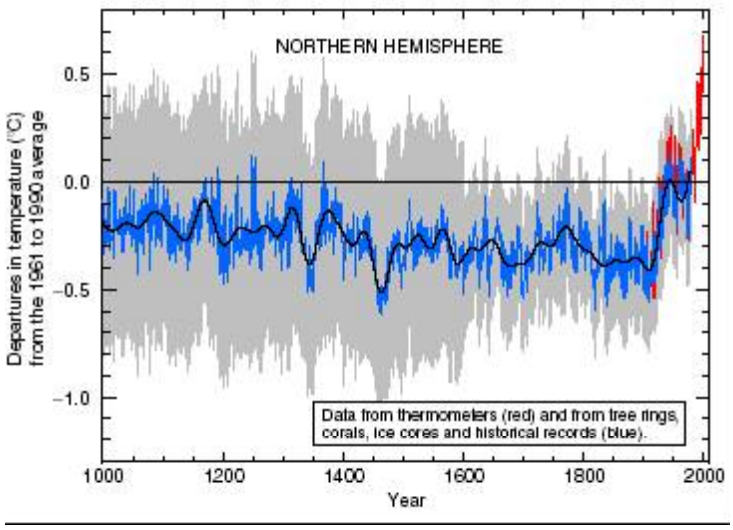


Figure 1 : Changements climatiques, d'après Albritton et al. (2001)

La durée de vie des gaz à effet de serre est plus ou moins longue, 10 ans pour le méthane, mais jusqu'à 200 ans pour le dioxyde de carbone. Il existe deux solutions de réduction des émissions de dioxyde de carbone: réduire la consommation de combustibles fossiles et s'orienter vers des technologies non émettrices ou stocker le CO_2 produit afin de tenter de fermer le cycle de carbone. La première solution repose sur le déploiement des utilisations des énergies renouvelables ou encore sur l'amélioration des rendements énergétiques. La seconde solution est fondée sur la capture et la séquestration du gaz carbonique.

Le dioxyde de carbone d'origine anthropique provient essentiellement de la combustion de combustibles fossiles pour la production d'électricité, de l'industrie, du chauffage et du transport. Les débits de dioxyde de carbone les plus importants et les plus concentrés sont émis par les deux premiers secteurs, ils permettent des investissements de réduction d'émissions ciblés, ce qui n'est pas le cas des deux secteurs suivants, très dispersés, et pourtant en constante croissance. En ce qui concerne la production d'électricité 85 % des combustibles utilisés proviennent du carbone sous toutes ses formes. Les centrales thermiques classiques fournissent, à partir des énergies fossiles (gaz, fioul et surtout charbon), 64 % de l'électricité consommée dans le monde. Dans les vingt prochaines années, le gaz naturel remplacera partiellement le charbon dans les pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), et sa consommation mondiale atteindra le double de son niveau de 1997. Le gaz naturel est un combustible plus propre que le charbon, même si sa combustion émet du dioxyde de carbone. Cependant le charbon est une ressource abondante en Chine, et en Inde, il continuera d'être largement utilisé pour la production d'électricité dans ces pays dont les secteurs industriels sont en croissance rapide. Les enjeux, pour une production d'électricité propre issue du charbon, résident entre

autre dans un effort de recherche et développement pour augmenter l'efficacité et les performances environnementales des centrales de production d'électricité à base de gazéification du charbon. Or la production thermique d'énergie électrique doit répondre aux impératifs économiques tout en respectant et anticipant les réglementations en matière d'environnement. Les centrales classiques au charbon ont, en général, des performances faibles et des émissions élevées de polluants. Depuis quelques années, les technologies mises en œuvre dans les IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) ou systèmes de production d'électricité par gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné, promettent de meilleures performances environnementales. Leurs perspectives de développement en feraient la filière propre pour la production d'électricité à partir de charbon. Ainsi la conception des IGCC permet la réduction des émissions de composés soufrés SO_2, et d'oxydes d'azote NO_x, et la réduction des volumes de déchets. Leur rendement électrique est plus élevé grâce au haut rendement du cycle combiné et au niveau élevé d'intégration avec ce dernier, leurs besoins en eau sont plus faibles que les centrales conventionnelles. Par contre elles sont émettrices de très grandes quantités de dioxyde de carbone, en moyenne 800 g kWh^{-1} pour l'IGCC et les centrales à charbon pulvérisé, contre 350 g kWh^{-1} pour les cycles combiné gaz. Ceci porte les émissions de CO_2 d'une centrale IGCC de 312 MW telle que celle de Puertollano à environ 240 tonne h^{-1}. Ces flux importants de CO_2 émis par les IGCC justifient l'étude de l'intégration d'une unité de séparation de ce composé, ainsi que celle de sa séquestration incluant son transport et son stockage. De futurs systèmes basés sur la gazéification du charbon, ou autres combustibles à base de carbones, pourraient produire de façon flexible de l'électricité, de la vapeur, et de l'hydrogène. L'hydrogène serait alors le nouveau combustible pour les besoins du transport, le CO_2 pouvant être éventuellement utilisé ou bien séquestré. La capture massive de dioxyde de carbone exige que l'on s'intéresse activement à sa séquestration. Les lieux de stockage « naturels » sont les réservoirs d'hydrocarbures (gaz et pétrole) qui ne sont plus productifs ou en phase de déclin, les veines de charbon non exploitables et les aquifères profonds. Ainsi pour l'Europe le site de Sleipner, un aquifère profond sous la mer du Nord, a fait et fait encore l'objet de projets européens menés par Statoil, Torp T. (2000).

L'objectif de cette thèse est l'étude prospective de la capture du dioxyde de carbone dans les systèmes de production d'électricité à base de gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné. La configuration IGCC choisie pour cette étude est celle de Puertollano en Espagne pour laquelle nous avons pu disposer des connaissances techniques d'EdF. En effet, en association avec d'autres électriciens européens et avec le soutien de l'Union européenne, dans le cadre du programme européen "Thermie", Electricité de France a contribué à la réalisation de cette centrale IGCC. Elle est alimentée par un combustible locale à Puertollano à base de charbon et de coke de pétrole. Selon le choix d'EdF nous avons orienté cette thèse vers les techniques de séparation par absorption et adsorption, les techniques membranaires ayant fait l'objet d'une thèse antérieure. Pour éviter toute influence de conditions locales, le combustible pris en compte est du charbon dit de qualité internationale standard contenant 1% de soufre, 15% de cendres, 2% d'humidité et 32% de matières volatiles, le reste étant du carbone fixe. De même, les conditions ambiantes de la simulation sont les conditions standards du niveau de la mer : pression atmosphérique, 15°C et 60% d'humidité relative.

I Revue des procédés de capture du dioxyde de carbone par absorption et adsorption

I.1 SEPARATION PAR ABSORPTION CHIMIQUE

I.1.1 Principes de l'absorption chimique

I.1.1.1 Rappel théorique sur l'absorption

L'absorption consiste à mettre en contact un mélange de gaz et un liquide afin de solubiliser préférentiellement un composé. Dans le liquide, ou solvant, le composé dissous s'appelle le soluté. Cette opération nécessite un transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. La désorption de ce composé s'effectue quand le transfert se fait de la phase liquide à la phase gazeuse. La solubilité du gaz dans le liquide, à température et pression donnée, est la concentration du gaz dissous dans le liquide à l'équilibre. A une température fixée, la solubilité du composé s'accroît avec la pression. Dans le cas d'une solution idéale on écrit, à l'équilibre, que la pression partielle d'un composé A, P_A^*, est égal au produit de sa pression de vapeur P_v à la même température, par la fraction molaire en phase liquide x_A, il s'agit de la loi de Raoult,

$$P_A^* = P_v x_A \qquad \text{I.1}$$

Dans le cas d'une solution non idéale, si la dilution est importante, ou la pression basse, la loi de Henry est généralement applicable. La pression partielle à l'équilibre P_A^*, du gaz dissous est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide,

$$P_A^* = \mathcal{H} x_A \qquad \text{I.2}$$

où $\mathcal{H}$ est le coefficient de la loi de Henry, lequel dépend de la température. Dans le cas où le gaz dissous réagit avec le solvant cette loi peut s'appliquer à la fraction dissoute n'ayant pas réagi. Dans le procédé d'absorption chimique se produit une réaction chimique entre le composé gazeux à séparer et un constituant de la phase liquide. Cette réaction est le plus souvent réversible. Le soluté absorbé réagit rapidement ce qui permet de réduire la pression partielle d'équilibre du soluté. La concentration du composé volatil dans le solvant dépend de l'avancement de la réaction, et de la concentration en soluté dans la solution (amines dans l'eau par exemple) et de la pression et de la température.

Dans le processus d'absorption il se produit un transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide. C'est la différence de potentiel définie comme écart à l'équilibre, exprimée en concentration (en mol m^{-3}), qui crée le flux de transfert de matière à l'interface. On suppose que le gaz et le liquide sont à l'équilibre à l'interface liquide vapeur, et que la concentration C_A* correspond à l'équilibre avec la pression partielle

P_{Ai}. k_L est le coefficient de transfert au sein du liquide, (en m s^{-1}), k_G est le coefficient de transfert au sein du gaz (en mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}) et ϕ_A est le flux spécifique d'absorption par unité d'aire interfaciale :

$$\phi_A = k_G\left(P_A - P_{Ai}^*\right) = k_L\left(C_A^* - C_A\right) \qquad \text{I.3}$$

P_{Ai}^* pression partielle de A à l'interface à l'équilibre

C_A* concentration en gaz dissous A à l'interface à l'équilibre avec P_{Ai}^*

P_A pression partielle de A dans le gaz

C_A concentration en gaz dissous A dans le liquide

Dans le modèle du film de Whitman on exprime que la résistance au transfert est localisée dans le film mince stagnant adjacent à l'interface. Le transfert de matière du côté du liquide s'effectue par diffusion moléculaire. La concentration en gaz dissous dans le film décroît linéairement de l'interface C_A* jusqu'à la limite du sein du liquide C_A. Dans le sein du liquide, au delà du film, on considère que la concentration en A est uniforme du fait des turbulences. En présence d'une réaction chimique les profils de concentration ne sont plus linéaires dans le film, l'absorption est suivie d'une réaction chimique, ce qui augmente le flux d'absorption. On définit alors le facteur d'accélération E, rapport du flux moyen d'absorption dans le liquide en présence de réaction au flux d'absorption pour un phénomène purement physique et s'il n'y a pas de gaz dissous au sein du liquide :

$$\phi_A = E\, k_L C_A^* \qquad \text{I.4}$$

I.1.1.2 Mise en œuvre industrielle

L'absorption chimique nécessite une colonne de séparation dans laquelle le transfert de matière est favorisé par une importante surface de contact entre le liquide et le gaz. Les colonnes d'absorption sont généralement des colonnes à plateaux ou à garnissage. Les plateaux permettent de diviser le gaz en petites bulles dans un flux ascendant vertical. Celles ci sont introduites dans la phase liquide laquelle circule horizontalement, le gaz et le liquide circulent donc à courant croisés. Les colonnes à garnissage permettent de diviser le flux de liquide en films fins à travers le gaz circulant à contre courant.

Le gaz à purifier est introduit en pied de colonne d'absorption, tandis que la solution est introduite en tête de colonne, (Figure 2). La solution riche en soluté s'écoulant en pied de colonne est réchauffé, dans un échangeur croisé avec la solution pauvre, c'est à dire avec la solution régénéré. Cette solution riche est alors introduite dans la colonne de régénération. Dans les unités traitant les gaz acides à pression élevée un ballon de détente maintenu à pression intermédiaire est parfois utilisé avant la colonne de régénération. Le solvant pauvre provenant de la colonne de régénération, après un premier refroidissement dans l'échangeur avec le solvant riche, puis refroidissement plus poussé avec de l'air ou de l'eau, est réintroduit dans la colonne d'absorption. Le gaz séparé sortant de la tête de la colonne de régénération contient de la vapeur d'eau, laquelle est condensée puis recyclée dans la colonne de régénération. Le gaz acide restant est envoyé vers un stockage.

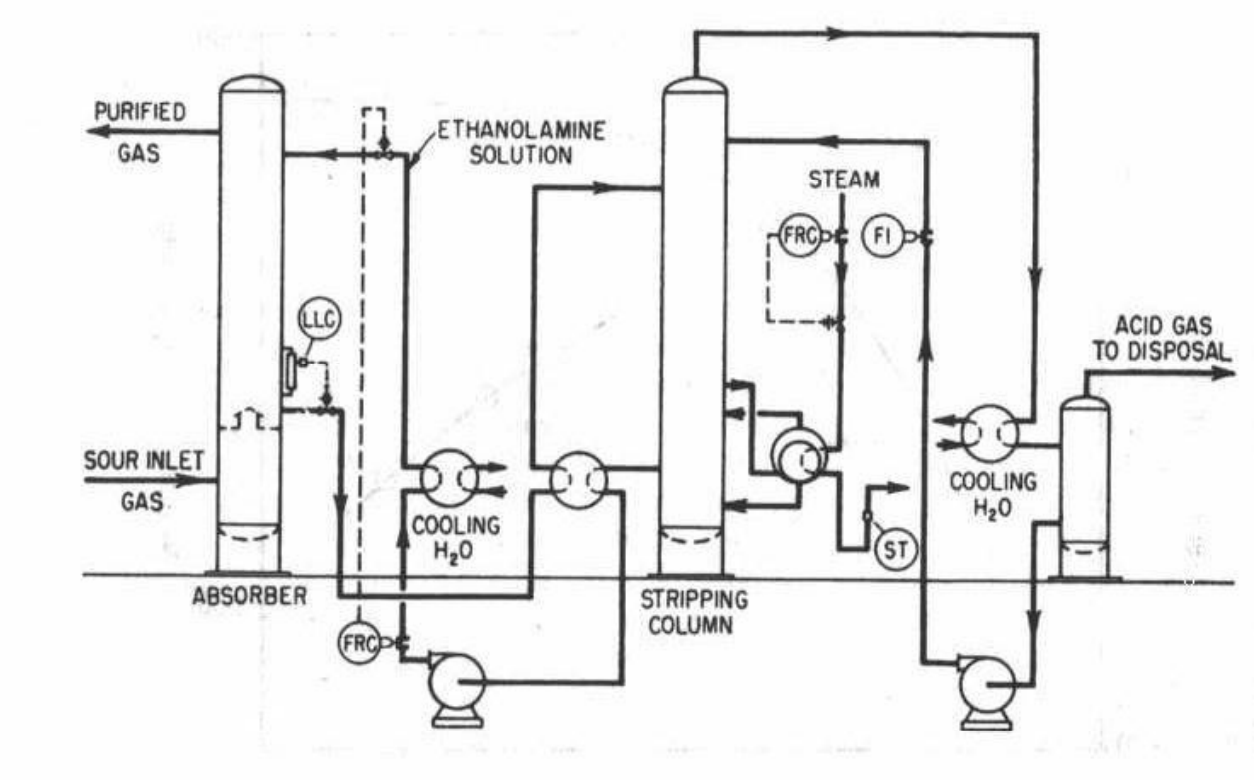


Figure 2 : Schéma d'une absorption chimique, Kohl et Nielsen (1997)

La chaleur nécessaire pour la régénération est apportée par de la vapeur par l'intermédiaire d'un rebouilleur. Elle permet d'élever la température de la solution riche jusqu'à la température de bulle du solvant pauvre (sous forme de chaleur sensible), d'apporter la chaleur de dissociation des composés ayant réagi, de déplacer l'équilibre de réaction afin de libérer le gaz acide, et de vaporiser la solution aqueuse faisant office de reflux dans la colonne (sous forme de chaleur latente de vaporisation).

I.1.2 Généralités sur l'absorption chimique

I.1.2.1 Les alcanolamines

Parmi les solvants chimiques, les solutions d'alcanolamines sont les plus couramment utilisés dans les procédés d'absorption des gaz acides. Le gaz réagit chimiquement avec l'absorbant liquide pour former des complexes plus ou moins faiblement liés. La structure moléculaire des alcanolamines contient au moins un groupement hydroxyle (– OH) et un groupement amine (- N) ; le groupement hydroxyle augmente la solubilité dans l'eau et diminue la pression de vapeur de la solution aqueuse et le groupement amine fournit l'alcalinité nécessaire en solution aqueuse pour assurer l'absorption des gaz acides H_2S et de CO_2.

La MonoEthanolAmine MEA et la DiGlycolAmine DGA, amines primaires, la DiEthanolAmine DEA, amine secondaire, et la MéthylDiEthanolAmine MDEA, amine tertiaire sont les amines les plus utilisées. La MEA est l'amine la plus réactive avec un groupe éthanol lié à l'atome d'azote, elle réagit rapidement avec les gaz acides, et permet des séparations de grande qualité en terme de puretés de produits séparés. Cependant sa capacité d'absorption du dioxyde de carbone est relativement faible. Elle

réagit irréversiblement avec le sulfure de carbone et le disulfure de carbone, CS et CS_2, en produits de dégradation. La DGA a des performances similaires mais avec une pression de vapeur plus basse, entraînant moins de pertes par évaporation, elle avait d'ailleurs été développée comme solvant substitut de la MEA pour cette raison. Elle réagit de façon réversible avec le CS et le CS_2, ce qui la rend intéressante dans les applications pétrolières. Les amines secondaires étant de moins fortes bases sont moins réactives et sont utilisées pour des applications moins exigeantes en terme de séparation.

Les amines tertiaires sont des bases plus faibles. Elles réagissent plus rapidement avec l'H_2S qu'avec le CO_2, et sont utilisées pour leur sélectivité. Leur capacité d'absorption est nettement plus élevée que celle des amines primaires et secondaires. La présence d'une importante pression partielle de CO_2 associée à un objectif modéré en ce qui concerne les performances de séparation rendent la MDEA intéressante.

Les amines à encombrement stérique, telles que la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol, l'AMP, sont des amines primaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone tertiaire ou des amines secondaires dans lesquelles le groupe amine est lié à un carbone secondaire ou tertiaire. Enfin de grands groupes industriels commercialisent des formulations spécifiques de mélange d'amines ou d'amines additivées d'activateurs et d'inhibiteurs de corrosion.

I.I.2.2 Mécanismes réactionnels

Dans ce qui suit nous noterons les amines primaires et secondaires sous la forme R_1R_2NH, où R_1=H et R_2=C_2H_4OH pour la MEA, et R_1=R_2=C_2H_4OH pour la DEA, et les amines tertiaires sous la forme $R_1R_2R_3N$, avec R_1=R_2=C_2H_4OH et R_3=CH_3. Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO_2 dans les amines primaires et secondaires en présence de H_2O comprend la formation d'un zwitterion par la réaction I, $R_1R_2NH^+COO^-$, suivi d'une deprotonation par une base ou une molécule d'eau pour produire un ion carbamate stable $R_1R_2NCOO^-$ et une base protonée. La réaction I est rapide mais de vitesse finie, la réaction d'échange de proton II est considérée comme étant instantanée. Les réactions dans les amines primaires et secondaires entraînent donc une dégradation par formation de sels stables, les carbamates.

$$R_1R_2NH + CO_2 \Leftrightarrow R_1R_2NH^+COO^- \quad \text{I}$$

$$R_1R_2NH^+COO^- + \text{Base} \Leftrightarrow R_1R_2NCOO^- + \text{Base protonée} \quad \text{II}$$

La réaction globale est

$$2R_1R_2NH + CO_2 \Leftrightarrow R_1R_2NH_2^+ + R_1R_2NCOO^- \quad \text{III}$$

La réaction IV permet l'hydrolyse du carbamate et libère du bicarbonate. Cette réaction est lente.

$$R_1R_2NCOO^- + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2NH + HCO_3^- \quad \text{IV}$$

En ce qui concerne les amines à encombrement stérique, leur structure entraîne l'instabilité du carbamate. Les réactions de formation du zwitterion sont plus lentes à cause de cet encombrement stérique mais l'hydrolyse favorisée du carbamate permet de rendre globalement le processus plus rapide Hook R. J. (1997). Ainsi les concentrations en bicarbonates sont plus élevées, et la capacité d'absorption de ces solvants plus importante. Les possibilités de désorption de ces molécules sont également facilitées.

La basicité des amines tertiaires en solution aqueuse permet l'hydrolyse du CO_2 et la formation de bicarbonate HCO_3^- et d'amines protonées $R_1R_2R_3NH^+$, ce qui revient à un simple échange de proton.

$$R_1R_2\ R_3N + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^- \qquad V$$

Par analogie avec le mécanisme de formation du carbamate, certains auteurs s'interrogent sur la possibilité de formation d'un alkylcarbonate $R_1R_2R_3N^+COO^-$ par réaction de l'amine et du CO_2 et qui produirait une amine tertiaire protonée et un bicarbonate HCO_3^-, Mathonat et al. (1997). Ou encore supposent que l'action d'un doublet électronique libre de l'atome d'azote de l'amine tertiaire sur une molécule d'eau forme un complexe activé $R_1R_2R_{3,}NH_2O$, lequel va ensuite réagir sur le CO_2 pour conduire à l'amine protonée et un ion hydrogénocarbonate $R_1R_2R_3NH^+$. Les réactions d'absorption dans les amines tertiaires sont plus lentes que celles des amines primaires ou secondaires, bases plus fortes. Ainsi la vitesse d'absorption du CO_2 dans la MEA est 30 fois plus rapide que dans la TEA et la vitesse d'absorption dans la DEA est 15 fois plus rapide que dans la TEA, Lemoine B. (1995).

Ses deux fonctions amines et sa structure cyclique confèrent à la Pipérazine une haute réactivité. La constante de vitesse de réaction (de second ordre exprimée en $m^3\ kmol^{-1}\ s^{-1}$), du CO_2 dans des solutions de Pipérazine est plus importante d'un facteur 7,6 avec la MEA, ou d'un facteur 50 avec la DEA à 298,15 K, tandis que la stabilité du carbamate formé est comparable à celle d'une amine primaire Bishnoi et Rochelle (2000), elle est surtout utilisée comme additif.

La solubilité du CO_2 est plus importante dans les solutions aqueuses d'amines tertiaires que dans les solutions aqueuses d'amines primaires ou secondaires. Il faut une mole d'amine tertiaire au lieu de deux moles d'amine primaire ou secondaire pour absorber une mole de dioxyde de carbone. La capacité d'absorption dans l'AMP, est plus importante que dans la MEA à 313,15 K, Kohl et Nielsen (1997), et Hook R. J. (1997). Sa capacité d'absorption est comparable à celle de la MDEA Xiao et al. (2000), et sa vitesse de réaction est plus élevée. Par contre à plus haute température sa capacité d'absorption est inférieure, le CO_2 est donc plus facile à désorber.

I.1.2.3 Enthalpie de réaction

L'enthalpie de réaction du CO_2 dans les solutions aqueuses d'amines est dépendante du taux de charge en CO_2, et dans une moindre mesure de la température. Elle augmente des amines tertiaires aux amines primaires, voir les Tableaux 1 et 2 où elle est exprimée en kJ par mole de gaz absorbé.

T (K)	Amine	Δh (kJ mol^{-1})
313,15	MDEA 30%	49
353,15	MDEA 30%	55
373,15	MDEA 30%	58

Tableau 1 : Enthalpies de réaction du CO_2 à taux de charge tendant vers zéro, Mathonat et Mayer (1997)

Amine	Δh (kJ mol^{-1})
MEA	84,4
DEA	66,8
DGA	86,7
MDEA	48,5

Tableau 2 : Enthalpies de réaction du CO_2, Austgen D. (1989)

La chaleur à apporter pour la régénération des amines tertiaires est moins élevée que pour les amines secondaires et surtout primaires.

I.1.2.4 Corrosion

Dans les unités de séparation, les sections où la concentration en gaz acides est la plus forte, et celles où la température est la plus élevée, sont les plus exposées à la corrosion (partie haute de la colonne de régénération, dans le condenseur de tête, et dans le bas de colonne d'absorption). La forte corrosivité des amines primaires comme la MEA est due à l'impossibilité de désorber complètement le CO_2 qui reste sous forme d'ion carbamate $MEACOO^-$ dans la solution régénérée ; cet ion agit comme un sel thermiquement stable d'acide et sa concentration dans la solution est directement reliée à la chute du pH du mélange. Ces anions carbamates et anions de sels stables agissent de manière indirecte sur la corrosion en se complexant avec les ions ferreux ou ferriques. Ils empêchent la formation d'un film d'oxyde ferreux qui atténue l'attaque de l'acier carbone par les gaz acides. La vitesse de corrosion augmente avec le taux de charge. Les amines primaires sont nettement plus corrosives que les amines secondaires, ainsi le taux de charge des amines primaires sera plus limité que celui des amines secondaires. L'utilisation des amines tertiaires est intéressante car nettement moins corrosive.

I.1.2.5 Pertes en solvant par dégradation

Les impuretés présentes dans le gaz à traiter, telles que le SO_2, peuvent entraîner la formation irréversible de produits de dégradation, Yeh et Bai (1999). La plupart des alcanolamines réagissent avec le CO_2 pour former des produits de dégradation, il s'agit d'un processus parfois irréversible. Ces dégradations provoquent une baisse de capacité du solvant, un accroissement de sa viscosité, et la tendance au moussage. La stabilité chimique des amines augmente avec le degré de substitution de l'azote. Les amines primaires sont les plus exposées à la dégradation d'amines par oxydation directe en acide organique (acide formique, acétique, oxalique). La formation de polymères par la DEA est catalysée par la présence du CO_2 qui n'est pas consommé mais sert de catalyseur (réaction réversible). La DGA réagit avec le CO_2 pour former de l'urée, ce qui conduit à l'augmentation de la viscosité de la solution, la réaction est réversible et tout le solvant peut être régénéré. Par contre les amines tertiaires ne sont pas dégradées. Les amines à encombrement stérique présentent une meilleure capacité à résister à la dégradation, Hook R. J. (1997), que les amines non substituées équivalentes.

On utilise diverses techniques commercialement développées pour la régénération complète des amines. La distillation sous haute pression ou à pression atmosphérique est employée dans le cas des amines primaires; les amines secondaires et tertiaires se décomposant à pression atmosphérique, on utilise alors la distillation sous vide, l'échange d'ion ou l'électrodialyse pour les purifier. Kohl et Nielsen (1997) préconisent la régénération totale quand la concentration en sels dépasse 10 % de la concentration en amine active, Madeline J. B. (2001).

I.1.3 Mélanges de solvants chimiques

Les mélanges d'amines sont souvent des mélanges de solutions aqueuses d'amines tertiaires, dans lesquelles quelques pour cents d'amines sont remplacés par des amines primaires. Par exemple la MDEA avec la MEA, ou la DEA. On rencontre également de la MDEA activée par l'ajout de faibles concentrations de Pipérazine, PZ.

I.1.3.1 Mécanisme réactionnel et cinétique d'absorption

L'ajout d'une amine primaire ou secondaire à une solution aqueuse d'amine tertiaire, est généralement décrite par le mécanisme réactionnel décrit précédemment pour les amines primaires et secondaires : (Avec R_4=H et R_5=C_2H_4OH pour la MEA, R_4=R_5=C_2H_4OH pour la DEA, et R_1=R_2=C_2H_4OH et R_3=CH_3 pour la MDEA).

$$CO_2 + 2R_4R_5NH \Leftrightarrow R_4R_5NCOO^- + R_4R_5NH_2^+ \quad \text{VI}$$

$$R_4R_5NCOO^- + H_2O \Leftrightarrow R_4R_5NH + HCO_3^- \quad \text{VII}$$

$$R_1R_2R_3N + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^- \quad \text{VIII}$$

Et elles font intervenir des réactions entre amines et amines protonées selon la réaction d'échange de proton IX qui permet de déprotoner l'amine primaire ou secondaire.

$$R_4R_5NH_2^+ + R_1R_2R_3N \Leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ + R_4R_5NH \quad \text{IX}$$

L'ajout d'amine primaire, secondaire ou de pipérazine dans une solution d'amine tertiaire permet l'accélération du processus d'absorption. La mesure du flux d'absorption de CO_2 dans des mélanges MEA et MDEA permet le calcul du facteur d'accélération (voir l'expression I.4) en fonction du temps de contact, Hagewieshe et al. (1995). L'ajout d'amines primaires permet une augmentation importante du facteur d'accélération, et ceci même aux faibles temps de contact, et pour de faibles concentrations en MEA (voir Tableau 3).

Mélange d'amines à 30 % en solution aqueuse		Facteur d'accélération E	
MDEA (% mass)	MEA (% mass)	0,1 s	10 s
30,0	0,0	2,3	5,9
28,5	1,5	7,5	11,3
27,0	3,0	12,0	17,6
25,5	4,5	15,0	23,0

Tableau 3 : Mélange de MDEA et de MEA, pour 313,15 K et 0,94 atm, Hagewieshe et al. (1995)

Le processus est plus marqué avec les amines primaires qu'avec les amines secondaires : même si la DEA permet une augmentation notable de la vitesse de réaction, elle reste inférieure à ce qui est obtenu avec la MEA, Hagewieshe et al. (1995) et Rinker et al. (2000), (voir Figure 3). L'utilisation du mélange MDEA et Pipérazine (diéthylène diamine ou PZ), de formule chimique $R(NH)_2$, pour la séparation du CO_2 des gaz de synthèse a été développée dés 1970, Xu et al. (1992), et Bishnoi et Rochelle (2000). Une très faible concentration de Pipérazine permet une augmentation notable du flux d'absorption de CO_2 dans la MDEA. Les mélanges de MDEA et de Pipérazine sont plus stables, moins sujets à dégradation,

non corrosifs, et la réduction de la capacité d'absorption due à la présence de Pipérazine est relativement basse Xu et al. (1992).

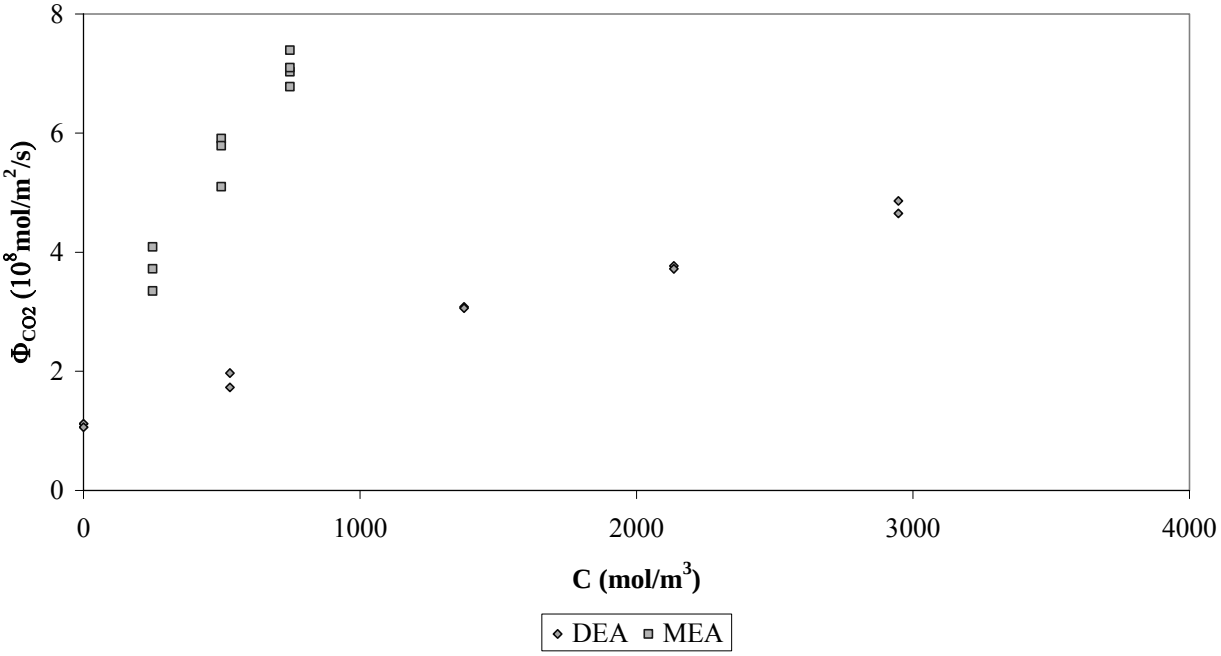


Figure 3 : Influence de la nature de l'amine ajouté dans les mélanges avec la MDEA 30 % mass à 298K, Hagewieshe et al. (1995), Rinker et al. (2000)

La DGA DiGlycolAmine, est une amine qui présente la même réactivité que la MEA mais avec une pression de vapeur bien plus faible. Elle est utilisable en concentration plus élevée en solution. Les mélanges de DGA et de MDEA ont été étudiés par Pacheco et al. (2000) qui se sont intéressé à la variation du facteur d'accélération en fonction de la teneur en DGA. A basse pression partielle de CO_2, (5% mass de DGA dans une solution à 50% d'amines), le facteur d'accélération est multiplié par un facteur qui est d'autant plus important que la température est basse, 15 à 313,15 K 10 à 353,15 K et 5 à 373,15 K. A plus haute pression partielle de CO_2, les effets sont cependant moins importants.

Les mélanges d'amines primaires et d'amines à encombrement stérique, MEA et AMP, en solution sont étudiés par Xiao et al. (2000) pour la séparation du CO_2. L'ajout de faibles quantités de MEA dans l'AMP, (de 0,1 à 0,4 kmol m^{-3} de MEA dans une solution contenant 1,5 kmol m^{-3} d'AMP), entraîne une augmentation de la cinétique d'absorption, et ce phénomène augmente avec la température (entre 303,15 K et 313,15 K).

I.1.3.2 Capacité d'absorption

Alors que la cinétique d'absorption est améliorée par le remplacement de quelques pour-cents d'amines tertiaires par une amine primaire ou secondaire, la capacité d'absorption a tendance à baisser ou à augmenter selon le taux de charge. La solubilité du dioxyde de carbone varie sensiblement quand on augmente la teneur en amine primaire dans le mélange MEA-MDEA pour une concentration totale en amines constante. La mesure des capacités d'absorption de mélanges d'amines MEA et MDEA en solution aqueuse, pour une concentration globale de 30 % mass, et pour 333 K, (voir Figure 4), montre un

faisceau de courbes qui passent par un même point correspondant à la pression partielle du CO_2 de 45 kPa et à un taux de charge, α, de 0,5 environ, Li et Shen, (1992). Au-delà de ce taux de charge, le remplacement de la MDEA par la MEA entraîne une diminution de la capacité d'absorption.

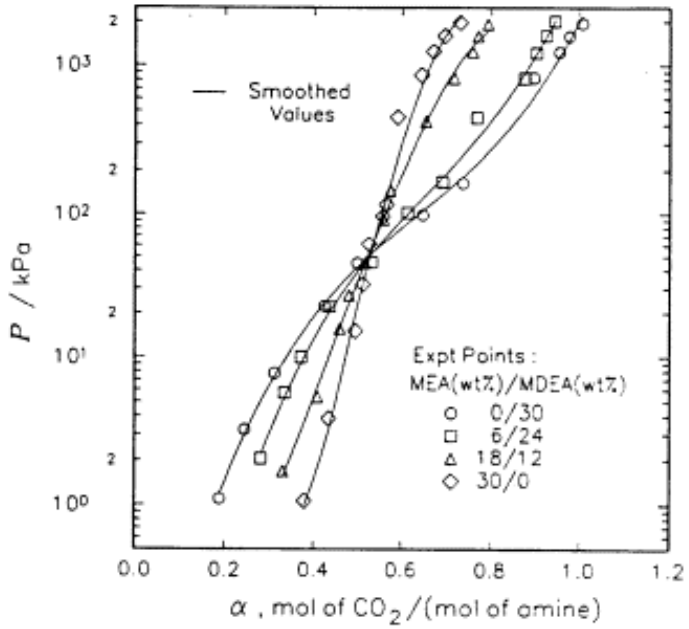


Figure 4 : Solubilité du CO_2 dans les mélanges MEA et MDEA à 333 K, Li et Shen (1992).

Le mélange d'AMP et de DEA a une capacité d'absorption du CO_2 légèrement supérieure (voir Figure 5), par rapport à celle obtenue dans le mélange MDEA et DEA, Murietta et Rebolledo, (1998).

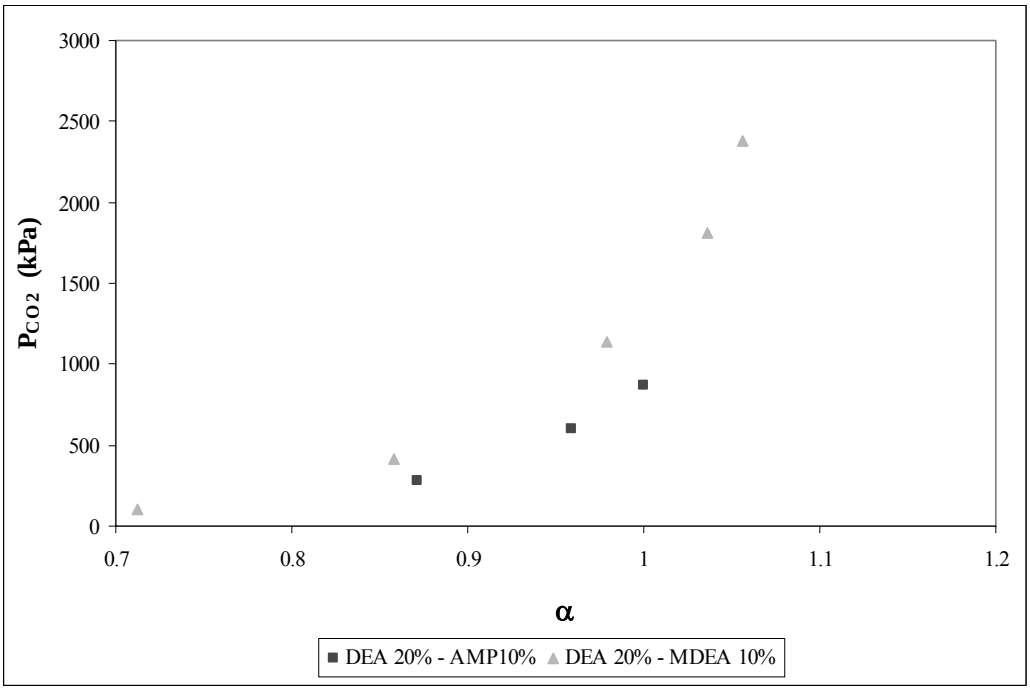


Figure 5 : Solubilité du CO_2 dans les mélanges d'amines en solution à 313,15 K, Murietta et Rebolledo (1998)

I.1.3.3 Désorption du CO_2 dans les mélanges de solvants chimiques

L'ajout d'amine primaire dans une solution aqueuse d'amine tertiaire entraîne une augmentation de l'enthalpie de réaction du CO_2 dans le solvant. Elle vaut, dans une solution aqueuse à 30 % mass de

MEA, environ 85 kJ mol^{-1}, et 74 kJ mol^{-1} dans le mélange 3 % mass de MEA et 27 % mass de MDEA pour un taux de charge α de CO_2 qui tend vers zéro. Cette enthalpie de réaction n'est en revanche que de 62 kJ mol^{-1} dans une solution aqueuse à 30 % mass de MDEA, Jou et Mather (1994).

I.1.4 Autres solvants chimiques

Les solutions aqueuses d'ammoniaque sont des solvants de séparation des gaz acides, il permet également la séparation du SO_2, Yeh et Bai (1999). La sélectivité de la séparation des gaz acides est inférieure à celle des solvants à base d'amines, et les capacités de séparation du CO_2 sont moins élevées du fait de réaction chimiques lentes et complexes, Kolh et Nielsen (1997). Yeh et Bai (1999) comparent cependant les performances de solution aqueuses d'ammoniaque pour la capture du CO_2, avec celles de la MEA. Dans les conditions opératoires étudiées, entre 283 et 313 K, les produits de la réaction entre le CO_2 et l'ammoniaque sont des espèces ioniques en solution mais surtout des cristaux de bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3.

$$NH_{3\ liq}+CO_{2\ gaz} \Leftrightarrow H_2O_{\ liq}+NH_4HCO_{3\ sol} \qquad X$$

Des taux de charge élevés, de 1,2 kg kg^{-1}, ont été atteints avec une solution d'ammoniaque à 7 % mass en solution, alors qu'un taux de charge de 0,4 kg kg^{-1} a été obtenu avec la MEA. Se pose bien sur le problème de la régénération du bicarbonate d'ammonium obtenu. La volatilité du solvant est élevée, les pertes par évaporation dans le gaz traité ne sont pas souhaitables. Corti et al. (2003) ont étudié ce procédé pour niveaux de température et de pressions qui permettent d'éviter la formation de cristaux et de réduire l'évaporation de l'ammoniaque à la fois dans la colonne d'absorption et dans le colonne de régénération. L'absorption s'effectue à 0,3 MPa et la désorption à des pressions supérieures à 2 MPa.. Le taux de solvant qu'il est possible de régénérer est de 81 %.

Citons enfin les procédés de séparation par des solutions de carbonates telles que le carbonate de potassium K_2CO_3. Le processus réactionnel en milieu fortement alcalin est le suivant:

$$CO_2+OH^- \Leftrightarrow HCO_3^- \qquad XI$$

$$HCO_3^- + OH^- \Leftrightarrow CO_3^{=} +H_2O \qquad XII$$

Une température élevée, vers 373 K, permet d'augmenter notablement la vitesse d'absorption, Savage et al. (1980). Un certain nombre de promoteurs réactionnels ont été étudiés. Parmi ceux ci les amines et amines à encombrement stériques. Le mécanisme serait alors, d'après Astaria et al. (1981) :

$$CO_2 + \text{promoteur} \Leftrightarrow \text{intermédiaire} \qquad XIII$$

$$\text{Intermédiaire} + OH^- \Leftrightarrow HCO_3^- + \text{promoteur} \qquad XIV$$

La première réaction serait très rapide à l'interface gaz liquide la seconde aurait lieu dans le sein du liquide pour les amines. A température plus élevée la réaction est suffisamment rapide pour qu'on puisse considérer le processus comme celui d'une catalyse homogène. Parmi les procédés commercialisés le procédé Benfield (commercialisé par UOP) utilise de la DEA comme additif, et le procédé Flexsorb

(Exxon) une amine à encombrement stérique. L'absorption peut être effectuée à 373 K et la désorption s'effectue par baisse de la pression et régénération thermique à 398 K. L'utilisation de ce solvant pour la capture du CO_2 entraîne la recherche de nouveaux additifs plus performants. Rochelle et al. (2003) étudient la piperazine, et notamment la modélisation thermodynamique qui permettrait de représenter le comportement de la solution électrolytique carbonate de potassium et piperazine. La dégradation de la piperazine est étudié dans un réacteur contenant une solution de piperazine et de bicarbonate de potassium ($KHCO_3$) maintenu à température (entre 313 et 333 K) par un bain thermostaté. Un flux d'air saturé en eau, contenant 2 % mol de CO_2 est introduit dans le réacteur. L'analyse régulière de la solution, sur plusieurs jours, montre l'apparition de DEA, principal produit de dégradation.

I.2 SEPARATION PAR ABSORPTION PHYSIQUE

I.2.1 Principe de l'absorption physique

I.2.1.1 Rappel théorique

Le gaz acide est absorbé dans un solvant physique du fait de la différence de solubilité par rapport aux autres constituants de la phase gazeuse. L'équilibre liquide vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse. La désorption consiste en l'opération inverse, c'est à dire la séparation du composé volatil absorbé du solvant. Elle s'effectue simplement par abaissement de la pression, ou par un lavage avec un gaz inerte, sans qu'il soit absolument nécessaire d'apporter de la chaleur. La concentration du composant absorbé en phase liquide, à proximité de la surface, est élevée, et elle limite la vitesse d'absorption, d'où l'importance du choix des internes (garnissage ou plateaux) de la colonne d'absorption dont dépend le renouvellement de la surface de transfert.

I.2.1.2 Mise en œuvre industrielle

L'absorption s'effectue dans une colonne à plateaux ou une colonne à garnissage lesquels permettent un contact gaz liquide efficace entre le gaz de synthèse introduit en pied de colonne et le solvant introduit en tête de colonne. Dans le cas de l'absorption physique, la régénération du solvant s'effectue simplement par détente dans des ballons dits « de flash », le niveau de pression de détente est déterminant. La pression du dernier ballon de détente par exemple peut être de 17 Psia (soit 0,117 MPa abs) pour le procédé méthanol, Hochgesand G. (1970), et la quantité de dioxyde de carbone résiduelle dans le solvant régénéré est alors la valeur en solution correspondant à l'équilibre liquide vapeur à cette pression. La pureté du gaz traité obtenue en tête de colonne d'absorption est alors légèrement supérieure à cette valeur, par exemple 25 ou 30 Psia, (soit 0,17 ou 0,21 MPa abs) soit une pureté de 2,5 à 3 %volume pour une pression totale de 1000 Psia. Des procédés complémentaires permettent de réduire la teneur résiduelle de dioxyde de carbone dans le solvant, et donc d'atteindre des taux de séparation plus importants, ce sont, voir Figure 6 :

- La détente de solvant sous vide ;

- La régénération thermique, dans une colonne disposant d'un rebouilleur ;
- Le lavage à l'azote.

Cette dernière technique n'est pas souhaitée dans le cas de la capture du CO_2, en effet l'importante concentration en azote dans le CO_2 séparé entraînerait des volumes de gaz trop important à transporter.

Les conditions opératoires de la colonne d'absorption sont choisies de manière à maximiser la solubilité du composé volatil dans le solvant, ce qui permet d'en diminuer les débits. La solubilité dans le solvant est d'autant plus importante que la température est basse. Cependant le solvant ne doit pas être trop visqueux à la température choisie, une viscosité élevée augmenterait les temps de transfert, les pertes de charge, les consommations de pompes... En ce qui concerne les pressions, une pression partielle de gaz importante favorise la solubilité de celui ci.

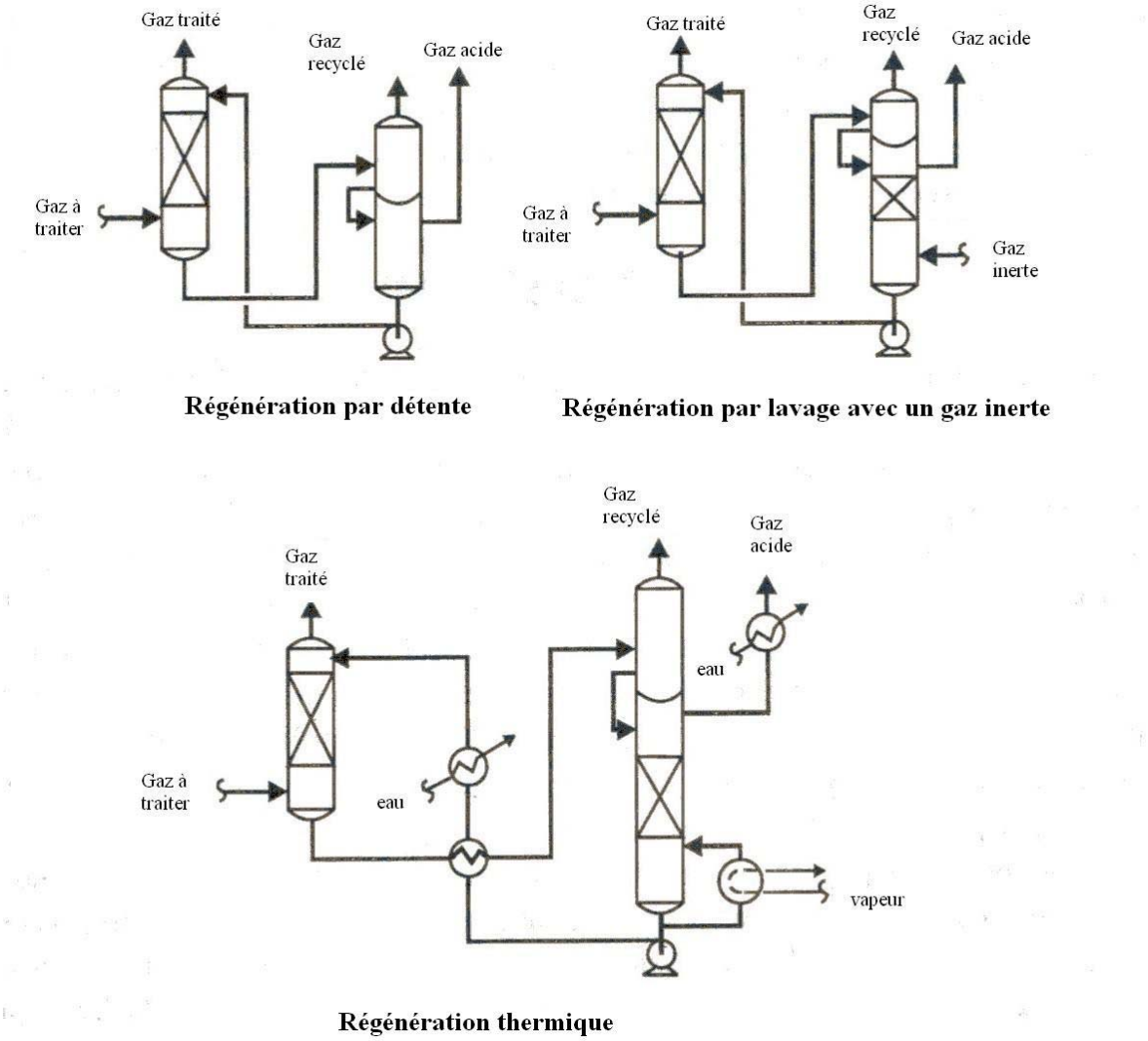


Figure 6 : Schéma des procédés d'absorption physique

Le développement de ces procédés a eu lieu dés les années 1960 en particulier dans les secteurs de la purification des gaz de synthèse issus de la gazéification du charbon ou des fuels lourds, Hochgesand G. (1970). L'absorption physique est largement utilisée pour la séparation des gaz acides des gaz naturels

sous pression, et pour la séparation du CO_2 des flux d'hydrogène dans les unités de reformage du méthane ou de synthèse d'ammoniac par exemple.

I.2.2 Généralités sur l'absorption physique

I.2.2.1 Les solvants physiques

Le premier solvant physique historique est l'eau, mais les gaz acides ont une trop faible solubilité dans l'eau pour que ce solvant puisse être efficace. Le méthanol et le Carbonate de propylène sont les plus anciens solvants commercialisés. Les solvants physiques les plus connus et les plus commercialisés sont rassemblés dans le Tableau 4.

Désignation commerciale du procédé	Selexol®	Purisol	Fluor solvent	Morphysorb®	Rectisol®
Solvant	**DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol** **DMEPG**	**N-Méthyl-Pyrrolidone** **NMP**	**Carbonate de propylène** **PC**	**N-Formyl-Morpholine** **NFM**	**méthanol**
Formule chimique	$(CH_3O(CH_2CH_2O)_xCH_3)$ x entre 3 et 9	C_5H_9NO	$C_4H_6O_3$	$C_5H_9NO_2$	CH_3OH
Licence	Dow Chemical	Lurgi	Fluor Daniel	Krupp	Linde et Lurgi
T maximale (K)	448		338		
P_v à 298,15 K (kPa)	0,097	32	3	9	1,3 (à 293 K)
μ à 298,15 K (Pa s)	5,8	1,65	3	9,5	0,6
$T_{éb}$ (K)	513	475	513	515	338
T_f (K)	250 - 244	249	225	294	175
M (g mol^{-1})	280	99	102	115,3	32

Tableau 4 : Solvant d'absorption physique, d'après Kohl et Nielsen (1997), Bucklin et Schendel (1984)

Le procédé Rectisol® est l'un des plus anciens des procédés d'absorption physique pour la séparation des gaz acides, Hochgesand G. (1970). Ce procédé à base de méthanol a été développé par Linde et Lurgi pour la séparation du dioxyde de carbone dans les gaz de synthèse des unités de production d'hydrogène et d'ammoniac, ou bien pour la séparation des gaz acides de gaz de synthèse issu de la gazéification du charbon. En 2000 plus de 100 unités étaient en fonctionnement ou en construction.

Le Carbonate de Propylène, de formule chimique $C_4H_6O_3$, a été introduit sur le marché en 1960 par une licence Fluor Daniel. Ce fut un des premiers solvants permettant, grâce à un procédé simple, la séparation du CO_2 en grande concentration, sans autre apport d'énergie que celui nécessaire à la pompe de recirculation du solvant, et au compresseur de recyclage du gaz, Bucklin et Schendel (1984). Vient ensuite le procédé Purisol®, basé sur l'utilisation de la N-Méthyl-Pyrrolidone, NMP, dont 7 unités seraient en fonctionnement en 2000. Puis le procédé Selexol® qui utilise un mélange de DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol, DMEPG, de masse moléculaire moyenne d'environ 272 g mol^{-1}. Développé à l'origine par Allied Chemical Corporation puis par Norton, ce procédé est propriété d'Union Carbide en 1990 puis d'UOP depuis 1993. Plus de 55 unités étaient en fonctionnement en 2000. Le Morphysorb® est un procédé qui permet de séparer les gaz acides à partir de gaz à forte concentration, jusqu'à 40 % mol en

CO_2 par exemple, et d'obtenir des gaz purifiés jusqu'à des teneurs résiduelles inférieures à 2 % mol. Ce solvant physique, la N-Formyl-Morpholine, ou encore NFM, a fait l'objet, dans le début des années 1990, de projets de recherche à la fois sur les mesures expérimentales d'équilibre liquide vapeur, de mesures de propriétés physiques, de mesures de coefficients de transfert et de calcul de paramètres d'interactions binaires, Gross et al. (1997).

Citons également le solvant physique appelé Sulfolane, il s'agit du dioxyde de tétra-hydrothiophène, (ou encore $TMSO_2$). Ce solvant physique est commercialisé surtout pour ses capacités de séparation des aromatiques.

I.2.2.2 Sélectivité des solvants

La capacité d'absorption ou solubilité d'un composant dans un solvant physique est le plus souvent exprimée en volume de gaz absorbé par volume de solvant, ou par la fraction molaire en soluté dans le solvant à température et pression partielle de CO_2 données. Les solvants physiques sont choisis en fonction de la nature du gaz (gaz naturel, ou gaz de synthèse), la capacité d'absorption des gaz acides doit être élevée, et leur sélectivité également. La solubilité de l'eau est très importante voire même infinie dans certains solvants physiques comme le Selexol®, (le DMEPG), et la NMP, la présence d'eau dans la phase gazeuse entraîne son accumulation dans le solvant, ce qui peut finir par réduire les capacités d'absorption du solvant. L'H_2S est souvent plus soluble dans les solvants physiques que le CO_2, de même que les composés soufrés tels que le COS et les mercaptans. La NMP solubilise particulièrement bien l'H_2S, elle est utilisée pour sa sélectivité vis à vis du CO_2. La NFM présente une grande solubilité du CO_2 et de l'H_2S et une faible solubilité des hydrocarbures. Le critère de la sélectivité des solvants physiques par rapport à l'hydrogène est intéressant, étant donné l'importance de la valeur de la concentration en hydrogène du gaz de synthèse dans le procédé qui nous intéresse. La solubilité de l'hydrogène est bien supérieure dans le DMEPG, comme on peut le voir Tableau 5, que dans la NMP ou le Carbonate de propylène.

vol vol^{-1}	DMEPG	NMP	PC
H_2	0,013	0,0064	0,0078
CO	0,028	0,021	0,021
CO_2	1	1	1
COS	2,33	2,72	1,88
H_2S	8,93	10,2	3,29
H_2O	733	4000	300

Tableau 5 : Solubilité relative en volume par volume à 298,15 K et 0,1 MPa,

I.2.2.3 Perte de produit par volatilité

Le solvant le plus volatil des solvants étudiés est le méthanol, puis la NMP. Les conditions opératoires d'absorption à température ambiante, ou plus élevées, entraînent une importante perte de solvant, ce qui nécessite un appoint non négligeable. Il est possible d'utiliser une colonne de lavage pour récupérer le solvant qui s'évaporé avec le gaz désorbé, ou avec le gaz de synthèse en sortie l'absorbeur. En conséquence les températures des colonnes d'absorption avec le méthanol ou la NMP sont choisies basses, vers 243 K pour le méthanol et 268 K pour la NMP, il est donc nécessaire de produire des

frigories à l'aide d'un groupe froid. Cependant les températures basses sont favorables à la solubilisation des gaz acides.

Le DMEPG, mélange de DiMéthyl Ethers de Polyethylène Glycol, a des pertes par évaporation minimales du fait de la pression de vapeur très peu élevée même à température ambiante. Par contre il devient visqueux à des températures basses, et ne pourra donc pas être utilisé. De même la NFM, avec une température de fusion de 294 K sera utilisée à température ambiante ou plus élevée. L'ajout de NAM, N-Acétyl-Morpholine dans le NFM améliore les performances de ce solvant en permettant une température d'absorption plus basse. Ainsi le mélange 60 % mass de NAM et 40 % mass de NFM a un point de fusion bas (256 K), la température d'absorption peut être égale à 263 K, Kolbe et Menzel (2000) et Gross et al. (1998).

I.2.2.4 Stabilité chimique et corrosion

Les solvants physiques ne réagissent pas avec les composants usuels des gaz de synthèse. Ils sont stables chimiquement, et non corrosifs, Hochgesand G. (1970). Cependant, le Carbonate de Propylène réagit en présence d'ammoniac et d'amines, en présence d'eau et de CO_2 à température élevée, quelles que soient les conditions opératoires, Bucklin et Schendel (1984). Les solvants physiques sont généralement non corrosifs, et la construction des équipements peut être faite en acier carbone. En particulier la NFM a une très bonne stabilité chimique et elle est biologiquement dégradable. Cette molécule, de structure polaire n'est pas corrosive. La présence d'eau cependant entraîne une faible hydrolyse de la molécule, pour produire de la Morpholine, molécule connue pour être un inhibiteur de corrosion en raffinerie, Gross et al. (1997).

I.2.3 Comparaison des solubilités du CO_2 dans les solvants physiques

Pour cette étude comparative nous nous sommes basé sur les publications dédiées aux équilibres liquide vapeur du dioxyde de carbone avec les solvants physiques, et dont la liste est fournie Tableau 7.

Solvant	T (K)	$\mathcal{H}$(MPa)
PC	298,15	8,21
	313,15	10,23
	373,15	28,88
NMP	298,15	6,38
	323,15	10,13
	373,15	23,91
Sulfolane	303,15	8,61
	323,15	13,17
	373,15	22,39

Tableau 6 : Constantes de Henry, Murrieta-Guevara et al. (1988)

Les mesures de solubilités effectuées entre 263 et 373 K, sauf pour le Sulfolane dont la température de fusion est de 300 K, par Rivas et Prausnitz (1979) montrent que le CO_2 est plus soluble dans la NMP, que dans le Carbonate de propylène ou le Sulfolane. Ces résultats sont confirmés par Murrieta-Guevara et al. (1988). En effet les valeurs des coefficients de la loi de Henry à la température de 298,15 K sont plus

basses pour le CO_2 dans la NMP que dans le Carbonate de propylène, (PC), les plus élevées sont celles du CO_2 dans le Sulfolane ($TMSO_2$), Tableau 6. Le Sulfolane et le Carbonate de propylène sont donc moins performants pour l'absorption du dioxyde de carbone.

Auteurs	Type de données	T (K)	P (MPa)	Solvant	Commentaires
Brunner et al. (1987)	TPxy	298 – 473	1 - 16	méthanol	Autres gaz : N_2, H_2, CO, CH_4
Chang et Rousseau (1985)	TPx	243 - 298	0,2 – 5,4	méthanol	
Chang et al. (1997)	TPxy	291,15 – 313,15	0,56 – 8,03	méthanol	Autres solvants étudiés : éthanol, propanol, acétone
Hong et Kobayashi (1988)	TPxy	230 – 330	0,68 – 10,6	méthanol	Autres solvants étudiés : éthanol, propanol, 2-méthoxyéthanol, 2-éthoxyéthanol
Joung et al. (2001)	TPxy	313 – 345	6,57 – 12,4	méthanol	Etudes à pressions élevées
Katayama et al. (1975)	Pxy	298	0,2 - 6	méthanol	Autres solvants étudiés : acétone
Leu et al. (1991)	TPxy	323,2 – 477,6	8,12 – 16,5	méthanol	Etudes à pressions élevées
Reighard et al. (1996)	TPx	298 – 373	1,5 – 15,4	méthanol	Autres solvants étudiés : acétonitrile
Suzuki et al. (1990)	Pxy	313,4	0,683 – 7,7	méthanol	Autres solvants étudiés : éthanol, propanol
Weber et al. (1984)	TPx	233,15 – 298,15	0,3 – 5,08	méthanol	
Yoon et al. (1993)	TPxy	313,2	0,7 – 8,21	méthanol	Autres solvants étudiés : éthanol, propanol, mélange méthanol éthanol
Jou et al. (1989)	TP	298,15 – 403,15	0,5 - 7	NFM	
Kassim (1988)	Tx	303,15 – 333,15	760 Torr	NMP NFM Sulfolane	Autres solvants étudiés : 1,4-Dioxane et butyrolactone
Murrieta-Guevara et al. (1988)	TPx $\mathcal{H}$	298 - 373	0,06 – 1,6	PC NMP Sulfolane	
Rivas et Prausnitz (1979)	$\mathcal{H}$	263 - 373		PC NMP Sulfolane	Autres solvants étudiés : MEA, DGA et des mélanges
Sciamanna et Lynn (1988)	$\mathcal{H}$	298,15		DMEPG	
Xu et al. (1992)	$\mathcal{H}$	298 - 343		PC NFM DMEPG	Autres solvants étudiés : méthylcyanoacétate

Tableau 7 : Etudes dédiées à l'absorption du CO_2 dans les solvants physiques

L'étude de Kassim et al. (1988) montre l'influence de la température sur la solubilité du CO_2 dans divers solvants physiques pour une pression partielle de CO_2 de 0,1 MPa. On voit, Figure 7, que le CO_2 s'absorberait davantage dans la NFM que dans la NMP, ou dans le Sulfolane.

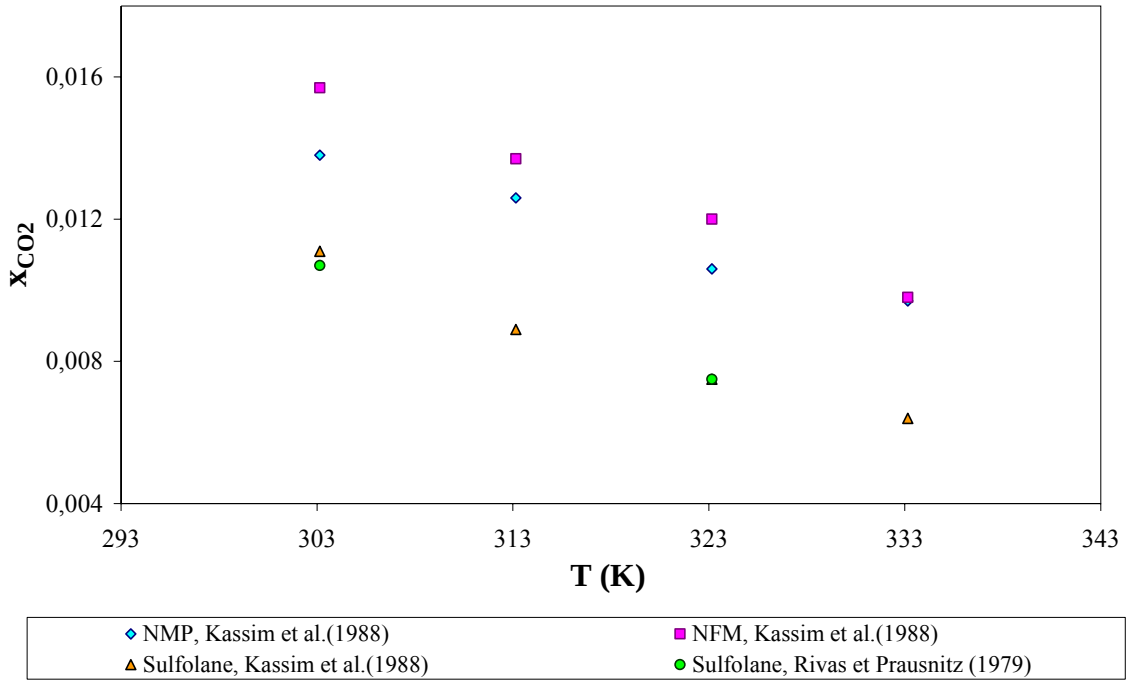


Figure 7 : Solubilité du CO_2 à 0,1 MPa

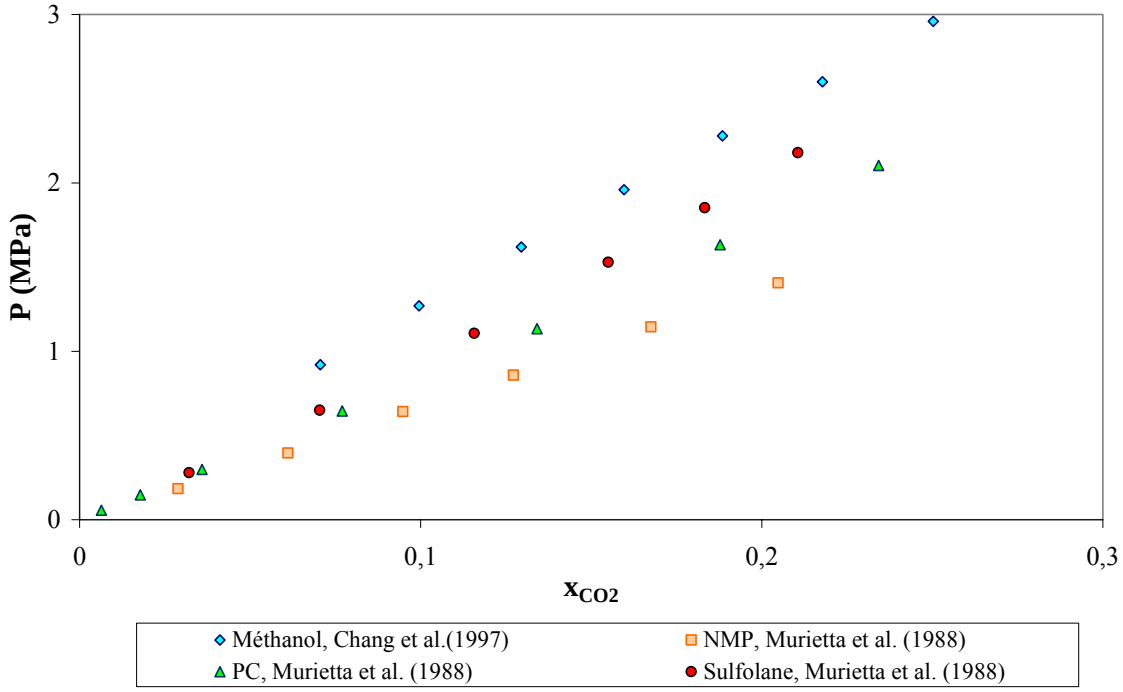


Figure 8 : Comparaison des isothermes d'absorption du dioxyde de carbone dans différents solvants physiques à 298,15K

La solubilité du CO_2 dans le méthanol à 298,15 K est plus faible que celle dans la NMP et le Carbonate de propylène (voir Figure 8). Par contre le méthanol est nettement meilleur solvant à basse température. De nombreuses données sur le système CO_2 et méthanol sont disponibles dans la littérature. Les données sur l'équilibre liquide vapeur du binaire CO_2 méthanol concernent les domaines de température et de pression relativement étendues, Tableau 7. Les résultats des mesures expérimentales de

Hong et Kobayashi (1988) sont reportés en Figure 9. On voit clairement l'effet de la température, la solubilité du CO_2 dans le méthanol diminue si la température s'élève, les basses températures sont fortement favorables à l'absorption.

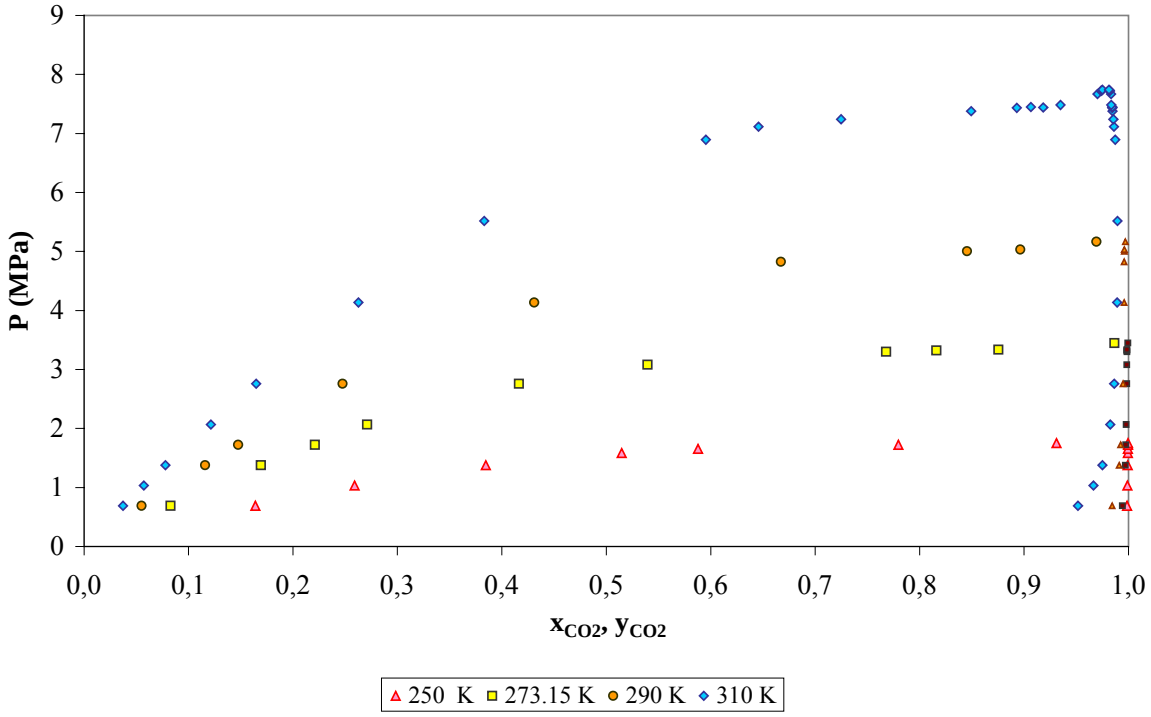


Figure 9 : Isothermes d'absorption CO_2 dans le méthanol Hong et Kobayashi (1988)

Peu de données ont été publiées sur la solubilité des gaz dans le Selexol®, mélange de DiMéthyls Ether de Polyéthylène Glycol, Tableau 7. Cependant l'influence du degré de polymérisation sur les solubilités du CO_2 dans certains DiMéthyls Ether de Polyéthylène Glycol ont été étudiés par Sciamanna et Lynn (1988). La solubilité des gaz acides est fonction de la masse moléculaire et de la teneur en eau. Le diglyme désigne le diméthyl éther de diéthylène glycol, le triglyme le diméthyl éther de triéthylène glycol, le tétraglyme le diméthyl éther de tétraéthylène glycol, le dowanol DM le méthyl éther de diéthylène glycol et le dowanol TBH désigne le butyl éther de triéthylène glycol. Le Selexol est un mélange de ces molécules dont la composition n'est pas publiée. La solubilité dans le diglyme est supérieure à la solubilité dans le tétraglyme. C'est le cas également pour la solubilité du CO_2 dans le dowanol DM et TBH, les coefficients de la loi de Henry $\mathcal{H}$ sont donnés Tableau 8. Ne connaissant pas la composition exacte du Selexol®, nous ne pouvons que constater Tableau 9 que la seule valeur de solubilité du CO_2 dans le Selexol® dont nous disposons est du même ordre de grandeur que le triglyme.

L'eau est très soluble dans le Selexol®. L'influence de la concentration en eau sur la solubilité CO_2 dans le Diglyme a été étudiée par Sciamanna et Lynn (1988). La solubilité du CO_2 décroît mais reste acceptable jusqu'à 5 % mass d'eau dans le solvant. La comparaison des constantes de la loi de Henry obtenues entre 298,15 et 328,15 K, Xu et al. (1992), Figure 10, montre que le CO_2 est plus soluble dans le Selexol® que dans la N-Méthyl-Pyrrolidone. La capacité d'absorption de la NFM serait comparable à celle de la NMP, alors que le Carbonate de Propylène serait le moins bon solvant, ainsi que nous l'avons

vu précédemment. Le CO_2 se solubilise cependant très bien dans le méthanol, dans la mesure où l'on choisit une température basse pour ce solvant.

Solvant	$\mathcal{H}$ à 298,15 K (MPa)
Diglyme	3,667
Triglyme	3,400
Tétraglyme	3,002
Dowanol DM	6,476
Dowanol TBH	3,708

Tableau 8 : Constante de Henry, d'après Sciamanna et Lynn (1988)

Solvant	Solubilité en vol/vol	T K	Référence
Selexol	3,62	298,15	Bucklin et Schendel (1984)
Diglyme	4,55	298,15	Sciamanna et Lynn (1988)
Triglyme	3,69	298,15	
Tétraglyme	3,36	298,15	

Tableau 9 : Comparaison des solubilités du CO_2 dans divers solvants physiques

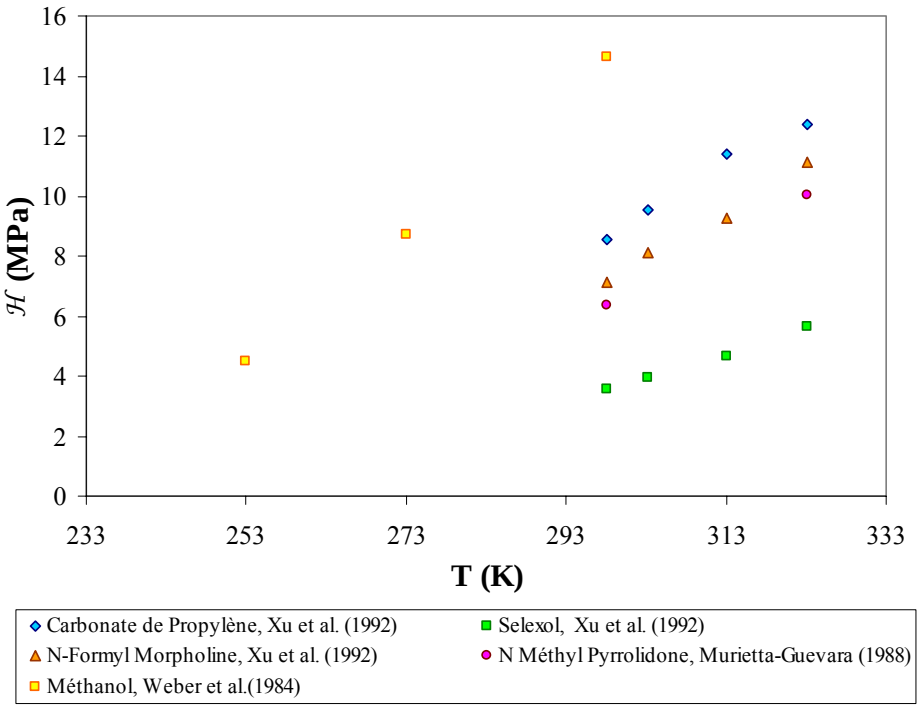


Figure 10 : Constantes de Henry en fonction de la température

I.3 SEPARATION PAR ABSORPTION HYBRIDE

Les solvants dits « hybrides » utilisés pour l'absorption des gaz acides sont constitués de mélanges de solvant chimique et de solvant physique. L'utilisation de ces mélanges permet de combiner leurs avantages. Ces mélanges peuvent être des solutions aqueuses d'alcanolamines dans lesquels l'eau est remplacée en partie ou complètement par un solvant physique. Certains auteurs, Tableau 10, se sont intéressés à démontrer l'avantage de ces solvants hybrides par rapport aux solvants classiques pour l'absorption des gaz acides en considérant soit les études des cinétique d'absorption, soit les mesures de solubilité.

Auteurs	Type de données	T (K)	Solvant	Commentaires
Rivas et Prausnitz (1979)	Mesures de solubilités	263 - 273	NMP – MEA Sulfolane – MEA PC – MEA NMP – DGA Sulfolane - DGA	Également H_2S
Murieta-Guevara et Rodriguez (1984)	Mesures de solubilités	298 et 323	NMP – MEA NMP – DEA PC – MEA	
Murieta-Guevara et al. (1992)	Mesures de solubilités	298 - 373	NMP – MEA NMP – DEA	
Henni et Mather (1995)	Mesures de solubilités	313 et 373	MDEA – méthanol MDEA – méthanol – eau	
Vilcu et al. (1997)	Mesures de solubilités	298 – 333	DiMéthyl Ether de Polyéthylène Glycol et DIPA	
Hua et al. (1999)	Mesures de solubilités	298	MDEA – PC – eau	
Sada et al. (1985)	Étude cinétique	303	MEA – méthanol MEA – Ethanol MEA – 2Propanol DEA – méthanol DEA – Ethanol DEA – 2Propanol	
Davis et Sandall (1993)	Étude cinétique	293 - 313	Propylène glycol – DEA Propylène glycol – DIPA	
Pohorecki et Morenski (1998)	Étude cinétique et mesures de solubilités	283 - 313	PC et TEA	Également H_2S

Tableau 10 : Etudes dédiées à l'absorption du CO_2 dans les solvants hybrides

Le procédé Sulfinol® développé par Shell et largement utilisé pour le traitement du gaz naturel, et des gaz de synthèse est un exemple de procédé hybride. Le solvant est un mélange de Sulfolane, d'une alcanolamine la DiIsoPropanolAmine (DIPA) ou la MéthylDiEthanolAmine (MDEA), en solution aqueuse. Le mélange sulfolane (40 %) et DIPA (40 %) en solution aqueuse, Sulfinol-D®, est préférentiellement utilisé pour une récupération complète d'H_2S et de CO_2 . Le mélange sulfolane (22 %) et MDEA (50 %) en solution aqueuse, Sulfinol-M®, est utilisé pour une récupération sélective d'H_2S sur CO_2. Les pertes en solvants dues à des dégradations sont faibles avec le Sulfinol-D® et les problèmes de corrosion sont rares. Le procédé Amisol®, a été créé par Lurgi GmbH, il est commercialisé depuis les années 1970 et utilise comme solvant hybride un mélange de méthanol et d'alcanolamine (MEA ou DEA). Ce procédé permet tout aussi bien d'assurer une absorption sélective de H_2S qu'une récupération

totale des gaz acides, COS et autres composés organiques soufrés. Le procédé permet d'atteindre des concentrations inférieures à 5 ppm en CO_2 et à 1 ppm en soufre dans le gaz purifié, Kohl et Nielsen (1997).

I.3.1 Mécanismes d'absorption dans les mélanges hybrides

Le mécanisme d'absorption dans les mélanges hybrides n'est pas complètement compris actuellement, Henni et Mather (1995). La question se pose de savoir s'il y a ou non des réactions chimiques dans les solvants hybrides non aqueux. Ainsi Pohorecki et Mozenski (1998) étudient les équilibres liquide vapeur et les cinétiques de transfert du CO_2 et de H_2S dans le mélange Carbonate de propylène (PC) et TriEthanolAmine (TEA). Ils observent d'abord un accroissement du taux de charge (exprimé ici en m^3 de gaz par m^3 de liquide) quand la concentration de TEA passe de 0 à 10 % mass dans le Carbonate de propylène. Les mesures de solubilité montrent que les isothermes d'absorption sont linéaires et suivent la loi de Henry. Dans les mêmes conditions entre 283 et 313 K, à des pressions partielles de CO_2 de 0,1 MPa, et pour des concentrations en TEA de 0 à 10 % mass dans le PC, la mesure des flux d'absorption de gaz acide montre qu'il n'y a pas de modification de la diffusion induite par la présence de l'amine tertiaire, le processus apparaît comme purement de nature physique.

Davis et Sandall (1993) étudient la cinétique de la réaction du CO_2, dans un mélange hybride constitué de DEA et d'un PolyEthylène Glycol de masse moléculaire 400 (PEG400), et la compare à celle de la solution aqueuse de DEA. Ils utilisent le mécanisme du zwitterion pour interpréter leurs résultats. En effet les réactions entre le CO_2 et les amines secondaires incluent une étape de formation d'un zwitterion $R_1R_2NH^+CO_2^-$ (réaction XV) lequel réagit avec l'amine dans une réaction acide base (réaction XVI) , l'amine est ici la seule base dans le mélange :

$$CO_2 + R_1R_2NH \underset{k2}{\overset{k1}{\leftrightarrow}} R_1R_2NH^+CO_2^- \qquad \text{XV}$$

$$R_1R_2NH^+CO_2^- + R_1R_2NH \overset{k3}{\rightarrow} R_1R_2NCO_2^- + R_1R_2NH_2^+ \qquad \text{XVI}$$

Davis et Sandall (1993) considèrent la réaction de pseudo ordre 1 par rapport à l'amine dans le domaine d'étude choisi. L'approximation de Danckwerts, selon laquelle la concentration en intermédiaire réactionnel (zwitterion) est faible et ne s'accumule pas pendant la réaction (approximation pseudo stationnaire) permet d'écrire la vitesse de la réaction (exprimée en mol $m^{-3}s^{-1}$) de la façon suivante :

$$r_{CO_2} = \frac{[CO_2][R_1R_2NH]}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_2}{k_1k_3[R_1R_2NH]}} \qquad \text{I.5}$$

Comme on le voit au Tableau 11, les constantes de réaction sont modifiées selon le solvant utilisé en remplacement de l'eau. Les valeurs des constantes de réaction dans la DEA en solution aqueuse sont d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues avec des solvants polaires. Les valeurs de k_1 augmentent avec la polarité du solvant, Davis et Sandall (1993).

Solvant physique	k_1	k_1k_3/k_2	Références
	$m^3\ kmol^{-1}.s^{-1}$	$m^6\ kmol^{-2}.s^{-1}$	
2-propanol	240	180	Sada et al. (1985)
éthanol	290	200	Sada et al. (1985)
méthanol	340	340	Sada et al. (1985)
PEG 400	420	175	Davis et Sandall (1993)
eau	1100	1320	Sada et al. (1985)

Tableau 11 : Influence du solvant sur les constantes de réaction CO_2 et DEA à 293 K

I.3.2 Solubilité du dioxyde de carbone dans les mélanges hybrides

I.3.2.1 Solvant hybride et solvant physique

L'addition d'un solvant chimique dans un solvant physique entraîne l'augmentation de la capacité d'absorption. Ceci a été observé pour l'addition d'amines tertiaires dans le Carbonate de propylène. Hua et al. (1999) ont comparé l'absorption du CO_2 dans du Carbonate de Propylène et dans un mélange hybride constitué de Carbonate de Propylène, 14,3 % mass de MDEA, 2 % d'eau et 0,05 % d'activateurs pour des pressions partielles de CO_2 de 0,009 à 0,6 MPa, voir Tableau 12. L'augmentation de la capacité d'absorption est surtout importante aux basses pressions partielles de CO_2. Ce phénomène est aussi observé pour les mélanges d'amines primaires et secondaires et de DMEPG, Vîlcu et al. (1997), ou de NMP, Murrieta-Guevarra et Rodrigues (1984). Il est observé également que l'addition d'amine primaire est plus favorable à l'augmentation de la solubilité du CO_2 que l'addition d'amine secondaire dans la NMP (voir Figure 11), et que ce phénomène s'accroît avec la concentration en amine dans le mélange, Murietta-Guevara et al. (1992).

Par contre, à partir de la valeur du taux de charge de dioxyde de carbone pour lequel l'amine est saturée, on observe que le solvant physique est meilleur solvant que le mélange hybride. Ainsi la comparaison des solubilités du CO_2 dans le mélange méthanol et MDEA et dans le méthanol seul montre une nette augmentation de la solubilité dans le mélange hybride jusqu'à environ 3 MPa, ensuite, au delà de 4 MPa, la solubilité est meilleure dans le méthanol pur, Figure 12, Henni et Mather, (1995).

P_{CO2}	PC	PC-MDEA-activateur-eau
Mpa	m^3CO_2* m^{-3}	m^3CO_2* m^{-3}
0,009	0,2	0,90
0,047	1,70	4,62
0,1	3,10	7,10
0,2	6,50	10,90
0,3	9,50	14,30
0,45	14,14	19,40
0,6	19	25

Tableau 12 : Solubilités à 298 K, Hua et al. (1999)
* volume de CO_2 à 273 K et 0,1 MPa

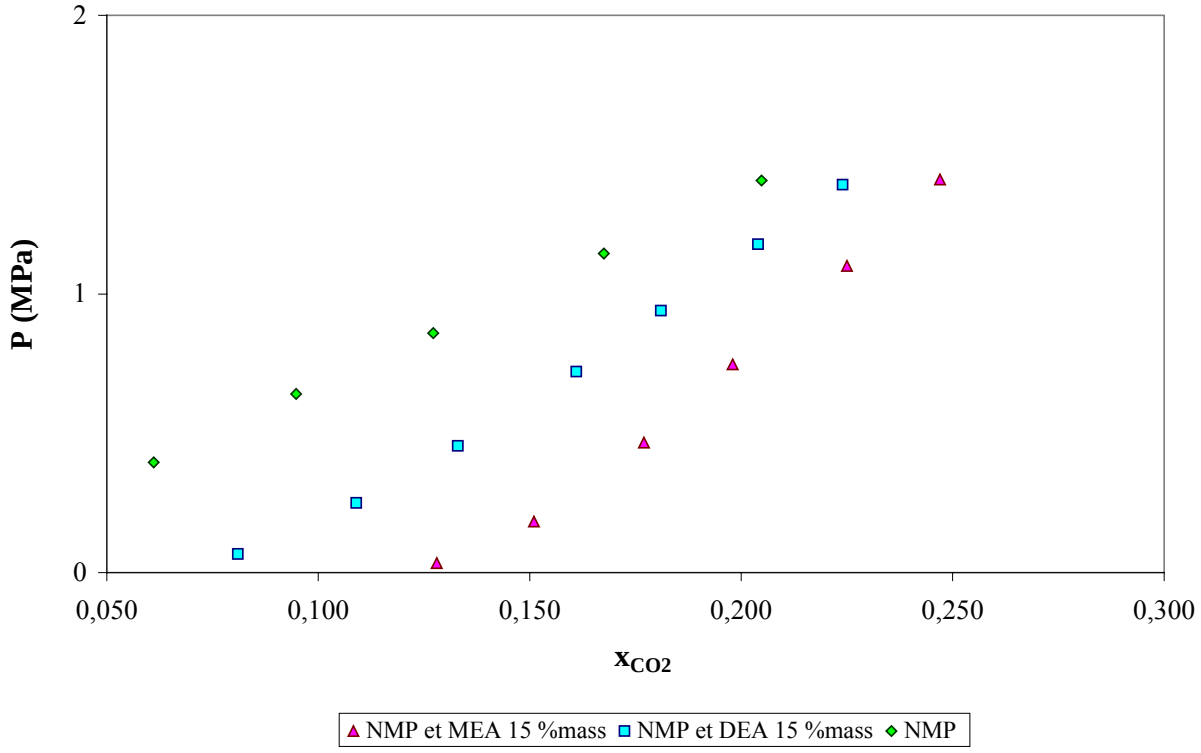


Figure 11 : Solubilité du CO_2 dans les mélanges NMP et MEA ou DEA à 298 K, Murietta-Guevara et al. (1992)

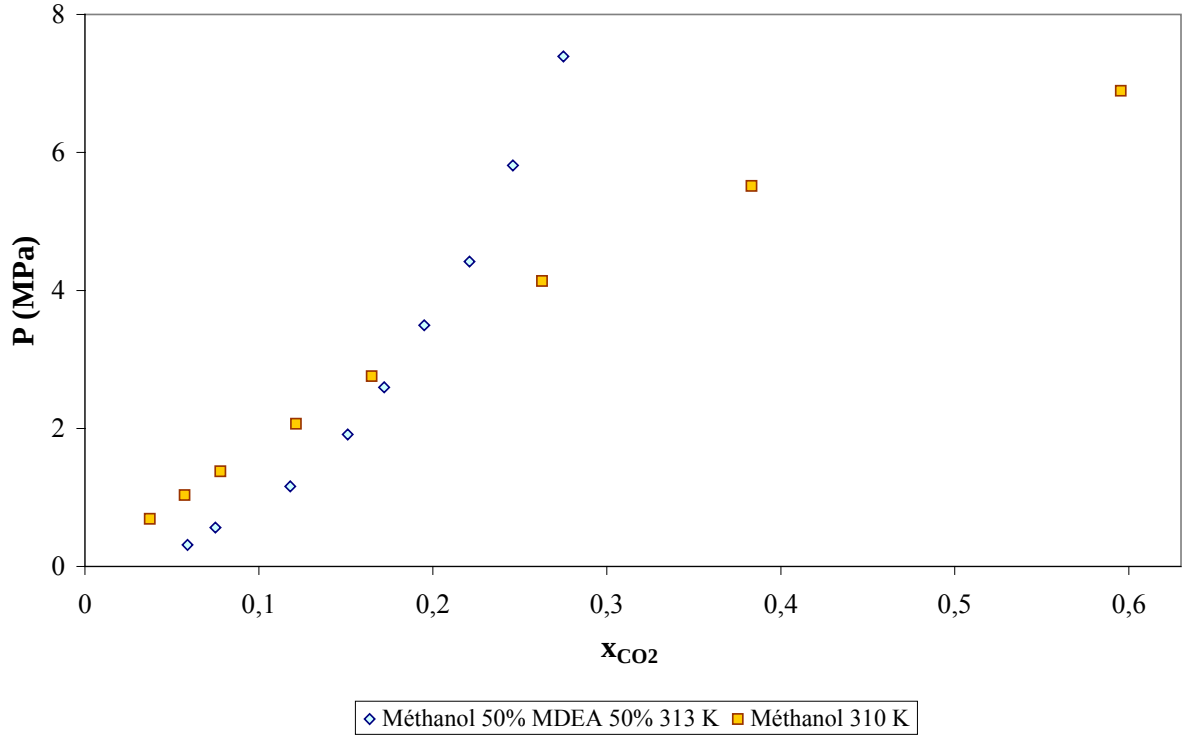


Figure 12 : Solubilité du CO_2 dans le méthanol et dans le mélange méthanol-MDEA, Hong et Kobayashi (1988), et Henni et Mather (1995)

I.3.2.2 Solvant hybride et solvant chimique

Par contre si l'on considère un solvant chimique en solution aqueuse dans lequel on ajouterait un solvant physique, (soit par substitution de quelques pour cent d'eau, soit par remplacement complète de l'eau par un solvant physique), le CO_2 a une meilleure solubilité dans le solvant chimique en solution

aqueuse aux faibles pressions partielles. Puis, au-delà des faibles pressions partielles, la solubilité est meilleure dans le solvant hybride. Ceci a été observé pour les mélanges MEA, ou DEA, et NMP par Murrieta-Guevara et al. (1992), et pour les mélanges MDEA et méthanol par Henni et Mather (1995), Figure 13. Ces derniers comparent les capacités d'absorption en CO_2 de la MDEA en solution aqueuse, et des mélanges hybrides constitués de MDEA en mélange avec du méthanol, ou de la MDEA en mélange avec du méthanol et de l'eau (20 % mass). Ils observent que ce n'est qu'à partir d'une pression partielle de CO_2 de 1 MPa, correspondant à un taux de charge relativement élevé, environ 1 mol mol^{-1}, que les solvants hybrides sont plus performants que la MDEA en solution. Ce taux de charge correspond à la saturation de la MDEA, pour des pressions partielles plus élevées la solubilité du CO_2 est plus importante dans le mélange hybride (contenant le solvant physique ajouté), que dans la solution aqueuse.

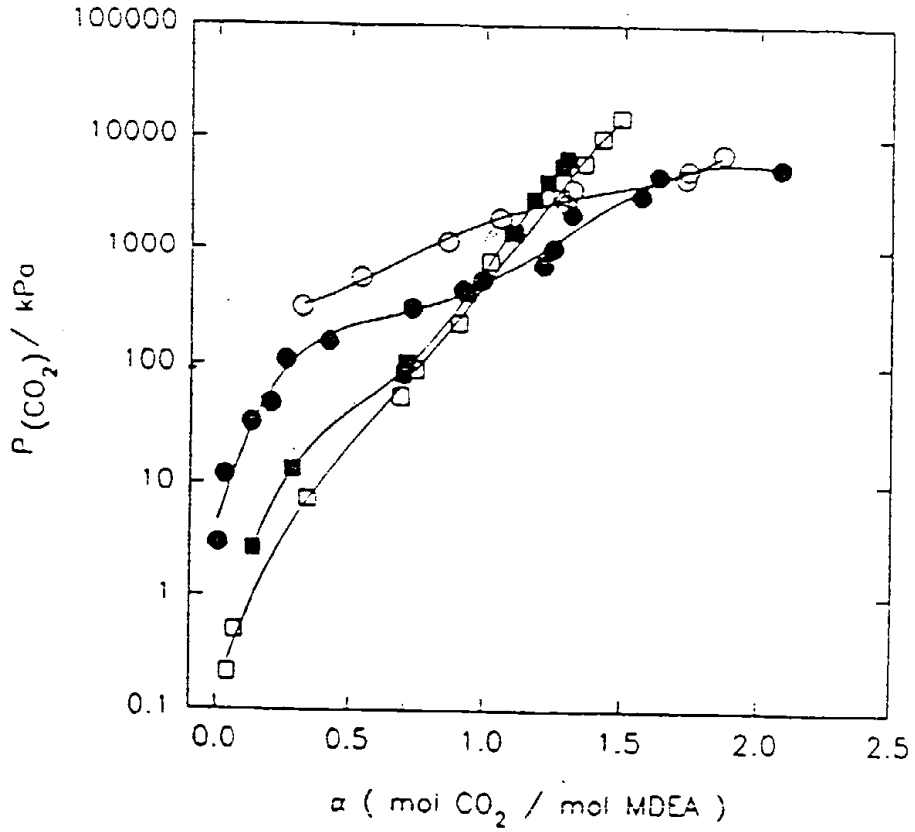


Figure 13 : Solubilité du CO_2 à 313 K dans des mélanges hybrides, Henni et Mather (1995)

■ MDEA 48,7 % mass en solution

❑ MDEA 30 % mass en solution

● MDEA 40 % mass méthanol 40 % mass eau 20 %

o MDEA 50 % mass méthanol 50 % mass

Il s'avère que la présence d'eau dans le mélange hybride augmente la solubilité du CO_2, Figure 13 et Figure 14, Henni et Mather (1995). La formation d'espèces ioniques est favorisée dans les solvants de hautes constantes diélectriques comme c'est le cas pour l'eau.

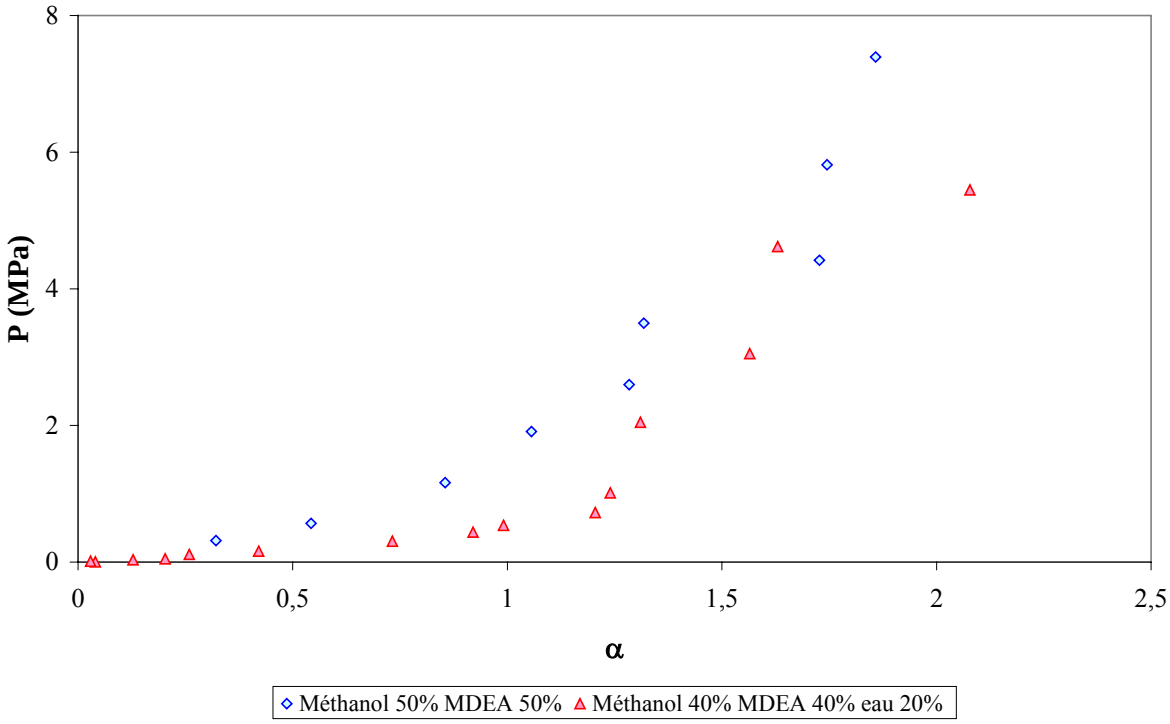


Figure 14 : Solubilité du CO_2 dans les mélanges méthanol-MDEA aqueux et non aqueux, à 313 K, Henni et Mather (1995)

I.3.2.3 Régénération du solvant hybride

Comparée à la régénération des solvants physiques, la régénération des solvants hybrides est moins facile, elle nécessite une quantité de chaleur plus élevée du fait de la présence du solvant chimique. Pour un même temps de désorption par lavage avec un inerte la quantité de CO_2 résiduelle dans le solvant hybride est supérieure à ce qu'elle est dans le solvant physique seul, Hua et al. (1999). Ce phénomène se retrouve dans le cas de la régénération par détente sous vide. L'enthalpie de réaction du CO_2 dans un mélange hybride de NMP et de MEA ou de DEA dépend fortement du taux de charge de l'amine en CO_2. Elle est supérieure pour les mélanges avec les amines primaires qu'avec les amines secondaires, et elle s'accroît avec la concentration de l'amine ajoutée, Murietta-Guevara et al. (1992). Le Tableau 13, donne l'enthalpie de réaction en fonction du taux de charge α pour des températures entre 298 et 373 K.

	-Δh (kJ mol^{-1})		
α mol/mol amines	NMP + 15 % mass MEA	NMP + 15 % mass DEA	NMP + 30 % mass DEA
0,1		71,7	113,2
0,2		66,7	88,8
0,3	121,7	59,0	70,1
0,4	89,1	50,6	53,1
0,5	67,5	42,3	40,3
0,6	49,4	35,8	31,7
0,7	36,1	32,5	28,0
0,8	26,9		
0,9	21,1		
1,0	17,9		

Tableau 13 : Enthalpie de réaction en fonction du taux de charge, Murietta-Guevara et al. (1992)

I.4 SEPARATION PAR ADSORPTION

I.4.1 Principe de l'adsorption

I.4.1.1 Rappel théorique

Les procédés d'adsorption consistent à exploiter la capacité de certains solides à concentrer sur leurs surfaces des substances, pour les extraire d'un mélange liquide ou gazeux. Un constituant du mélange, l'adsorbat, s'adsorbe sur un solide, l'adsorbant. Les processus d'adsorption sont de deux types. Le premier consiste en la chimisorption de l'adsorbat, ce qui consiste en la création de liaisons chimiques fortes avec la surface du solide. Ce processus n'est pas toujours réversible. Le second, la physisorption, met en jeu des forces de van der Waals et des forces dues aux interactions électro-statiques. Quand ces forces d'interactions sont plus importantes que celles existant entre les molécules du gaz, celui-ci peut se condenser à la surface du solide. Le phénomène est alors parfaitement réversible par augmentation de la température ou par abaissement de la pression. C'est dans ce deuxième type d'adsorption que sont développés les principaux procédés industriels.

Les adsorbants sont des solides fortement poreux, fournis sous formes granulaires. Ils sont caractérisés par leur importante surface spécifique, (qui s'exprime en $m^2\ kg^{-1}$), la taille des pores et leur distribution. Les adsorbants les plus utilisés industriellement sont de deux sortes, les composés contenant des atomes d'oxygène, et ceux contenant majoritairement du carbone.

Type	Forme cationique	Diamètre de pore (nm)	Application
A	Na^+ Ca_2^+ K^+	0,38 0,44 0,29	Séparation du CO_2 du gaz naturel Séparation de l'air Séchage
X	Na^+ Ca_2^+ Ba^{2+}, Sr^{2+}	0,84 0,80 0,80	Purification de l'hydrogène Séparation des mercaptans du gaz naturel Séparation du Xylène
Y	Na^+ K^+	0,80 0,80	Séparation du Xylène
Silicate	H^+	0,60	Séparation de composés organiques contenus dans l'eau
ZSM-5	Na^+	0,60	Séparation du Xylène

Tableau 14 : Principales zéolithes industrielles, d'après Mersmann (1993)

D'une part on distingue les oxydes d'aluminium Al_2O_3, le gel de silice SiO_2, et les tamis moléculaires zéolithes. Celles-ci sont des alumino-silicates, arrangées en structures cristallines et poreuses, résultat des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4, (voir Tableau 14 et Figure 15). Elles se distinguent par le type de cation qu'elles contiennent, et par la dimension de leurs pores. D'autre part on distingue les adsorbants contenant majoritairement du Carbone, ce sont le charbon, le charbon actif, et les tamis moléculaires à base de Carbone. Les tamis moléculaires sont caractérisés par la distribution fine des tailles de leurs micropores, ce qui permet de séparer les molécules dans les mélanges de gaz par différence de leurs dimensions. L'imprégnation des adsorbants (de charbon actif par exemple) permet la

combinaison à la fois de phénomènes de chimisorption et de physisorption, l'ajout d'une réaction chimique permet d'augmenter la capacité d'adsorption. Les adsorbants finissent par se dégrader avec le temps par changements irréversibles de leur structure, par effet de la température, par bouchage des pores par des impuretés, ou par des produits de réactions secondaires. De faibles quantités d'acides peuvent endommager les oxydes d'aluminium, par contre les adsorbants à base de carbone sont très résistants aux acides, ainsi que les zéolithes pour un entre pH 5 et 12. Il convient de s'assurer qu'aucun gaz ne se condense pendant les opérations, qu'aucun composé ne se décompose ni ne polymérise au contact du solide. Enfin les tamis moléculaires ont une capacité d'adsorption de l'eau importante dont il faut tenir compte.

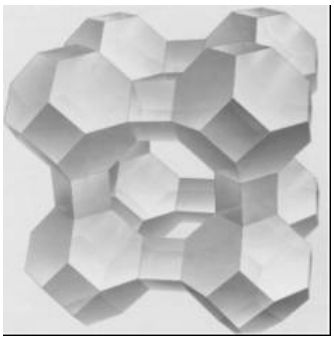


Figure 15 : Zéolithe de type A

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont souvent caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. L'adsorption est un phénomène exothermique.

I.4.1.2 Mise en œuvre industrielle

Les procédés d'adsorption consistent à faire entrer en contact le gaz à traiter avec le solide. La régénération du solide peut être effectuée par augmentation de la température soit par baisse de la pression. Dans le premier cas on parle de procédé TSA (Temperature Swing Adsorption), dans le second cas de procédé PSA (Pressure Swing Adsorption). Dans le procédé PTSA (Pressure and Temperature Swing Adsorption) l'adsorption s'effectue sous pression, et la désorption par baisse de pression et augmentation de la température. Le procédé PSA permet de réduire les consommations énergétiques dues aux montées et descentes de température dans le réacteur, et il est également plus rapide. C'est ce procédé qui fait l'objet de la description qui suit :

Le procédé PSA est un procédé adiabatique, il s'effectue généralement à la température ambiante. L'adsorbant solide est contenu dans un lit fixe à travers lequel circule le gaz à traiter, Figure 16. L'adsorption s'effectue à pression élevée. La régénération s'effectue par dépressurisation et purge du lit. Le lit est alors balayé avec du gaz traité pour achever la régénération. Deux réacteurs au moins sont utilisés en parallèle pour assurer le fonctionnement continu du processus. Le premier réacteur est en phase d'adsorption tandis que le deuxième est en phase de dépressurisation, purge et remise en pression. Les cycles sont très rapides, et ce procédé ne nécessite pas d'apport de chaleur. Les pertes en gaz à traiter apparaissent pendant les phases de dépressurisation et de purge. Les techniques d'adsorption dans

l'industrie sont largement répandues, notamment pour la production d'hydrogène, où des puretés élevées sont recherchées, dans le domaine du séchage de l'air ou de la séparation de l'air:

- Purification de l'hydrogène obtenu par reformage à la vapeur. Le procédé PSA est utilisé avec des charbons activés pour éliminer l'eau et le CO_2, et des zéolithes 5 $\mathring{A}$ pour le CO et le CH_4;
- Séparation du CO_2 de l'air des unités de production de gaz cryogénique. L'air est comprimé à 0,8 MPa, et refroidi à 281 K avant d'entrer dans la colonne d'adsorption. La régénération est réalisée par balayage à l'azote à 373 K et dépressurisation à la pression atmosphérique.

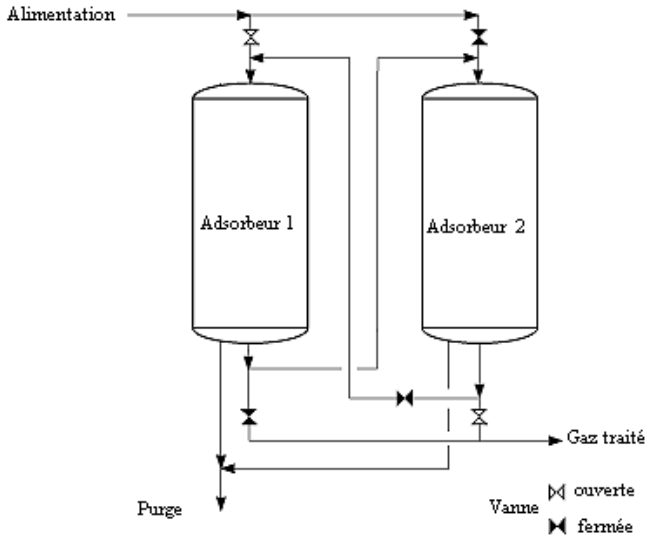


Figure 16 : Procédé PSA Pressure Swing Adsorption

I.4.2 Adsorption du CO_2 dans les gaz de synthèse

I.4.2.1 Capacité d'adsorption du CO_2

Dans des conditions de fonctionnement identiques à 300 K et 0,1 MPa de pression partielle de CO_2, les capacités d'adsorption des adsorbants courants sont rassemblées dans le Tableau 15. Dès que la température augmente leurs capacités d'adsorption baissent, et deviennent négligeables au delà de 500 K.

adsorbant	mol kg^{-1}
Zéolithe 13X	4,0
Charbon actifs	1,5 à 2,5
Zéolithe 4A	3,6
Zéolithe 5A	4,3

Tableau 15 : Capacité d'adsorption à 300 K et 0,1 MPa

I.4.2.2 Capture du CO_2 par adsorption

Quelques auteurs se sont intéressés à la séparation du CO_2 dans les évents de centrales thermiques par adsorption. Les techniques utilisées expérimentalement sont de type 'Pressure Swing Adsorption'. L'adsorption de dioxyde de carbone à partir des rejets de centrales (10 % de CO_2), a été étudiée par Kikkinides et al. (1993) et par Ishibashi et al. (1996) au Japon. Kikkinides et al. (1993) testent un charbon actif, tandis que Ishibashi et al. (1996) utilisent une zéolithe de type Ca-X. Etant donné que les volumes

de gaz à traiter dans les centrales thermiques sont très importants il est nécessaire de chercher à rendre les unités PSA plus compactes, et plus performantes. Il s'agit donc d'améliorer les capacités d'absorption du CO_2, d'améliorer les cycles pour les rendre plus rapides, de diminuer les tailles de réacteurs, de tester les effets de la pression sur l'adsorption du CO_2.

- Fréquence des cycles

Suzuki et al. (1997) utilisent un banc expérimental, composé d'une cellule dont le volume est variable par action d'un piston, pour étudier un procédé URPSA « Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption ». Cette technique permet d'augmenter la fréquence des cycles en diminuant la taille du lit d'adsorption. Les capacités de production de gaz traité, (exprimé en débit volumique de gaz sur le volume du lit, $Nm^3\ m^{-3}\ h^{-1}$) sont dix fois plus importantes que pour les technique de PSA classiques. Cependant le rapport des pressions moyennes dans le réacteur entre les cycles adsorption et désorption est de deux, et les performances de séparation sont faibles.

- Comparaison de zéolithes hydrophobes et hydrophiles

Le gaz de synthèse à traiter peut contenir jusqu'à 5 % mol d'eau. Suzuki et al. (1997) étudient expérimentalement deux types de zéolithes, l'une hydrophile (zéolithe 5A) et l'autre hydrophobe (zéolithe Y) et mesurent l'adsorption du CO_2 en présence ou non de vapeur d'eau. Une partie de l'eau est irréversiblement adsorbée dans la zéolithe hydrophile et s'accumule au fur et à mesure des cycles, le lit de zéolithe hydrophile devient rapidement saturé (20000 cycles). L'eau est inerte vis à vis de la zéolithe hydrophobe, la capacité d'adsorption reste stable (100000 cycles). L'utilisation d'une zéolithe hydrophobe permet ainsi d'augmenter la capacité d'adsorption, et de réduire la taille des lits. Globalement, la zéolithe Y est plus intéressante même si au départ elle présente une capacité d'adsorption en CO_2 plus faible que la zéolithe 5A. Les recherches s'orientent vers l'optimisation de la forme des zéolithes, en nid d'abeille, pour réduire la perte de charge dans le lit d'adsorbant, ainsi que sur l'optimisation de la séquence de des cycles.

- Imprégnation

Dans l'optique d'améliorer la capacité d'adsorption et de diminuer la taille des installations, l'imprégnation de silice avec des matériaux appropriés permet d'augmenter l'affinité du CO_2 avec l'adsorbant. L'introduction de sels de métaux alcalins ou de métaux alcalino terreux ayant une bonne affinité avec le dioxyde de carbone, Song et al. (1998), entraîne la formation de sites d'oxyde de calcium. Il se crée dans un premier temps une surface d'adsorption irréversible qui permet d'abord la chimisorption du CO_2. La surface de l'adsorbant est modifiée, elle devient le siège de cycle réversible d'adsorption et de désorption. Il en résulte une augmentation de la capacité d'adsorption. Les mesures ont été effectuées jusqu'à 0,1013 MPa de pression partielle de CO_2. Le coefficient de la loi de Henry représente l'adsorptivité, il s'accroît pour du gel de silice normal et du gel de silice imprégné de 0,4 à 1,5 $\mu mol\ m^{-2}\ atm^{-1}$ à 373 K et de 0,17 à 0,7 à 523 K. Pour de la silice xerogel elle s'accroît de 0,35 à 0,67

μmol m^{-2} atm^{-1} à 373 K et de 0,032 à 0,25 à 523 K. Le procédé d'imprégnation paraît cependant relativement complexe (imprégnation, filtration, séchage sous vide et calcination à 973 K).

- Effet de la pression sur l'adsorption du CO_2

Toujours dans l'optique d'augmenter les capacités d'adsorption du CO_2 pour leur application dans les centrales thermiques, Siriwardane et al. (2001) étudient l'augmentation des performances de l'adsorption en fonction de la pression. Les adsorbants étudiés sont les tamis moléculaires 13X, 4A et du charbon actif. La pression d'adsorption est étudiée jusqu'à 2 MPa. Finalement au-dessus de 0,2 MPa le charbon actif montre une plus grande capacité d'adsorption que le tamis moléculaire 13X. Ainsi à 0,8 MPa de pression de CO_2 et 298 K, l'adsorption du CO_2 est de 7 mol kg^{-1} pour le charbon actif, 4,8 mol kg^{-1} pour le tamis 13X, et 4,2 mol kg^{-1} pour le tamis 4A. Par contre si à plus haute pression la quantité de CO_2 adsorbée est plus importante, la sélectivité en CO_2 diminue.

- Effet de la température sur l'adsorption du CO_2

L'augmentation de la température d'adsorption entraîne une réduction de la capacité d'adsorption. Par exemple, à 0,1 MPa de pression de CO_2 et 298 K, la capacité d'adsorption des tamis moléculaire 5A est de 4,3 mol kg^{-1}, à 573 K cette valeur baisse à 0,45 mol kg^{-1}. La recherche d'adsorbants pour des séparations à haute température concerne surtout les unités de production d'hydrogène par reformage à la vapeur, Song et al. (1998), Yong et al. (2000). On peux citer comme exemple les hydrotalcites, les alumines ou le gel de silice imprégnés. Les effets de la température sur l'adsorption sont complexes, une haute température entraîne une décomposition défavorable mais compensée largement, à partir de 573 K, par modification de la structure de l'adsorbant et augmentation de l'aire d'adsorption. Yong et al. (2000) montrent par des mesures expérimentales que la température de 573 K est favorable au phénomène d'adsorption plutôt que des températures de 293 et 473 K. Les capacités d'adsorption sont alors multipliées par 2 environ.

I.5 MISE EN ŒUVRE DE LA CAPTURE DU CO_2 DANS UNE IGCC

Une centrale à gazéification du charbon à cycle combiné est constituée d'un gazéifieur où s'opère la combustion partielle du charbon à l'oxygène. Le gaz de synthèse obtenu sous pression est composé majoritairement d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Une unité de traitement permet le dépoussiérage du gaz et la séparation des composés soufrés (désulfuration). Le gaz de synthèse traité est saturé en eau, puis dilué à l'azote, avant d'entrer dans un cycle combiné constitué d'une turbine à combustion (combustion à l'air) et d'une chaudière (Figure 17) d'où sont issues les fumées de la centrale. Cette chaudière permet la production de vapeur qui alimente une série de turbines. Une unité de séparation de l'air fournit l'azote et l'oxygène au procédé. L'azote permet de diluer le gaz de synthèse pour la combustion dans la turbine, et l'oxygène est utilisé au niveau de la gazéification. L'IGCC de Puertollano est décrite au paragraphe II.1.

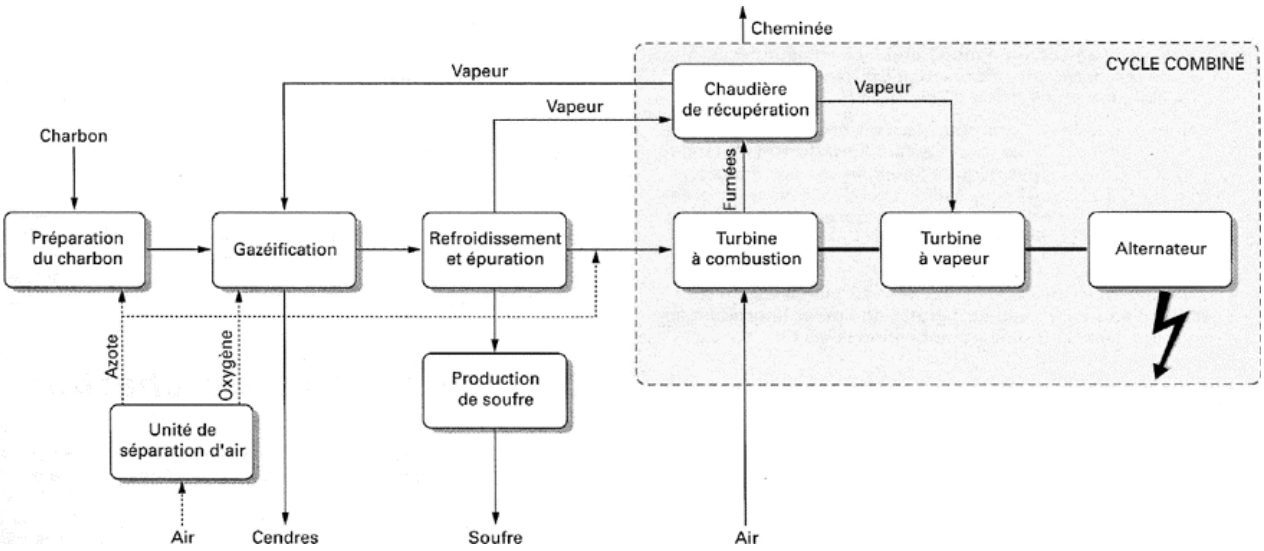


Figure 17 : Schéma simplifié du fonctionnement d'une IGCC, d'après Klaeylé et Nandjee (1997)

Il existe différents types de réacteurs de gazéification : réacteur à lit fixe, à lit fluidisé ou à lit entraîné, Klaeylé et Nandjee (1997). Les réacteurs de gazéification des procédés HTW (High Temperature Winkler) et KRW (Kellogg Rust Westinghouse) sont des réacteurs à lit fluidisé dont la combustion est effectuée avec de l'air ou de l'oxygène. Les pressions des gaz de synthèse sortants de la gazéification sont de l'ordre de 20 à 30 bars et les températures varient entre 850 et 1000 °C. Ces niveaux de température sont imposés afin que le lit reste à une température inférieure au point de ramollissement des cendres (pour éviter leur agglomération). Les réacteurs de gazéification des procédés Prenflo et Texaco sont des réacteurs à lit entraîné, la combustion à l'air du charbon introduit sous forme pulvérisée ou sous forme de boue entraîne des températures très élevées, jusqu'à 1700°C. Les cendres sont éliminées sous forme liquide dans la partie inférieure du réacteur. Du calcaire peut être ajouté pour ajuster leur température de liquéfaction. Dans le cas du procédé Texaco, le charbon est introduit sous forme de mélange avec de l'eau, et la pression est plus élevée, jusqu'à 80 bars.

Les performances de l'IGCC s'expriment en terme de puissance électrique produite en MW électriques et par le rendement électrique de la centrale. Le rendement électrique net sur PCI[1] (pouvoir calorifique inférieur), θ, est le rapport entre la puissance électrique nette produite et la puissance thermique apportée par le combustible. La puissance thermique apportée par le combustible est le produit du débit du combustible et de son pouvoir calorifique inférieur (PCI). La puissance électrique nette est la puissance électrique brute produite par les turbines à combustion et les turbines à vapeur, diminuée des consommations des auxiliaires (compresseurs, pompes).

$$\theta = \frac{(\mathcal{P}_{TAC} + \mathcal{P}_{TAV} - \mathcal{P}_{AUX})}{(D_{coke} \times PCI)} \times 100 \qquad \text{I.6}$$

θ Rendement électrique net sur PCI

$\mathcal{P}_{TAC}$ Puissance électrique fournie par la turbine à combustion

[1] Contrairement au pouvoir calorifique supérieur (PCS) où la vapeur d'eau formée lors de la combustion est condensée, augmentant la chaleur dégagée par la combustion, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de masse du combustible, l'eau demeurant à l'état de vapeur et les autres produits de la combustion étant ramenés à 25°C.

$\mathcal{P}_{TAV}$ Puissance électrique fournie par les turbines à vapeur

$\mathcal{P}_{AUX}$ Puissance électrique consommée par les auxiliaires de la Centrale (pompe, compresseur…)

D_{coke} Débit de charbon

PCI PCI du charbon

Du point de vue de l'intégration dans une IGCC, la capture du dioxyde de carbone est possible à partir des fumées en aval du cycle combiné, ou à partir du gaz de synthèse en amont de la turbine à combustion. Le CO_2 séparé doit être comprimé jusqu'à une pression compatible avec son transport vers les lieux de séquestration. Nous pouvons distinguer les options de capture selon leur disponibilité à court, moyen ou long terme. Les solutions à court terme concernent les centrales actuellement en fonctionnement, pour lesquelles les procédés de capture du CO_2 en aval de la turbine à combustion sont bien adaptées. Les solutions à moyen terme concernent les technologies matures et éprouvées, qu'il devrait être possible d'adapter avec un minimum de modification de la centrale et concernent de futurs investissements. Ce sont les procédé de capture intégrés en amont de la turbine à combustion. Enfin les solutions de long terme sont innovantes, ne sont pas encore matures, elles concernent des techniques de production d'électricité dites avancées.

I.5.1 Capture du CO_2 à partir des fumées

Une solution envisageable à court terme consiste en l'implantation d'un procédé de séparation du dioxyde de carbone juste à la sortie des fumées en amont de la cheminée. Les fumées sortent de la chaudière à pression atmosphérique et environ 80 °C. Elles contiennent généralement de l'azote et environ 10 % mass de dioxyde de carbone, de l'eau de l'oxygène résiduel, mais aussi des particules solides, des SO_2 et des NO_x. L'utilisation de solvant à base d'amines requière une attention particulière du fait de la composition des fumées, la présence d'oxygène et de SO_2 entraîne des problèmes de corrosion, le SO_2 peut réagir irréversiblement avec les amines, Yeh et Bai (1999). Ce problème est résolu par le traitement des fumées avant la séparation du CO_2, ou bien par l'ajout d'additifs dans les solvant à base d'alcanolamines, ainsi que le mentionne Audus H. (2000). Desideri et Paolucci (1999) et Garcia et Zorraquino (2002) ont étudié la capture du CO_2 des fumées de combustion d'un gaz de synthèse avec un procédé d'absorption chimique (MEA) à pression proche de la pression atmosphérique. Des taux de séparation (que nous définirons par le pourcentage de CO_2 séparé par rapport au CO_2 entrant dans l'unité de séparation, en % mol) élevés peuvent être atteints. Desideri et Paolucci (1999) ont étudié une centrale thermique IGCC de puissance 320 MW et de rendement électrique initiale de 44,3 %. Il s'agit de la capture du CO_2 des fumées de combustion contenant 13.1 % mol de CO_2. Les fumées sont considérées ici exemptes de SO_2 et des NO_x. La simulation d'un système de capture du CO_2 a été réalisée (à l'aide d'Aspen Plus™), grâce à un procédé d'absorption chimique, MEA à 30 % mass en solution, dans le but d'atteindre 86,5 % de récupération de CO_2. En sortie de la colonne de régénération, le dioxyde de carbone

est refroidi à 25°C afin de condenser l'eau avant la compression. Le dioxyde de carbone est comprimé à 140 bars dans un compresseur multi étagé. Le rendement globale de la centrale baisse de 44,3 à 32,7 % pour une puissance nette produite de 237,3 MW. La chaleur de rebouillage par quantité de CO_2 séparée est de 3,95 MJ kg^{-1}. Hendriks C. (1994) obtient, avec un procédé utilisant de la MEA, des consommations énergétiques de 4,9 à 3,7 MJ kg^{-1} de CO_2, selon la concentration de la solution, à savoir 30 % mass et 50 % mass.

Les solutions aqueuses d'ammoniaque ont été étudiées par Corti et al. (2003). La nécessité de comprimer les fumées jusqu'à la pression d'absorption de 0,3 MPa, pour éviter l'évaporation d'ammoniaque, pénalise ce procédé par rapport aux solvants à base d'amines. Les pertes dans les fumées sont encore importantes, le taux d'ammoniaque régénéré est de 80 % environ.

Un procédé d'adsorption de type PSA, a été étudié par Kikkinides et al. (1993) pour la capture du CO_2 à partir des fumées de combustion. Il s'agit de quatre réacteurs qui permettent la séparation de 68,4 % du CO_2, par adsorption sur du charbon actif, le CO_2 est obtenu avec une grande pureté, 99,997 %. Ishibashi et al. (1996) utilisent une zéolithe de type Ca-X, et cherchent à séparer 90 % du CO_2 des fumées avec une concentration de 99 % de CO_2 dans le gaz obtenu. Le procédé mis au point a fait l'objet de la construction d'une unité de taille pilote. Une déshumidification du gaz sur alumine dans une première colonne, adsorbe également les SO_x contenus dans les fumées. Un premier étage de type PTSA est constitué de quatre colonnes d'adsorption, et un second étage de type PSA de quatre colonnes. L'adsorption est effectuée à pression proche de la pression atmosphérique (1,2 bar et 50 °C), puis l'adsorbant est chauffé (40 à 100°C) et régénéré par dépressurisation (0,4 bar). Les paramètres du procédé sont à l'étude, notamment la pression de désorption, et son influence sur la consommation en énergie, qui varie entre 560 à 708 kWh t^{-1} de CO_2.

La séparation du CO_2 par formation de carbonates sur les sorbants solides est étudiée par Donatini et al. (2003) et Green et al. (2002). Il s'agit de la réaction de carbonatation de CO_2 gaz sur des calcaires CaO, ou des minéraux contenant des oxydes de magnésium MgO, pour produire du carbonate de calcium $CaCO_3$ ou de magnésium $MgCO_3$, Donatini et al. (2003):

$$CO_{2\ gaz} + CaO_{\ sol} \Leftrightarrow CaCO_{3\ sol} \qquad \text{XVII}$$

Cette réaction n'est réversible qu'à partir de 800 °C, et le carbonate obtenu pourrait être séquestré sous cette forme. Les taux de séparation sont encore limités, environ 20 % avec du calcaire, cette réaction génère des volumes de solides très importants. La réaction de CO_2 gaz sur du carbonate de sodium, Green et al. (2002), permet d'obtenir du CO_2 gazeux par la régénération du sorbant :

$$Na_2CO_{3\ sol} + H_2O + CO_{2\ gaz} \Leftrightarrow 2NaHCO_{3\ sol} \qquad \text{XVIII}$$

L'étude expérimentale de la réaction XVIII dans un lit fixe montre que l'on obtient une séparation de 25 à 50% du CO_2 entre 60 et 120°C. L'étude préliminaire (par simulation) de la faisabilité de ce procédé, par Green et al. (2002), montre qu'il est possible d'atteindre 26 % de séparation du CO_2 des fumées d'une centrale classique au charbon. La carbonatation s'effectue à 66 °C et la régénération à 110°C. L'intégration thermique du procédé, dans la mesure où les fumées sont ici disponibles à 250°C, montrerait qu'il n'est pas nécessaire d'apporter de la chaleur. La réaction est favorisée par un excès d'eau,

le CO_2 et l'eau, produits de la réaction de régénération, doivent être séparés, l'eau est recyclée dans le réacteur.

La pression basse des fumées, et la concentration faible en CO_2, du fait de la forte dilution par l'azote, sont des inconvénients de la capture du CO_2 en aval de la turbine à combustion. Les débits volumiques à traiter sont importants, et les procédés d'absorption physiques ne sont pas favorisés du fait de la pression partielle faible de CO_2. La capture du CO_2 peut être améliorée par le recyclage d'une partie des fumées jusqu'en amont de la turbine à combustion. Ce recyclage permet de concentrer les fumées en dioxyde de carbone, ce qui facile la capture du CO_2. La combustion à l'oxygène, plutôt qu'à l'air, permet d'obtenir un flux riche en CO_2 et très pauvre en NO_x. Le gaz séparé par simple soutirage est riche en CO_2, il est alors comprimé, l'eau est séparé dans les échangeurs de refroidissement du compresseur. Ce cycle est appelée cycle O_2/CO_2 ou encore « CO_2 working fluid », il a été étudié par Chiesa et Lozza (1999), Figure 18. Des développements technologiques des turbines à combustion et des compresseurs sont nécessaires afin de les adapter à des flux de gaz à haute teneur en CO_2, Feron P. (2002). Les cycles SCGT/CC c'est à dire « Semi Closed Gas Turbine Combined Cycle » consistent en la combustion à l'air du gaz de synthèse, et le recyclage d'une partie des fumées dans la combustion pour concentrer les fumées en CO_2, Figure 19. Ceci facilite la capture du CO_2, les procédés d'absorption chimique ou physique sont utilisables.

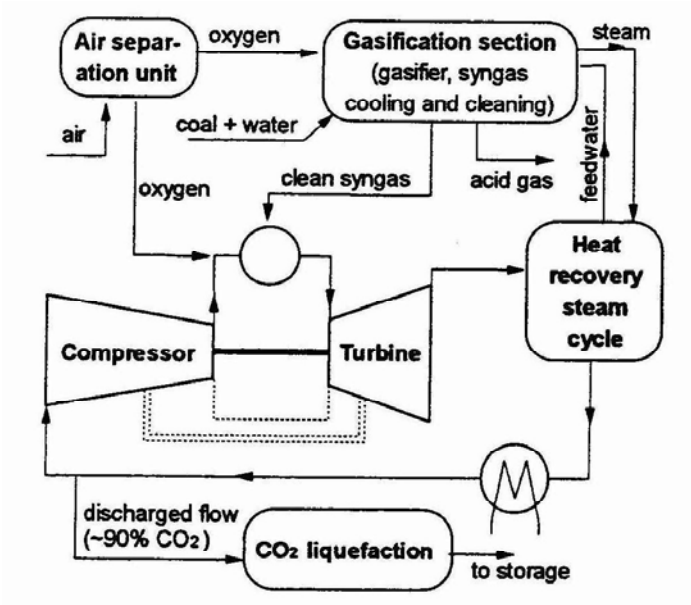


Figure 18 : Séparation du dioxyde de carbone cycle O_2/CO_2, Chiesa et Lozza (1999)

Chiesa et Lozza (1999), ont étudié la capture du CO_2 dans une IGCC dont le cycle combiné a été remplacé par ces deux types de cycles. Ils ont pris en compte une puissance initiale de centrale de 413 MW et le rendement électrique de 46 % (la température d'entrée de la turbine à combustion est de 1280 °C), Tableau 16. Le dioxyde de carbone est séparé en aval de la turbine à combustion et de la chaudière par simple soutirage dans le cycle O_2/CO_2. Le gaz riche en CO_2 contient environ 10 % mass d'incondensables, et 2,3 % mass d'eau. Le gaz est comprimé à 80 bars, pour le stockage et la séquestration, et l'eau est condensée dans les échangeurs du compresseur. Le CO_2 est alors refroidi à 5 °C

afin de séparer des incondensables. Ce procédé permet de produire une puissance brute de 489 MW mais la dépense énergétique de l'unité de séparation de l'air (ASU) pour produire l'oxygène nécessaire à la combustion est importante, elle s'élève à 109 MW. Le cycle SCGT/CC permet d'augmenter la concentration des fumées en CO_2. Le flux de fumée soutiré du cycle est comprimé à 50 bars pour favoriser la séparation par absorption physique (procédé Selexol®), le gaz sortant de la colonne d'absorption est principalement constitué d'azote et est recyclé dans l'IGCC au niveau de la turbine à combustion. L'IGCC avec le cycle SCGT/CC permet de produire une puissance brute inférieure à celle de l'IGCC avec le cycle O_2/CO_2, (436 MW), mais les consommations électriques auxiliaires, et notamment celles de l'ASU, sont inférieures (55 MW) si bien que les puissances nettes des deux IGCC sont comparables comme on le voit Tableau 16.

Les résultats sont donnés en terme de rendement électrique et de puissance nette fournie (puissance brute développée par les turbines à combustion et les turbines à vapeur diminuée des consommations électriques de la centrale), pour un taux de séparation de 90 % mol, Tableau 16.

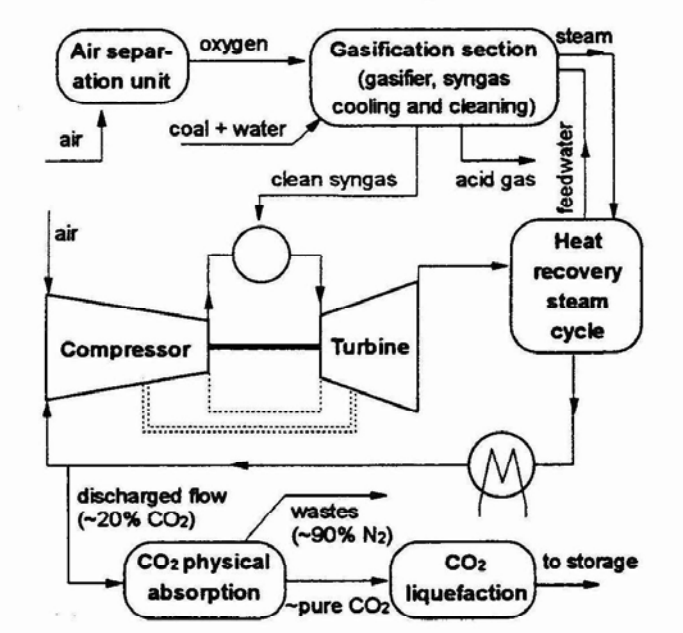


Figure 19 : Séparation du dioxyde de carbone, cycle SCGT/CC, Chiesa et Lozza (1999)

I.5.2 Capture en amont de la turbine à combustion

La capture du CO_2 en amont de la turbine à combustion nécessite l'étude de l'intégration du procédé de capture dans le schéma de l'IGCC. Le gaz de synthèse qui alimente la turbine à combustion est alors majoritairement composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène, et sa pression est de 20 à 60 bars. Il est possible de traiter le gaz de synthèse par un procédé d'absorption chimique, physique ou des procédés d'adsorption après une étape de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Des taux de séparation importants peuvent être atteints, jusqu'à 98 % mol, mais les puissances électriques produites par les centrales sont réduites par l'augmentation des consommations électriques auxiliaires dues à la séparation.

Chiesa et Consonni (1999) prennent en compte dans leur calcul le procédé Texaco. Le gaz de synthèse est obtenu sous pression élevée, jusqu'à 80 bars, ce qui est favorable à l'absorption physique. Il contient 17,7 % volume de vapeur d'eau. La turbine à combustion permet que la température d'entrée des fumées soit de 1280°C. Chiesa et Consonni (1999) étudient également l'influence de la conversion du CO sur le rendement de la centrale, Tableau 16. Les auteurs ont simulé l'absorption du CO_2 dans le Selexol™ en extrapolant les données de solubilité fournies dans la littérature, lesquelles sont très peu nombreuses. Ils choisissent, après la conversion du monoxyde de carbone, de séparer successivement par absorption physique l'H_2S et le CO_2, mais ne prennent en compte que les consommations de la séparation du CO_2 estimant que les consommations dues à la séparation de l'H_2S sont faibles. Ils négligent la co absorption de CO_2 avec l'H_2S dans cette première colonne, c'est le cas peut être de Doctor et al. (1997) qui utilisent le même principe de séparation (avec du glycol), et de Schütz et al. (1992) avec la NMP.

Lombardini L. (2003) utilise un mélange DEA-MDEA et Pruschek et al. (1995) du méthanol, pour la séparation de l'H_2S et du CO_2 mais dans deux procédés séparés, la réaction de conversion du CO s'insère entre la désulfuration et la séparation du CO_2. Il s'affranchissent ainsi du problème de la co absorption de CO_2 dans la colonne de désulfuration. On constate Tableau 16 que les auteurs ne prennent pas toujours pris en compte la compression du CO_2 dans le calcul du rendement électrique, c'est le cas de Pruschek et al. (1995).

Schütz et al. (1992) choisissent le procédé d'absorption physique à base de N-Méthyl-Pyrrolidone (Purisol™) pour la séparation du CO_2 dans une IGCC produisant 300 MW. Le gazéifieur produit un gaz de synthèse à une pression de 19 bar. Le rendement global chute de 45 % à 38,6 % pour une séparation globale de 88 %. Cette perte de rendement de 6,4 points est comparable à celle obtenue par Pruschek (1994), 6,2 points, pour une IGCC semblable.

Parmi les techniques innovantes, la séparation du CO_2 du gaz de synthèse en amont de la turbine combustion par un procédé (SIMTECHE) est étudiée par Deppe et al. (2002). Le gaz de synthèse et de l'eau sont introduits dans un réacteur pour former un hydrate, la réaction a lieu à 70 bar environ et 5 °C. La phase liquide (l'hydrate) et le gaz sont séparés, puis la phase liquide est détendue afin de séparer le CO_2 de l'eau. On obtient un CO_2 sous pression, ce qui réduit les besoins de compression. La chaleur dégagée par la réaction est évacuée par un fluide froid. L'étude d'additifs est en cours pour améliorer la séparation du CO_2 encore faible (de 25 à 30 %), mais la sélectivité de la séparation de l'H_2S et du CO_2 est peu élevée.

Dans une perspective de long terme les piles à combustibles sont envisagées pour produire de l'électricité en réduisant les émissions de CO_2. Elles permettent de réaliser l'oxydation du gaz de synthèse *via* un intermédiaire ionique qui traverse une matrice électrolyte. Ce transfert ionique entre les deux côtés de l'électrolyte s'accompagne d'un transfert d'électrons en sens inverse, et donc de la production d'un courant électrique. Dans les piles de type Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC, l'électrolyte est composé de carbonate fondu, porté à une température de l'ordre de 650 ^{o}C, et de l'intermédiaire ionique qui est l'anion $CO_3^{=}$. L'anode concentre le CO_2 produit et la cathode l'oxygène. Une technique de séparation classique peut être utilisée ensuite pour séparer le CO_2, avec des réductions du rejet de CO_2 en nombre de

moles de CO_2 par kWh de l'ordre de 50 à 60 %, Parodi et al. (2002). Les piles à combustibles à base d'oxydes solides, appelés Solide Oxyde Fuel Cell, SOFC, sont également des piles « haute température ». Elles ont potentiellement un rendement électrique élevé (50 % à 70 %) et une moindre sensibilité au type de combustible. Les SOFC ont un électrolyte solide qui impose une température de fonctionnement élevée, entre 800 et 1000°C, ce qui entraîne de nouvelles exigences pour les matériaux. La température élevée des gaz émis par la pile à combustible permet la production de chaleur dans un cycle combiné, Burer et al. (2002)

Les techniques de capture du dioxyde de carbone basées sur la séparation par membrane du dioxyde de carbone nécessitent des sélectivités élevées pour atteindre les puretés de gaz désirées, et des surfaces de membranes acceptables pour des débits volumiques importants de gaz de synthèse. Elles sont parfois couplées à une absorption en phase liquide (dans un solvant chimique) d'un côté de la membrane. Le procédé développé par le TNO, Feron P. (2002), utilise une membrane hydrophobe « en fibre creuse » (Hollow Fiber Membrane) de type polyoléfine et une solution aqueuse d'amine. Cette technique permet une grande surface de membrane par unité de volume, et donc un réacteur compact de faible coût d'achat. Dans d'autre cas elles sont couplées à une réaction de conversion, Damle et Dorchak (2001) ce qui permet en un seul réacteur la conversion du monoxyde de carbone et la séparation en continue de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Ce procédé permet la production d'un hydrogène suffisamment pur pour être utilisé dans une pile à combustible. Les membranes utilisées sont des membranes composites de type céramique, une face est recouverte d'une couche de grains de catalyseur métallique.

Type de centrale électrique	Unités	**Classique**	**NGCC**	**IGCC**							**SCGT/CC**	**O_2/CO_2**
Type de capture		**En aval de la turbine à combustion**		**En amont de la turbine à combustion**								
Combustible		Charbon	Gaz naturel	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon	Charbon
Type de Gazéifieur				HTW	Prenflo	KRW	Texaco	Texaco	Texaco			
T entrée turbine	°C			1070	1190		1280	1280	1280	1400		
T sortie turbine	°C				600							
Puissance nette sans capture	MW	320	735	320	370	411	403	403	403	344	413	413
θ_i sans capture	%	44,3	52,4	45	46,2	36,6	45,9	45,9	45,9	46,4	46	46
Solvant pour l'absorption du CO_2		**MEA 30 %**	**MEA 25%**	**NMP**	**méthanol**	**Glycol**	**Selexol**	**Selexol**	**Selexol**	**DEA MDEA 25-25%**	**Selexol**	--
Type de régénération				détente sous vide	Régén. thermique	nc	détente	détente	détente	Régén. thermique		
P	bar	1,2		19	23		50	50	50	20		
T	°C	40		5	- 28		25	25	25			
P stockage	bar	140	50	60	1,3	145	80	80	80	80	80	80
Conversion CO	% mol			90		95	95,5	85,5	49,4	90		
Absorption CO_2	% mol			98			96	95,5	92,3	92,3		
Séparation totale	% mol	90	84	86,6	88		91,7	81,7	45,6	83	90	90
Emission	g kWh^{-1}		120,3			227	70	146	409	130		
Séparation et compression du CO_2	MW		24			24	22,7	20	12,7		34,5	32,9
Autres auxiliaires	MW					44,9	41,4	40,9	39,6		55,5	110
Puissance nette avec capture	MW	237,3	634	320	300	373	358	361,9	373	287,8	347	347
θ_f avec capture	%	32,7	45,2	38,6	39,7	33,2	38,7	40,44	42,8	38,8	38.57	38,59
$\Delta\theta = \theta_f - \theta_i$	%	**11,6**	**7,2**	**6,4**	**6,2**	**3,4**	**7,1**	**5,42**	**3,1**	**7,6**	**7,43**	**7,41**
Références		Desideri et Paolucci (1999)	Garcia et Zorraquino (2002)	Schütz et al. (1992)	Pruschek et al. (1994)	Doctor et al. (1997)	Chiesa et Consonni (1999)			Lombardini L. (2003)	Chiesa et Lozza (1999)	Chiesa et Lozza (1999

Tableau 16 : Comparaison des performances des IGCC avec et sans capture du CO_2

I.6 CONCLUSION

Le revue des procédés d'absorption et d'adsorption nous a permis de constater que les procédés de capture du CO_2 sont nombreux. Nous chercherons donc à sélectionner les procédés les plus performants, qui permettent la séparation sélective du CO_2, avec des dégradations réduites, des consommations de vapeur et d'électricité les moins élevées. Parmi les solvants chimiques les amines primaires et secondaires bénéficient d'une réactivité importante, ce qui leur confère un avantage indéniable sur les amines tertiaires. Cependant la quantité de chaleur nécessaire à leur régénération est élevée, d'où une importante consommation de vapeur. Les amines tertiaires comme la MDEA sont moins sujettes à la corrosion et aux dégradations. Leur faible réactivité peut être compensée par l'ajout d'une faible quantité d'activateurs, ou d'amines primaires (5 à 10%). Ces solvants additivés, tel que la MDEA activée, sont commercialisés sous les appellations aMDEA™, UCARSOL™ et GAS/SPEC™ développés respectivement par BASF, Union Carbide et Dow Chemical. Comme on l'a vu l'AMP, une amine à encombrement stérique, présente des avantages intéressants en terme de réactivité et de stabilité. Pour la suite de l'étude, nous avons retenu le mélange de solvant chimique 5 % mass MEA, 25 % mass MDEA en solution aqueuse et la solution aqueuse à 30 % mass d'AMP.

En ce qui concerne les solvants physiques, étant donné le manque de données sur le Selexol®, nous avons retenu la N-Méthyl-Pyrrolidone et le méthanol. Ces deux solvants sont commercialisés et éprouvés. La N-Formyl-Morpholine, développée récemment, n'est pas encore commercialisée au niveau industriel. La NMP comme le Selexol® présentent un coût d'investissement plus important que le méthanol. Ce sont des solvants peu volatils, dont les pertes sont très faibles. Le méthanol est très volatil mais peut être utilisé à des niveaux de température faibles. Il présente des performances intéressantes en terme de capacité d'absorption du CO_2.

Les solvants hybrides, mélange de solvant physique et de solvant chimique, présentent des avantages en cumulant capacité d'absorption élevée et réactivité. Si on compare la solubilité du CO_2 dans les solvants chimiques, hybrides ou physiques on observe qu'aux faibles pressions partielles elle est supérieure dans les solvants chimiques, inférieure dans les solvants hybrides et dans les solvants physiques. Par contre l'addition d'un solvant physique à un solvant chimique entraîne une augmentation de la solubilité du CO_2 au-delà des faibles pressions partielles de CO_2. Pour une pression partielle de CO_2 élevée on observe que la solubilité du CO_2 est supérieure dans le solvant physique que dans le mélange hybride. Un solvant physique sera préféré dans le cas d'un gaz fortement concentré en gaz acide. Par rapport aux solvants physiques les solvants hybrides nécessitent cependant une chaleur de régénération plus élevée.

L'utilisation d'un procédé d'adsorption de type PSA est envisageable pour la séparation du CO_2 du gaz de synthèse dans une IGCC. Comme on l'a vu une pression élevée est favorable, mais s'accompagne d'une baisse de la sélectivité par rapport à l'hydrogène (sur tamis moléculaire, et charbon actif), ce procédé pourrait être utilisé pour un gaz de synthèse en amont du cycle combiné. La séparation par adsorption est possible sur les matériaux classiques d'adsorption. Cette technique semble être

aujourd'hui utilisée essentiellement pour la purification des gaz et non pas pour la séparation de gaz fortement concentré, avec des débits volumiques élevés comme c'est le cas pour la capture du CO_2 dans les IGCC. Citons l'article de Cal et al. (2000) qui étudient l'adsorption, sur charbon actif imprégné, d'H_2S à partir de gaz de synthèse d'une IGCC. Les développements récents, Suzuki et al. (1997), Song et al., (1998), Siriwardane et al. (2001), s'orientent vers l'augmentation des capacités d'adsorption par la recherche de nouveaux matériaux et/ou par l'utilisation de plus haute pression, ou de plus haute température.

La revue des procédés de capture du CO_2 de gaz de synthèse nous conduit au choix de l'absorption physique et chimique plutôt que l'adsorption ou les techniques d'absorption par mélanges hybrides qui paraissent moins adaptés à l'heure actuelle, ou encore insuffisamment mature, bien que très prometteuses. Parmi les solvants disponibles nous avons retenu la N-Méthyl-Pyrrolidone, le méthanol, la 2-amino-2-méthyl-1-propanol à 30 % mass en solution, et le mélange d'amines MethylDiEthanolAmine 25 % mass et MonoEthanolAmine, 5 % mass en solution. Dans la suite de cette thèse nous nous sommes intéressé à l'étude prospective de la capture du CO_2 dans l'IGCC de Puertollano dans une vision de court terme avec des procédés éprouvés. Les cycles semi fermées ne sont pas envisagés dans la mesure où ils impliquent une modification importante de la turbine à combustion. Le choix d'une capture intégrée en amont de la turbine à combustion est effectué afin de profiter de la pression partielle de CO_2 plus élevée, et de la réduction des volumes de gaz.

II Intégration de la capture du dioxyde de carbone et Simulation du fonctionnement de l'IGCC

II.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'IGCC DE PUERTOLLANO

La Centrale de Puertollano est une centrale à Gazéification du charbon à l'oxygène, intégrée, à cycle combiné. La gazéification à l'oxygène du charbon est suivie du traitement des gaz de synthèse. La combustion à l'air du gaz dans la turbine à combustion (TAC) précède la chaudière, qui génère de la vapeur à trois niveaux de pression. Cette vapeur produit de l'électricité dans trois turbines à vapeur. Les fumées de la chaudière sont émises à l'atmosphère. Le compresseur d'air de la turbine à combustion alimente la TAC mais aussi l'unité de séparation de l'air. C'est pourquoi ce type de centrale est appelée centrale à intégration totale, (voir Figure 20). Une description de l'IGCC de Puertollano est proposée dans ce qui suit. Les schémas de principe du procédé sont disponibles dans l'Annexe 2.

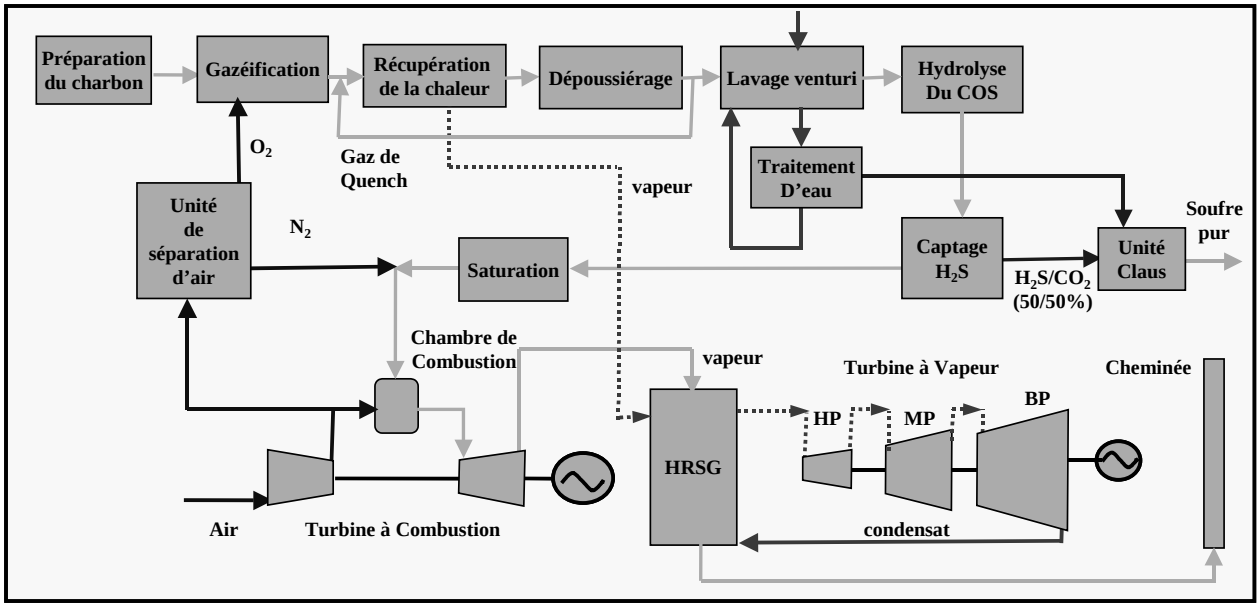


Figure 20 : Schéma simplifié de l'IGCC de Puertollano avec intégration totale,

II.1.1 Gazéification

Le réacteur de gazéification est un réacteur à lit entraîné dans lequel est introduit le charbon sous forme pulvérisé, la combustion partielle du charbon s'effectue à l'oxygène. Avant son introduction dans le réacteur le charbon est finement broyé et séché en atmosphère inerte, puis additivé de calcaire pour réduire le point de fusion des cendres. Le combustible est filtré et transporté par de l'azote pour alimenter le gazéifieur. Le flux de charbon et de calcaire alimente les quatre brûleurs du réacteur à un débit de 27,2 kg s^{-1}. La gazéification à l'oxygène s'effectue à une pression de 25 bars et une température de 1200-1600°C, afin d'obtenir un bon écoulement des cendres dans le pied du réacteur. Le gaz obtenu est refroidi

rapidement (par un 'quench') à 800-850°C, à l'aide d'une partie du gaz de synthèse ayant déjà été successivement refroidi à l'aide d'une tour de refroidissement et dépoussiéré à l'aide de filtres en céramique (Figure 20). Après le quench, la chaleur sensible du gaz est récupérée dans deux chaudières qui produisent de la vapeur saturée à haute pression (HP) et à moyenne pression (MP), et refroidissent le gaz respectivement à 380°C puis à 235°C. Ces flux de vapeur sont introduits respectivement dans les ballons haute pression et moyenne pression du cycle combiné.

Le gaz brut est alors filtré, et dépoussiéré dans deux filtres céramiques, ceux-ci sont régulièrement nettoyés par soufflage à l'azote à 45 bars lequel provient de l'unité de séparation de l'air (ASU). La cendre récupérée est recyclée dans le gazéifieur. C'est à ce niveau qu'une partie du gaz est recyclée pour le quench du gaz chaud dans le gazéifieur (Voir aussi en Annexe 2 le schéma de principe de l'IGCC de Puertollano).

II.1.2 Traitement du gaz

Le gaz passe ensuite dans un réacteur de lavage venturi qui permet l'élimination des composés halogénés et des composés alcalins (HCN, NH_3…), par lavage à l'eau. L'eau de lavage est dégazée par lavage (stripping) et filtrée puis recyclée vers le réacteur venturi, le gaz séparé est incinéré dans l'unité Claus de la centrale. Le gaz de synthèse est refroidit à 125°C par le lavage à l'eau, il est à nouveau réchauffé à 140°C, par de la vapeur MP produite dans l'unité de gazéification. Ce réchauffement du gaz est nécessaire pour pouvoir convertir le COS en H_2S dans un réacteur d'hydrolyse du COS. L'hydrolyse du COS en H_2S est rendue nécessaire car le solvant chimique (MethylDiEthanolAmine ou MDEA) utilisé pour la désulfuration ne permet pas d'éliminer le COS. Après l'hydrolyse du COS, le gaz est à nouveau refroidi à 35°C dans un échangeur économiseur pour pouvoir être désulfuré dans la colonne d'absorption chimique. Le gaz désulfuré est à nouveau réchauffé à 130°C dans l'échangeur économiseur à contre courant avec le gaz qui alimente la colonne d'absorption. Le solvant riche est régénéré dans une colonne de désorption, le gaz acide séparé (environ 50 % mol de H_2S et 50% de CO_2) est envoyé vers l'unité Claus.

Le gaz de synthèse propre quitte l'unité de désulfuration à 130°C, il est envoyé vers la colonne de saturation à l'eau. Le circuit d'eau de saturation est en fait un circuit fermé. En effet, avant d'être recyclée en tête de colonne de saturation, l'eau est chauffée dans un échangeur où passent de la vapeur saturée basse pression (6,7 bar,162°C). Cette vapeur d'eau saturée est générée grâce à de la chaleur obtenue lors du refroidissement de l'air chaud prélevé du compresseur de la TAC. En effet, une partie de l'air du compresseur de la TAC est prélevée pour le besoin de l'ASU et une autre partie est prélevée pour le refroidissement des aubages de la turbine de détente. Ces échangeurs produisent de la vapeur basse pression, laquelle est séparée dans un ballon basse pression. On peut voir les détails de ces boucles d'eau sur les schémas du procédé, en Annexe 2. Le ballon de vapeur basse pression est communément appelé Flash Tank et désigné ainsi sur les schémas de l'unité. Pour compenser la vapeur d'eau de saturation

entraînée par le gaz, un appoint d'eau alimentaire moyenne pression (69 bar, 156°C) est introduit en amont du circuit d'eau du saturateur.

II.1.3 Turbine à combustion

Le gaz humide sortant de la colonne de saturation est ensuite réchauffé à 260°C dans un échangeur avec de l'eau à haute pression (139 bar, 307°C) . Celle-ci provient du circuit d'eau alimentaire du ballon Haute Pression (ballon HP) de la chaudière de récupération de la chaleur (Heat Recovery Steam Generator ou HRSG). Ce réchauffement du gaz permet d'éviter toute condensation dans les conduites et augmente le rendement de la turbine à combustion. Finalement le gaz est dilué avec de l'azote issu de l'unité de séparation de l'air (ASU). La saturation du gaz avec de la vapeur d'eau (voir paragraphe précédant), combinée avec une dilution supplémentaire avec de l'azote permet de décroître la température de flamme. Ceci permet de limiter la formation des NO_x pendant la combustion à environ 60 $mg.Nm^{-3}$ dans les fumées, Joos E. (1996). La saturation du gaz et la dilution permettent également d'accroître le débit massique des fumées détendues dans la turbine et donc sa puissance développée. La turbine à combustion (TAC), est constituée d'un compresseur d'air, de deux chambres de combustion sous forme de silo, et de la turbine de détente. L'alimentation en air de l'IGCC s'effectue en amont du compresseur, lequel alimente en air sous pression la chambre de combustion mais également l'ASU et le circuit de refroidissement de la turbine de détente. La chambre de combustion permet d'utiliser du gaz naturel ou du gaz de synthèse comme combustible. Le gaz de combustion, détendu dans la turbine, sort à une température de 539°C et à une pression proche de la pression atmosphérique.

La température d'entrée des gaz dans la turbine est un paramètre important dans la mesure où les premiers aubages de la turbine de détente ne peuvent supporter des températures trop élevées. La température des fumées en sortie de la chambre de combustion est assez élevée (près de 1200°C), de l'air est soutiré du compresseur (8% du débit d'air total de la TAC quelle que soit la charge), puis est refroidi jusqu'à 175°C avant d'être injecté dans un circuit ouvert aménagé dans les premiers aubages de la turbine. Cet air est mélangé ensuite avec les fumées de la chambre de combustion, ce qui permet d'abaisser la température du mélange à une valeur de référence, la température d'entrée de la turbine, désignée par TIT (Turbine Inlet Temperature). Cette valeur de référence est de 1120°C pour la turbine à combustion étudiée. Il est à noter que la limitation de cette température constitue par voie de conséquence une limitation du rendement global de la TAC et donc du cycle combiné. L'enthalpie à l'entrée de la turbine est en effet diminuée par cette contrainte alors que l'enthalpie en sortie de la turbine reste fixée par la température de dimensionnement (539°C) de la chaudière de récupération de la chaleur. Les matériaux des aubages de la turbine et la technique pour leur refroidissement des dernières générations de TAC (9H de General Electric et 501G de Siemens-Westinghouse) sont désormais améliorés pour permettre que la température d'entrée de la turbine soit plus élevée (au delà de 1400°C). Ceci porte le rendement des cycles combinés de 52 % actuellement à 60 %.

II.1.4 Chaudière

Les fumées de la turbine à combustion, passent dans la chaudière de récupération de la chaleur (HRSG). Cette chaudière permet la récupération de l'énergie sensible des fumées sous forme de production de vapeur à trois niveaux de pression : haute pression (HP) à 127 bar, moyenne pression (MP) à 35 bar, et basse pression (BP) à 6,5 bar. La chaudière récupère également de la vapeur produite dans l'unité de gazéification. La vapeur HP détendue dans le corps HP de la turbine est mélangée à la vapeur provenant du ballon MP de la chaudière, puis surchauffée avant d'entrer dans la turbine MP. La vapeur détendue dans la turbine MP est également mélangée avec la vapeur BP produite dans la chaudière et détendue, mais sans subir de surchauffe, dans la turbine BP. La vapeur sortant de la turbine BP est condensée à 40°C, les condensats sont alors réchauffés dans un économiseur avant d'être recyclés dans la chaudière par l'intermédiaire d'une bâche alimentaire. De cette bâche, l'eau est ré-introduite dans la chaudière par trois pompes alimentaires. C'est aussi en aval de ces pompes que l'eau sous pression est soutirée pour alimenter les autres unités de l'IGCC notamment la chaudière de récupération de la chaleur de la gazéification. Les fumées sortantes de la chaudière sont finalement refroidies à une température de 100°C et sont émises à l'atmosphère par une cheminée.

De la vapeur basse pression est également produite dans des ballons de détentes (flash tank). En effet, les condensats d'eau à moyenne pression issus des sections de préparation du charbon, des préchauffeurs d'azote et d'oxygène, du préchauffeur de l'hydrolyse du COS, sont détendus dans un ballon à basse pression et fournissent ainsi de la vapeur BP à 6,5 bars. Cette vapeur est utilisée pour la consommation des auxiliaires de la gazéification tels que le préchauffage de l'air de l'unité de séparation de l'air, mais aussi pour le rebouillage de la colonne de régénération de la MDEA dans l'unité de désulfuration. Le restant de la vapeur est introduit dans le ballon basse pression du cycle combiné, tandis que les condensats de la vapeur BP sont collectés dans la bâche alimentaire.

II.1.5 Unité de séparation de l'air

L'Unité de Séparation de l'Air (ASU), consiste en un procédé cryogénique. La production d'oxygène s'effectue dans des colonnes de séparation et de purification, l'unité est dimensionnée pour produire un oxygène pur à 85 % pour la gazéification et de l'azote à 99.9 % pour le transport du charbon et les opérations d'inertage. Un fort niveau d'intégration entre les trois sections du procédé, unité de gazéification, unité du cycle combiné et unité de séparation d'air, permet d'obtenir un rendement élevé. Ainsi l'air nécessaire à l'ASU provient du compresseur de la turbine à combustion ; l'azote résiduaire de l'ASU est utilisé pour diluer le gaz de synthèse en amont de la turbine à combustion. D'autre part la chaleur sensible de l'air provenant de la compression est utilisée pour la chauffe de l'azote résiduaire de dilution et de l'eau de saturation du gaz de synthèse. Enfin la vapeur produite dans la gazéification est surchauffée dans le HRSG avant d'être détendue dans les turbines à vapeur, Joos E. (1996).

II.1.6 Performances de l'IGCC

Les performances de l'IGCC s'expriment en terme de puissance électrique produite exprimée en MW électriques et par le rendement électrique de la centrale, relation I.6. La turbine à combustion fournit 194,2 MW et les turbines à vapeur 156,9 MW. Le rendement net du cycle combiné seul est de 52% alors que le rendement net de la centrale IGCC est de 43,34 % sur PCI.

II.2 METHODOLOGIE ET HYPOTHESES

II.2.1 Présentation de l'outil utilisé pour les simulations

Le logiciel Aspen Plus™ a été choisi par EdF pour élaborer la modélisation le la Centrale. Il a été développé en 1982 par la société ASPEN TECHNOLOGY. Il s'agit d'un code modulaire à résolution séquentielle adapté au génie des procédés. Il permet la simulation, la conception et l'optimisation des procédés en régime permanent.

Les composants chimiques sont transformés par une suite d'opérations unitaires connectées par des flux de matière ou de chaleur. Certains flux peuvent être recyclés, ce qui permet de reproduire le degré de complexité du procédé. Le schéma constitué des opérations unitaires et des flux se construit à partir d'une interface graphique, voir Figure 21. A chaque opération unitaire correspond un sous programme pour lequel on fournit des variables d'entrées. Le logiciel est constitué de modèles mathématiques qui permettent la résolution des opérations unitaires, la recherche de leur convergence, ainsi que celle de l'ensemble des opérations. Il dispose d'importantes banques de données de propriétés physiques, et de modèles thermodynamiques. Les résultats sont fortement dépendants du choix des méthodes de calculs de propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges.

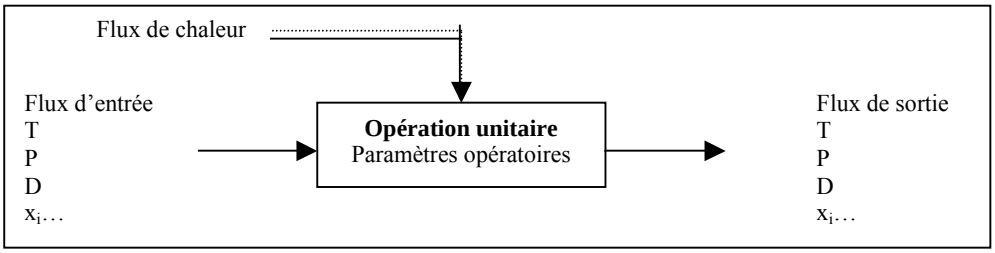


Figure 21 : Représentation d'un module d'opération unitaire

Après la définition des opérations unitaires, des flux et de leurs connections, les éléments suivants doivent être apportés :

- Spécification des composants chimiques utilisés. Ces composés peuvent être des corps purs, éventuellement des solides, des mélanges ou des espèces appelées non conventionnelles, comme le charbon. Dans ce cas il sont définis par une distribution de taille de particules, ou encore par leur composition.

- Choix du modèle thermodynamique utilisé pour le calcul des propriétés physiques des corps purs et des mélanges. Il est possible de choisir plusieurs modèles et de définir pour chacun son domaine d'utilisation, c'est à dire la liste des opérations unitaires concernées.
- Choix des unités (système SI..)
- Spécification des conditions thermodynamiques (P, T…) débits et compositions des flux d'entrées
- Spécification des conditions opératoires des opérations unitaires

Optionnellement il est possible d'utiliser les fonctionnalités suivantes :

- L'écriture de sous programmes fortran, et l'indication de l'emplacement du calcul fortran dans l'ordre de convergence des opérations unitaires.
- Définition et manipulation de variables (une chaleur apportée à un échangeur par exemple) afin d'obtenir un résultat donné (une température…).
- Modification des ordres de convergences et modification des tolérances de calcul…

Les principales opérations unitaires utilisées dans la simulation de l'IGCC de Puertollano sont résumées dans le Tableau 17. Les boucles de recyclage peuvent être nombreuses dans les schémas de procédés complexes. Le logiciel choisit un flux et crée une boucle de calcul à partir de ce flux, Figure 22. La convergence est atteinte quand les valeurs des variables de ce flux sont égales d'une itération à la suivante, à la valeur de la tolérance prés. Le choix des flux à partir desquels s'effectuent ces itérations et leur initialisation détermine la rapidité des calculs.

Le logiciel fournit les résultats des calculs par flux et pour chaque opération unitaire, ainsi que les écarts par rapport aux tolérances.

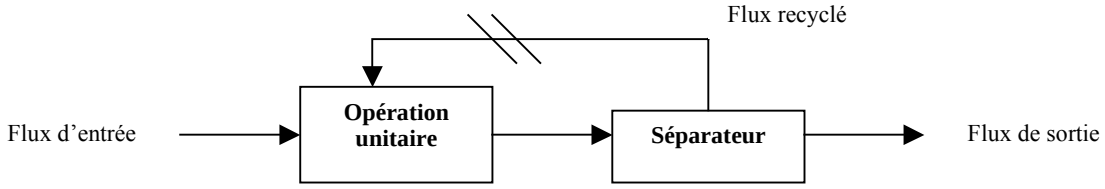


Figure 22 : Représentation schématique des boucles de recyclage

II.2.2 Présentation des principales opérations unitaires utilisées

II.2.2.1 Colonne d'absorption physique et chimique

Rappel théorique

Il s'agit d'une opération dans laquelle un mélange de gaz est mis en contact avec un solvant liquide dans le but de solubiliser un ou plusieurs constituants du mélange. Le solvant est ensuite recyclé après avoir été régénéré, puis ré introduit en tête de colonne. Le fonctionnement de l'absorbeur est adiabatique. Le calcul est effectué en considérant que le mélange liquide vapeur de chaque étage théorique est à l'équilibre.

Nom du module	Schéma	Opérations unitaires	Paramètres opératoires	Commentaires
MIXER		Mélangeur de flux		détente adiabatique à la pression la plus basse des flux d'entrée.
FSPLIT		Diviseur	Indication des taux de séparation ou débit	Division en flux de même composition
SEP		Séparateur	Indication des taux de séparation par constituants	Division en flux de compositions différentes
PUMP		Pompe ou turbine hydraulique	Pression de refoulement ou puissance électrique consommée. Rendement isentropique et un rendement mécanique	
COMP		Compresseur, turbine	Pression de sortie, ou ratio de compression	Compression isentropique ou polytropique
MCOMP		Compresseur étagé	Nombre d'étages de compression Ratios de compression ou pression de sortie. Température des refroidisseurs inter étages. Rendements isentropiques, mécaniques…	Avec éventuellement les soutirages de condensats.
FLASH		Ballon de détente Évaporateur	Deux paramètres au choix : pression, température, état de sortie	Séparation des phases vapeur et liquide à l'équilibre
RSTOIC		Réacteur	Stœchiométrie des réactions Avancement des réactions	
RGIBBS		Réacteur à l'équilibre	Pression et température de sortie ou quantité de chaleur apportée	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
REQUIL		Réactions équilibrées	Une ou plusieurs phases (liquide-vapeur, liquide, vapeur…) Pression de sortie du réacteur, chaleur apportée Stœchiométrie des réactions Température de sortie éventuellement si une réaction n'est pas à l'équilibre	Considère l'équilibre des phases et l'équilibre chimique de la réaction
HEAT		Échangeur	Pression et température ou état ou quantité de chaleur	Un seul flux est spécifié, on ne connaît rien des fluides utilisés pour l'échange thermique
HEATX		Échangeur	Pression et température ou état ou quantité de chaleur, ou degrés de pincement des températures Circulation à contre courant ou à co-courant Coefficient global d'échange	Le calcul permet de spécifier les deux flux présents
RADFRAC		Colonne à distiller	Nombre d'étage théoriques Plateau d'alimentation, de soutirages Pression, perte de charge par étage - quantité de chaleur apportée au rebouilleur ou taux de rebouillage - si présence d'un condenseur taux de reflux ou chaleur de condensation… - degré de sous refroidissement	
RADFRAC		Colonne d'absorption	Nombre d'étage théoriques Plateau d'alimentation, de soutirages Pression, perte de charge par étage Pas de rebouilleur ni de condenseur	Sans condenseur ni rebouilleur la colonne à distiller devient une colonne d'absorption

Tableau 17 : Description des principaux modules et opérations unitaires correspondantes

Si l'on choisit un nombre d'étages théoriques N, les inconnus du système sont le débit molaire de solvant, L_0, et le taux de séparation de chaque constituant y comprit le solvant (si sa volatilité n'est pas négligeable). L et G sont les débits molaires de liquide et de vapeur, (Figure 23), et pour chaque constituant du liquide et du gaz quittant un plateau n, on introduit les grandeurs suivantes ;

$$X_n = \frac{x_n L_n}{L_0} \qquad Y_n = \frac{y_n G_n}{G_{N+1}} \tag{II.1}$$

si bien que l'on peut écrire le bilan de matière par constituant, pour le plateau n

$$L_0\left(X_n - X_{n-1}\right) = G_{N+1}\left(Y_{n+1} - Y_n\right) \tag{II.2}$$

pour chaque plateau on peut écrire le bilan enthalpique, h est ici l'enthalpie molaire

$$L_n h_{L,n} + G_{N+1} h_{G,N+1} = L_N h_{L,N} + G_{n+1} h_{G,n+1} \tag{II.3}$$

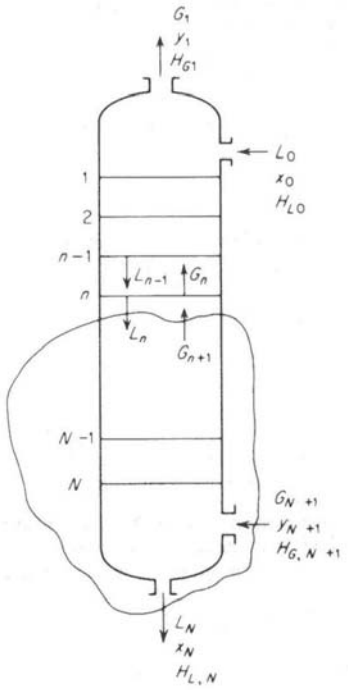


Figure 23 : Absorbeur

Le modèle thermodynamique choisi permet d'obtenir une relation entre y et x, à l'équilibre, pour chaque constituant du système et à la température du plateau. Le calcul se complexifie si l'on tient compte de l'écart à l'idéalité du mélange, et des interactions entre constituants. Ces équations permettent le calcul des colonnes d'absorption physique à constituants multiples, et adiabatiques. Dans le cas où le procédé implique des réactions chimiques en phase liquide, les différents constituants produits de la réaction doivent être pris en compte. Un terme de plus doit apparaître dans les équations de bilans matières. L'écriture de l'équilibre chimique de chaque réaction nous permet d'introduire des équations supplémentaires.

Modélisation dans Aspen Plus™ : Module Radfrac

Le modèle Radfrac est basé sur le calcul rigoureux des plateaux à l'équilibre liquide vapeur. Chaque étage est décrit par le modèle MESH :

M : bilans matières

E : équilibre liquide vapeur

S : équations exprimant que la somme des fractions molaires est égale à l'unité

H : bilans enthalpiques

Enfin l'introduction d'efficacité de plateaux permet de représenter l'écart entre le modèle théorique et le comportement réel des plateaux. Ce module est utilisé pour la simulation de colonne de distillation, dans ce cas un rebouilleur et un condenseur sont spécifiés. Il permet également la simulation de colonne à distiller réactives. Plusieurs types de réactions chimiques sont possibles, selon que la réaction est équilibrée, ou bien contrôlée par la cinétique de transfert de matière. Il est nécessaire de donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température, ou l'expression de la vitesse de réaction et les valeurs de la constante de vitesse, ou encore la valeur du taux de conversion d'un constituant clé.

II.2.2.2 Compresseur et compresseur étagé

La compression d'un fluide consiste à le porter d'une pression P_1 dite d'aspiration à une pression P_2 dite de refoulement, (Figure 24). Les échanges de chaleur entre le fluide et l'extérieur sont négligeables devant le travail de compression. La compression est le plus souvent adiabatique, si elle est réversible elle est isentropique. Les irréversibilités, frottements et chocs…, entraînent une génération d'entropie. Le rapport de compression est défini par

$$\rho = \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{II.4}$$

Q est la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur, reçue par unité de masse de fluide, le travail de compression s'exprime par :

$$w = h_2^{'} - h_1^{'} - Q_1^2 \qquad \text{II.5}$$

or Q_1^2 est nul pour une transformation adiabatique. Le rendement isentropique est défini par le rapport du travail isentropique au travail réel :

$$\eta = \frac{h_2^{S'} - h_1^{'}}{h_2^{'} - h_1^{'}} \qquad \text{II.6}$$

l'indice ^{S} signifie l'enthalpie de la transformation isentropique et h' l'enthalpie massique.

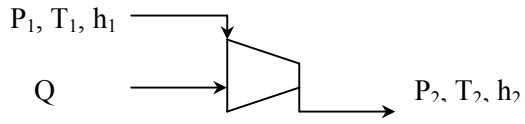


Figure 24 : Opération de compression

Pour des raisons de conception le rapport de compression ne peut dépasser une certaine valeur. Ainsi par exemple pour les turbomachines la vitesse périphérique de la roue mobile ne peut excéder une valeur maximale de 200 à 300 m s^{-1}. Les compresseurs volumétriques ou à piston présentent des

limitations technologiques aux rapports de compression élevés (fuites..). Cette contrainte impose de réaliser les compressions par plusieurs étages en série. Il est alors intéressant de refroidir le fluide entre deux étages de compression dans un échangeur de chaleur, la compression se rapproche alors d'un fonctionnement isotherme, ce qui minimise le travail à fournir. Les modules Comp et Mcomp, voir Tableau 17, d'Aspen permettent de simuler ces opérations de compression.

II.2.3 Description de la simulation sans capture

La simulation initiale à partir de laquelle l'intégration a été effectuée représente de façon cohérente l'ensemble des sections de l'IGCC, et leurs interconnexions : l'unité de gazéification, l'unité de séparation de l'air (ASU), l'unité de traitement du gaz, et le cycle combiné. L'objectif était de recréer le comportement énergétique de la Centrale, de représenter le degré élevé d'intégration de la Centrale, afin de calculer les bilans matières et enthalpiques et le rendement électrique. Chacune des unités est décrite par un ensemble de modules qui représentent les différents équipements reliés par des flux de matières et de chaleur. Toutes les principales fonctions du procédés sont représentées. Dans cette version, les dimensions des échangeurs ou des colonnes de séparation ne sont pas représentées, mais leurs fonctionnalités ont été établies d'après les données de dimensionnement des constructeurs. Certaines opérations unitaires ont exigé l'utilisation de sous programmes en fortran ou de manipulations de variables qui permettent l'ajustement d'un paramètre, pour atteindre un objectif précis.

Le modèle thermodynamique de base avec lequel a été établi ce modèle est l'équation d'état de Redlich-Kwong-Soave (RKS). Le modèle utilisée pour l'eau pure, la vapeur d'eau et les condensats de vapeur d'eau, est basée sur les corrélations de la table 1984 NBS/NRC pour le calcul des propriétés thermodynamiques et les corrélations de l'IAPS (International Association for Properties of Steam) pour les propriétés de transport. En ce qui concerne le modèle des colonnes de lavages et de désulfuration, le modèle à coefficient d'activité « Electrolyte Non Random Two Liquid » (NRTL-électrolyte) d'Aspen Plus™ a été utilisé pour la phase liquide et l'équation d'état RKS pour la phase vapeur (hors la vapeur d'eau pure). Les constituants les plus légers (N_2, H_2, Ar, CO, O_2…) suivent la loi de Henry, les valeurs des coefficients sont fournis par la banque de propriétés physiques du logiciel. Les réactions chimiques et les valeurs des coefficients pour le calcul des constantes d'équilibre sont également celles fournies par le logiciel. On trouvera au paragraphe II.3.2 une description des modèles thermodynamiques utilisées dans la simulation.

II.2.3.1 Gazéification

Le réacteur de gazéification du charbon est décomposé en plusieurs modules afin de décrire la réaction, la séparation des cendres, et les échanges de chaleur. Le module de la réaction permet de calculer la composition des gaz sortant du réacteur, à l'équilibre, (Rgibbs). La température du réacteur est fixée à 1590 °C. Cependant il n'est pas possible d'effectuer la combustion de solide dans Aspen. La réaction de combustion du charbon a donc nécessité la décomposition du charbon en éléments

conventionnels. Le charbon est caractérisé, à l'aide de trois types d'analyses physico-chimiques, par sa composition en éléments constitutif, il s'agit de : l'analyse immédiate (humidité, carbone fixe, matières volatiles et cendres), l'analyse élémentaire (cendres, carbone, hydrogène, azote, chlore, soufre, oxygène), et l'analyse de ses composés soufrés (pyrite, sulfate, ou organique). Un programme fortran externe, décompose ce charbon solide en des éléments conventionnels pour Aspen. Le flux d'entrée du réacteur est donc composé d'un mélange de carbone, soufre, et cendres inertes pour les constituants solides, azote, oxygène, chlore, hydrogène pour les constituants gazeux. La chaleur due à la décomposition est introduite dans le réacteur.

Le gaz de synthèse sortant du réacteur est constitué d'un mélange de gaz et de solides inertes (cendres). Ceux-ci sont séparés du gaz puis amenés à leur température de fusion, avant d'être soutirés du réacteur, voir Figure 26. Les cendres sont en partie recyclés. Le gaz est ensuite refroidi rapidement à 850°C. Un soutirage d'une fraction du débit de gaz en aval permet de refroidir rapidement, par mélange, le gaz sortant de la gazéification. La fraction soutirée est calculée pour permettre d'atteindre cette valeur. Le gaz entre alors dans deux échangeurs qui permettent la production de vapeur haute et moyenne pression.

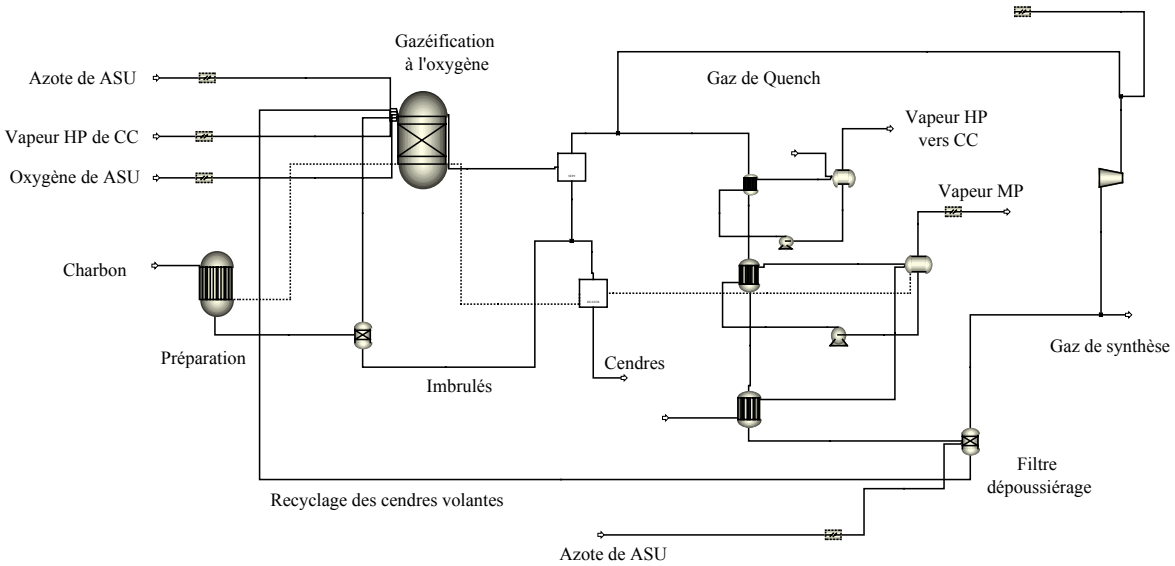


Figure 25 : Représentation de la gazéification dans la simulation, (--- flux de chaleur)

De la vapeur moyenne et haute pression est produite dans cette section dans deux échangeurs évaporateurs dans lesquels circulent d'un côté le gaz de synthèse, de l'autre de l'eau sous pression. La fraction d'eau évaporée est séparée du liquide dans un ballon, (Figure 25) elle est dirigée vers le cycle combiné dans les ballons moyenne et haute pression, le reste de l'eau est recyclée vers l'évaporateur par l'intermédiaire d'une pompe. Les appoints d'eau proviennent de la bâche à eau du cycle combiné, au refoulement des pompes alimentaires moyenne et haute pression. Les valeurs de ces débits d'appoint sont calculées de sorte que le débit de recirculation soit stable.

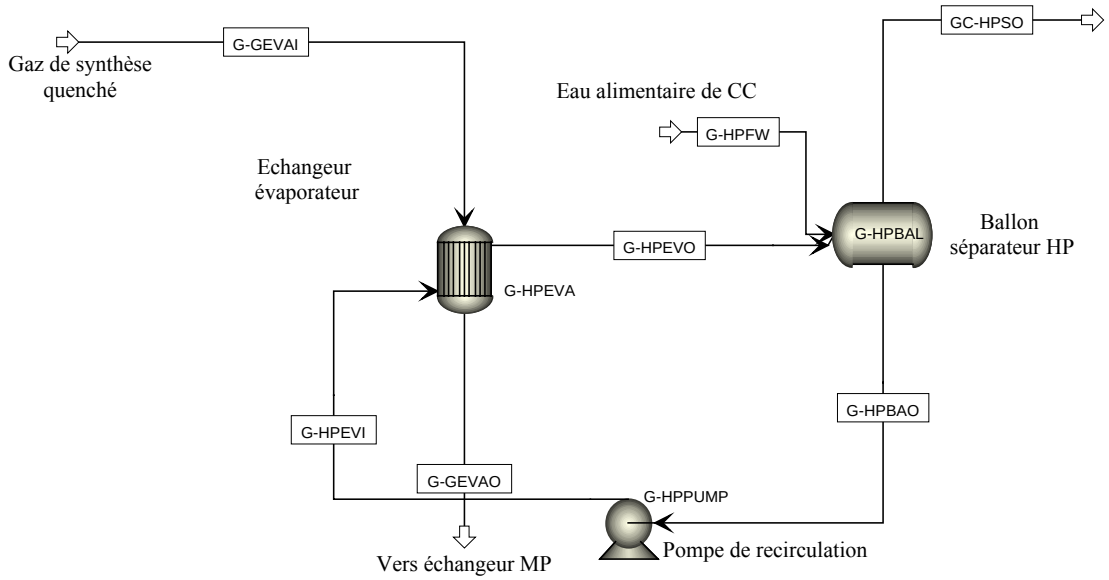


Figure 26 : Détail de la représentation d'un évaporateur et de son ballon, production de vapeur haute pression

II.2.3.2 Traitement des gaz

Le gaz de synthèse et de l'eau de lavage sont introduits dans la colonne de lavage des gaz représentée par un simple module de flash, voir Tableau 17. La valeur du débit d'eau est calculée pour atteindre une concentration en eau de 10 % mol dans le gaz de synthèse. Le réacteur d'hydrolyse du COS est représenté par un réacteur (Rstoic) où l'on impose une conversion de 99,5 % mol du COS.

$$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S \qquad \text{XIX}$$

Le gaz est ensuite refroidi à 33 °C. Les colonnes de désulfuration et de régénération sont représentées par des colonnes d'absorption (Radfrac). La colonne de régénération est dotée d'un condenseur et d'un rebouilleur. Ce module permet que soient prises en compte les réactions chimiques entre l'amine et les constituants du gaz, en l'occurrence H_2S. Le gaz est ensuite réchauffé à 131 °C dans un échangeur économiseur qui permet de refroidir le gaz de synthèse sortant de l'hydrolyse du COS. La colonne de saturation du gaz de synthèse est représentée par une colonne de 12 étages théoriques. Le débit d'eau de saturation est soutiré du cycle combiné au niveau de la pompe alimentaire moyenne pression. La valeur de ce débit est calculée de sorte que le gaz sortant en tête de colonne contienne 10 % mass d'eau. Le gaz de synthèse sort de la colonne à une température de 124 °C. La boucle d'eau de saturation et la boucle de condensats ne sont pas représentées. Les débits d'eau de saturation entrée et sortie de colonne sont pris en compte par l'intermédiaire du bilan matière global sur l'eau MP. Ce bilan permet le calcul du débit d'eau MP soutiré du cycle combiné en aval de la pompe alimentaire. Afin de faciliter la simulation les échangeurs et les boucles de recyclage autour de la colonne de saturation ne sont pas représentés en détail dans la simulation. Le ballon de séparation de la vapeur BP est simulé indépendamment de la saturation. Cependant, pour des soucis de cohérence, il est connecté par des flux de chaleur aux deux échangeurs (le refroidisseur de l'air et l'échangeur de chauffe de l'eau de saturation) de production de vapeur BP. Ceci permet le calcul du débit de vapeur produit. Cette vapeur introduite au niveau du ballon basse pression de la chaudière du cycle combiné.

II.2.3.3 Turbine à combustion

La turbine à combustion est représentée par un modèle simplifié, Figure 27, les soutirages d'air au niveau du compresseur d'air sont traités globalement, au niveau du dernier soutirage en sortie de compresseur. Une partie fixée du débit d'air (8 % quelque soit la charge), by-passe la chambre de combustion, est refroidie jusqu'à 175°C, puis introduite à l'entrée de la turbine. Les rendements mécaniques du compresseur et de la turbine sont égaux à 99,89 %. Le rendement de conversion de l'alternateur est égal à 98,5 %. Le rendement isentropique η_{comp} du compresseur est calculé à partir du rapport du taux de compression ρ_{comp} au taux de compression nominal $\rho_{comp\text{-}nom}$, à l'aide d'une fonction polynomiale, de même le rendement isentropique de la turbine η_{tur}. L'expression utilisée est obtenue à partir des données du constructeur de la TAC (Siemens). Les taux de compression et de détente nominaux, $\rho_{comp\text{-}nom}$ et $\rho_{tur\text{-}nom}$, sont des données fournies par les constructeurs, ils sont égaux à 16,06 pour le compresseur et 15,43 pour la turbine. Les rendements isentropiques nominaux sont de 0,87 pour le compresseur et 0,8882 pour la turbine. La pression de sortie de la turbine est calculée dans un module fortran pour pouvoir ajuster la perte de charge dans la chaudière si nécessaire. Celle-ci est estimée à 32,3 mbar.

$$\frac{\eta_{comp}}{\eta_{comp-nom}} = -1{,}2362\left(\frac{\rho_{comp}}{\rho_{comp-nom}}\right)^4 + 3{,}6721\left(\frac{\rho_{comp}}{\rho_{comp-nom}}\right)^3 - 4{,}2434\left(\frac{\rho_{comp}}{\rho_{comp-nom}}\right)^2 + 2{,}3957\left(\frac{\rho_{comp}}{\rho_{comp-nom}}\right) + 0{,}4117 \quad \text{II.7}$$

$$\frac{\eta_{tur}}{\eta_{tur-nom}} = -0{,}1399\left(\frac{\rho_{tur}}{\rho_{tur-nom}}\right)^3 + 30{,}4521\left(\frac{\rho_{tur}}{\rho_{tur-nom}}\right)^2 - 0{,}4979\left(\frac{\rho_{tur}}{\rho_{tur-nom}}\right) + 1{,}1861 \quad \text{II.8}$$

avec :

$\eta_{comp\text{-}nom}$ rendement isentropique nominal du compresseur

$\eta_{tur\text{-}nom}$ rendement isentropique nominal de la turbine

Les autres paramètres importants sont le rapport de compression de l'air, qui fixe la pression à l'entrée de la turbine, le débit d'air mais aussi le débit réduit, $D_{réduit}$, ils caractérisent le point de fonctionnement nominal de la turbine à combustion. La valeur du débit réduit de référence est calculée avec les données de dimensionnement des constructeurs dans des conditions de fonctionnement de référence. Les valeurs des débits de gaz sortant de la chambre de combustion, de sa température et de sa pression sont reliées par l'équation :

$$\frac{DT^{1/2}}{P} = D_{reduit} \quad \text{II.9}$$

La valeur du débit réduit est atteinte par variation du taux de compression de l'air. La consigne de la température d'entrée de la turbine, TIT (Temperature Inlet Turbine), est calculée à partir du débit réduit pour le nouveau couple débit de gaz et pression à l'entrée de la turbine. Sa valeur nominale est de

1120,3°C. La température du gaz en sortie de turbine est fixée à sa valeur optimale de 539°C par ajustement du débit d'air à l'entrée du compresseur.

II.2.3.4 Chaudière

Les niveaux de pression sont fixées par l'équilibre des ballons haute, moyenne et basse pression. La bâche alimentaire collecte les condensats de vapeur provenant des turbines à vapeur et les appoints d'eau. Elle doit être maintenue dans les conditions de saturation à une pression de 5.37 bars et à une température de 154.6 °C quel que soit le fonctionnement et la charge de la turbine. Un appoint de vapeur basse pression provenant du ballon basse pression permet de s'assurer du fonctionnement adiabatique de la bâche. La chaudière du cycle combiné est simulée par une succession d'échangeurs, soit des évaporateurs, des surchauffeurs, et des resurchauffeurs, Figure 28. Les échangeurs sont représentés simplement par un coefficient global d'échange, la simulation permet alors de calculer la surface d'échange nécessaire au transfert thermique demandé. Les pertes thermiques, d'après les bilans énergétiques de la Centrale, sont estimées égales à 0,4 % des échanges thermiques. Les ballons basse pression, moyenne et haute pression séparent la vapeur produite dans les évaporateurs. Ceux-ci permettent à un débit d'eau sous pression d'être amené à l'état de vapeur à saturation. Le taux de recirculation vaut en général entre 4 et 10 fois le débit de vapeur produite, soit un titre de vapeur de 0,1 à 0,25. Le débit d'appoint de la boucle de recirculation provient des pompes d'eau alimentaire en aval de la bâche à eau. Le débit est calculé de sorte que le débit de recirculation soit égal à sa valeur nominale. La vapeur est détendue sur trois turbines, Figure 29.

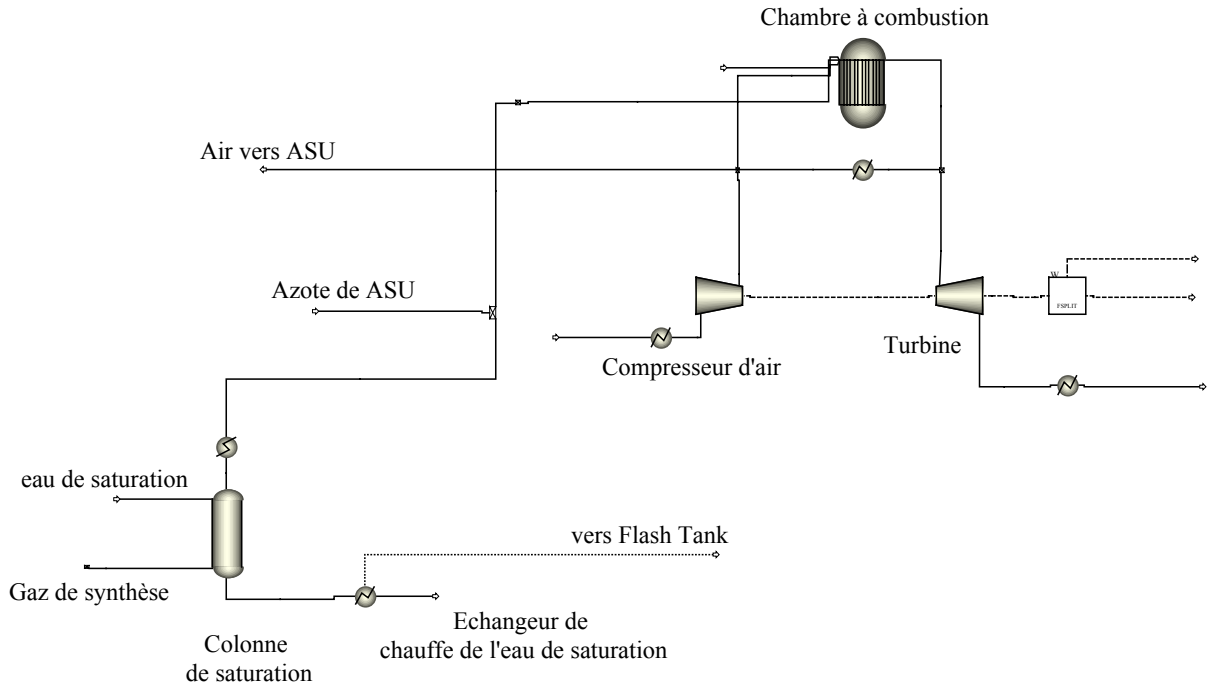


Figure 27 : Saturation du gaz de synthèse et turbine à combustion

II.2.3.5 Unité de séparation de l'air

L'unité de séparation de l'air, Figure 30, est représentée par un séparateur permettant la séparation du dioxyde de carbone et de l'eau, de deux échangeurs, de deux séparateurs de flux (SEP) qui permettent la simulation des deux parties de la colonne de séparation de l'air, dans lesquels on spécifie pour chaque composé la fraction séparé.

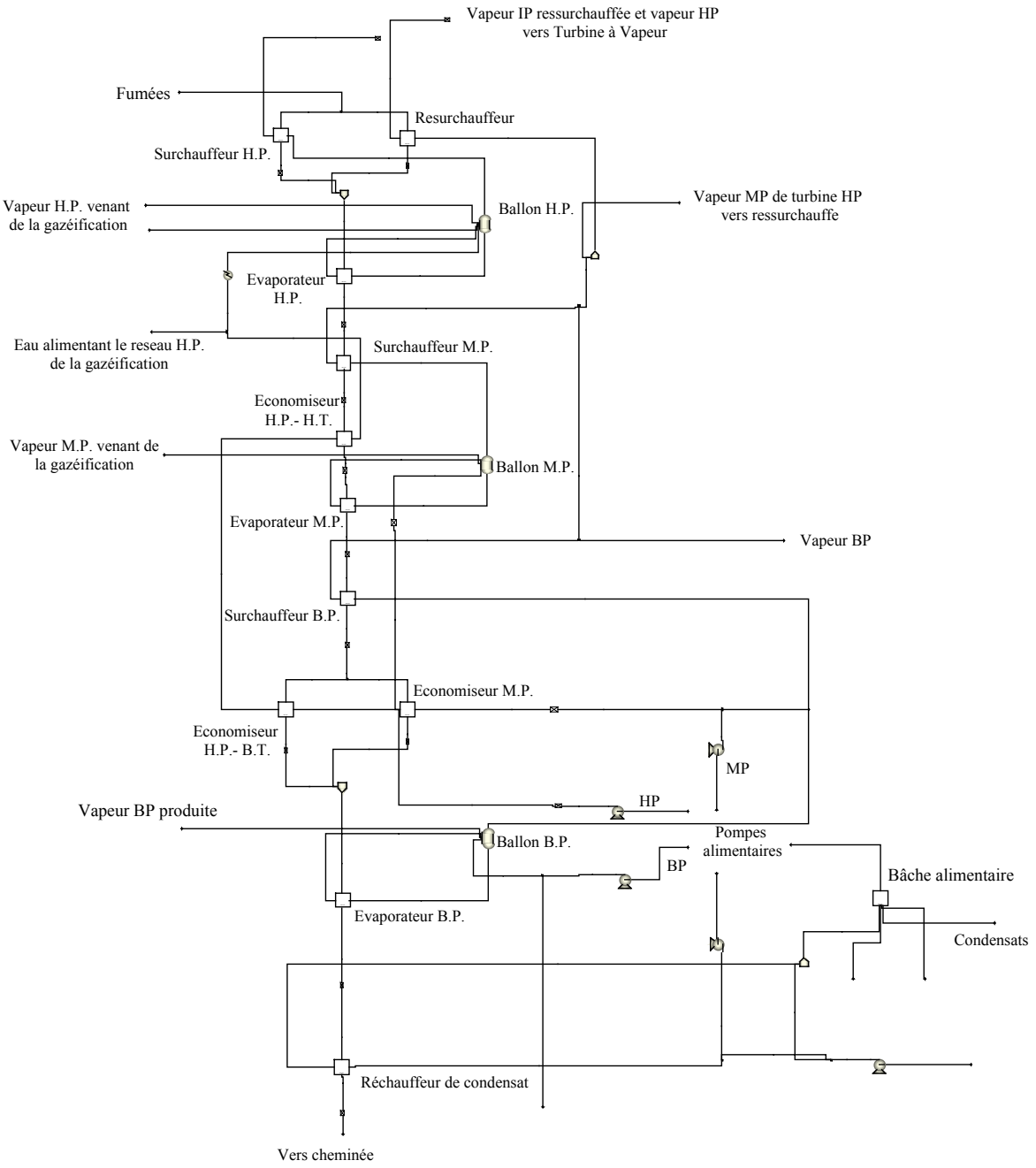


Figure 28 : Cycle combiné : chaudière et bâche alimentaire

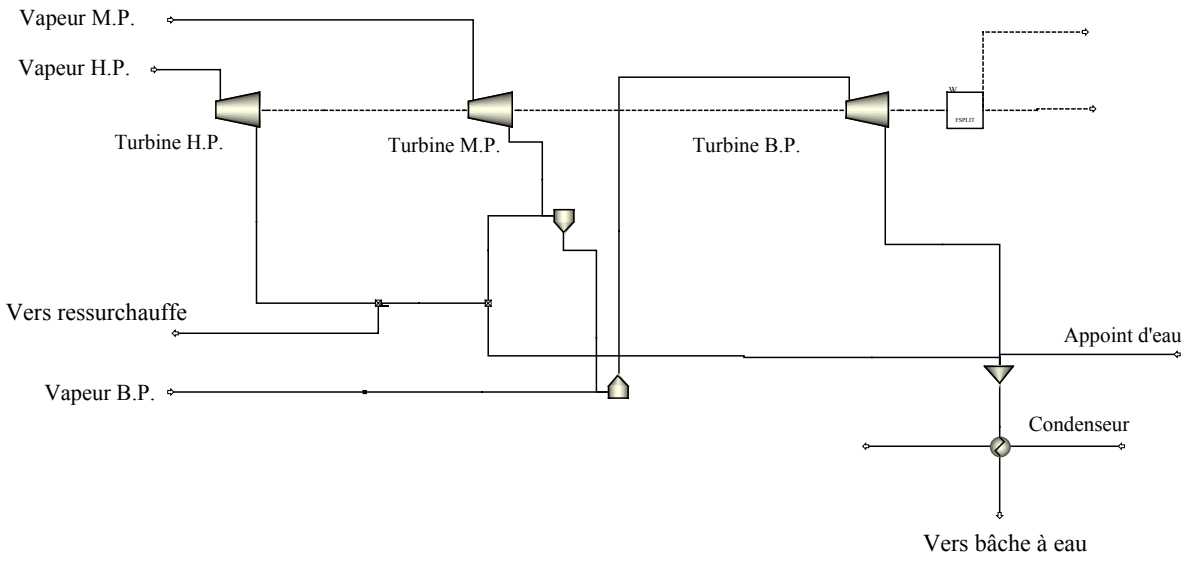


Figure 29 : cycle combiné : Turbines à vapeur

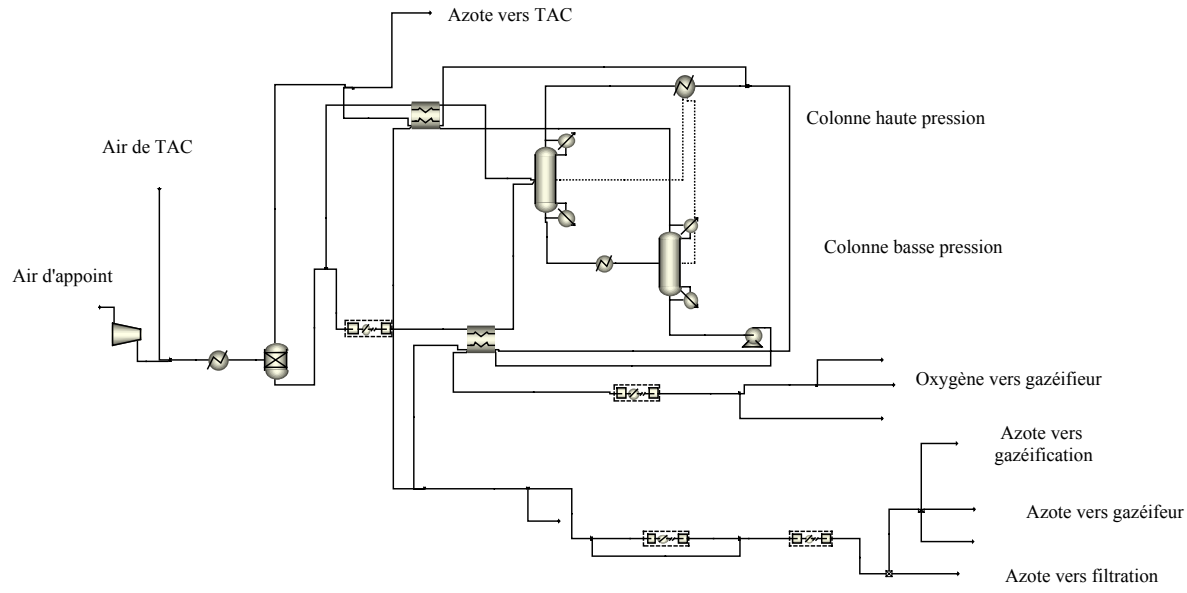


Figure 30 : Unité de séparation de l'air, ASU

II.2.3.6 Validation de la simulation

La validation de cette simulation a été effectuée sur la base des données de dimensionnement du constructeur avec un charbon de qualité usuelle à Puertollano. L'écart relatif sur la puissance électrique fournie entre les données des constructeurs et les calculs est inférieur à 2 % et l'écart relatif sur le rendement électrique est inférieur à 5 %.

II.2.4 Hypothèses

Les simulations effectuées dans le cadre de cette thèse sont effectuées pour un charbon de qualité internationale, qualité dites ISO, et pour une alimentation en air de température fixée à 15°C et de pression 1,13 bars (voir Tableau 18).

Charbon de qualité ISO	analyse	% mass.
Analyse immédiate	Humidité	2
	FC (Carbone fixé)	51,07
	VM (Matière volatile)	32,28
	ASH (cendre)	16,65
Analyse élémentaire	Cendre	16,65
	Carbone	69,35
	Hydrogène	4,45
	Azote	1,04
	Chlore	0
	Soufre	1
	Oxygène	7,51
Analyse du Soufre	Pyrite	0
	Sulfate	0
	Organique	1

Tableau 18 : Analyse du charbon de qualité standard

L'intégration de la capture du CO_2 dans le procédé nécessite de définir les points de fonctionnement de la Centrale. Il s'agit des contraintes données par les constructeurs des équipements principaux lors du dimensionnement de l'IGCC.

- La concentration résiduelle en H_2S en sortie de désulfuration est maintenue à 10 ppm;
- Le gaz acide envoyé vers l'unité Claus doit avoir une concentration en H_2S identique aux valeurs de dimensionnement de la Centrale, de sorte que le cahier des charges de l'unité Claus soit respecté, (environ 50 % mol de H_2S et 50 % de CO_2);
- Le gaz de synthèse issu du traitement des gaz devient très riche en hydrogène, son pouvoir calorifique est bien supérieur à celui du gaz de synthèse initial entrant dans la chambre de combustion. Pour respecter les critères de dimensionnement de la turbine de Puertollano nous avons choisi de maintenir le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du gaz à sa valeur initiale (4800 kJ kg^{-1}), par dilution avec de la vapeur d'eau;
- Le point de fonctionnement de la turbine à combustion est caractérisé par les paramètres suivant: le rapport de compression de l'air (qui fixe la pression à l'entrée de la turbine), la température du gaz sortie chambre de turbine fixée à sa valeur optimale, 539°C, par justement du débit d'air à l'entrée du compresseur, la consigne de la température d'entrée de la turbine. Celle-ci doit avoir une valeur la plus proche possible des conditions de fonctionnement nominales, 1120°C, un ajustement du débit de gaz de synthèse, donc du débit de charbon, permet d'atteindre cette valeur. En effet la température d'entrée de la turbine et le débit de gaz sont reliés par l'expression du débit réduit (II.9) ;

- La bâche alimentaire qui collecte les condensats de vapeur provenant des turbines à vapeur et les appoints d'eau, doit être maintenue dans les conditions de saturation à une pression de 5,37 bars quels que soient le fonctionnement et la charge de la turbine.

De plus le dioxyde de carbone séparé doit être comprimé à une pression compatible avec les conditions de transport. Il doit être débarrassé de l'eau et de composés soufrés afin d'éviter les problèmes de corrosion. Il est également souhaitable que les pertes en hydrogène soient les plus faibles possibles pour améliorer le rendement de l'IGCC. Enfin les éventuelles pertes de solvant doivent être réduites.

Les procédés de capture du dioxyde de carbone choisis sont étudiés selon les informations disponibles dans la littérature, sachant que seuls les bailleurs de licence détiennent le savoir-faire et retour d'expérience leur permettant une description précise. L'étude comparative des procédés donne donc seulement un ordre de grandeur des consommations en solvant et des consommations énergétiques. A partir des résultats combinés de la revue des procédés et de l'étude comparative des procédés, un procédé sera retenu, et fera l'objet de l'étude d'intégration de la capture du dioxyde de carbone dans la simulation de l'IGCC de Puertollano. Ceci nous permettra alors de calculer les consommations et productions de la Centrale et d'évaluer les baisses de rendement électriques dues à l'intégration.

II.3 CHOIX DU PROCEDE DE CAPTURE DU CO_2

II.3.1 Protocole de comparaison des procédés

Nous avons retenu deux procédés basés sur l'absorption physique, et deux procédés basés sur l'absorption chimique, voir Tableau 19. Les comparaisons des bilans de matières et d'énergie des procédés sélectionnés ont été effectués pour un gaz de synthèse de débit 50 kg s^{-1}.

Type de séparation	**Solvant**	**Désignation**
Absorption physique	méthanol	méthanol
	N-Méthyl-Pyrrolidone	NMP
Absorption chimique	2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol à 30 % mass en solution	AMP
	MéthylDiEthanolAmine 25 % mass et MonoEthanolAmine, 5 % mass en solution	MDEA/MEA

Tableau 19 : Solvants choisis pour cette étude comparative

Le gaz de synthèse pris en compte sort de la désulfuration du traitement des gaz et d'une unité de conversion du monoxyde de carbone avec un taux de conversion de 90 %. La composition du gaz est détaillée au Tableau 20. Le gaz contient donc 40,5 kg s^{-1} de CO_2, et les conditions de température et de pression sont respectivement de 35°C et de 23,6 bar. Pour assurer la cohérence des comparaisons entre les différents solvants, le gaz de synthèse traité sortant de la colonne de séparation est de 35 °C pour tous les

procédés étudiés. Le dioxyde de carbone séparé doit être disponible aux conditions proches de celles prévues pour son transport par pipe, nous avons choisi ici 85 bar et 30°C.

Composition	% mol
H_2O	0,11
CO_2	37,56
H_2	52,38
N_2	5,96
CO	3,9
Ar	0,07
O_2	0,001
COS	0,003
CH_4	0,0008
P (bar)	23,6
T (°C)	35

Tableau 20 : Composition du gaz de synthèse

II.3.2 Modèles thermodynamiques

II.3.2.1 Rappel théorique

- **Les corps purs :**

Les équations d'état décrivent le comportement des corps purs et consistent en des améliorations de l'équation de van der Waals. Elles relient les variables intensives du système (P,v,T) en prenant en compte les interactions entre molécules sous la forme d'un paramètre attractif a et d'un paramètre répulsif le co volume molaire b. Ces paramètres a et b sont déterminés au point critique. Par exemple l'équation d'état de Redlich Kwong Soave a pour expression :

$$P = \frac{RT}{v\text{-}b} - \frac{a}{v(v+b)} \qquad \text{II.10}$$

$$a = \alpha(T)\, 0{,}42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad \text{II.11}$$

$$b = 0{,}08664 \frac{RT_c}{P_c} \qquad \text{II.12}$$

Les équations d'état, et notamment les expressions du terme attractif a, ont connues de nombreux développements afin de mieux représenter les volumes molaires. Dans l'expression du paramètre a, est introduite la fonction $\alpha(T)$ pour représenter l'écart au point critique :

$$a = \alpha(T)\, a_c \qquad \text{II.13}$$

Dans cette fonction $\alpha(T)$ apparaissent la température réduite Tr et le facteur acentrique ω, ainsi que des paramètres qui sont : soit calculés à partir des tensions de vapeur des corps purs pour $T_r = 0{,}7$, (fonction de Soave) soit calculés, pour certains fluides, à partir de données expérimentales de tensions de vapeurs entre la température d'ébullition sous pression atmosphérique et le point critique (fonction

généralisées), soit ajustables à partir de données expérimentales pour les composés polaires par exemple. Ces dernières fonctions font donc intervenir un ou plusieurs paramètres ajustables.

L'expression de la fonction de Soave est la suivante :

$$\alpha(T) = \left[1 + m\ \left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2 \qquad \text{II.14}$$

$$m = 0{,}48 + 1{,}57\omega - 0{,}176\omega^2 \qquad \text{II.15}$$

T_r est la température réduite et ω est le facteur acentrique. Le modèle RKS avec les règles de mélange classiques s'applique aux composés non polaires ou légèrement polaires. Il est très utilisé pour les procédés de traitement des gaz, en pétrochimie et dans le raffinage, jusqu'à des pressions élevées.

L'équilibre « liquide vapeur » s'exprime par l'égalité des fugacités en phase liquide et en phase vapeur :

$$f^v = f^l \qquad \text{II.16}$$

or le coefficient de fugacité est défini par

$$\varphi = \frac{f}{P} \qquad \text{II.17}$$

il vient

$$\varphi^v = \varphi^l \qquad \text{II.18}$$

Les coefficients de fugacité sont calculés par l'expression suivante, où v est le volume molaire :

$$Ln\varphi = \frac{1}{RT}\int_0^P \left[v - \frac{RT}{P}\right] dP \qquad \text{II.19}$$

- **Les mélanges :**

Dans le cas de mélanges de composés, l'équilibre « liquide vapeur » est défini pour chaque composé i d'un mélange, par l'égalité des fugacités en phase vapeur et en phase liquide

$$f_i^v = f_i^l \qquad \text{II.20}$$

Deux approches sont possibles. La première consiste à utiliser une approche symétrique qui utilise une équation d'état identique pour la phase liquide et pour la phase vapeur. Pour un constituant i on écrit :

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \qquad \text{II.21}$$

$$f_i^l = \varphi_i^l x_i P \qquad \text{II.22}$$

φ_i est le coefficient de fugacité, calculé par l'équation II.19, grâce à une équation d'état. Dans ce cas les paramètres a et b de l'équation d'état sont calculés par des « règles de mélange » en fonction des paramètres de corps purs a_i et b_i. Ils permettent de représenter les éventuels écarts à l'idéalité. C'est pourquoi apparaît un ou éventuellement plusieurs coefficients d'interaction binaire spécifiques d'un couple donné de constituants. Les paramètres a et b du mélange peuvent être calculés par l'application de règles de mélange classiques par :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_i a_j\right)^{0,5} \left(1 - k_{ij}\right) \qquad \text{II.23}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad \text{II.24}$$

$$k_{ij} = k_{ji} \qquad \text{II.25}$$

Le paramètre d'attraction a dépend d'un seul coefficient d'interaction binaire k_{ij}. La règle de mélange de Holderbaum et Gmehling (1991) permet de relier ce paramètre a à l'enthalpie libre d'excès à pression atmosphérique,

$$a = b\left[\frac{G^E}{A} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A}\sum_i x_i \, ln\left(\frac{b}{b_i}\right)\right] \qquad \text{II.26}$$

où b est calculé par la relation II.24. La valeur recommandée pour le paramètre A est de - 0,64663. Dans ce cas les enthalpies libres l'excès sont calculées à partir d'un modèle à coefficient d'activité.

La seconde approche est une méthode dissymétrique. Elle consiste à choisir une équation d'état pour la phase vapeur, (le coefficient de fugacité φ_i^v en phase vapeur est alors calculé avec l'équation (II.21)), et un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide :

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^{ol} \qquad \text{II.27}$$

avec

γ_i coefficient d'activité du composé i en phase liquide

f_i^{ol} fugacité du composé i pur en phase liquide à la température du mélange

Le coefficient d'activité est calculé à partir de l'enthalpie libre d'excès par la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,nj} = RT \, ln \, \gamma_i \qquad \text{II.28}$$

- **Modèle à coefficient d'activité**.

Modèle NRTL

Dans le modèle NRTL (Non Random Two liquids), le calcul de l'enthalpie libre d'excès repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction des compositions locales.

$$Ln\gamma_i = \frac{\sum_i x_j \tau_{ij} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}}\left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{ki}}\right] \qquad \text{II.29}$$

où G_{ij} et τ_{ij} sont des paramètres définis par :

$$G_{ij} = exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \qquad \text{II.30}$$

$$\tau_{ij} = \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij}\, ln T + f_{ij} T \right) \quad \text{II.31}$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}\,(T\text{-}273{,}15) \quad \text{II.32}$$

avec $\tau_{ii} = 0$ et $G_{ii} = 1$

Les paramètres c_{ij} sont généralement fixés (égaux à 0,3 pour les composés non polaires). Les autres paramètres peuvent être déterminés à partir des données expérimentales.

Modèle uniquac

Le modèle Uniquac est fondé sur le concept de composition locale. Chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre de volume r_i) et les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface q_i). Ces deux paramètres de tailles, et les interactions entre constituants apparaissent dans les expressions de l'enthalpie libre d'excès. Le coefficient d'interaction binaire τ_{ij} entre i et j a pour expression :

$$\tau_{ij} = exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij}\, ln T + d_{ij} T \right) \quad \text{II.33}$$

Huit paramètres a_{ij}, a_{ji}, b_{ij} b_{ij}, c_{ij} c_{ji} d_{ij} et d_{ji} peuvent être déterminés à partir de données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur ou liquide-liquide.

II.3.2.2 Modèle thermodynamique pour l'absorption physique

Un modèle thermodynamique avec une approche symétrique est choisi pour l'absorption physique. Ce modèle est basé sur l'équation d'état de Redlich Kwong Soave (RKS) avec les règles de mélange classiques. Les banques de propriétés physiques d'Aspen Plus™ disposent de coefficients d'interaction k_{ij} pour le binaire méthanol-CO_2. Nous avons comparé les solubilités du dioxyde de carbone dans le méthanol calculées par le modèle RKS en utilisant la valeur de k_{ij} d'Aspen Plus™ aux valeurs expérimentales fournies par la littérature pour quatre températures. Il s'avère que les solubilités calculées par le modèle sont supérieures aux valeurs expérimentales de Chang et Rousseau (1985), Chang et al. (1997) et Hong et Kobayashi (1988), Figure 31. Ce phénomène s'accroît surtout quand les pressions et les températures s'élèvent. Comme les pressions partielles de dioxyde de carbone dans le procédé sont inférieures à 1 MPa, on estime que l'on peut utiliser ce modèle dans notre étude comparative.

De même en ce qui concerne l'hydrogène, nous avons pu mener une comparaison entre la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol calculée par le modèle RKS et les valeurs expérimentales de Liu et al. (1996). On s'aperçoit que la solubilité de l'hydrogène est fortement minimisée, (Figure 32). La simulation du procédé méthanol aura donc une forte tendance à sous-estimer les pertes en hydrogène lors de l'absorption, et donc à sous-estimer le débit de solvant. La solubilité de l'hydrogène est faible dans les solvants physiques. Dans un premier temps la précision du modèle par rapport au CO_2 et à l'hydrogène en mélange avec le méthanol est estimée suffisante pour l'étude comparative approchée.

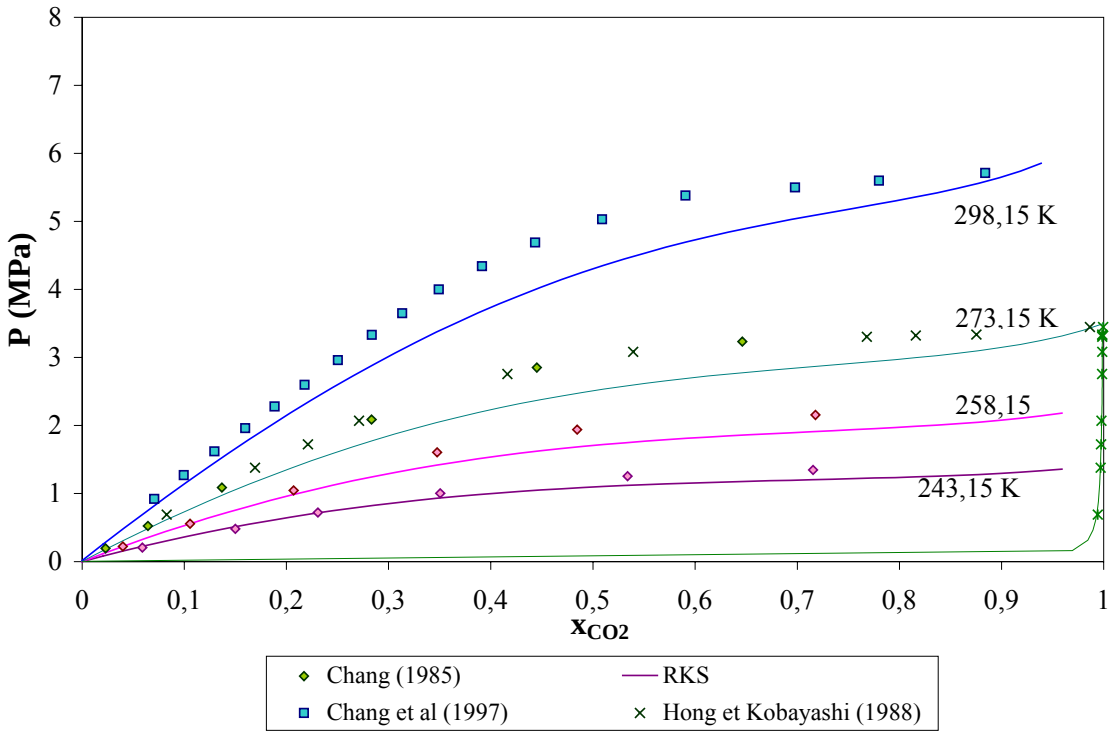


Figure 31 : Comparaison de la solubilité du CO_2 dans le méthanol

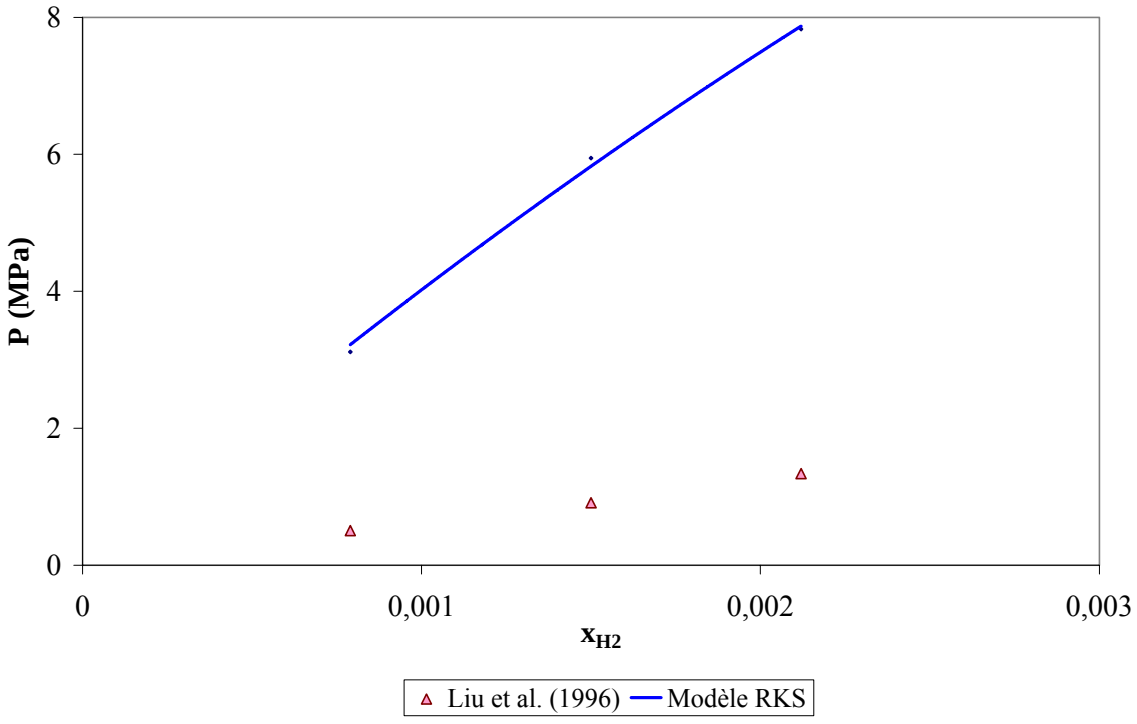


Figure 32 : Comparaison de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol

Le coefficient d'interaction k_{ij} du paramètre d'attraction a de la règle de mélange classique (relation II.23) du binaire NMP-CO_2 a été ajusté par Murrieta-Guevara (1988) sur la base de l'équation d'état de RKS pour trois isothermes (k_{ij} = 0,00152 à 298 K ; 0,00003 à 323,15 K ; 0,0308 à 373,15 K). Dans la version 10.2 d'Aspen Plus™ le coefficient d'interaction k_{ij} ne dépend pas de la température. Nous avons

choisi le modèle RKS, les règles de mélange classiques avec k_{ij} = 0,00152 pour le modèle utilisé dans l'étude comparative des procédés.

II.3.2.3 Modèles thermodynamiques pour l'absorption chimique

Pour les procédés d'absorption chimique, le modèle NRTL électrolyte a été utilisé. 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 totale 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'H_2, le CO_2, et l'azote suivent la loi de Henry. Dans ce qui suit nous noterons la MEA sous la forme R_1R_2NH, où R_1=H et R_2=C_2H_4OH et la MDEA sous la forme $R_1R_2R_3N$, avec R_1=R_2=C_2H_4OH et R_3=CH_3. Les réactions chimiques suivantes sont prises en compte pour le mélange de solvant chimique MEA et MDEA en solution aqueuse avec le CO_2 :

$2\ H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ XX

$CO_2 + 2\ H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ XXI

$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^=$ XXII

$R_1R_2NH_2^+ + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2NH + H_3O^+$ XXIII

$R_1R_2NCOO^- + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2NH + HCO_3^-$ XXIV

$R_1R_2R_3NH^+ + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2R_3N + H_3O^+$ XXV

De même pour l'AMP en solution aqueuse, $R_1R_2R_3NH_2$ avec R_1=R_2=CH_3 et R_3=C_2H_2OH, $C_4H_{11}NO$

$2\ H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ XXVI

$CO_2 + 2\ H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ XXVII

$HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^=$ XXVIII

$R_1R_2R_3NH_3^+ + H_2O \Leftrightarrow R_1R_2R_3NH_2 + H_3O^+$ XXIX

II.3.3 Simulation du fonctionnement des procédés retenus

Choisir des températures basses permet de favoriser la solubilité dans les solvants physiques, les températures d'absorption de –30°C et 5 °C ont été choisies pour, respectivement, le méthanol et la N-Méthyl-Pyrrolidone. Dans la mesure du possible nous avons utilisé des échangeurs économiseurs afin de réduire les consommations d'utilités (eau, vapeur…). Ainsi pour les procédés d'absorption physique le

gaz de synthèse doit être porté à la température de la colonne d'absorption alors que le gaz traité doit être amené à la température du gaz d'alimentation. De même entre le solvant riche et le solvant pauvre recyclé vers l'absorbeur. Pour les solvants chimiques nous avons repris les résultats obtenus par Madeline J. B. (2001). La simulation permet le calcul les bilans matières et énergétiques des colonnes d'absorption, et de régénération. Les pompes et compresseurs sont calculés en tenant compte d'un rendement isentropique de 85 %.

Dans une colonne d'absorption, le débit de solvant est lié au nombre d'étages théoriques. Le nombre d'étages théoriques N est optimisé pour chaque cas par rapport au débit de solvant nécessaire à la séparation. Les débits de solvant nécessaires à l'absorption sont calculés en imposant le taux d'absorption de CO_2. La chaleur de rebouillage de la colonne de régénération est calculée pour obtenir un taux de séparation du CO_2, défini par le taux résiduel de CO_2 dans le solvant régénéré sortant en pied de colonne, δ, en mol mol^{-1}. Les colonnes de régénération disposent d'un condenseur dans lequel le gaz sortant de la colonne est refroidi de façon à condenser le solvant ce qui permet de minimiser les pertes par évaporation. La température de condensation est choisie égale à la température de 30°C (qui peut être atteinte avec de l'eau de procédé du site) ou la température des frigories disponibles pour le procédé, -30°C pour le méthanol et 5°C pour la NMP, afin de réduire les pertes de solvant dans le gaz traité.

II.3.3.1 Absorption physique

Le gaz de synthèse doit être refroidi à la température de la colonne d'absorption. Un pré refroidisseur économiseur permet de refroidir le gaz de synthèse par échange thermique avec le gaz traité issu de la tête de la colonne d'absorption. La température finale voulue est atteinte par un second échangeur.

- *Procédé NMP*

Le solvant chargé en sortie de colonne d'absorption subit une première détente à 12 bars d'où le gaz est recyclé dans la colonne, ce qui permet de minimiser les pertes en H_2 par solubilité dans le NMP. Un ballon de détente 1,4 bars, Figure 34, permet une première séparation du dioxyde de carbone. Cette valeur a été choisie de façon à éviter, avec une pression plus élevée, des températures de régénération plus importantes. Une valeur plus basse ne peut pas être envisagée, étant donné la perte de charge de la colonne de régénération. Un échangeur économiseur permet de réchauffer le solvant riche à la température de la colonne de régénération. Deux échangeurs refroidissent le solvant régénéré à 30°C puis apportent les frigories nécessaires pour refroidir le solvant régénéré à la température choisie pour l'absorption, 5 °C. Une pompe permet d'atteindre la pression de 23,6 bars. Le solvant régénéré, pauvre en gaz acide, est refroidi dans cet économiseur. Le gaz séparé est mélangé avec le gaz issu du ballon, avant d'être comprimé. Le compresseur multi-étagé permet alors de comprimer la totalité du dioxyde de carbone à 85 bars. Nous avons étudié les procédés NMP avec l'option de la régénération par détente sous vide, la pression choisie pour un quatrième et dernier ballon de détente est de 0,2 bar. L'économiseur n'est alors pas utile, la détente refroidit le solvant à 5°C. Celui-ci permet la séparation de 5 kg s^{-1} de CO_2, soit au total une séparation de 95 % mol.

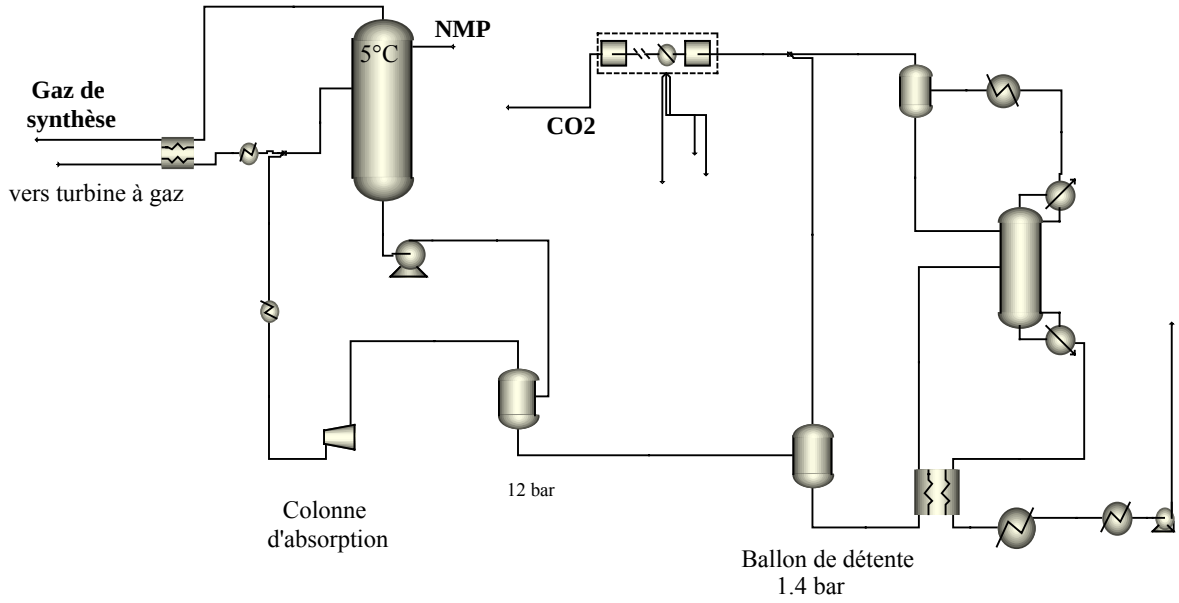


Figure 33 : Schémas de procédé type NMP, régénération thermique

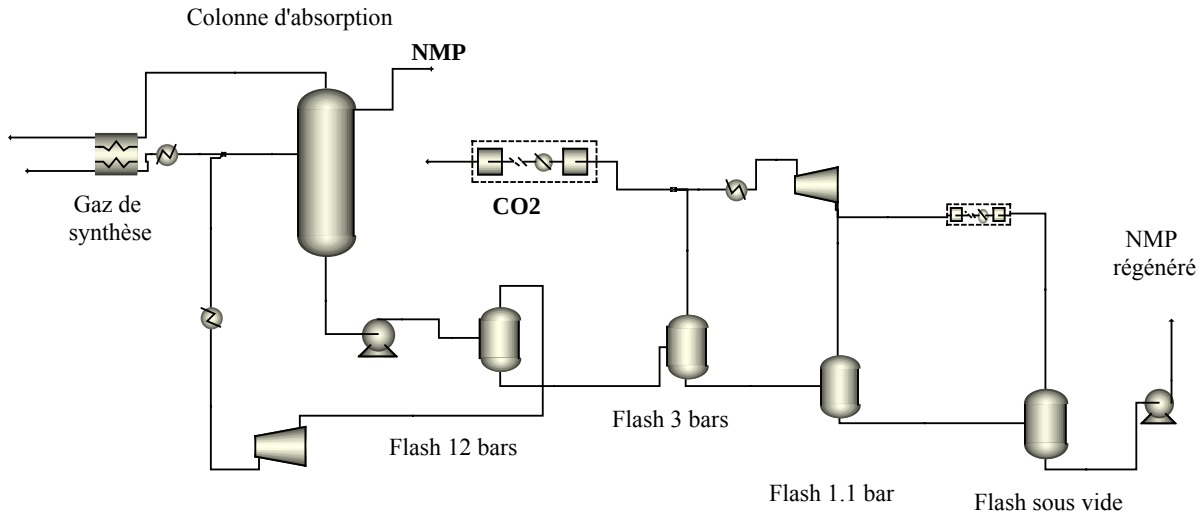


Figure 34 : Schémas de procédé type NMP, régénération par détente sous vide

- *Procédés méthanol*

Les procédés méthanol sont basés sur le même principe. Le modèle thermodynamique sous estime l'absorption de l'hydrogène, nous n'avons donc pas imposé de recyclage. La détente à 2 bars, permet une première séparation de CO_2. Un économiseur permet de réchauffer le solvant riche à 28°C. Le solvant régénéré, pauvre en gaz acide, sort de la colonne de régénération à 69°C. Il est refroidi dans l'économiseur. Un dernier échangeur apporte les frigories nécessaires pour refroidir le solvant régénéré à –30°C. Une pompe permet d'atteindre la pression de 23,6 bars. De même le gaz riche en CO_2 sortant en tête de colonne de désorption est refroidi à -30 °C pour éviter une perte en solvant excessive.

II.3.3.2 Absorption chimique

En ce qui concerne les procédés d'absorption chimique nous avons considéré un schéma classique mais simplifié dans lequel le solvant riche issue de la colonne d'absorption, est réchauffé par le solvant pauvre issu de la colonne de régénération, Figure 35.

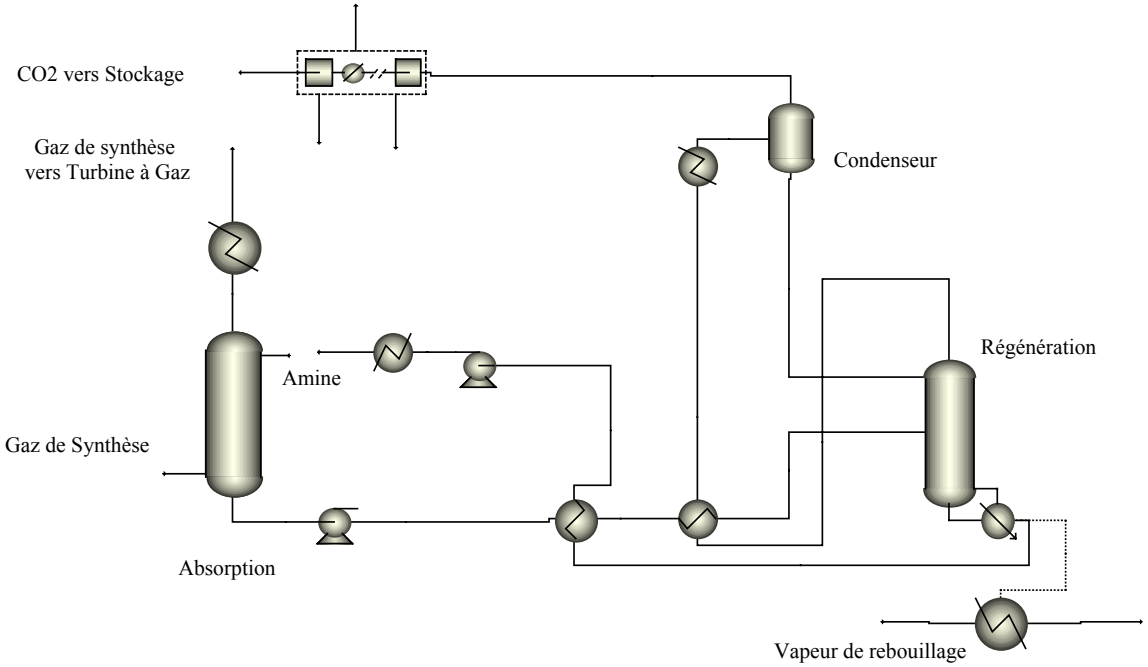


Figure 35 : Schéma de procédé type AMP et MDEA/MEA

La température du solvant et du gaz qui entrent dans la colonne d'absorption est de 35°C. La température de la régénération est de 100°C environ et la pression de 1,4 bars à l'entrée de la colonne. Le solvant riche est détendu dans une turbine qui permet de récupérer de l'électricité. Deux échangeurs économiseurs sont utilisés, ils permettent de réchauffer le solvant riche à la température de la colonne de régénération, en refroidissant le gaz de tête de la colonne de régénération et le solvant régénéré. Le gaz sortant en tête de colonne de régénération contient environ 42 % masse d'eau sous forme vapeur, le gaz est donc refroidi dans les économiseurs, un dernier échangeur permet la condensation de l'eau à 30°C de sorte que l'eau soit séparée du gaz et recyclée dans la colonne de régénération.

II.3.4 Résultats des simulations

Les niveaux de récupération de CO_2 étudiés sont de 95 % et de 98 % mol. Nous avons comparé les résultats en terme de bilans matières et énergétiques, c'est à dire en MW électrique (pompes et compresseurs), et MW thermiques (vapeur, eau froide, frigories…).

II.3.4.1 Colonnes d'absorption et de régénération

Les résultats obtenus Tableaux 21 et 22, sont en bon accord, globalement, avec les ordres de grandeurs attendus, les taux de charges en CO_2 sont respectivement de 1,1 et 0,795 mol de CO_2/mol

d'amines pour l'AMP et le mélange MEA – MDEA, et 0,1653 et 0,153 mol de CO_2/mol de solvant pour la NMP et le méthanol. Les solubilités sont meilleures dans les solutions aqueuses d'amines celles ci sont en effet diluées à 30 % dans l'eau.

Colonne d'absorption	méthanol	méthanol	méthanol détente sous vide	NMP	NMP détente sous vide
Taux d'absorption du CO_2	98 %	95 %	95 %	98 %	95 %
N	8	6	6	8	8
D_{solv} , (kg s^{-1}) (kmol s^{-1})	174,8 5,45	194 5,98	180,3 5,89	552 5,57	540 5,43
T (°C) en tête	-30	-29	-29	6	6

Tableau 21 : Colonnes d'absorption pour les solvants physiques

Colonne d'absorption	AMP	MEA/MDEA
Taux d'absorption du CO_2	98 %	98 %
N	4	4
D_{solv} (kg s^{-1})	241	389
T (°C) en tête En pied	104 118	58 73

Tableau 22 : Colonnes d'absorption pour les solvants chimiques

L'absorption chimique est exothermique, et la température de la colonne d'absorption est plus élevée que les températures des flux de gaz et de liquide entrants. Pour les procédés d'absorption physique, la présence d'une détente du solvant riche permet de séparer une importante quantité de CO_2, absorbé, 32 kg s^{-1} sur un total de 40,5 kg s^{-1} pour le procédé NMP, et 28 kg s^{-1} de CO_2 pour le procédé méthanol. D'autre part on s'aperçoit d'une grande différence entre les températures des colonnes de régénération selon les procédés, (Tableau 23), d'où une différence de type de fluide utilisé pour le condenseur de la colonne de régénération (fluide frigorifique ou eau procédé).

Colonne de Régénération	méthanol	méthanol	NMP	AMP	MEA/MDEA
Taux d'absorption du CO_2	98 %	95 %	98 %	98 %	98 %
N	5	5	5	10	12
P (bar)	2	2	1,4	1,4	1,4
T (°C)	28 / 82	28 / 58	189 / 219	104 / 117	101 / 116

Tableau 23 : Colonnes de régénération.

II.3.4.2 Bilan matière et pertes en solvant

Des taux de récupération élevés en hydrogène sont obtenus, ils sont de l'ordre de 99,8 % mol, la concentration en dioxyde de carbone du flux séparé est très élevée également, Tableau 24 et 25, sa valeur est de 99,1 à 99.54 % mol.

	méthanol	méthanol	méthanol détente sous vide	NMP	NMP détente sous vide
Taux d'absorption du CO_2	98 %	95 %	95 %	95 %	98 %
Récupération de l'H_2 (% mol)	99,84	99,82	99,81	99,83	99,83
Composition du CO_2 séparé					
CO_2 (% mol)	99,15	99,10	98,95	99,3	99,32
N_2 (% mol)	0,36	0,4	0,38	0,22	0,22
H_2 (% mol)	0,23	0,26	0,24	0,26	0,25
H_2O (% mol)	-	-	-	0,01	0,006

Tableau 24 : Bilan hydrogène et CO_2, solvants physiques

	AMP	MEA/MDEA
Taux d'absorption du CO_2	98 %	98 %
Récupération del'H_2 (% mol)	100	99,88
Composition du CO_2 séparé		
CO_2 (% mol)	99,49	99,54
N_2 (% mol)	0,14	0,01
H_2 (% mol)	0	0,17
H_2O (% mol)	0,26	0,26

Tableau 25 : Bilan hydrogène et CO_2, solvants chimiques

Les pertes en eau peuvent être élevées pour les solvants chimiques, la concentration en eau dans le gaz de synthèse traité est importante, Tableau 24. Il serait nécessaire d'améliorer le procédé afin de réduire ces pertes. Ceci peut être effectué en augmentant le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption. La présence d'eau dans le gaz de synthèse traité est acceptable, le gaz est en effet saturé en eau avant d'être introduit dans le cycle combiné. Le flux de dioxyde de carbone séparé contient de l'eau également. Cette présence d'eau peut être un problème pour le transport du gaz vers son lieu de séquestration. Il est nécessaire d'envisager de séparer l'eau résiduelle par une technique d'absorption physique par exemple, (triéthylène glycol), dans les inter étages du compresseur. Les pertes en solvants, (Tableau 26 et 27), sont plus importantes pour le méthanol, elles proviennent surtout du ballon de détente. Il est possible d'envisager par la suite une technique de séparation afin de séparer le solvant du flux de dioxyde de carbone et de le recycler.

		méthanol	méthanol	méthanol détente sous vide	NMP	NMP détente sous vide
Taux d'absorption du CO_2		98 %	95 %	95 %	98 %	95 %
Pertes en solvant ($kg\ h^{-1}$)	Gaz	26,1	26,9	28,2	2,2	2,4
	CO_2	194	180	358,7	20,6	31,5
	Total	220	206,9	386,9	22,8	33,9

Tableau 26 : Pertes en solvants, solvants physiques

		AMP	MEA/MDEA
Taux d'absorption du CO_2		98 %	98 %
Pertes en solvant ($kg\ h^{-1}$) (hors eau)	Gaz purifié	8,6	0,2
	CO_2 récupéré	0,0	0,0
	Total	8,6	0,2

Tableau 27 : Pertes en solvants, solvants chimiques

II.3.4.3 Bilans énergétiques

Dans les Tableaux 28 et 29 sont rassemblés les consommations électriques, et thermiques pour les échangeurs. Pour ces dernières, étant donné les différents niveaux de température nous avons indiqué les consommations par opération et également par type d'utilité. Ainsi nous avons séparé les frigories dont les températures sont de –30 et 5°C et l'eau dite eau de procédé. Comme on le voit Tableau 28, les consommations de condensation de la colonne de régénération sont importantes pour les procédés d'absorption chimique et pour le procédé physique NMP. Cette consommation est due à la nécessité d'imposer un taux de reflux important dans les colonnes de régénération thermique des solvants chimiques afin de condenser l'eau qui s'évapore du premier étage de la colonne. Pour le procédé NMP le gradient de température dans la colonne est important, (la NMP a un point d'ébullition élevé de 202 °C), le distillat est refroidi à 28°C puis 5°C afin de diminuer les pertes en NMP. Notons qu'il est possible de réduire les consommations d'eau de refroidissement grâce à des aéroréfrigérants.

MJ s^{-1}	**méthanol**	**NMP**	**AMP**	**MDEA/MEA**
	Régénération thermique			
Compression du CO_2	10,3	13,7	12,2	11,8
Pompe solvant	0,7	1,5	0,7	1,0
Chaleur de rebouillage	37,2	39,8	109,2	162,7
Refroidissement inter-étages du compresseur du CO_2	16,9	18,0	16,9	20,8
Condenseur et		34,5	56,4	90,6
Sous-refroidissement CO_2	1,8	1,0		
Refroidissement gaz de synthèse	3,5	1,5		
Refroidissement solvant	34,8	38,7	46,0	70,4
Refroidissement gaz recyclé	0	0,1		
Refroidissement gaz traité	1	0	6,1	1,4
Dont :				
Frigories (-30°C)	40,1	0	0	0
Frigories (5°C)	0	26.5	0	0
Eau procédé (30°C) ou air (aéoréfrigération)	16,9	67,2	125,4	183,2

Tableau 28 : Bilan Energétique pour une séparation du CO_2 de 98 % mol.

MJ s^{-1}	**méthanol**	**méthanol**	**NMP**
	Régénération thermique	Détente sous vide	
Compression du CO_2	10,1	11,5	13,3
Pompe solvant	0,6	0,6	1,5
Chaleur de rebouillage	38,2	0	0
Refroidissement inter-étages du compresseur du CO_2	16,5	18,0	15,2
Condenseur et			
Sous-refroidissement CO_2	1,7		
Refroidissement gaz de synthèse	3,5	3,5	1,5
Refroidissement solvant	19,9	0,8	0
Refroidissement gaz recyclé	0	0	0,01
Refroidissement gaz traité	1,0	1,0	0
Dont :			
Frigories (-30°C)	25,0	4,3	1,5
Frigories (5°C)			
Eau procédé (30°C)	16,5	18,0	15,3

Tableau 29 : Bilans Energétiques pour une séparation du CO_2 de 95 % mol

Les consommations énergétiques de compression du CO_2 sont comprises entre 10 et 13,7 MW, voir Tableaux 28 et 29. Les résultats des simulations montrent un besoin plus élevé en énergie sous forme thermique pour les solvants chimiques comparativement aux solvants physiques. La régénération nécessite une chaleur de rebouillage de 4,05 MJ kg^{-1} de CO_2 séparé avec le mélange d'amines MDEA et MEA et de 2,7 MJ kg^{-1} de CO_2 avec l'AMP, ce qui est en accord avec le fait que l'AMP est plus facile à régénérer, le carbamate formé avec le CO_2 étant instable, Tableaux 28 et 29. Cependant ces résultats sont dépendants du taux résiduel de dioxyde de carbone dans le solvant régénéré, δ, pris en compte dans les calculs. Ils sont d'un ordre de grandeur comparable aux résultats obtenus par Desideri et Paolucci (1999) (3.95 MJ kg^{-1} de CO_2 séparé avec de la MEA) et Hendriks C. (1994), sur les fumées émises par des centrales. Le taux d'absorption de 98 % mol est élevé ce qui n'est pas favorable. Il est préférable de diminuer ce taux d'absorption et afin d'obtenir des chaleurs de rebouillage plus faibles, donc des débits de vapeurs moins importants. Il est possible d'optimiser encore les procédés par absorption chimique, et physique étudiés afin de réduire les consommations énergétiques.

II.3.5 Synthèse des résultats et choix du procédé.

Cette étude montre, comme on s'y attendait, et compte tenu des hypothèses prises en compte, que les solvants physiques sont beaucoup plus faciles à régénérer que les solvants chimiques. Même si une colonne de régénération thermique est nécessaire, la chaleur de rebouillage est beaucoup plus faible qu'elle ne l'est pour les solvants chimiques. Les solvants chimiques sont très performants en terme de récupération de l'hydrogène et pureté du flux de CO_2. Par contre les niveaux de température des colonnes d'absorption des procédés méthanol et NMP exigent l'utilisation de machines frigorifiques. Les solvants physiques ne présentent pas de décomposition chimique ni de dégradation pouvant entraîner de la corrosion. Le méthanol est un produit toxique, cependant les risques liés à ce produit sont bien connus, et généralement maîtrisés par les bailleurs de licence. De plus c'est un produit qu'il est possible de produire à partir de biomasse. Le méthanol est par contre volatil mais des procédés existants permettent de réduire notablement les pertes par lavage du gaz à l'eau puis distillation par exemple. Le méthanol a été retenu pour la suite de l'étude pour son prix bas et sa capacité d'absorption élevée à faible température, malgré sa volatilité et sa toxicité. Nous choisissons donc dans ce qui suit la séparation du CO_2 par absorption physique avec du méthanol à –30°C de façon à l'intégrer dans le cycle de la Centrale de Puertollano.

II.4 INTEGRATION DE LA CAPTURE DU CO_2 DANS L'IGCC

II.4.1 Choix de l'emplacement de la capture du CO_2

Nous avons vu que l'intégration de la capture du CO_2 en amont de la turbine à combustion permet, à 23 bars, de bénéficier d'une pression partielle de CO_2 favorable, environ 8 bars. Ce choix permet des volumes de gaz à traiter plus faibles, et favorise l'absorption physique. Le gaz de synthèse provenant de la Gazéification contient majoritairement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qu'il faut convertir en dioxyde de carbone. Une unité de conversion du CO doit être ajoutée avant la séparation du CO_2. Le choix de l'emplacement de la capture du CO_2 dans le procédé est lié à ce procédé et à ses contraintes de fonctionnement.

II.4.1.1 Généralités sur la conversion shift du Monoxyde de carbone

La conversion du monoxyde de carbone permet d'obtenir un gaz riche en hydrogène et dioxyde de carbone. La réaction de conversion du CO, ou réaction du gaz à l'eau, consiste à faire réagir le CO avec de la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène et du CO_2 dans la réaction exothermique suivante :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2. \qquad XXX$$

La conversion du monoxyde de carbone est une réaction équilibrée, favorisée par un excès de vapeur d'eau et par les basses températures. Ainsi le rapport du débit molaire de vapeur sur le débit molaire de monoxyde de carbone (désigné par β), pour un même taux de conversion, est plus faible aux basses températures. La cinétique de la réaction est cependant favorisée à haute température. Le COS éventuellement contenu dans le gaz de synthèse est converti en H_2S et CO_2 jusqu'à la valeur correspondant à l'équilibre chimique de la réaction à la température de sortie du lit. La pression n'a pas d'effet sur l'équilibre de la réaction, le nombre de moles restant inchangé.

Les catalyseurs classiquement utilisés sont des Oxydes de Fer et Oxydes de Chrome ou Nickel Chrome. Ils ne sont actifs qu'au-delà de 300°C, (on les appelle catalyseurs haute température). Les catalyseurs Cuivre Zinc permettent des températures de réaction plus basses, à partir de 190°C (catalyseurs basse température). Les catalyseurs intermédiaires peuvent être utilisés à partir d'une valeur de température permettant des conditions opératoires situées entre celles des catalyseurs basse température et celles des catalyseurs haute température. Ce sont par exemple les catalyseurs de la gamme de produit Katalco 83-6 commercialisés par Synetix (filiale de ICI) qui permettent une température d'entrée du gaz 200 à 350°C. Les catalyseurs haute température, à base de fer, peuvent tolérer une faible quantité d'impuretés soufrées, jusqu'à 50 ppm, Newsome D. S. (1980). Les catalyseurs basse température, à base de cuivre, sont particulièrement sensibles, et peuvent être empoisonnés de façon irréversible même par de faibles quantités de produits soufrés ou chlorés. Enfin d'autres catalyseurs sont tolérants au soufre, ils contiennent généralement du Cobalt et du Molybdène comme composants actifs sur un support alumine. Ils peuvent être utilisés dans une gamme de température relativement large de

250 à 500°C. Chiesa et Consonni (1999), et Hendriks C. (1994) utilisent un catalyseur Co-Mo dans leur étude d'intégration de la séparation du CO_2 dans les centrales à gazéification du charbon, située en amont de la désulfuration du gaz.

Pendant la réaction de conversion du CO la température peut augmenter, la valeur maximale tolérée dépend du catalyseur. Au moins deux réacteurs en série sont généralement utilisés pour parvenir à la conversion souhaitée. Les conditions opératoires peuvent être choisies de sorte que la température du premier réacteur soit plus élevée que celle du second réacteur, afin de favoriser la cinétique de la réaction. En effet une température plus basse déplace l'équilibre de la réaction vers la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone. Un échangeur de refroidissement placé entre les deux réacteurs permet d'abaisser la température jusqu'à la température requise du deuxième réacteur, il peut permettre la production de vapeur moyenne ou haute pression.

II.4.1.2 Discussion concernant l'emplacement de la capture du CO_2

Une des difficultés du choix de l'emplacement des unités de conversion et d'absorption dans le procédé de la centrale réside dans les différents niveaux de température de chaque étape du procédé. Comme on l'a vu, la température requise à l'entrée du réacteur de conversion est en général élevée (250 à 350°C). Les contraintes sont d'une part de réchauffer le gaz de synthèse à une température élevée pour la conversion du monoxyde de carbone, et d'autre part de refroidir le gaz converti à une température basse pour l'absorption physique.

Le procédé de désulfuration du gaz de synthèse utilisé à Puertollano actuellement consiste en une séparation de l'H_2S par absorption chimique (avec de la MDEA en solution aqueuse). L'emplacement de la conversion du CO en amont de la colonne de désulfuration, donc en sortie du réacteur d'hydrolyse du COS, permettrait de profiter de la température élevé du gaz, celui ci sortant du réacteur à 140 °C. Dans ce cas la concentration en CO_2 du gaz de synthèse alimentant la colonne de désulfuration deviendrait très élevée, environ 37,5 % mol, (au lieu de 3,7 % actuellement). Sachant que la concentration en H_2S est de 0,3 % mol, et malgré la bonne sélectivité de la MDEA vis à vis de l'H_2S, l'absorption conjointe de CO_2 et de H_2S dans le solvant chimique de la colonne de désulfuration actuelle serait inévitable. Le gaz acide séparé contiendrait alors une grande proportion de CO_2 ce qui est incompatible avec le fonctionnement de l'unité Claus. En effet celle-ci requiert au maximum une mole de CO_2 par mole d'H_2S. Une colonne de séparation des gaz acides serait alors nécessaire, ce qui compliquerait le procédé.

Nous proposons donc l'intégration de la conversion du CO en aval de la désulfuration. En sortie de la colonne de saturation le gaz de synthèse est saturé en eau, et sa température est élevée, (125 °C). Ces conditions sont favorables pour la conversion du monoxyde de carbone. Etant donné qu'un excès d'eau est nécessaire pour la conversion du monoxyde de carbone, cet emplacement permettrait une importante réduction de la consommation de vapeur. Cependant le gaz de synthèse sortant des réacteurs de conversion du CO contiendrait une forte quantité d'eau, laquelle est fortement soluble dans le méthanol. L'eau s'accumulerait donc dans la boucle de recyclage du solvant. Une séparation par condensation en

amont de la colonne d'absorption serait nécessaire, ainsi que, la saturation du gaz traité en eau. Cet emplacement, en aval de la colonne de saturation, n'est finalement pas retenu.

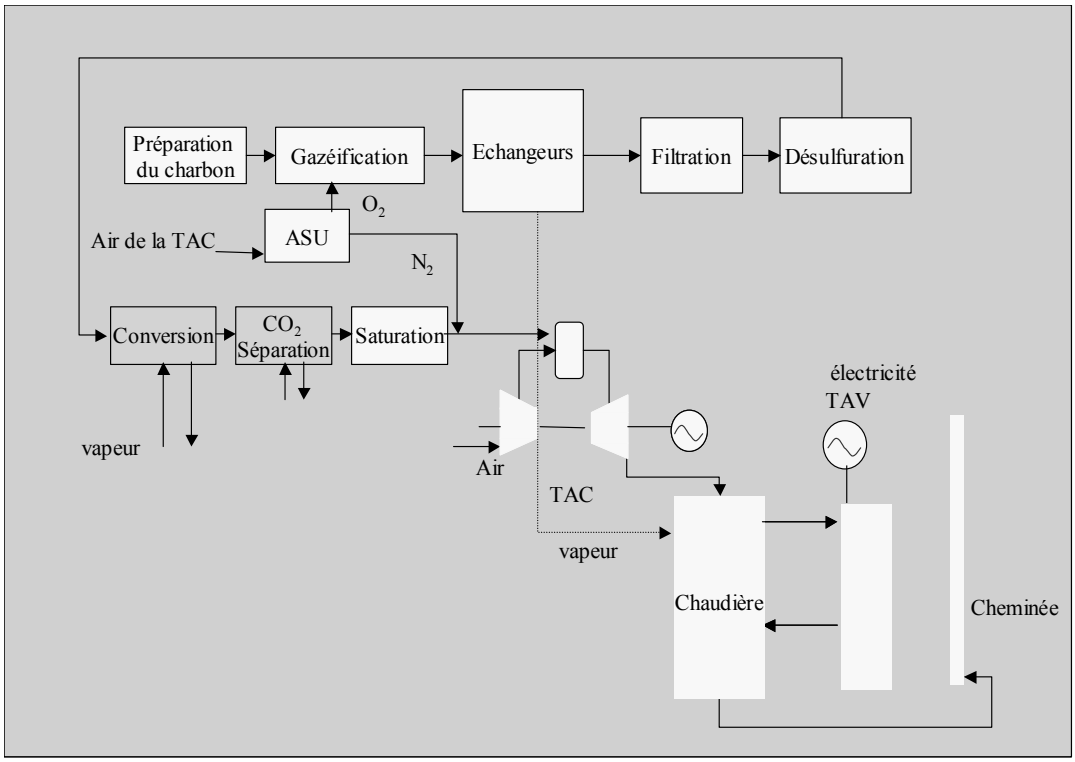


Figure 36 : Schéma de principe de l'intégration de la capture du CO_2

Il a donc été décidé de l'emplacement de la conversion du CO et de la séparation du CO_2 en sortie de la colonne de désulfuration, comme décrit Figure 36. En sortie de la colonne de désulfuration de Puertollano le gaz de synthèse est à 35 °C, il est donc nécessaire de le réchauffer jusqu'à la température assez élevée de la réaction de conversion (250 à 350°C). Une configuration très semblable a été utilisée par Pruschek (1995), le méthanol a été choisi par l'auteur comme solvant physique à la fois pour la désulfuration et pour la séparation du CO_2, mais la conversion du CO a été insérée en aval de la désulfuration.

II.4.2 Intégration de la conversion du CO

Le choix effectué consiste à la conversion de CO en opérant à une température relativement basse, mais qui permette la production de vapeur moyenne pression.

II.4.2.1 Niveaux de pression de la vapeur consommée

De la vapeur en excès est consommée dans les réacteurs. Les niveaux de pression et température de la vapeur consommée doivent être compatibles avec les conditions opératoires de la vapeur produite par le cycle combiné. Les valeurs de pression, température et les valeurs des débits, (Tableau 30), sont issus des schémas de procédé de Puertollano, voir le schéma de principe en Annexe 2.

Le gaz de synthèse à convertir contient 1,4 kmol s^{-1} de monoxyde de carbone. Le débit de vapeur doit être au moins égal à cette valeur. De plus la pression de la vapeur doit être supérieure à celle du gaz de synthèse. La pression de la vapeur basse pression surchauffée à 206 °C ne convient donc pas. Le débit de vapeur moyenne pression est trop faible, Tableau 30. Etant donné que nous avons choisi de ne pas utiliser de la vapeur haute pression, il reste la possibilité d'utiliser de la vapeur MP surchauffée. Il s'agit de la vapeur MP sortant du surchauffeur de la chaudière, mélangée à la vapeur provenant de la sortie de la turbine HP à 318 °C et 32 bars. La description de l'intégration des flux de vapeur et de condensats dans la simulation sont décrits au paragraphe II.4.3.

	Débit		P	T
unités	(kg s^{-1})	(kmol s^{-1})	(bars)	(°C)
Vapeur BP	9,30	0,500	6,5	162,0
Vapeur BP surchauffée	9,30	0,500	6,0	206,1
Vapeur MP	12,68	0,755	33,3	239,7
Vapeur MP surchauffée	93,09	5,860	33,2	317,6
Vapeur HP	84,07	5,300	125,9	328,3

Tableau 30 : Caractéristiques de la vapeur produite par la chaudière de Puertollano

II.4.2.2 Conception du procédé en trois réacteurs

Le fonctionnement des réacteurs de conversion est considéré adiabatique et isobare. Le modèle Requil permet le calcul de l'avancement de la réaction par minimisation de l'énergie libre de Gibbs, voir Tableau 17. Pour le premier réacteur nous avons choisi un catalyseur qui permet une température élevée, 270 °C (catalyseur HT), étant donné que nous disposons de vapeur moyenne pression à 312°C. Pour les réacteurs suivants, le catalyseur Cuivre-Zinc peut être opéré à partir des températures basses de 190 à 210 °C (catalyseur BT) et jusqu'à 350 °C pour les catalyseurs intermédiaires (TI), Tableau 31.

Réacteur	premier	suivant
Catalyseur	HT	BT ou TI
Fournisseur	Haldor Topsoe	Synetix
T minimale (°C)	270	190
T maximale (°C)	> 470	350

Tableau 31 : Choix des catalyseurs de conversion

Nous avons choisi une conversion de 92 % mol de monoxyde de carbone. Pour atteindre cette valeur avec les catalyseurs choisis nous avons eu besoin de trois réacteurs en série, et Figure 37. L'excès de vapeur est ajusté pour atteindre la conversion molaire du CO désirée. Le gaz converti sortant du dernier réacteur contient une grande quantité d'eau n'ayant pas réagie, qu'il faut séparer par condensation à 33°C, avant l'entrée dans la section de capture du CO_2, (condenseur de la Figure 37)

II.4.2.3 Production de vapeur MP

La conversion du CO nécessite plusieurs réacteurs en série. La réaction est exothermique, le gaz sort à 470 °C du premier réacteur, et à 270 °C du second réacteur. Ces niveaux de température sont compatibles avec la production de vapeur moyenne pression à 240°C. Les échangeurs de refroidissement

situés entre les réacteurs de conversion sont en fait des évaporateurs qui permettent de produire de la vapeur. La simulation du fonctionnement de ces évaporateurs est semblable à celles de la gazéification ou du cycle combiné décrites au paragraphe II.2.1.1, voir Figure 26. De l'eau sous pression est réchauffée d'abord, puis vaporisée, dans ces échangeurs. Le mélange diphasique est introduit dans un ballon de séparation de la vapeur et du liquide. Le liquide est recyclé vers l'évaporateur, et la vapeur est récupérée dans la centrale. Les débits d'eau d'appoint sont calculés afin que les débits d'eau dans les boucles soient constants et égaux à 160 kg s^{-1}.

II.4.2.4 Emplacement des échangeurs économiseurs

Nous avons choisi d'utiliser des échangeurs économiseurs. Leurs emplacements dans le procédé permet de profiter des niveaux de températures des différents flux de gaz à refroidir et à réchauffer afin d'économiser des utilités coûteuses. Au total sept échangeurs économiseurs sont insérés dans le procédé, Figure 37.

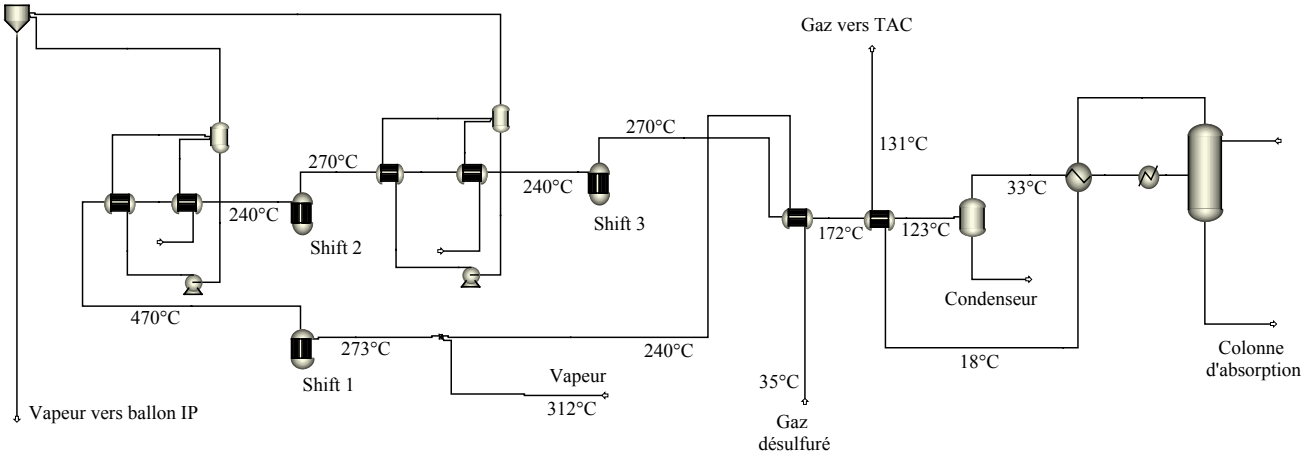


Figure 37 : Schéma de la conversion shift du CO avec production de vapeur.

Ainsi un premier échangeur économiseur permet de s'affranchir d'utiliser de la vapeur pour chauffer le gaz de synthèse à la température requise pour la conversion. Le gaz de synthèse, avant d'entrer dans le premier réacteur de conversion du CO, est réchauffé de 35 °C à 240 °C. Cet échangeur permet le refroidissement du gaz sortant du dernier réacteur de 270 °C à 172 °C. Le gaz converti sortant de ce premier échangeur entre dans un deuxième échangeur où il est refroidi à 123°C d'où il entre dans un condenseur. Cet échangeur permet de réchauffer le gaz traité sortant de l'absorption. Le pincement de température est de 8°C, (Figure 37). Le gaz de synthèse converti est alors refroidi de 33 °C à –30 °C dans un troisième échangeur, situé après le condenseur. Il permet la chauffe du gaz traité provenant de la colonne d'absorption du CO_2, (de - 30 °C à 18 °C). Le pincement de température est de 8°C. Deux surchauffeurs de l'eau sous pression permettent de produire de la vapeur, le niveau de pression de la vapeur est de 37 bar et la température est de 245,8 °C. La température d'entrée des deux derniers réacteurs de conversion est de 240°C, d'où un pincement de température de 6°C environ sur les

surchauffeurs de l'eau d'appoint. Deux évaporateurs d'eau permettent la production de vapeur, laquelle est séparée dans les ballons de vapeur moyenne pression.

II.4.3 Intégration de la vapeur et des condensats de vapeur

L'intégration de la séparation du CO_2 dans le schéma global nécessite l'intégration des vapeurs et condensats dans le procédé, en l'occurrence avec le cycle combiné. Dans ce qui suit nous analyserons les modifications apportées, les disponibilités du procédé, et les choix effectués. Ensuite nous mettons en évidence les dispositifs mis en place dans la simulation pour réaliser ces choix.

II.4.3.1 Eau moyenne pression

L'eau sous pression dans l'IGCC provient de la bâche alimentaire du cycle combiné, elle est soutirée en aval de la pompe moyenne pression. Sa température est de 156 °C et sa pression est de 73,37 bar. Dans la simulation, le total des consommations d'eau moyenne pression sur toute l'installation est calculée par un bilan matière, qui prend en compte :

- l'eau vers la gazéification pour la production de vapeur MP ;
- l'eau de lavage (venturi scrubber) du gaz de synthèse ;
- l'eau consommée par la saturation, avant la TAC ;
- l'eau consommée par la conversion du CO pour la production de vapeur.

La valeur du débit calculé par ce bilan est introduite dans le module (diviseur de flux) permettant le calcul du soutirage en aval de la pompe MP.

La simulation du fonctionnement de la saturation du gaz de synthèse, dans l'IGCC sans capture du CO_2, impose 10 % mass d'eau dans le gaz en sortie de la colonne de saturation, ce qui correspond à une température de 125 °C. Cette valeur est choisie par rapport au cahier des charges du constructeur. Elle permet de réduire la température de flamme, afin que la teneur en NO_x des fumées soit limitée à 60 mg m^{-3}, Joos E. (1997). Après la capture du CO_2, le gaz de synthèse à un débit beaucoup plus faible, environ 20 kg s^{-1}, et il est principalement composé d'hydrogène. On choisit d'imposer une température de 125 °C en tête de colonne de saturation. Dans ce cas on obtient environ 25 % mass d'eau dans le gaz. Cette valeur est importante mais l'adjonction d'eau dans le gaz permet de le diluer, et également d'augmenter le débit d'entrée dans la turbine, d'où une puissance fournie accrue.

II.4.3.2 Vapeur moyenne pression

La vapeur moyenne pression à 37 bars et 246 °C produite dans la section de conversion du monoxyde de carbone est collectée et réintroduite dans le ballon de vapeur de moyenne pression du cycle combiné. Dans la simulation la perte de charge dans les tuyauteries est prise en compte. La vapeur moyenne pression nécessaire à la réaction de conversion shift est extraite du cycle combiné en sortie du surchauffeur moyenne pression, où elle est disponible à 31,6 bar et à 317 °C.

Le pouvoir calorifique du gaz de synthèse est supérieure à la valeur qu'il avait sans capture. Après saturation à l'eau et dilution à l'azote le pouvoir calorifique du gaz est de 5.777 10^6 J kg^{-1} environ, ce qui est trop élevé. Il est nécessaire de diluer d'avantage le gaz de synthèse avec de la vapeur MP surchauffée provenant du cycle combiné, voir Figure 38. Dans la simulation la valeur du débit de vapeur MP de dilution est donc calculée afin que le PCI du gaz soit de 4,8 10^6 J kg^{-1}, le flux est soutiré du cycle combiné afin qu'il en soit tenu compte dans les calculs. Le point de consigne de la turbine à combustion permettant le calcul de la température d'entrée de la turbine est inchangé par rapport à la simulation sans capture.

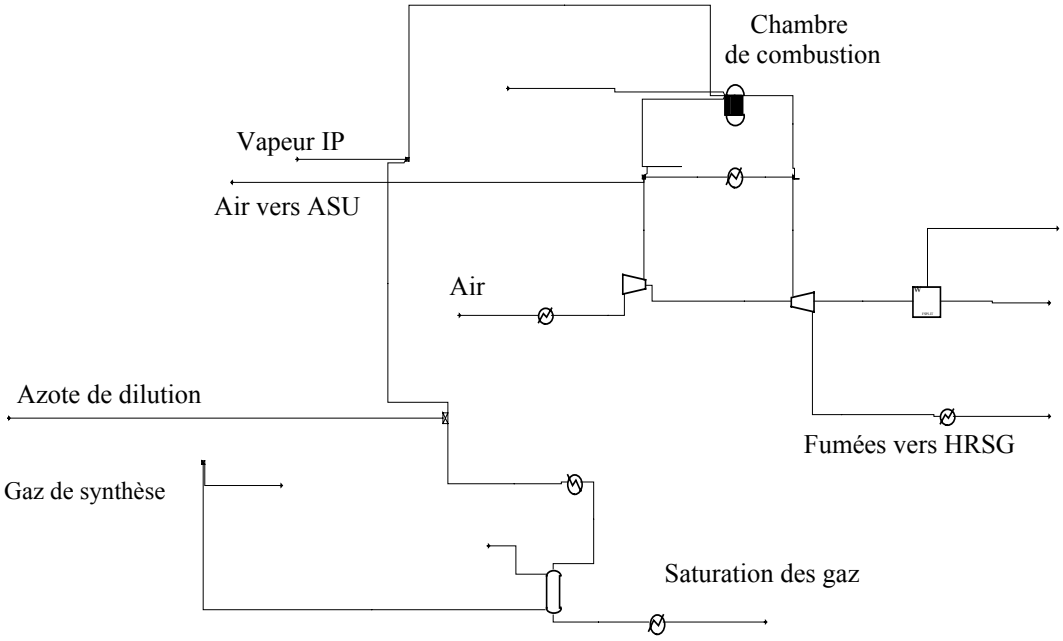


Figure 38 : Turbine à combustion

II.4.3.3 Vapeur basse pression

De la vapeur basse pression est nécessaire pour le rebouillage de la colonne de régénération du procédé de capture du CO_2. Dans le procédé de l'IGCC de Puertollano la vapeur basse pression est produite en partie par le ballon de détente appelé Flash Tank des boucles d'eau de saturation, voir II.1.2 et en partie par l'évaporateur basse pression du cycle combiné. Le ballon basse pression du cycle combiné sépare la vapeur qui provient de l'évaporateur et reçoit la vapeur produite au niveau du Flash Tank. On dispose également de la vapeur basse pression sortant de la turbine moyenne pression, voir Tableau 32. Les valeurs de pression, température et débits de vapeur du tableaux sont issus des schémas détaillés de Puertollano. Voir les schémas de principe en Annexe 2.

Provenance	section	P	T	Débit
		(bars)	(°C)	(kg s^{-1})
Flash Tank	Saturation	6,7	163,2	8,09
Évaporateur BP	Chaudière	6,5	162	3,99
Turbine MP	Turbines à vapeur	5,0	267,9	99,77

Tableau 32 : Production de vapeur basse pression dans le procédé de Puertollano

Dans la simulation, le calcul du bilan total des consommations de vapeur est effectué. Il s'agit :

- de la vapeur consommée par les auxiliaires, (par la préparation du charbon et l'unité de séparation de l'air). Les débits sont calculés selon une règle de trois par rapport aux valeurs du schéma de procédé du fonctionnement de Puertollano (PCF ou Heat Flow Diagram) qui nous sert de référence;
- de la vapeur nécessaire aux rebouillages des colonnes de régénération .

La production de vapeur du Flash Tank est consommée d'abord par les auxiliaires, ensuite par le rebouillage de la colonne de régénération. Le surplus éventuel est réintroduit dans le ballon basse pression du cycle combiné. Par contre si le débit de vapeur BP est plus important que celui produit au niveau du Flash Tank, la différence est soutirée en sortie de la turbine moyenne pression.

II.4.3.4 Condensats de vapeur basse pression

La bâche alimentaire reçoit les condensats de vapeur basse pression de la centrale. Il s'agit principalement des condensats de vapeur en provenance des turbines à vapeur, de l'appoint d'eau du cycle combiné, à 139,2 °C, et des condensats du lavage à l'eau du gaz de synthèse (venturi scrubber) à 152,7 °C. Elle reçoit également un appoint de vapeur BP surchauffée produite par le surchauffeur de la chaudière.

Suite à l'intégration de la capture du CO_2 la bâche reçoit désormais la vapeur condensée sortant du rebouilleur de la colonne régénération. L'augmentation de l'appoint de vapeur surchauffée vers la bâche à eau devient nécessaire afin que l'on puisse toujours obtenir de l'eau saturée à 5,37 bars. Le débit disponible de vapeur BP surchauffée est de 9,297 kg s^{-1}. Ce débit risque d'être dans certains cas insuffisant, on prévoit donc de soutirer de la vapeur en aval de la turbine moyenne pression. La priorité est d'utiliser la vapeur BP surchauffée. Dans la simulation le calcul des débits d'appoint nécessaires est effectué grâce au bilan enthalpique autour de la bâche alimentaire.

II.4.4 Intégration du calcul des frigories

Les frigories nécessaires à la séparation du CO_2 par le procédé méthanol ne sont par négligeables. Elles sont produites par une machine frigorifique classique à un étage, Figure 39. Il s'agit d'un cycle qui comprend un évaporateur, un compresseur, un condenseur (aéroréfrigérant) et une vanne de détente.
L'ammoniac a été choisi comme fluide frigorigène. Le fonctionnement de ce cycle est constitué par l'articulation de trois contraintes. La première calcule la pression du fluide en sortie du compresseur de sorte que la température en sortie de l'évaporateur soit égale à 35 °C. La deuxième calcule la pression en sortie de la vanne de détente de sorte que les températures du fluide en entrée et en sortie de l'évaporateur soient égales. Le débit de fluide est calculé pour que la chaleur échangée à l'évaporateur soit égale à la totalité des frigories nécessaires. Le coefficient de performance, COP, de cette machine frigorifique, rapport entre la quantité de chaleur échangée à l'évaporateur Q et le travail de compression w, est généralement inférieur à 2 pour ces niveaux de température.

$$COP = \frac{Q}{w} \qquad \text{II.34}$$

Soit η le rendement isentropique du compresseur, le travail utile à fournir pour élever la pression vaut $1/\eta$ fois le travail d' une transformation isentrope. Nous avons choisi un rendement isentropique η de 75 % afin d'obtenir un COP de cet ordre de grandeur.

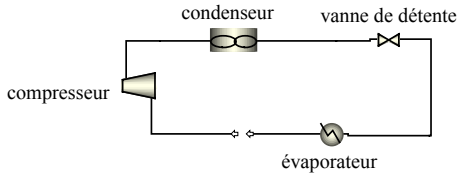


Figure 39 : Machine frigorifique.

II.4.5 Résultats de l'intégration de la capture du CO_2

Les résultats de la simulation avec capture du CO_2 ont été obtenus pour des taux d'absorption du CO_2 de 95 et 98 % mol, et pour un même taux de conversion du CO de 92 % mol. Le procédé de capture par absorption physique avec du méthanol, décrit au paragraphe II.3.3.1, est intégré dans la simulation. Une dernière variante correspond à un cas limite où seule la régénération du solvant par détente (à 1,4 bars) est utilisée a été étudié, elle permet un taux d'absorption de 87 % mol du CO_2. Les hypothèses décrites au paragraphe II.2.4 sont prises en compte, ainsi dans chaque cas étudié, le débit de charbon a été calculé afin que la température d'entrée de la turbine soit égale à sa valeur nominale 1120°C.

II.4.5.1 Conversion du monoxyde de carbone

Le taux de conversion de 92 % mol a été obtenu avec un rapport débit molaire de vapeur sur débit molaire de monoxyde de carbone de 1,21, voir Tableau 33. Ce qui correspond à une consommation de vapeur de 35,85 kg s^{-1} tandis que le débit de vapeur produit est de 27,21 kg s^{-1}. Le taux de conversion dans le premier réacteur est de 52,5 % mol, il est de 83,4 % à la sortie du deuxième réacteur. Comme on peut le voir, Tableau 33, la conversion du CO augmente le débit d'hydrogène de 0,714 à 2,234 kmol s^{-1}.

	unités	gaz entrée réacteur 1	sortie réacteur 1	sortie réacteur 2	sortie réacteur 3
H_2O	kmol s^{-1}	1,997	1,125	0,618	0,477
CO_2	-	0,085	0,956	1,463	1,605
H_2	-	0,714	1,586	2,093	2,234
CO	-	1,653	0,781	0,274	0,133
Débit total	kmol s^{-1}	4,72	4,72	4,72	4,72
	kg s^{-1}	95,3	95,3	95,3	95,3
T	°C	267,9	469,6	357,2	272,9
P	bar	22,5	22,5	22,5	22,5
Taux de conversion cumulé (% mol)			52,5	83,4	91,95

Tableau 33 : Résultats de la conversion du CO

II.4.5.2 Capture du dioxyde de carbone

Le débit de gaz de synthèse entrant dans la colonne d'absorption est de 86,6 kg s^{-1}, il contient 37,8 % mol de CO_2 et 52,6 % mol d'hydrogène. Le débit de solvant varie de 287 à 309 kg s^{-1}selon les cas étudiés, Tableau 34. Le taux de récupération de l'hydrogène est de 99,8 % mol, mais rappelons que le modèle thermodynamique sous estime la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol.

Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**98**	**95**	**87**
Taux de récupération d'H_2		99,8	99,8	99,8
Débit de charbon		31,06	30,95	30,65
Débit de gaz de synthèse	kg s^{-1}	17,29	19,31	24,78
Débit de CO_2	kg s^{-1}	69,23	67,17	61,05
Débit de solvant	kg s^{-1}	287,28	287,49	309,46
	kmol s^{-1}	8,97	8,95	9,53
Composition du flux de dioxyde de carbone				
H_2	% mass	0,010	0,011	0,0119
CO_2	% mass	99,6	99,6	99,5
H_2S	% mass	0,0010	0,001	0,0007
CH_3OH	% mass	0,10	0,103	0,13
H_2	% mol	0,225	0,23	0,26
CO_2	% mol	99,2	99,2	99,1
H_2S	% mol	0,0008	0,0008	0,0005
CH_3OH	% mol	0,14	0,141	0,184
Taux de charge en CO_2 dans le solvant pauvre	mol mol^{-1}	0,001	0,008	0,037

Tableau 34 : Résultats de la séparation du CO_2

La chaleur de rebouillage nécessaire à la régénération du solvant est exprimée en MW thermique, elle se traduit, comme on l'a vu, par un soutirage de vapeur BP du cycle combiné. Cette consommation peut être exprimée en MW électrique. Il s'agit de la différence entre la puissance électrique fournie par les turbines à vapeur en absence de soutirage de vapeur BP, et la puissance électrique réellement fournie par les turbines en tenant compte du soutirage de vapeur. Les consommations électriques de la séparation du CO_2 sont ainsi toutes exprimées en MW électrique, (Figure 40 et Tableau 35), en fonction du taux d'absorption du CO_2.

Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**98**	**95**	**86,8**
Puissance thermique de régénération	MW	62,7	33,0	0
Puissance potentielle TAV	MW	136,3	137,3	140,4
Puissance réelle fournie TAV	MW	117,8	127,4	140,4
Puissance électrique équivalente	MW	18,5	9,85	0

Tableau 35 : Chaleur de rebouillage

Les frigories correspondent à la puissance électrique de compression de la machine frigorifique. On s'aperçoit que la consommation électrique de compression varie peu avec le taux de séparation de CO_2 par rapport aux consommations de régénération ou de réfrigération.

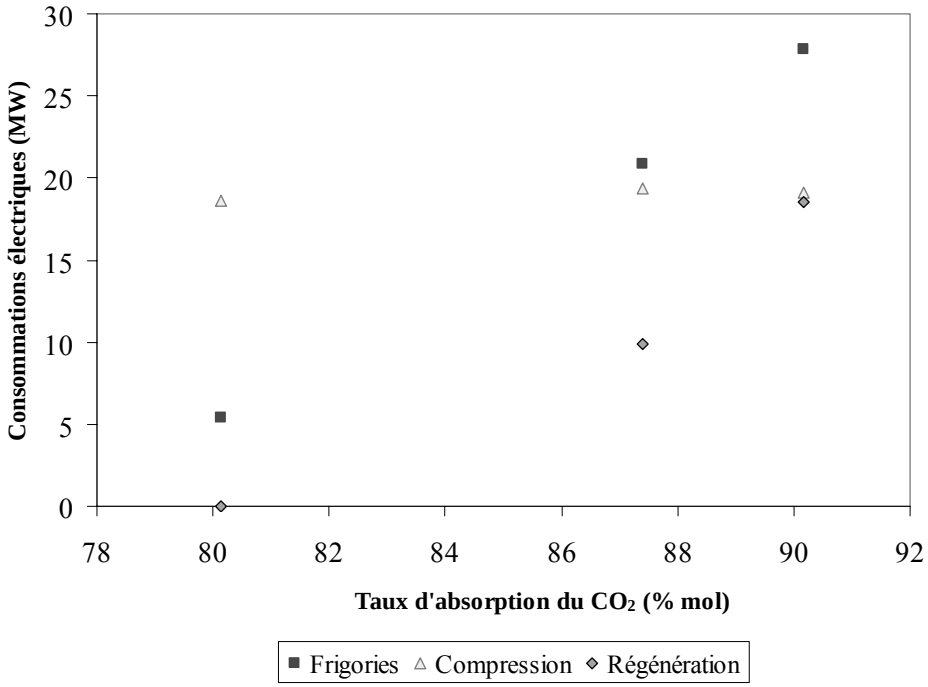


Figure 40 : Consommation électrique de la séparation du CO_2

II.4.5.3 Performance de la centrale avec capture du CO_2

La puissance électrique produite par la turbine à combustion est légèrement plus élevée si le taux de séparation augmente, ceci est du à l'augmentation du débit de charbon. Les débits de vapeur de dilution du gaz de synthèse, en amont de la turbine à combustion, sont importants, de l'ordre de 22,54 kg s^{-1}. Ce débit s'ajoute aux débits de vapeur nécessaires pour la conversion du CO et pour la régénération, ce qui entraîne une augmentation notable de la consommation de vapeur, et par conséquent une chute de production d'électricité des turbines à vapeur, Figure 41 et Tableau 36.

Les consommations des auxiliaires représentent les consommations électriques des pompes et des compresseurs de la centrale. Il s'agit des compresseurs d'air, d'azote et d'oxygène de l'unité de séparation de l'air, et du compresseur permettant le refroidissement rapide du gaz issu du réacteur de gazéification, (compresseur quench). Les pompes sont situées dans le cycle combiné, en aval de la bâche à eau, (pompes HP, MP et LP), et en sortie du gazéifieur, elles permettent le recyclage de l'eau sous pression vers les évaporateurs, (Pompes MP et HP gazéification)

Les consommations auxiliaires augmentent de façon importante avec le taux de séparation, en effet les consommations des compresseurs de CO_2 et de la machine frigorifique ne sont pas négligeables, elles représentent 5,7 % de la puissance nette totale produit par la centrale. Le rendement électrique de l'IGCC sans capture était de 43,48 %. Le rendement électrique de l'IGCC avec un taux de capture de 87,4 % mol par absorption physique est de 31,96 %. La différence de rendement électrique est de 11,4 % soit une baisse de 26 %. Finalement comme on le voit Figure 42, les performances de la centrale exprimée en terme de rendement électrique sont dépendantes du taux de séparation du CO_2.

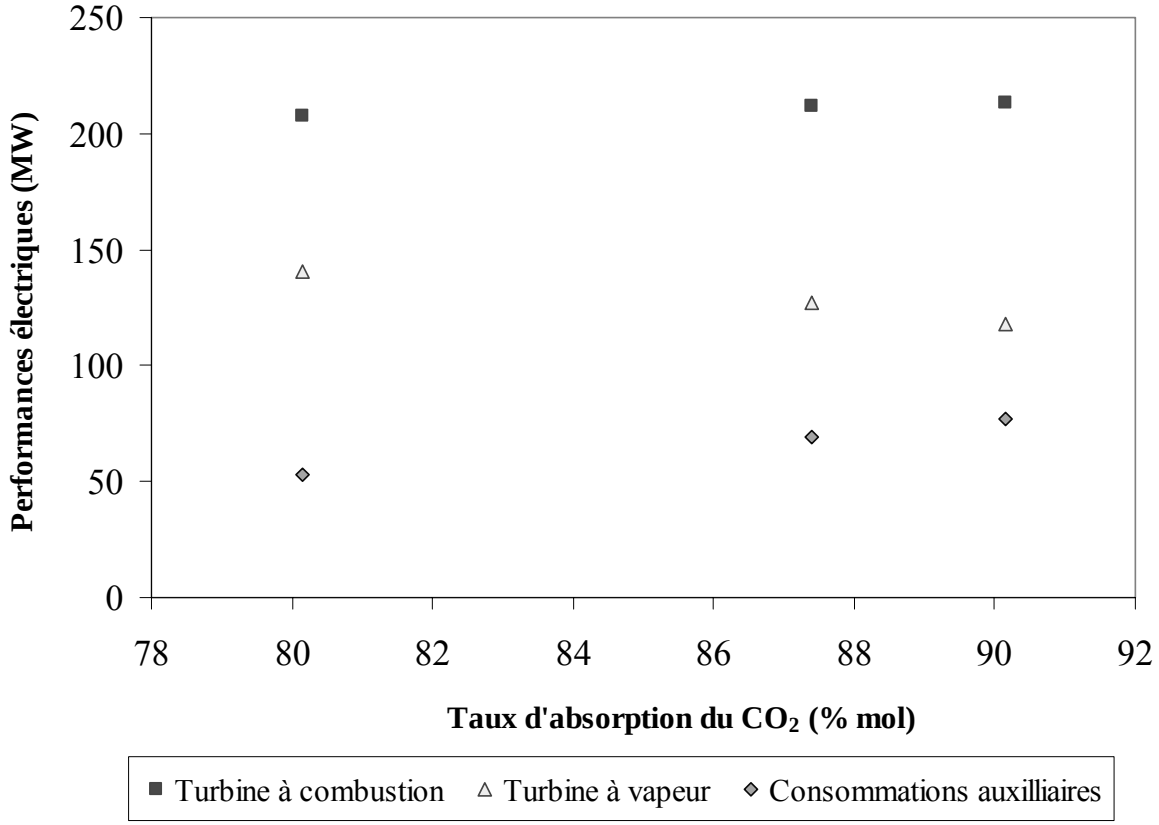


Figure 41 : Performances de la centrale avec capture du CO_2

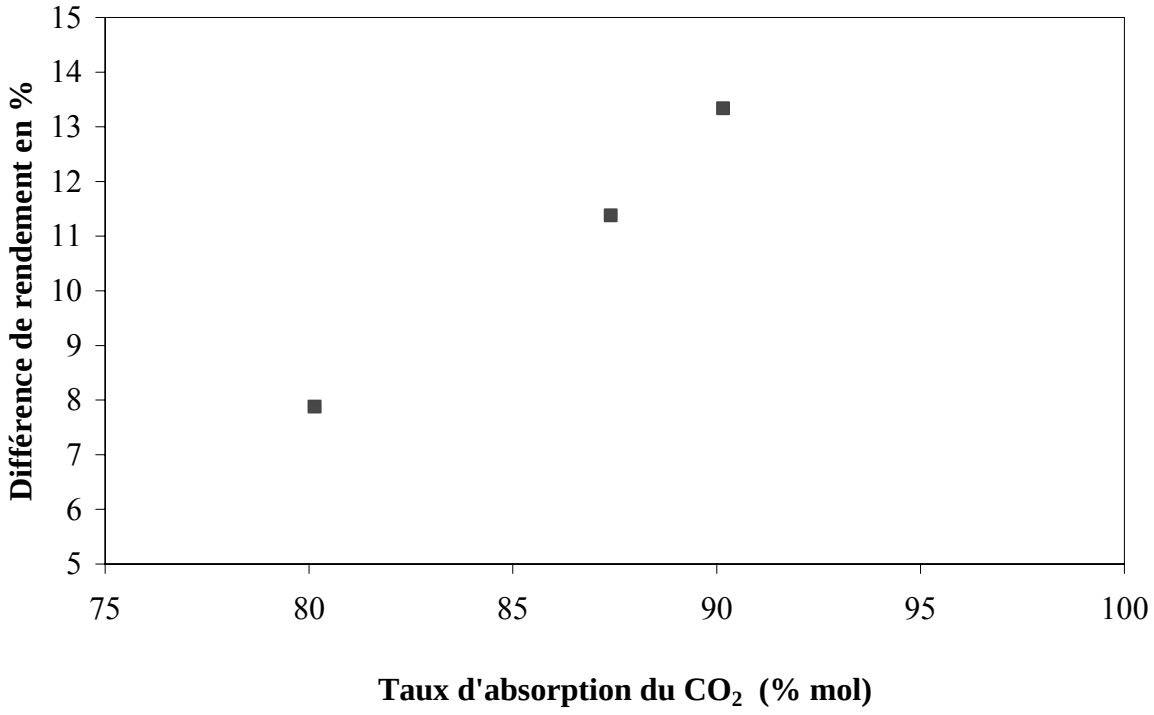


Figure 42 : Différence de rendement

Taux de séparation CO_2	% mol	90,16	87,40	80,14
Conversion du CO	% mol	92	92	92
Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**98**	**95**	**86,8**
Débit de charbon	kg s^{-1}	31,06	30,95	30,65
Rejet de CO_2	g kWh^{-1}	107	130	180
Puissances fournies				
TAC	MW	213,2	211,7	207,5
TAV	MW	117,7	127,4	140,4
Puissance brute fournie	MW	331,0	339,1	348,0
Dépenses auxiliaires en % de la puissance brute				
Compresseur air	%	0,69	0,67	0,65
Compresseur azote dilution	%	4,34	4,22	4,07
Compresseur azote1	%	0,87	0,84	0,81
Compresseur azote2	%	0,61	0,59	0,57
Compresseur oxygène	%	0,99	0,96	0,93
Compresseur quench	%	0,24	0,23	0,22
Pompe HP	%	0,76	0,73	0,70
Pompe MP	%	0,16	0,16	0,16
Pompe LP	%	0,01	0,01	0,01
Pompe HP gazéification	%	0,04	0,04	0,04
Pompe MP gazéification	%	0,04	0,04	0,04
Pompe de solvant pauvre	%	0,31	0,29	0,26
Compresseur CO_2	%	5,52	5,23	5,18
Pompe CO_2 supercritique	%	0,20	0,19	0,17
Frigories	%	8,41	6,16	1,56
Total aux.	MW	76,8	69,2	53,2
Total net	**MW**	**254,1**	**270,0**	**296,6**
Rendement	**%**	**29,98**	**31,96**	**35,46**

Tableau 36 : Bilans des production électriques de la centrale avec capture du CO_2

II.5 OPTIMISATION ET ETUDE DE SENSIBILITE

Dans ce qui suit nous nous fixons pour objectif d'optimiser le procédé d'absorption physique choisi. D'une part nous avons vu que le modèle thermodynamique pouvait être amélioré afin de mieux représenter l'équilibre liquide vapeur du CO_2 et du méthanol. D'autre part nous pouvons réduire les consommations en électricité et en vapeur du procédé d'absorption physique pour réduire la perte de rendement électrique conséquente à la capture du CO_2 dans l'IGCC de Puertollano. Pour cela l'étude de sensibilité de paramètres importants pour le procédé doit nous permettre de faire des choix judicieux.

II.5.1 Représentation des équilibres liquide-vapeur CO_2 et méthanol

Le choix du modèle thermodynamique est déterminant pour la représentation de l'équilibre liquide vapeur du CO_2 et du méthanol. Ce modèle doit permettre le calcul de la solubilité du CO_2 dans le méthanol afin de connaître le débit de solvant. Il doit également permettre le calcul de la fraction de méthanol dans une phase vapeur riche en CO_2 afin d'estimer la quantité de solvant perdu par vaporisation.

II.5.1.1 Choix du modèle thermodynamique

Le modèle utilisé jusqu'ici est basé sur une approche symétrique, avec l'équation d'état de Redlich-Kwong-Soave et des règles de mélange classiques. Le paramètre d'attraction a dépend d'un seul coefficient d'interaction binaire k_{ij}, lequel ne dépend pas de la température (expression II.23). Cette limitation ne permet certes pas une très bonne représentation des équilibres "liquide-vapeur" du CO_2 et du méthanol.

Nous avons choisi de garder une approche symétrique, qui permet d'éviter une discontinuité au voisinage du point critique, et de garder l'équation d'état cubique de Redlich-Kwong-Soave (voir l'équation II.10) pour les corps purs. La règle de mélange classique est remplacée par celle de Holderbaum et Gmehling (1991) (expression II.26). Elle permet de relier le paramètre d'attraction a du mélange à l'enthalpie libre d'excès à pression atmosphérique. Les enthalpies libres d'excès sont alors calculées à partir du modèle à coefficient d'activité Uniquac (équation II.33). Le modèle Uniquac dispose de huit paramètres a_{ij}, a_{ji}, b_{ij} b_{ij}, c_{ij} c_{ji} d_{ij} et d_{ji} qui peuvent être ajustés à partir de données expérimentales d'équilibres "liquide-vapeur" ou "liquide-liquide". Il peut être utilisé pour des mélanges liquides fortement non idéaux, et sa flexibilité est élevée.

II.5.1.2 Ajustement des paramètres du modèle

Comme on l'a vu au paragraphe I.2.3, Tableau 7, l'équilibre liquide-vapeur du binaire dioxyde de carbone - méthanol a fait l'objet de nombreuses publications, Weber et al. (1984), Katayama et al. (1975), Hong et Kobayashi (1988), Suzuki et al. (1990), et pour les applications du dioxyde de carbone supercritique, Yoon et al. (1993), Leu et al. (1991). Certains résultats publiés pour les isothermes de basses températures sont par contre limités aux mesures de la phase liquide, Weber et al. (1984) (233 K à 298 K), Chang et Rousseau (1985) (243 K à 298 K). Les points expérimentaux obtenus par Hong et Kobayashi (1988) ont été mesurés à partir des basses températures, 230 à 330 K, en phase liquide et en phase vapeur. Ils nous permettent la régression des paramètres d'interaction binaire du système dioxyde de carbone méthanol, Figure 43. Six paramètres a_{12}, a_{21}, b_{12}, b_{21}, d_{12} et d_{21} de la relation II.33 ont été ajustés à partir d'une sélection de quatre isothermes à 250, 273, 290 et 310 K mesurées par Hong et Kobayashi (1988), Tableau 37. Ces fractions molaires ont été mesurées avec une incertitude estimée à ± 0,5 % pour les isothermes au dessus de 273,15 K et une incertitude estimée ± 3 % en dessous de cette même température. Les résultats du calcul à l'aide de ce modèle et les isothermes sur lesquels les paramètres ont été régressés sont illustrés Figure 44.

paramètre	unités	interaction 12	interaction 21
a		-19,92	8,11
b	K	1568	-924
d	K^{-1}	0,044	-0,016

Tableau 37 : Valeurs des paramètres d'interaction binaire du système dioxyde de carbone (1) méthanol (2)

L'évaluation des points expérimentaux à 230 et 313 K par ce modèle est satisfaisante, Figure 45 et Tableau 38, malgré un écart parfois important sur les calculs des pressions les plus élevées, proches du point critique du CO_2 (Pc = 304,21 K).

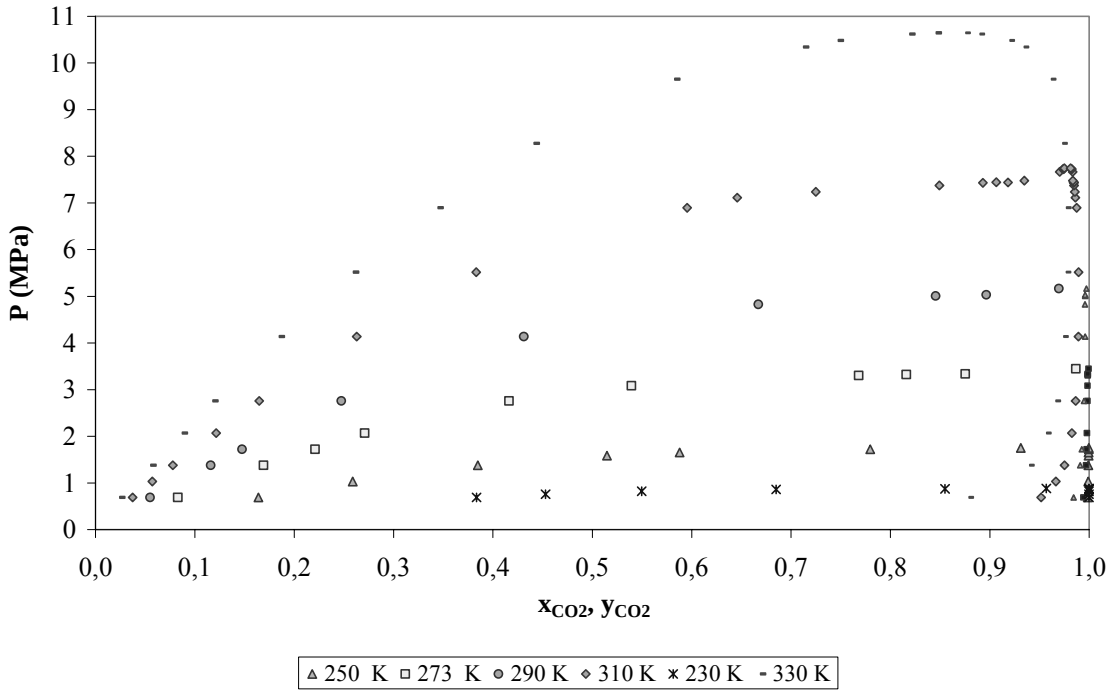


Figure 43 : Équilibre liquide vapeur CO_2 méthanol, Hong et Kobayashi (1988)

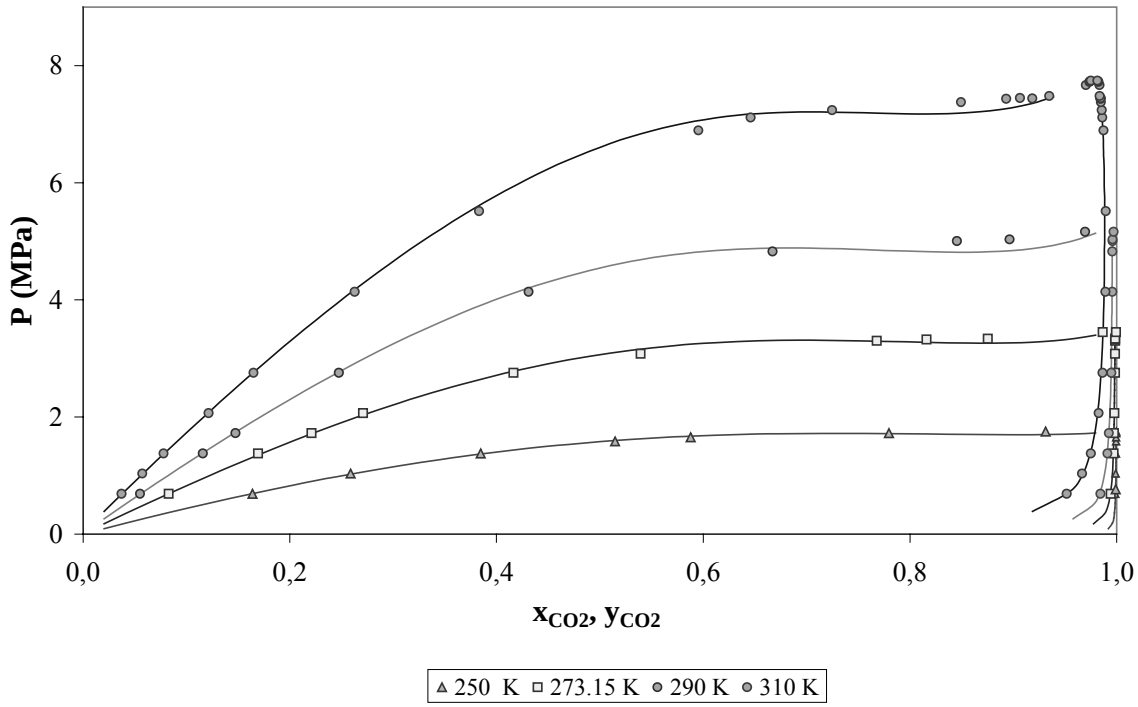


Figure 44 : Équilibres liquide vapeur CO_2 méthanol, Hong et Kobayashi (1988) et calcul avec le modèle thermodynamqiue.

P (MPa)	x_1	y_1	P_{cal} (MPa)	y_{1cal}	ΔP (MPa)	Δy
310 K						
0,6895	0,037	0,95160	0,6688	0,95130	0,021	0,00030
1,0342	0,057	0,96652	1,0041	0,96635	0,030	0,00017
1,3789	0,078	0,97511	1,3438	0,97388	0,035	0,00123
2,0684	0,121	0,98262	2,0435	0,98135	0,025	0,00127
2,7579	0,165	0,98634	2,7121	0,98472	0,046	0,00162
4,1368	0,263	0,98911	4,0982	0,98770	0,039	0,00141
5,5157	0,383	0,98943	5,5081	0,98828	0,008	0,00115
6,8947	0,595	0,98741	6,9465	0,98647	-0,052	0,00094
7,1153	0,646	0,98619	7,0688	0,98606	0,046	0,00013
7,2395	0,725	0,98555	7,1292	0,98591	0,110	-0,00036
7,3774	0,849	0,98467	7,1460	0,98635	0,231	-0,00168
7,4325	0,893	0,98464	7,2365	0,98632	0,196	-0,00168
7,4394	0,918	0,98442	7,3420	0,98611	0,097	-0,00169
7,4463	0,907	0,98457	7,2858	0,98625	0,160	-0,00168
7,4808	0,935	0,98349	7,4768	0,98550	0,004	-0,00201
7,6670	0,970	0,98334	7,6586	0,98811	0,008	-0,00477
7,7221	0,974	0,98227	7,6780	0,98843	0,044	-0,00616
7,7290	0,975	0,98204	7,6818	0,98850	0,047	-0,00646
7,7428	0,975	0,98140	7,6872	0,98856	0,056	-0,00716
290 K						
0,6895	0,055	0,98440	0,6738	0,98284	0,0157	0,00156
1,3789	0,116	0,99105	1,3756	0,99090	0,0033	0,00015
1,7237	0,148	0,99251	1,7241	0,99243	-0,0004	0,00008
2,7579	0,248	0,99475	2,7418	0,99457	0,0161	0,00019
4,1368	0,431	0,99593	4,1590	0,99551	-0,0222	0,00042
4,8263	0,667	0,99586	4,8462	0,99560	-0,0199	0,00027
5,0056	0,845	0,99596	4,7909	0,99558	0,2147	0,00038
5,0332	0,896	0,99609	4,8229	0,99568	0,2103	0,00041
5,1642	0,969	0,99710	5,0683	0,99718	0,0959	-0,00008
273 K						
0,6895	0,083	0,99420	0,6869	0,99391	0,0026	0,00029
1,3789	0,169	0,99695	1,3433	0,99667	0,0356	0,00027
1,7237	0,221	0,99745	1,7034	0,99727	0,0203	0,00018
2,0684	0,271	0,99786	2,0228	0,99762	0,0456	0,00023
2,7579	0,416	0,99845	2,7647	0,99811	-0,0068	0,00033
3,0820	0,539	0,99848	3,1411	0,99828	-0,0591	0,00020
3,3026	0,768	0,99854	3,2823	0,99834	0,0203	0,00019
3,3233	0,816	0,99851	3,2641	0,99832	0,0592	0,00018
3,3371	0,875	0,99862	3,2533	0,99830	0,0838	0,00032
3,4474	0,987	0,99938	3,4220	0,99934	0,0254	0,00004
250 K						
0,6895	0,164	0,99865	0,6907	0,99888	-0,0012	-0,00023
1,0342	0,259	0,99901	1,0215	0,99924	0,0127	-0,00023
1,3789	0,385	0,99928	1,3646	0,99944	0,0143	-0,00016
1,5858	0,515	0,99944	1,5942	0,99953	-0,0084	-0,00009
1,6547	0,588	0,99944	1,6680	0,99956	-0,0133	-0,00013
1,7236	0,780	0,99957	1,7125	0,99958	0,0111	-0,00001
1,7513	0,931	0,99965	1,6983	0,99957	0,0530	0,00008

Tableau 38 : Équilibre liquide vapeur du binaire dioxyde de carbone (1) méthanol (2), valeurs expérimentales Hong et Kobayashi (1988) et calcul

Le comportement des autres composants du gaz de synthèse est fort complexe, certains inertes sont en très faible concentration, d'autres composés supercritiques comme l'hydrogène représentent par contre plus de 50 % mol du mélange à traiter. La solubilité de l'hydrogène dans le méthanol est faible

mais non négligeable. Le comportement du binaire hydrogène-méthanol est ici considéré comme idéal. Les mesures de solubilités en phase liquide de l'hydrogène dans le méthanol, Liu et al. (1996) nous ont permis de vérifier que le modèle thermodynamique choisi ne sous estime pas la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol mais au contraire la surestime, Figure 46.

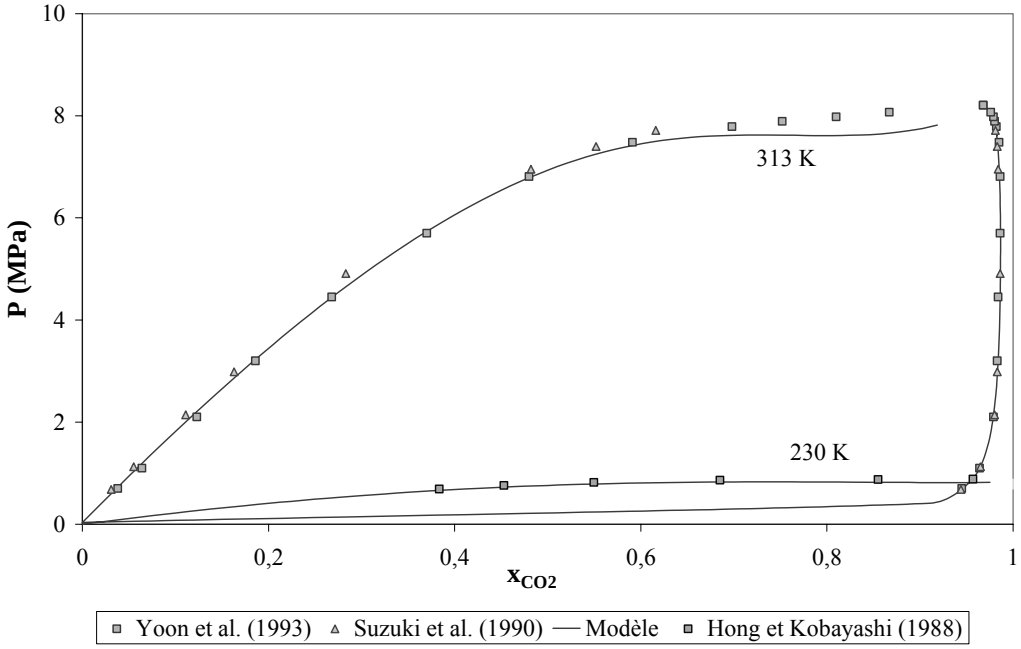


Figure 45 : Equilibre liquide vapeur CO_2 à 230 et 313 K.

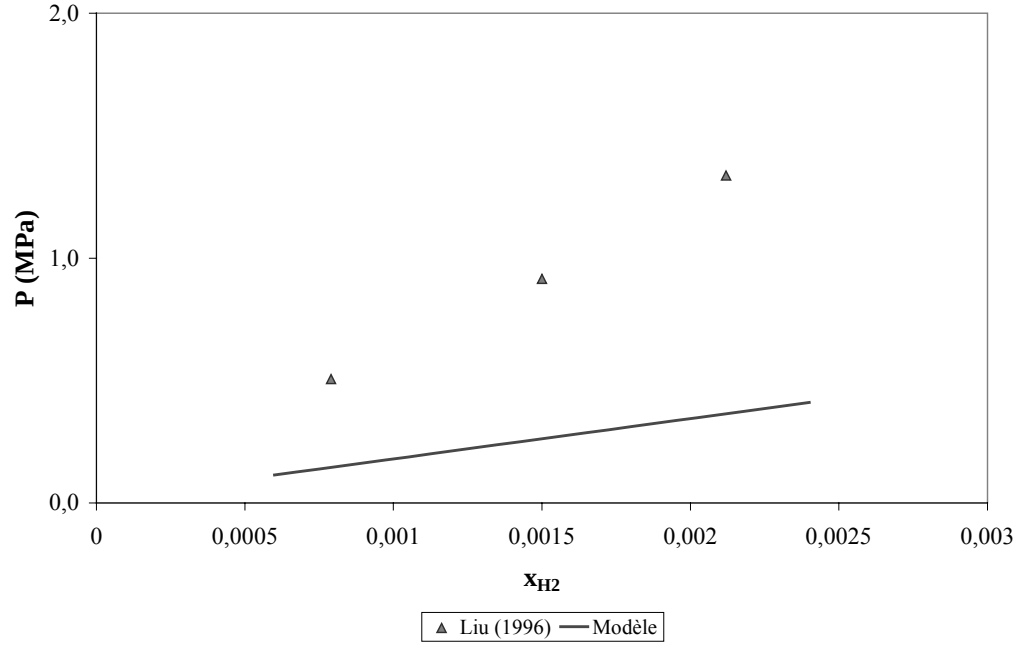


Figure 46 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, Liu et al. (1996)

Ce modèle thermodynamique (équation d'état RKS, règle de mélange de Holderbaum et Gmehling et modèle à coefficient d'activité Uniquac) surestime les pertes en hydrogène par absorption. La récupération en hydrogène est moins élevée, et l'hydrogène étant le combustible de l'IGCC, le calcul de la puissance produite par la turbine à combustion devrait être légèrement sous estimée. Le modèle

thermodynamique entraîne donc une sous estimation des résultats de la simulation. Dans la suite des études de sensibilité nous choisirons donc d'estimer l'influence de l'ajustement du paramètre d'interaction binaire hydrogène méthanol sur le résultat de la simulation.

II.5.2 Optimisation du procédé de séparation

Le modèle thermodynamique choisi permet d'améliorer la précision des calculs de solubilités du dioxyde de carbone dans le méthanol et par conséquent permet un calcul plus juste de la valeur du débit de solvant. Par contre nous avons vu que le modèle surestime la solubilité de l'hydrogène, alors que le modèle précédant la sous estimait. Le calcul de la fraction de méthanol en phase vapeur est plus précis, et également celui des pertes de solvant en tête de colonne d'absorption et en tête de colonne de régénération. Le procédé d'absorption doit être légèrement modifié afin de prendre en compte ces éléments. Dans ce paragraphe nous avons donc apporté des améliorations au procédé méthanol. Les résultats des calculs effectués ici correspondent à un taux d'absorption de 95 % mol et un taux de conversion de 91,9 % mol.

II.5.2.1 Absorption du CO_2 et co absorption d'hydrogène

Avec le nouveau modèle thermodynamique, le taux de récupération d'hydrogène baisse et devient égal à 95,3 % mol seulement dans la colonne d'absorption. Nous avons choisi de recycler le gaz issu d'un premier ballon de détente afin de diminuer les pertes en hydrogène. Le gaz recyclé est comprimé à 23 bars, et il est refroidi dans deux échangeurs, le premier grâce à de l'eau dite « procédé » et le second grâce à un fluide froid produit par la machine frigorifique permettant d'atteindre –30°C, voir Figure 47.

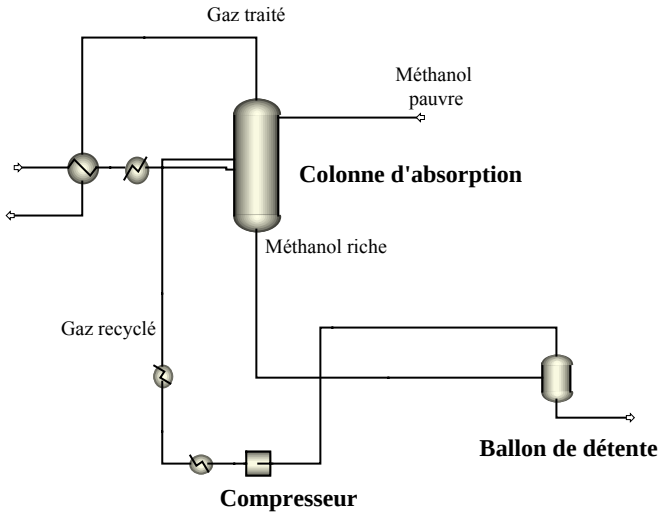


Figure 47 : Schéma de la colonne d'absorption et du recyclage

Ce recyclage permet de séparer en partie l'hydrogène du solvant, et d'en diminuer les pertes. La pression de détente est fixée à 10 bars, ce qui permet de recycler 0,029 kmol s^{-1} d'hydrogène. Le bilan

matière, pour les constituants principaux, Tableau 39, montre que l'on atteint alors un taux de récupération d'hydrogène dans le gaz traité de 99 % mol. Ceci représente un débit total de 11,8 kg s^{-1} de gaz recyclé, soit un accroissement de débit massique de gaz alimentant la colonne de 12 %. En conséquence le débit de solvant augmente et passe de 360,7 kg s^{-1} à 404 kg s^{-1}.

		Entrée			sortie	
	unités	**Solvant pauvre**	**Gaz de synthèse**	**Gaz recyclé**	**Gaz traité**	**Solvant riche**
Débit par constituant						
H_2O	(kmol/s)	0	0,014	0		0,014
CO_2	=	0,088	1,595	0,246	0,080	1,849
H_2	=	0	2,238	0,094	2,215	0,117
N_2	=	0	0,235	0,015	0,229	0,022
CO	=	0	0,134	0,009	0,130	0,014
AR	=	0	0,031	0,002	0,030	0,004
CH_3OH	=	12,488	0	0,001	0,001	12,488
Débit total	(kmol/s)	12,576	4,248	0,367	2,684	14,507
	(kg/s)	404,0	86,6	11,8	19,3	483,1
T	(°C)	-30	-30	-30	-28,1	-9,4

Tableau 39 : Bilan matière autour de la colonne d'absorption (95 % mol d'absorption)

II.5.2.2 Régénération du solvant

La pression de la colonne de régénération est un paramètre important. En effet une pression basse favorise la séparation du CO_2 par détente, et une pression élevée permet de limiter la consommation électrique de la compression du CO_2. Il est possible de choisir une pression au minimum de 1,4 bars abs, il faut en effet tenir compte des pertes de charges dans la colonne de régénération. Par analogie avec la colonne de désulfuration du gaz de synthèse nous avons estimées les pertes de charges à 200 mbar

Afin de récupérer au maximum les vapeurs de méthanol vaporisées dans le flux de CO_2 lors de la régénération, le gaz sortant en tête de la colonne de régénération est refroidi à -30°C, le liquide condensé est recyclé dans la colonne de régénération. Cette séparation permet de recycler 2,4 kg s^{-1} de méthanol. Ensuite la totalité du gaz séparé, provenant à la fois de la colonne de régénération et des ballons de détente, est refroidi à –30 °C à la sortie d'un premier multi compresseur. Le gaz est à ce niveau comprimé à 8,5 bars. Cette séparation permet de recycler 0,23 kg s^{-1} de liquide dont 0,17 kg s^{-1} de méthanol. Le gaz contient alors 97,7 % mol de CO_2 il est comprimé dans second multi compresseur jusqu'à une valeur de pression supercritique. La perte en méthanol est de 90 kg h^{-1}.

Le méthanol en sortie de pied de colonne est refroidi dans un échangeur, lequel permet la chauffe du solvant riche, jusqu'à la température de l'absorption. Dans cet échangeur nous avons considéré un pincement de température d'environ 4°C. Le solvant riche en dioxyde de carbone rentre alors dans la colonne de régénération.

II.5.2.3 Compression du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est comprimé jusqu'à 95 bars dans deux multi compresseurs, d'où il sort à l'état supercritique, (sa pression critique est de 73,76 bars) puis il est comprimé jusqu'à 150 bars par une

pompe. Les rapports de compression de chaque étage ont été pris égaux à 2,7 pour le premier et 1,8 pour le second compresseur multi-étagé. Les échangeurs entre les étages de compression permettent le refroidissement du gaz à 30°C.

II.5 3 Etude paramétrique

L'étude de l'influences des principaux paramètres a été effectuée en considérant le procédé décrit au paragraphe II.5.2 : le taux de conversion du CO, le taux d'absorption du CO_2, la pression de régénération, la régénération par détente et le taux de récupération de l'hydrogène. Pour ce dernier paramètre la prise en compte du coefficient d'interaction binaire entre l'hydrogène et le méthanol du modèle thermodynamique nécessite des mesures expérimentales qui feront l'objet du Chapitre III. Les résultats des calculs avec les paramètres déterminés expérimentalement sont présentés au chapitre IV.

II.5.3.1 Influence du taux de conversion du CO

Nous avons étudié la sensibilité de la simulation aux variations du taux de conversion, c'est à dire du rapport des débits molaires de vapeur et de monoxyde de carbone (désigné par β). Le taux d'absorption du CO_2 est fixé constant à 95 % mol, et dans chaque cas étudié nous avons réajusté le débit de charbon de sorte que la température d'entrée de la turbine, TIT soit égale à 1120°C, Tableau 41.

Taux de conversion CO	**Débit de charbon**	**TIT**
% mol	kg s^{-1}	°C
75,54	30,3	1120,7
85,75	30,8	1120,0
88,39	31,02	1120,4
91,88	31,02	1118,1
94,97	31,37	1120
96,64	31,58	1120,6

Tableau 40 : Paramètres principaux de la simulation

Les résultats des simulations sont reportés Tableau 42 et Figures 48 et 49. Pour chaque cas nous avons calculé le rendement électrique de la centrale. On observe que le ratio vapeur produite sur vapeur consommée est finalement plus élevé aux taux de conversion les plus faibles, Figure 48. Le rendement global électrique θ de la Centrale diminue avec l'augmentation du taux de conversion. Il n'est pas intéressant ici de choisir un taux de conversion trop élevé. Pour obtenir une conversion de 91,9 % mol de monoxyde de carbone, il est nécessaire d'avoir un ratio de 1,2 au minimum. On obtient alors un rendement électrique de 33,5 % avec un rapport des débits molaires de la vapeur produite sur la vapeur consommée de 0,76.

Taux de conversion CO	Débit CO entrée	Débit de vapeur consommée	β	θ
% mol	kmol s^{-1}	kmol s^{-1}		%
75,54	1,611	1,32	0,82	35,6
85,75	1,638	1,65	1,01	34,4
88,39	1,65	1,78	1,08	34,1
91,88	1,65	1,98	1,20	33,5
94,97	1,67	2,31	1,38	32,8
96,64	1,681	2,64	1,57	32,2

Tableau 41 : Influence du taux de vapeur sur carbone

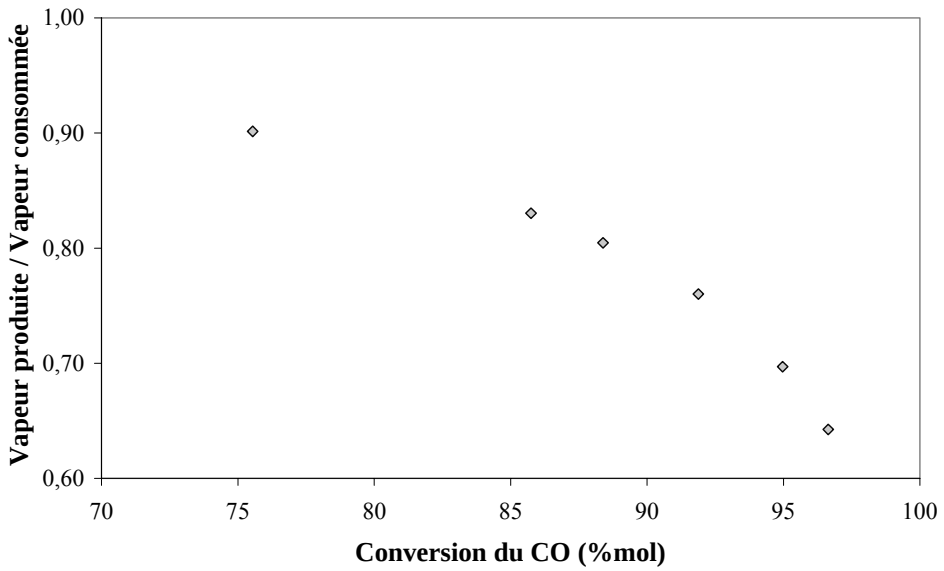


Figure 48 : Rapport des débits molaires de vapeur produite et de vapeur consommée

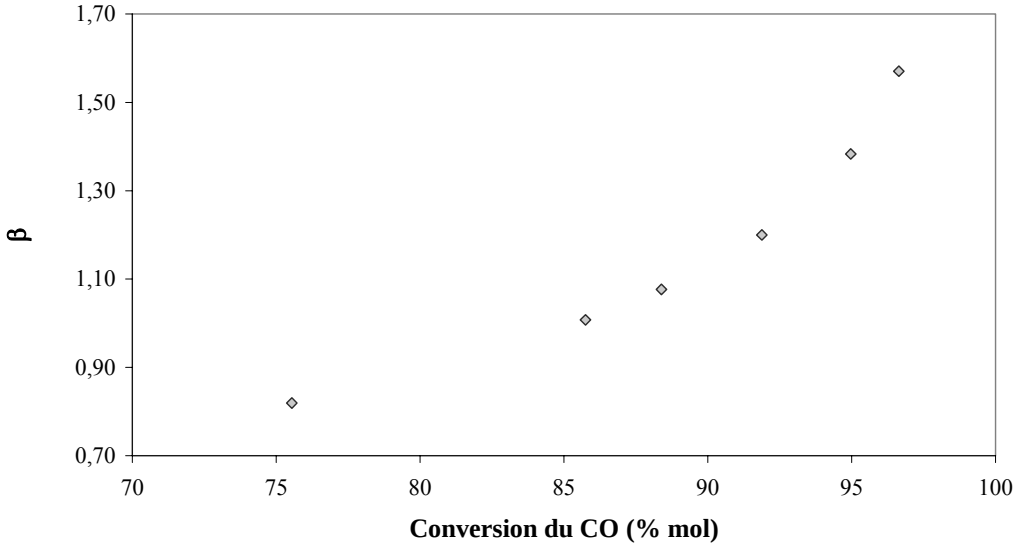


Figure 49 : Influence de β, rapport des débits molaires de la vapeur et du monoxyde de carbone

II.5 3.2 Influence du taux d'absorption du CO_2.

Nous avons choisi d'étudier l'influence des taux d'absorption du CO_2 sur les résultats de la simulation. Les valeurs étudiées sont 77, 80, 85, 90, 95 et 98 % mol d'absorption du CO_2, et le taux de conversion du CO, est de 91,9 % mol. Le taux d'absorption de 77 % mol correspond à une régénération entièrement effectuée par détente.

Le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption peut être choisi de façon à ce que le débit de solvant nécessaire soit minimisé. Un débit de solvant faible permet en effet de réduire les consommations des pompes, et échangeurs, et les dimensions des équipements.

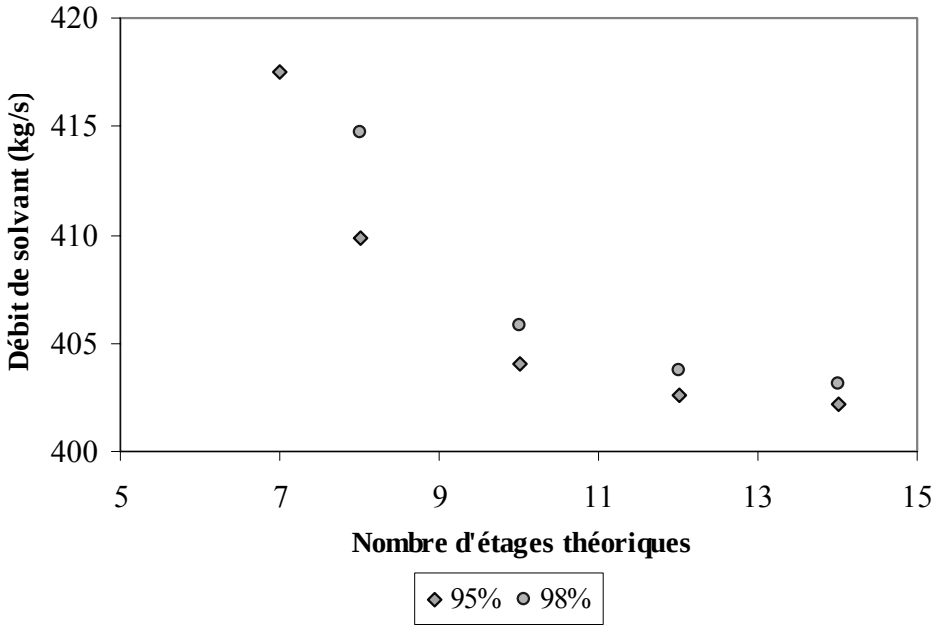


Figure 50 : Nombre d'étages théoriques pour 95 et 98 % d'absorption

Nous avons choisi 10 étages théoriques pour la colonne d'absorption, et de 3 à 7 étages théoriques pour la régénération, selon les taux d'absorption considérés. Figure 50 sont représentés les variations du débit de solvant en fonction du nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption pour deux des cas étudiés. Du pied de la colonne de régénération sort le solvant pauvre qui contient du dioxyde de carbone résiduel. Ce taux résiduel δ, fraction molaire de CO_2 dans le solvant pauvre, doit être ajusté pour chaque taux d'absorption. La chaleur de rebouillage de la colonne est calculée afin que ce taux soit atteint, (voir Tableau 42, et Figure 51).

Taux d'absorption du CO_2 en % mol	δ (mol mol^{-1})
77	0,042
85	0,024
90	0,014
95	0,007
98	0,001

Tableau 42 : Taux résiduel de CO_2 dans le solvant régénéré

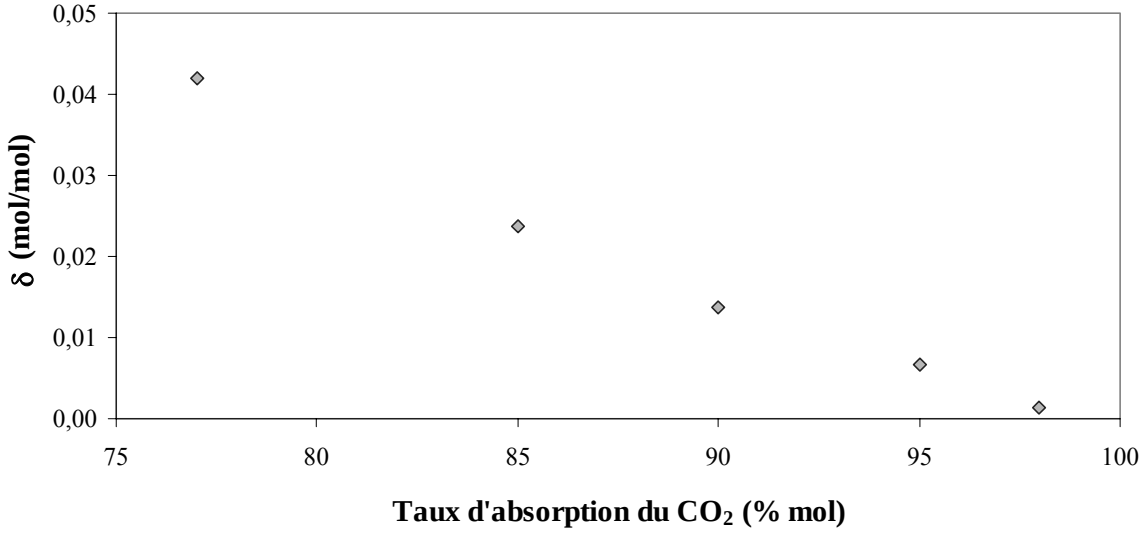


Figure 51 : Variation du taux résiduel de CO_2 en fonction du taux d'absorption

Le débit de solvant est compris entre 367 et 406 kg s^{-1}. L'eau contenue dans le gaz de synthèse est entièrement absorbée par le méthanol où elle s'accumule. Il sera nécessaire, afin de déconcentrer le solvant, de prévoir un dispositif de soutirage et d'appoint de solvant frais. La composition du flux de dioxyde de carbone séparé est reporté pour chaque cas Tableau 43, ce flux est composé de 99 % mol de CO_2, d'H_2, d'H_2S, et de méthanol évaporé, et bien sur d'azote. Sa composition est peu modifiée avec la variation du taux d'absorption, la concentration en méthanol augmente légèrement.

Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**77**	**80**	**85**	**90**	**95**	**98**
Taux de récupération d'H_2		99	99	99	99	99	99
Débit de charbon		30,55	30,64	30,84	31,02	31,16	31,28
Débit de gaz de synthèse	kg s^{-1}	31,29	29,35	26,04	22,68	19,25	17,19
Débit de gaz riche en CO_2	kg s^{-1}	53,62	52,67	59,62	63,53	67,53	69,77
Débit de solvant	kg s^{-1}	400,0	366,9	395,2	396,0	404,0	406,0
	kmol s-1	12,30	11,37	12,23	12,30	12,58	12,67
Composition du flux de dioxyde de carbone séparé							
H_2	% mass	0,080	0,078	0,074	0,070	0,068	0,067
CO_2	% mass	99,058	99,039	99,074	99,086	99,090	99,089
H_2O	% mass	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H_2S	% mass	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001
CH_3OH	% mass	0,195	0,243	0,248	0,276	0,295	0,311
H_2	% mol	1,720	1,667	1,578	1,504	1,461	1,438
CO_2	% mol	97,040	97,067	97,200	97,288	97,337	97,358
H_2O	% mol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
H_2S	% mol	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
CH_3OH	% mol	0,262	0,328	0,335	0,372	0,399	0,419
Régénération							
T tête	°C	-	-31	-17,0	1,63	27	32,8
T pied	°C	-	-8	-13,6	6,8	35,2	66,3
Taux de charge en CO_2 dans le solvant pauvre	mol/mol	0,042	0,021	0,024	0,014	0,007	0,001

Tableau 43 : Séparation du dioxyde de Carbone

Les résultats montrent une nette augmentation de la chaleur de régénération (sous forme de vapeur basse pression) quand le taux d'absorption du CO_2 augmente, Tableau 44. Le taux d'absorption le plus élevé 98 % mol est le plus contraignant puisqu'il est nécessaire d'avoir un niveau de régénération du solvant élevé. Cette consommation est exprimée en MW thermique, elle peut être exprimée en MW électrique équivalent. Il s'agit de la différence de puissance entre ce qu'aurait fournie la turbine à vapeur, TAV, si la vapeur n'avait pas été soutirée du cycle combinée, et la puissance réelle fournie.

Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**98**	**95**	**90**	**85**	**80**
Puissance thermique de régénération	MW	19,50	5,37	2,49	2,09	1,41
Puissance potentielle TAV	MW	137,06	137,46	140,23	142,53	144,4
Puissance réelle fournie TAV	MW	129,7	136,24	139,57	141,98	144,4
Puissance électrique équivalente	MW	7,36	1,22	0,66	0,55	0,00

Tableau 44 : Chaleur de rebouillage et équivalence électrique

La quantité de frigories diminue quand le taux d'absorption est plus faible. En effet la concentration en dioxyde de carbone devient dans ce cas plus importante en pied de colonne, donc la température est plus basse, et moins de frigories sont nécessaires pour refroidir le solvant à la température de la colonne d'absorption. Néanmoins c'est la compression du dioxyde de carbone qui consomme le plus d'énergie électrique, Figure 52.

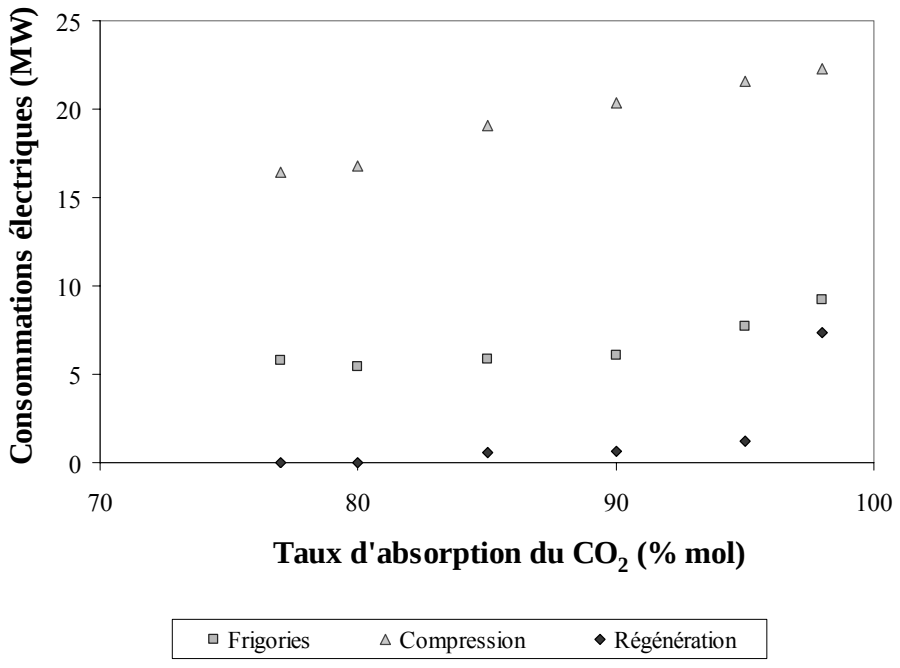


Figure 52 : Consommations électriques de la séparation du CO_2

Dans chaque cas étudié le gaz de synthèse est dilué avec de la vapeur MP afin de réduire son PCI, Tableau 45, et le débit de charbon est ajusté de façon à satisfaire la consigne de température en sortie de la chambre de combustion. Le rendement de la Centrale est alors calculé à partir des bilans enthalpiques.

Taux d'absorption du CO_2	% mol	98	95	90	85	80
Débit de charbon	kg/s	31,28	31,16	31,02	30,84	30,64
Air	kg/s	589,10	589,00	589,60	589,60	589,40
Eau de saturation	kg/s	6,25	6,35	6,49	6,65	6,88
Vapeur MP (dilution)	kg/s	21,68	19,37	15,6	11,86	5,93
Vapeur BP (régénération)	kg/s	9,35	2,51	1,19	1,00	0,00

Tableau 45 : Principaux débits d'eau et des vapeurs consommées

Quand le taux de séparation augmente, la consommation de vapeur s'accroît, et la production des turbines à vapeur diminue. Les consommations électriques auxiliaires augmentent également avec le taux d'absorption, et donc avec le débit de CO_2 séparé. Elles valent 24,65 MW dans le cas de référence, elles sont plus que doublées par l'intégration de la capture du CO_2. Par contre la production d'électricité de la turbine à combustion est légèrement plus élevée que dans ce même cas, puisque le débit de charbon a pu être augmenté par rapport au cas de référence. Enfin les détails des résultats sont rassemblés Tableau 46. Les performances de l'IGCC sont représentées Figure 53.

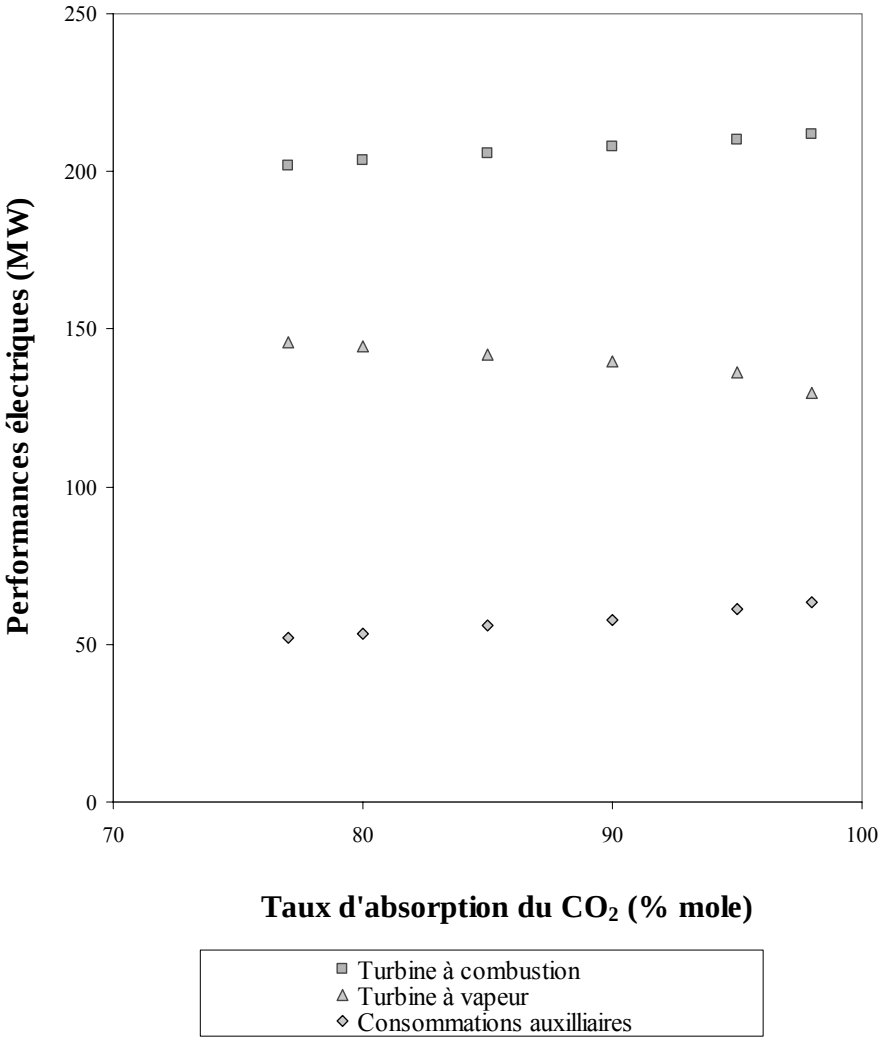


Figure 53 : Répartition de la puissance brute (MW), produite pour 95 % d'absorption

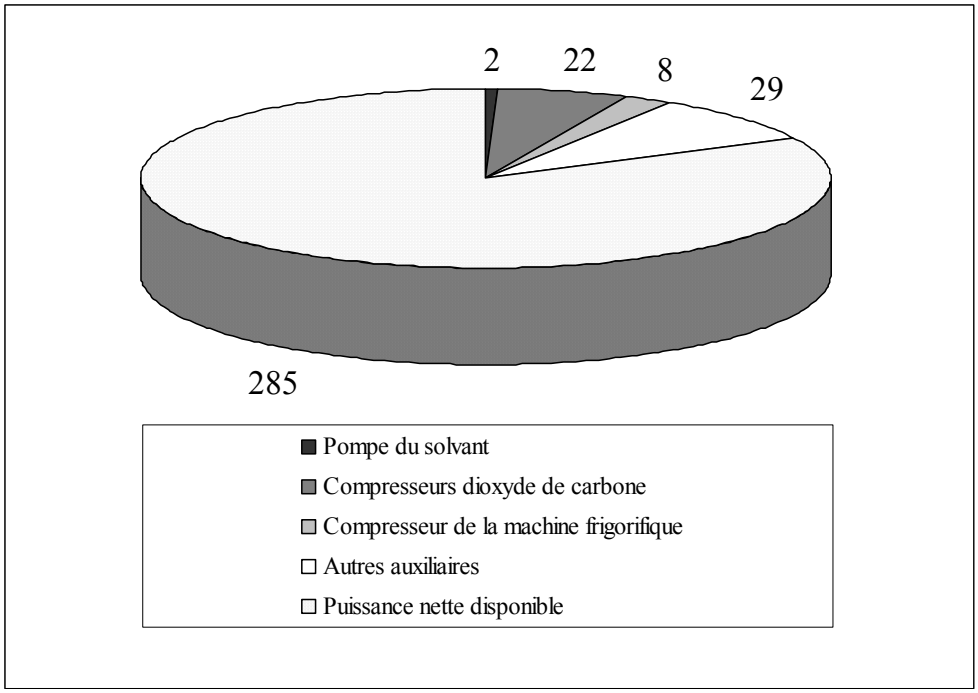


Figure 54 : Puissances électriques produites et puissances auxiliaires consommées

Les rendements de la centrale sont fortement diminués par l'intégration de la capture du CO_2, (Figure 55). Dans le cas le moins pénalisant le nouveau rendement est de 35,2 %, il correspond à une séparation de 80 % mol de CO_2 par absorption physique, ce rendement chute à 32,7 % dans le cas de la séparation la plus poussée à 98 % mol. Il semble qu'un optimum pourrait se situer vers 95 % d'absorption du CO_2, soit une séparation de 95 % mol.

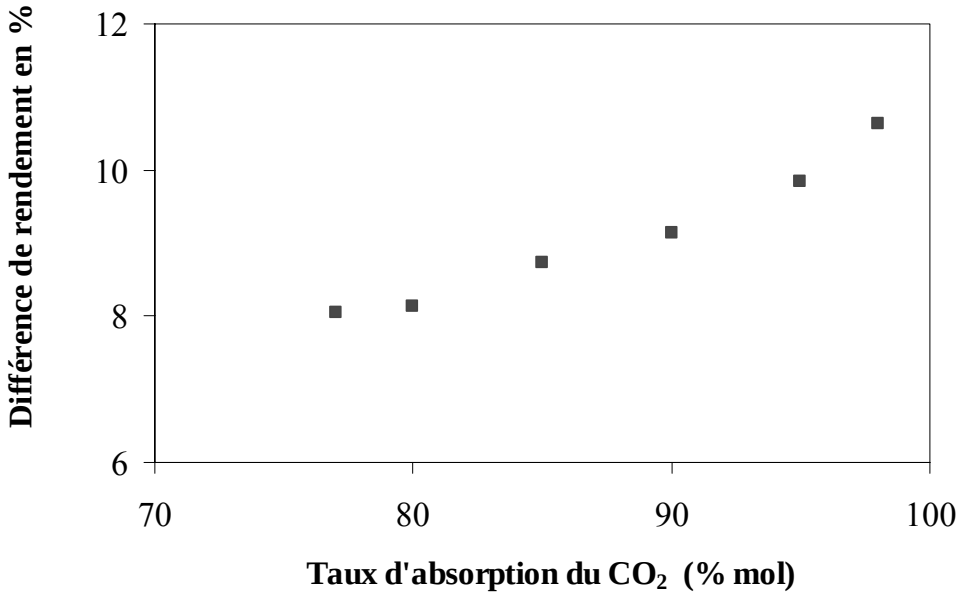


Figure 55 : Différence de rendement par rapport au cas sans capture

Taux d'absorption du CO_2	**% mol**	**98**	**95**	**90**	**85**	**80**	**77**
Conversion du CO	% mol	92	92	92	92	92	92
Débit de Charbon	kg s^{-1}	31,28	31,16	31,02	30,84	30,64	30,55
Rejet de CO_2	g kWh^{-1}	95	120	161	199	236	263
Puissances fournies							
TAC	MW	211,7	210,1	208,1	205,7	203,4	201,7
TAV	MW	129,7	136,2	139,6	142,0	144,4	145,9
Puissance brute totale	MW	341,4	346,4	347,7	347,6	347,9	347,6
Dépenses auxiliaires en % de la puissance brute totale							
Compresseur air	%	0,67	0,66	0,66	0,65	0,65	0,65
Compresseur azote dilution	%	4,24	4,16	4,13	4,10	4,08	4,07
Compresseur azote1	%	0,85	0,83	0,83	0,82	0,81	0,81
Compresseur azote2	%	0,60	0,59	0,58	0,58	0,57	0,57
Compresseur oxygène	%	0,97	0,95	0,94	0,94	0,93	0,93
Compresseur quench	%	0,23	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22
Pompe HP	%	0,73	0,72	0,71	0,70	0,69	0,69
Pompe MP	%	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Pompe LP	%	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Pompe HP gazéification	%	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Pompe MP gazéification	%	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Pompe de solvant pauvre	%	0,56	0,53	0,50	0,48	0,45	0,48
Compresseur recyclage	%	0,26	0,25	0,25	0,24	0,23	0,24
Premier compresseur CO_2	%	3,02	2,89	2,71	2,53	2,24	2,29
Second compresseur CO_2	%	3,30	3,15	2,95	2,76	2,43	2,26
Pompe CO_2 supercritique	%	0,22	0,21	0,20	0,19	0,17	0,17
Frigories	%	2,70	2,23	1,74	1,68	1,56	1,66
Total aux.	MW	63,53	61,11	57,89	56,18	53,19	53,12
Total net	**MW**	**279,2**	**285,3**	**289,8**	**291,5**	**294,7**	**294,5**
Rendement %	%	32,7	33,5	34,2	34,6	35,2	35,3

Tableau 46 : Résultats détaillés et calcul du rendement

II.5.3.3 Influence de la pression de régénération

La consommation d'électricité pour la compression du CO_2 est très élevée, Figure 54. La pression de régénération est de 1,4 bar, et les deux compresseurs multi étagés permettent de comprimer le gaz de 1,4 bars à 8,5 bars dans un premier compresseur, puis à 95 bars dans un second compresseur, enfin à 150 bars par une pompe supercritique. Nous avons étudié l'influence de la pression de régénération sur la consommation électrique du premier compresseur. Le taux de conversion du CO est de 91,9 % mol et le taux d'absorption du CO_2 est de 95 % mol.

Une pression basse permet une désorption plus importante de gaz par détente. Elle entraîne des niveaux de température plus faibles dans la colonne de régénération, Figure 45, et donc des écarts moins importants entre la température du solvant régénéré et celle de la colonne d'absorption. La valeur de la température du condenseur étant fixée à –30°C dans tous les cas étudiés, les besoins en frigories diminuent. Une valeur élevée par contre permet de réduire l'énergie électrique de compression du dioxyde de carbone, mais ce gain est relativement faible, comparé à l'augmentation de la chaleur de rebouillage et de la chaleur de condensation.

Ces résultats seraient bien sur différents si on imposait une température moins froide en tête de colonne, sans sous refroidissement. Celui-ci a été choisi afin de condenser le méthanol évaporé et d'en réduire les pertes. Dans le cas où on se limiterait à refroidir le gaz à la température de l'utilité disponible (la température de l'eau procédé ou de l'air dans le cas d'un aéroréfrigérant par exemple) on pourrait choisir de séparer le méthanol par lavage à l'eau puis distillation. Cependant la consommation en MW thermique augmenterait avec la charge en gaz à désorber d'où un accroissement de la consommation de vapeur, Tableau 47.

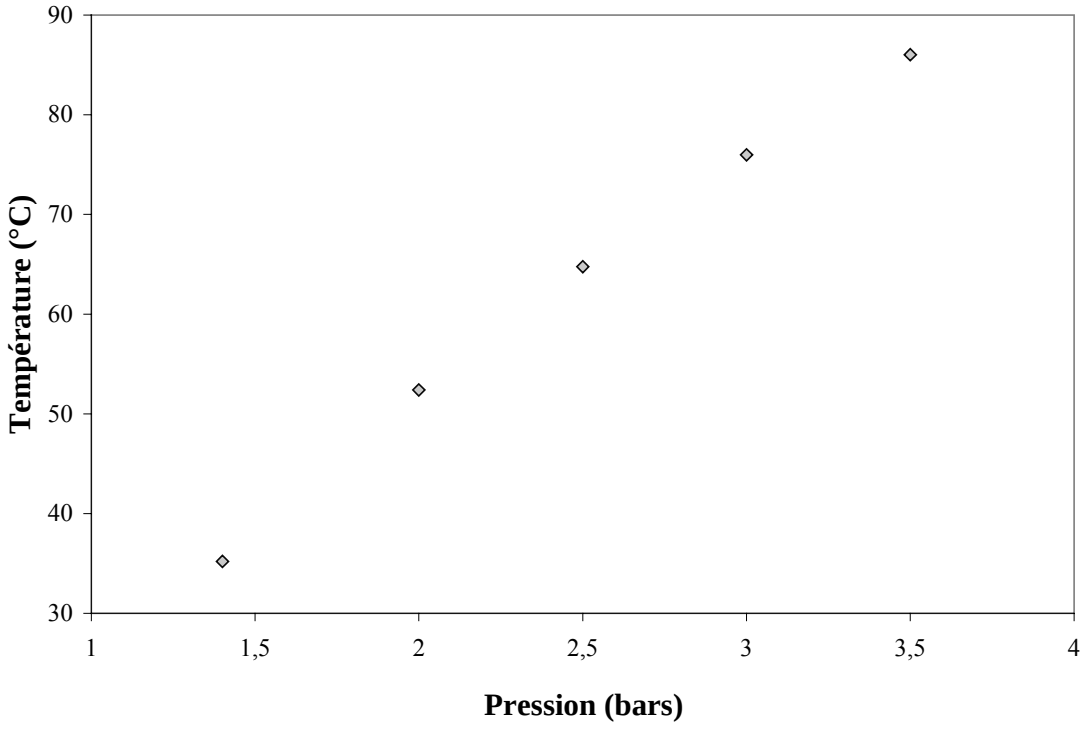


Figure 56 : Température et pression de pied de colonne de régénération

P	Débit de CO_2 séparé par détente	Chaleur de rebouillage	T		Refroidissement		premier compresseur CO_2	rendement
			tête	pied	Condenseur	Solvant pauvre		θ
bars	kg s^{-1}	MW	°C	°C	MW	MW	MW	%
1,4	51,0	5,4	27,0	35,2	3,8	1,0	10,7	33,5
2	44,1	15,8	36,0	52,4	6,1	7,4	6,8	32,8
3	33,7	26,7	53,5	76	13,8	10,6	5,7	32,1

Tableau 47 : Sensibilités à la pression de régénération

II.5.3.4 Influence de la régénération du solvant par détente

La régénération du solvant par détente peut être optimisée en ajoutant des ballons de détente intermédiaires entre le ballon de recyclage qui permet une détente à la pression de 10 bars et le ballon précédant la colonne de régénération à 1,4 bars. Nous avons effectué les simulations pour un, deux et trois ballons de détente en série, voir Figure 57, pour le cas d'un taux de conversion de 91,9 % mol de

CO d'un taux d'absorption de CO_2 de 95 % mol. Les pressions des ballons sont choisies à 5, 2,7 et 1,4 bars

Nombre de ballon		3	2	1
Pression de détente	bar	5 / 2,7 / 1,4	2,7 / 1,4	1,4
Consommation électrique de compression	MW	16,2	18,14	21,6
θ	%	34,2	33,9	33,5
Débit de CO_2 séparé				
premier ballon	kg/s	23,1	0	0
second ballon	=	17,0	30,2	0
troisième ballon	=	9,8	19,8	50,6
colonne	=	16,9	16,8	16,3

Tableau 48 : Influence du nombre de ballon de détente

La régénération par détente permet de séparer un total de 50,7 kg s^{-1} de CO_2, voir Tableau 48. La consommation électrique de compression chute de 21,6 MW pour un seul ballon, à 16,2 MW pour le cas le plus favorable avec trois ballons de détente. La multiplication des ballons de détente permet donc de réduire les consommations électriques de compression du CO_2. Ceci a pour conséquence une diminution des consommations des auxiliaires et donc un meilleur rendement électrique. Il passe en effet de 33,5 à 34,2 %.

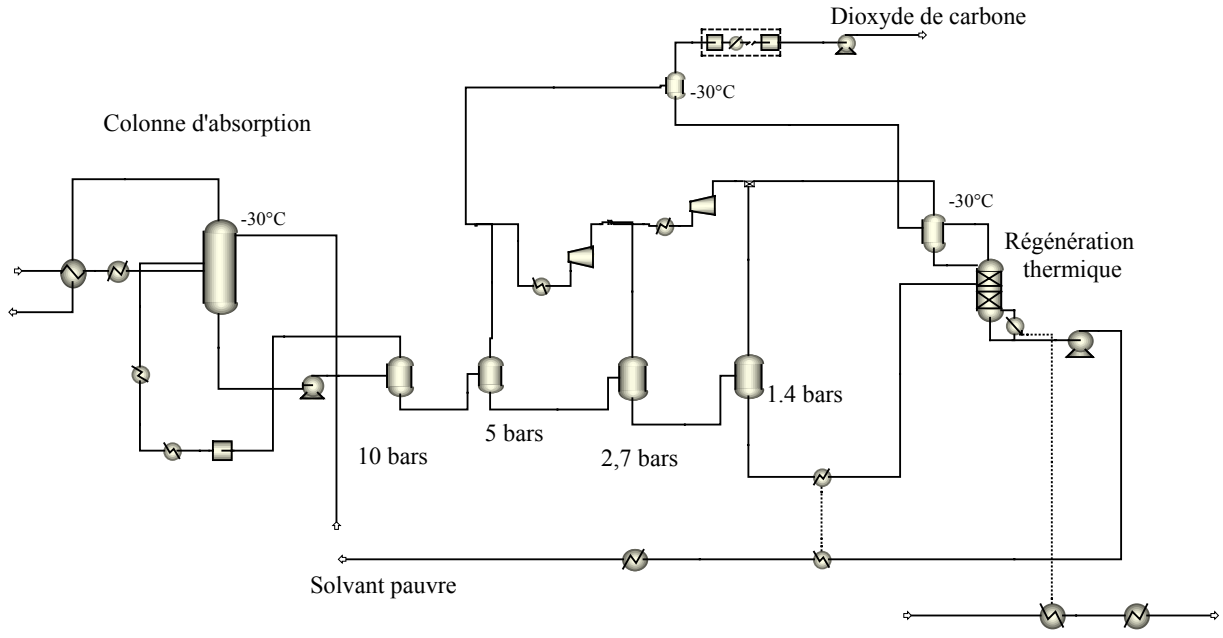


Figure 57 : Schéma de la séparation du CO_2.

III Mesures de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol

En sortie de la colonne d'absorption physique, l'hydrogène devient le composant majoritaire du gaz de combustible de la turbine à combustion. En conséquent le taux d'absorption d'hydrogène dans le solvant physique, et donc le taux de récupération de l'hydrogène en tête de la colonne d'absorption, ont une influence sur le rendement électrique de la centrale. Nous avons vu que la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol est surestimée avec le modèle thermodynamique choisi (équation d'état RKS, règle de mélange de Holderbaum et Gmehling et modèle à coefficient d'activité Uniquac). Pour tenir compte de l'écart à l'idéalité entre l'hydrogène et le méthanol nous avons étudié la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol et ajusté le coefficient d'interaction binaire du modèle thermodynamique, dans les domaines de températures du procédé.

III.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

III.1.1 Méthodes expérimentales

Les méthodes expérimentales utilisées pour la mesure de la solubilité d'un gaz dans un liquide sont les mêmes que pour les mesures des équilibres de systèmes de type "liquide-vapeur" :

- Méthode synthétique à cellule ayant un volume fixe

Il s'agit d'une méthode dite de mesure de pression totale. Considérons un mélange constitué de deux produits, i et j. Nous cherchons à mesurer la solubilité de i dans j par exemple. Une cellule de volume fixe V est utilisée de façon à déterminer, à partir des bilans matières, les compositions en phase liquide x_i et en phase vapeur y_i d'un constituant i. Les volumes molaires liquide v^l et vapeur v^v doivent être calculés à l'aide d'un modèle thermodynamique. Cette technique nécessite que soit connu le nombre de mole total de i introduit dans la cellule, n_i, et le nombre total de moles de j, n_j. Le volume de la cellule doit être connu avec précision.

Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$n^l + n^v = n_i + n_j \qquad \text{III.1}$$

$$n^l x_i + n^v y_i = n_i \qquad \text{III.2}$$

$$n^l v^l + n^v v^v = V \qquad \text{III.3}$$

et à l'équilibre $y_i = K_i\, x_i$ III.4

Ces équations se résolvent par une méthode itérative. Ce système peut se simplifier quand il est possible de négliger l'influence de la solubilité du soluté sur le volume de liquide. Cette technique est

utilisée aux pressions basses, qui n'excèdent pas 0,5 MPa. Elle est basée sur le calcul de volumes molaires et l'utilisation d'un modèle thermodynamique.

- Méthode analytique

Cette technique permet la détermination de composition des phase liquide et vapeur par analyse d'échantillons représentatifs. Ce sont souvent des techniques chromatographiques en phase gaz ou en phase liquide. La prise d'échantillons ne doit pas modifier l'équilibre thermodynamique. Pour cela on distingue une première méthode qui consiste à faire circuler la phase à analyser par l'intermédiaire d'une pompe et à la réintroduire dans la cellule. On appelle cette technique méthode à recirculation de phases. L'échantillonnage s'effectue par l'intermédiaire d'une vanne six voies. La deuxième méthode consiste à prélever directement l'échantillon de la phase à analyser, une agitation dans la cellule permet d'obtenir un bon contact entre les phases favorise l'établissement de l'équilibre.

Bezanehtak et al. (2002) utilisent une technique analytique à recirculation avec mesure en chromatographie gazeuse. Il provoque l'équilibre par injection très lente de l'hydrogène dans le méthanol, la cellule de 60 cm^3 est ensuite isolée et maintenue à température constante pendant une nuit, puis la recirculation de la phase liquide dans la phase vapeur grâce à une pompe doseuse pendant deux heures permet finalement d'atteindre l'équilibre. L'échantillonnage des phases vapeur et liquide s'effectue par l'intermédiaire de deux vannes. Une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse, avec une mesure de conductibilité thermique (TCD), est également utilisée par et Wainwright et al. (1987) qui, après une agitation de 10 minutes, procèdent rapidement à l'échantillonnage de la phase liquide en utilisant de l'azote comme gaz vecteur. Ils s'assurent d'être à l'équilibre en testant la répétabilité de leurs résultats sur une longue période de temps (de durée non spécifiée par l'auteur).

Choudhary et al. (1986) utilisent une méthode différente, basée sur la mesure de volume, précédemment utilisée par Radhakrishnan et al.(1983). Le méthanol est saturé avec de l'hydrogène dans un autoclave agité de 2000 cm^3 à la température et la pression choisies, la durée de l'équilibrage est de trois heures. Un échantillon de volume de liquide connu est transféré par différence de pression dans une burette où l'hydrogène se désorbe à pression atmosphérique. Le volume d'hydrogène désorbé est séparé du méthanol puis mesuré par déplacement d'eau dans un récipient, l'eau ayant été au préalable saturée en hydrogène. L'ensemble est maintenu à une température constante.

Type	Auteurs	Températures	Pressions	Méthode
		K	MPa	
Tx (isobares)	Liu et al. (1996)	De 296 à 323	0,5 ; 1 et 1,5	Synthétique
Px (Isothermes)	Katayama et Nitta (1976)	213 ; 233 ; 253 ; 273 ; 298	0,1	Synthétique
	Takeuchi et al. (1983)	223; 273	5	Analytique
	Wainwright et al. (1987)	291	1,1 à 3,1	Analytique
		291	1,6 à 4,85	Synthétique
	Brunner et al. (1987).		5 à 100	Analytique
	Bezanehtak et al. (2002)	278; 288; 298; 308	2 à 11	Analytique
$\mathcal{H}$	Choudhary et al. (1986)	293 ; 308 ; 318 ; 328	0,44 à 2,1	Mesure de volume
	Radhakrishnan et al. (1983)	298; 343	6,06	Mesure de volume

Tableau 49 : Mesures expérimentales du binaire hydrogène-méthanol

III.1.1 Revue des résultats publiés dans la littérature

Les mesures de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol sont peu nombreuses aux basses températures, il a été étudié dans des gammes de température de 278 à 323 K et dans les domaines de pression de 0,5 à 5 MPa, Tableau 49. Les résultats des mesures Bezanehtak et al. (2002) sont rassemblés Figure 58, celles de Liu et al. (1996), Figure 59, et l'ensemble des mesures Figure 60. Ce binaire a été étudié jusqu'à une pression de 100 MPa pour des applications du CO_2 supercritique, Brunner et al. (1987).

Les mesures de solubilité d'hydrogène semblent présenter des difficultés particulières. En effet les mesures effectuées sont relativement dispersées, comme on peut le voir Figure 61 pour des mesures effectuées à 291 K. Ainsi les isothermes mesurées par Choudhary et al. (1986) à 293 K, et également à 328 K, donnent pour une même pression partielle d'hydrogène des solubilités dans le méthanol inférieures à celles mesurées à la même température par Wainwright et al. (1987), Liu et al. (1996) et Bezanehtak et al. (2002).

La solubilité de l'hydrogène suit une loi de type loi de Henry dans le domaine étudié des basses pressions et Bezanehtak et al. (2002) comparent avec succès l'isotherme qu'ils obtiennent expérimentalement à 298 K à la courbe extrapolée à partir des mesures expérimentales de Brunner et al. (1987) au-delà de 5 MPa à des niveaux de pressions supercritiques. Les résultats de Bezanehtak et al. (2002) apparaissent à la Figure 58, où l'on voit l'effet de la température sur la solubilité de l'hydrogène.

Wainwright et al. (1987) utilisent d'une part une méthode synthétique (Albal (1983)), et d'autre part une méthode analytique, et trouvent des résultats très différents (Figure 60 et 61). Cet écart est interprété comme étant du à la difficulté de la mesure des volumes de liquide et de gaz introduits dans la méthode synthétique. Par contre les valeurs des constantes de la loi de Henry obtenues par Liu et al. (1996) avec une méthode synthétique s'avèrent du même ordre de grandeur que celles calculées à partir des résultats des mesures analytiques de Wainwright et al. (1987), avec un écart de 5 % seulement.

En ce qui concerne l'étude de l'effet sur la solubilité de l'hydrogène, de la présence de dioxyde de carbone, dans le méthanol, très peu d'études ont été réalisées. Takeuchi et al. (1983) obtiennent des résultats de solubilité de l'hydrogène et d'autre gaz inertes dans le méthanol en présence ou non de gaz acides. Ils utilisent une méthode analytique à recirculation. Ils observent dans un premier temps que la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol décroît avec la température entre 223 et 273 K à 5 MPa. Puis ils montrent qu'à 273 K, la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol décroît si la concentration en CO_2 augmente dans le solvant. La fraction molaire d'hydrogène baisse en effet de 0,007 dans le méthanol seul à 0,005 dans le méthanol contenant une fraction molaire de 0,4308 de CO_2.

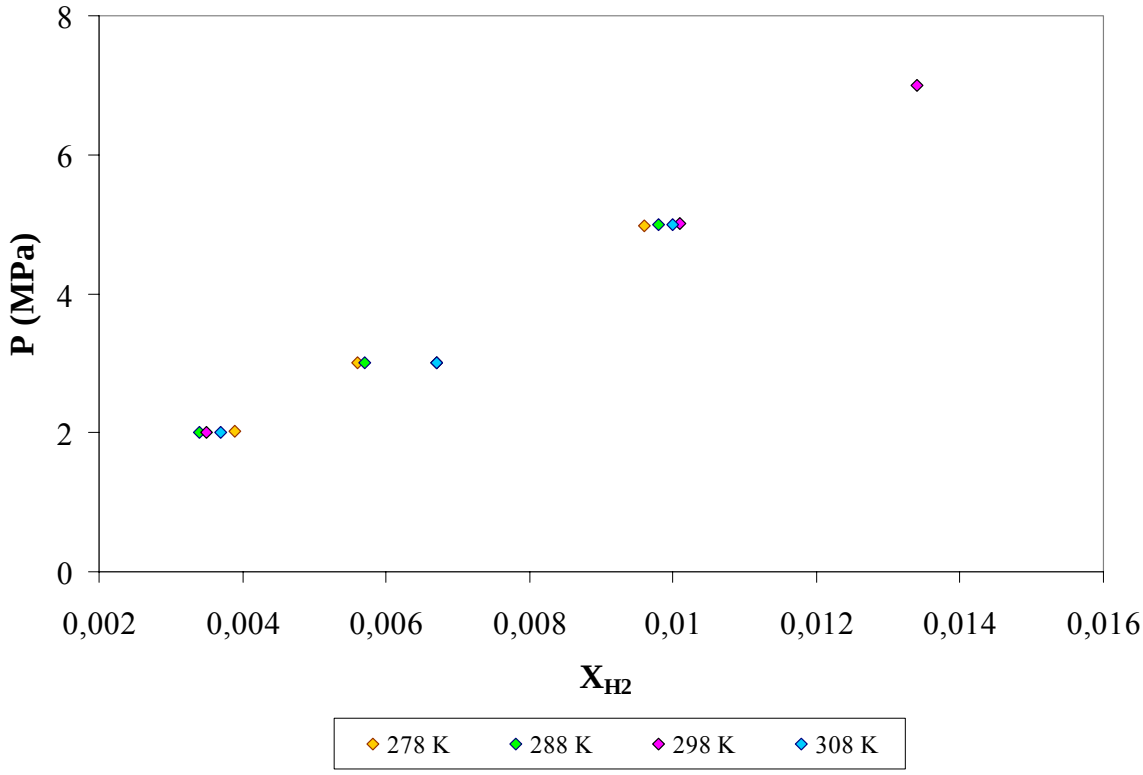


Figure 58 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, d'après Bezanehtak et al. (2002)

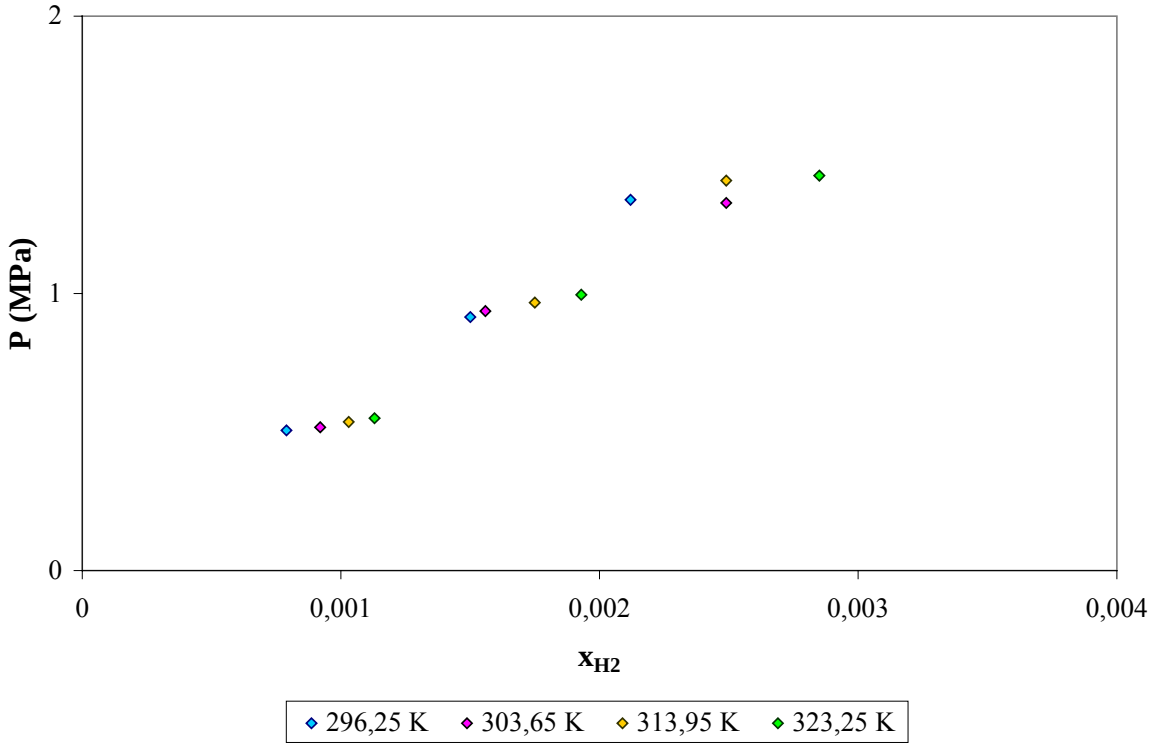


Figure 59 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, d'après Liu et al. (1996)

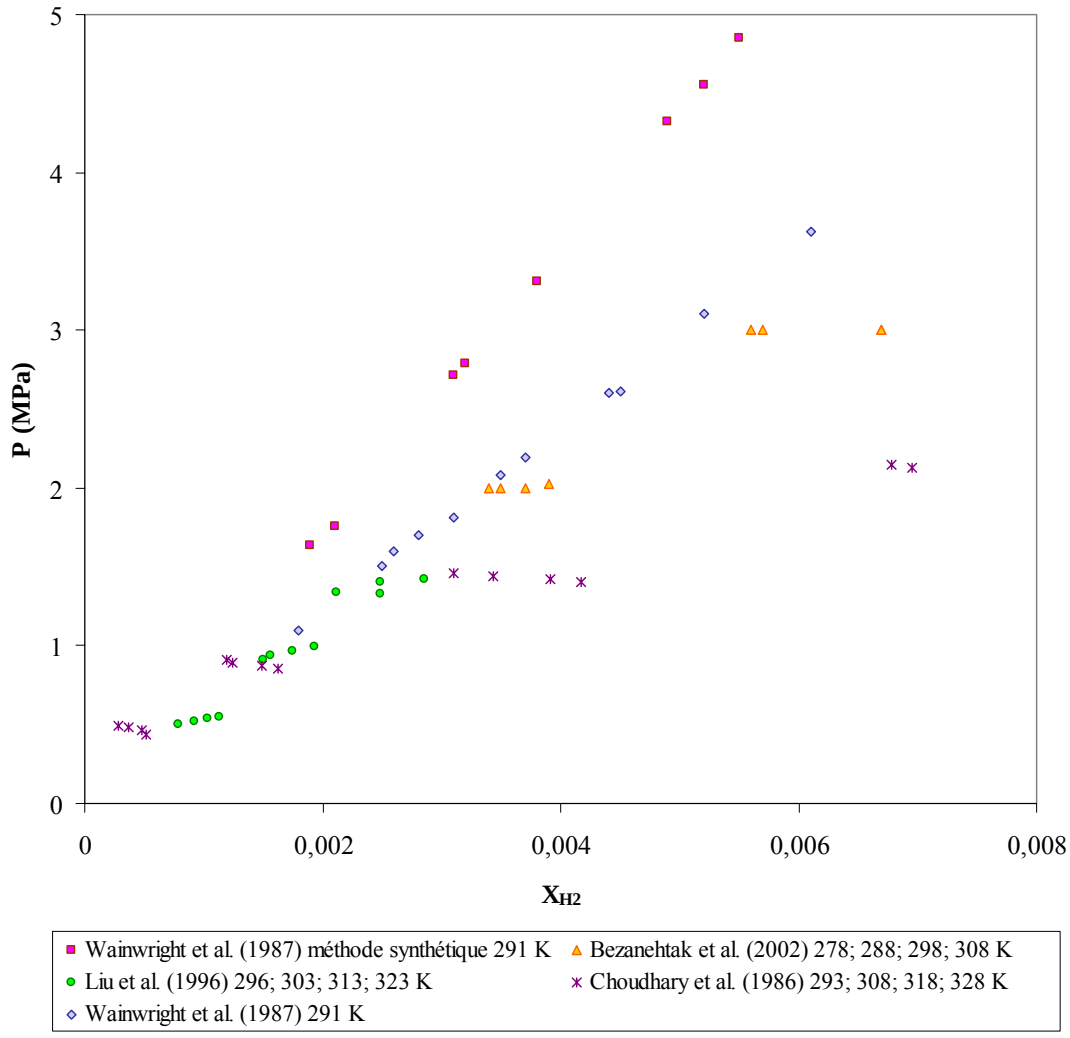


Figure 60 : Mesures de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol

Pour éclaircir la divergence qui existe au niveau de la littérature, nous mesurerons la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol à 291 K et 308 K afin de vérifier la validité des résultats de Wainwright et al. (1987), Liu et al. (1996) et Bezanehtak et al. (2002), voir Figure 61. D'autres températures plus faibles jusqu'à 243 K seront considérées. Nous utiliserons une méthode analytique. Les résultats obtenus avec cette technique seront vérifiés par une méthode synthétique pour une température donnée. La méthode d'échantillonnage consiste à prélever un échantillon de la phase liquide d'une cellule grâce aux échantillonneurs Rolsi™. Ce sont des échantillonneur-Injecteurs pneumatiques à capillaire, et sans volume mort, (brevet ARMINES) qui permettent le prélèvement de petites quantités de liquide (ou de gaz) et l'analyse, en ligne par chromatographie de la totalité des échantillons prélevés. Le gaz vecteur considéré est ici de l'azote, et le détecteur un détecteur à conductivité thermique, TCD. La méthode analytique nécessite une pression de cellule supérieure à celle du gaz vecteur, soit environ 0,45 MPa.

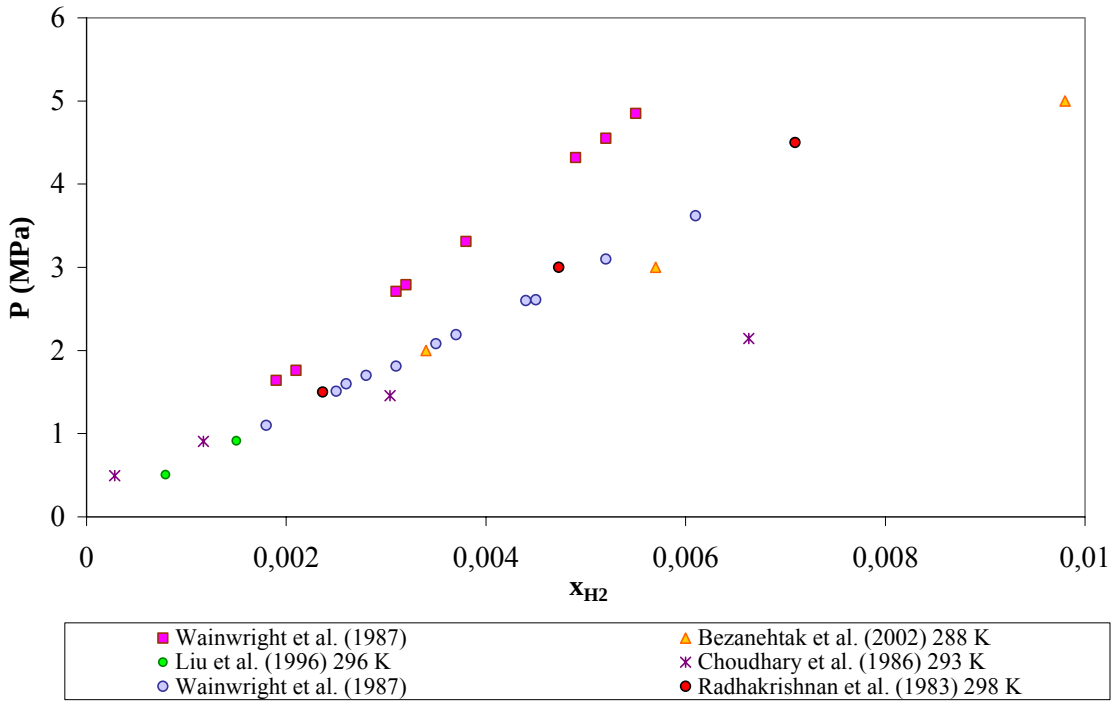


Figure 61 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol à 291 K (sauf mentionné)

III.2 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

III.2.1 Description de l'appareillage

L'appareil de mesure utilisé est basé à la fois sur une méthode analytique et sur une méthode synthétique, Figure 62. Le domaine d'étude est de 243 à 303 K et de 0,1 à 2 MPa. L'appareil est composé d'une cellule comprenant un tube saphir. Elle est régulée en température par l'intermédiaire d'un bain liquide de marque Lauda. Les capteurs de température de la cellule d'équilibre, situés dans les phases liquide et vapeur, permettent de s'assurer de l'absence de gradient de température entre le haut et le bas de la cellule. Ces capteurs consistent en deux sondes de platine 100 Ohms. La cellule est équipée de deux capteurs de pression de marque Druck (modèle PTX611 0,25 et 2,5 MPa) maintenus à 333 K au moyen de cartouches chauffantes et de deux régulateurs de température. L'agitation des phases est assurée par l'intermédiaire d'un barreau magnétique et de deux agitateurs en inox, un pour chaque phase, solidaires d'une platine d'agitation comprenant un moteur à vitesse variable. La cellule dispose de deux échantillonneurs Rolsi™ ; un en phase liquide et l'autre en phase gazeuse, thermostatés à 393 K. Ils sont connectés à un chromatographe en phase gazeuse par une ligne maintenue en température par traçage électrique, de façon à garder l'échantillon sous forme gazeuse. Le gaz vecteur est de l'azote. La colonne choisie pour la séparation du méthanol et de l'hydrogène est une colonne de type Porapak R.

Le montage comprend une ligne de chargement pour la solution dans la partie supérieure de la cellule et pour le gaz à la base de la cellule. La ligne de chargement du méthanol se compose d'une presse volumétrique de diamètre interne 3,003 cm dont le piston est relié à un capteur optoélectronique et à une

électronique de lecture de déplacement. La résolution du capteur de déplacement est de +/- 3 µm. Un capteur de pression (1,0 MPa) est disposé sur la presse de chargement du méthanol. La ligne de chargement du gaz comprend essentiellement une réserve de gaz de 55 cm^3 environ munie d'un capteur de pression (6 MPa de type Druck), et d'une sonde platine 100 Ohms. Les capteurs de pression et de température sont connectés à une électronique de mesure (modèle Agilent 34970A).

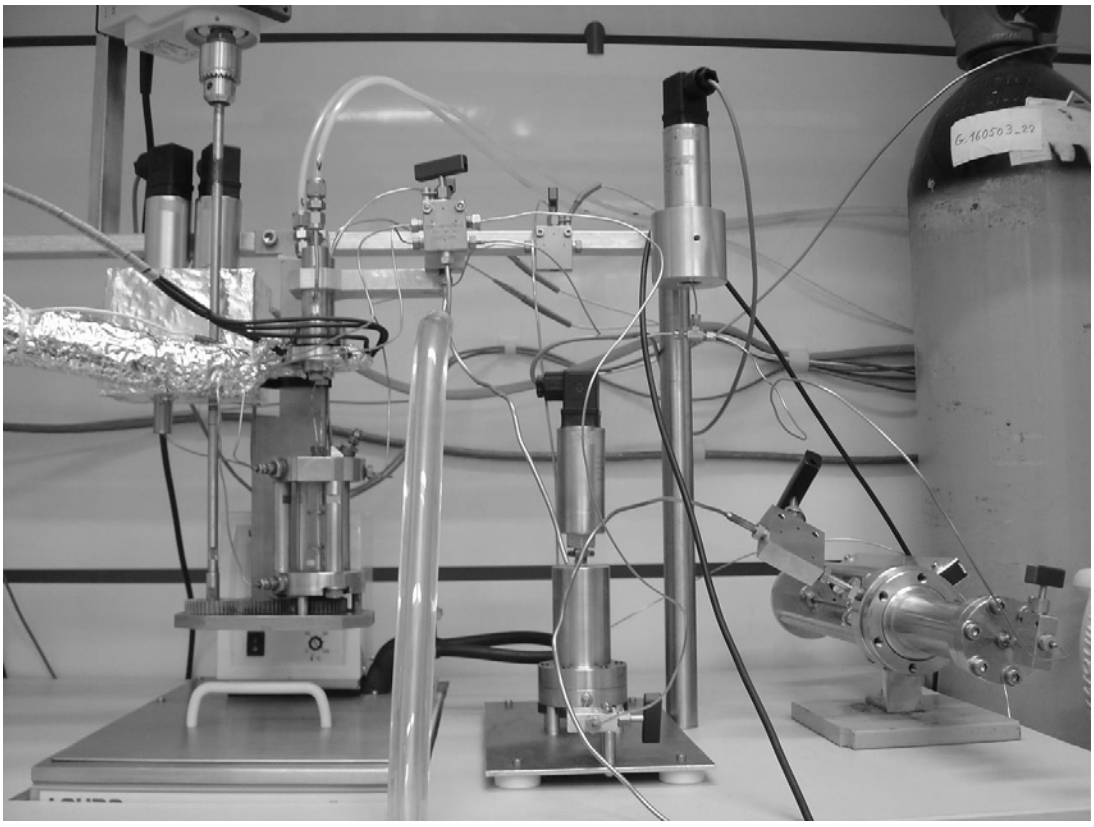


Figure 62 : Banc de mesures

III.2.2 Principe de la mesure

Le méthanol est fourni par Prolabo, sa pureté est au minimum de 99,8 %, l'hydrogène est fourni par Air Liquide, sa concentration est de 99,999 %.

III.2.2.1 Chargement du méthanol

Préalablement au chargement des composés, la cellule est mise sous vide au moyen d'une pompe à vide équipée d'une jauge et d'un afficheur. La mise sous vide est estimée réalisée lorsque l'afficheur indique une pression de 0,001 mbar et les capteurs de pression de la cellule une pression inférieure au millibar. La procédure de remplissage de la presse nécessite l'utilisation d'un montage indépendant du banc expérimental décrit précédemment. Un ballon de volume 250 ml contient le méthanol, il est préalablement dégazé par mise sous vide.

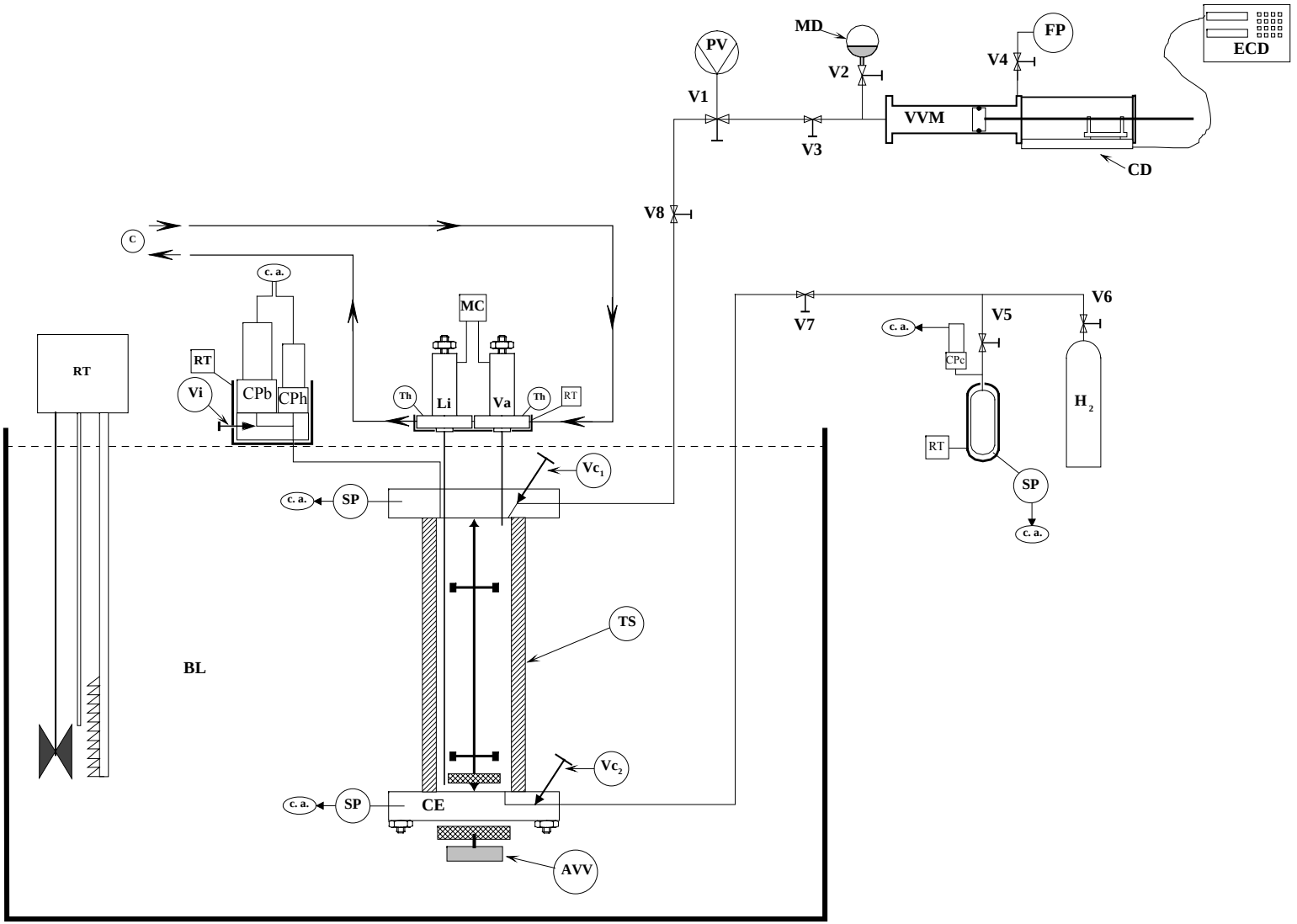


Figure 63 : Montage expérimental : RT : Régulateur de température - BL : Bain liquide - AVV : Agitateur à vitesse variable - SP : Sonde de platine - PV : Pompe à vide - TS : Tube saphir - CP : Capteur de pression - V : Vanne – Vc_1 et Vc_2 Vannes de chargement VVM : Presse de chargement de méthanol à volume variable - MD : méthanol dégazé - FP : Fluide de pressurisation - CD : Capteur de déplacement - ECD : Électronique du capteur de déplacement - MC : Boîtier de pilotage des échantillonneurs - Ca : Centrale d'acquisition - C : Chromatographe en phase gazeuse – Li Va : Échantillonneurs en phase et liquide et vapeur

La presse de chargement est connectée au ballon fermé, dégazée sous vide puis remplie par gravité. La presse de chargement est ensuite connectée à son support dans le montage et à la ligne de chargement, l'ensemble est mis sous vide, depuis la vanne de la presse V3, jusqu'à la vanne d'entrée dans la cellule Vc_1, Figure 63. Le chargement est effectué par ouverture de la vanne V4 permettant la mise en pression du piston et de la vanne à pointeau V3 en sortie de presse. Les valeurs de température au niveau de la presse et de pression dans le circuit sont relevées, l'afficheur du capteur de déplacement est mis à zéro. Par ouverture temporaire de la vanne de chargement sur la cellule on charge la solution dans la cellule jusqu'à environ trois quart de la hauteur pour les mesures en mode synthétique afin de minimiser le volume de gaz, et jusqu'à environ un quart pour les mesures en mode analytique pour assurer une bonne agitation et réduire les temps d'équilibrage. Enfin la pression dans le circuit est ajustée par modification de la pression du gaz de pressurisation du piston, de sorte que la pression du circuit de chargement soit identique à une valeur initiale. Les valeurs de pression et de température relevées sur le circuit sont notées ainsi que la valeur du déplacement, ce qui permet le calcul du volume injecté. La cellule est maintenue à la température désirée par un bain liquide thermostaté. La valeur de la pression dans la cellule quand l'équilibre des températures est atteint correspond à la tension de vapeur du méthanol. On s'assure ainsi du bon dégazage du méthanol et des lignes de chargement par comparaison des valeurs lues à des valeurs fiables de la littérature.

III.2.2.2 Chargement de l'hydrogène et attente de l'équilibre

Pour la méthode synthétique la cellule contenant le méthanol est mise en température dans le bain liquide thermostaté. L'hydrogène est introduit lentement par la vanne de chargement de fond de cellule Vc_2, les valeurs de pression dans le réservoir d'hydrogène avant et après chargement sont notées, ainsi que la valeur de la température. On observe alors une montée en pression dans la cellule puis rapidement une baisse de pression correspondant à la solubilisation de l'hydrogène. Quand la température, et la pression sont stables le relevé précis de la valeur de la pression d'équilibre est effectué, (on dispose ici de l'acquisition des données sur ordinateur). On recommence alors un nouveau chargement d'hydrogène jusqu'à la pression maximale désirée.

Pour la méthode analytique l'hydrogène est introduit lentement dans la cellule, la température s'équilibre puis plus lentement la pression. Quand celle-ci est stable les échantillonnages sont effectués par l'intermédiaire des échantillonneurs Rolsi™. Le temps d'équilibre s'est parfois révélé long pour les températures les plus élevées, ceci était du certainement à l'existence de volume mort entre la cellule et les membranes des capteurs de pression mais aussi à cause de la taille parfois très petite des échantillons prélevés pour la méthode analytique, comparée au volume du capillaire de l'échantillonneur.

III.2.2.3 Détermination de la solubilité

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé pour la méthode analytique permet la séparation des composés de l'échantillon véhiculé sous forme gazeuse. En effet l'échantillon liquide prélevé s'est évaporé dans le gaz vecteur et le passage dans une colonne contenant un matériau poreux permet la

séparation des composés, chacun d'eux a un temps de rétention différent dans la colonne. Un détecteur de type TCD (Thermal Conductivity Detector) permet la mesure de la conductibilité du gaz contenant l'échantillon et la compare à celle d'un gaz de référence (gaz vecteur sans échantillon). On obtient ainsi deux pics de réponses en $\mu V\ s^{-1}$ en fonction du temps, traités par le logiciel Borwin®, lequel permet le calcul des aires des pics par intégration. Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- Une colonne Porapak R, à base de polymère poreux permettant de séparer l'hydrogène du méthanol
- La pression d'entrée du gaz vecteur est d'environ 2,5 bars
- Les débits de gaz vecteur et du gaz de référence sont de 20 ml/min
- La température de la colonne est de 120°C
- La température du four est de 130°C
- La température du filament est de 180°C

Les résultats obtenus par la méthode analytique sont donc immédiats grâce aux étalonnages effectués au préalable, voir III.2.3.4. Les aires des pics d'hydrogène et de méthanol obtenues par le chromatographe nous permettent de connaître le nombre de moles par l'obtention préalable des corrélations lors de l'étalonnage.

En ce qui concerne la méthode synthétique nous pouvons simplifier la méthode de calcul exposée au paragraphe II.1.1. En effet la solubilité de l'hydrogène est très faible et on considère que le volume de liquide est égal au volume de méthanol. On considère que le gaz suit la loi des gaz parfait et que l'on peut appliquer la loi de Raoult. Le nombre de moles d'hydrogène chargé n est calculé connaissant les pressions dans la presse d'hydrogène avant et après chargement, les températures, le volume de la presse ont été mesurés par l'étalonnage. La pression partielle d'hydrogène P_{H2} dans la cellule à l'équilibre peut être calculée comme étant la différence entre la pression d'équilibre P et la pression de vapeur du méthanol pur P_v. Le volume de la phase vapeur V_v, voir équation III.6, est égale au volume de la cellule V moins le volume de la phase liquide à la température d'équilibre.

$$P_{H_2} = P - P_v \qquad \text{III.5}$$

$$V_v = V - V_l \qquad \text{III.6}$$

Le nombre de mole d'hydrogène en phase vapeur n_{H2} est alors déduit de l'équation d'état des gaz parfaits.

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} V_v}{RT} \qquad \text{III.7}$$

Le nombre de moles d'hydrogène en phase liquide est déduit par différence entre le nombre total introduit et le nombre de moles en phase vapeur. La fraction molaire d'hydrogène solubilisée est calculée connaissant le nombre de mole de méthanol en phase liquide. Le volume de méthanol chargé est connu par déplacement du capteur de déplacement de la presse de chargement. Le calcul du nombre de moles de méthanol nécessite le calcul du volume molaire v ($kmol/m^3$). Il est calculé avec Component Plus™,

(logiciel gestionnaire de base de propriétés physiques de corps purs commercialisé par Prosim), pour le méthanol à la température T (en K) de chargement :

$$v = \frac{A}{B^{\left(1+\left(1-\frac{T}{C}\right)^{D}\right)}} \qquad \text{III.8}$$

valable de 175,47 à 512,64 K où A = 2,288 kmol m^{-3} ; B = 0,2685 ; C = 512,64 K ; D = 0,2453.

La constante de la loi de Henry peut alors être calculée par l'équation :

$$\mathcal{H}_{H2} = P_{H2} / x_{H2} \qquad \text{III.9}$$

III.2.3 Étalonnages des capteurs

III.2.3.1 Capteurs de température

Les capteurs de température dans les phases liquide et vapeur permettent de s'assurer de l'absence de gradient de température entre le haut et le bas de la cellule. Un troisième capteur permet de mesurer la température dans la réserve d'hydrogène. Ces trois sondes de platine 100 Ohms ont été étalonnées, dans un domaine de température de 233 K à 323 K, par rapport à un thermomètre à résistance de platine étalon de référence suivant l'Echelle Internationale de Température EIT 90 (modèle 5187 SA de Tinsley), couplé à un multimètre (Agilent, modèle 34420A). L'étalonnage a été effectué par montée et descente de température de façon à tenir compte d'un phénomène d'hystérésis. Plusieurs points ont été effectués à une même température. L'incertitude absolue de la mesure est de +/- 0,02 K quelque soit la sonde de platine (voir Figure 64). L'équation d'ajustement entre la température vraie et la température lue est de la forme linéaire, $T_{vraie} = AT_{lue} + B$. III.10

Les résultats d'ajustements sont rassemblés dans le tableau 50.

Référence de la sonde	Coefficient d'étalonnage	
	A	B (°C)
Cellue (haut)	0,9981	-1,3787
Cellule (bas)	0,9981	-1,4173
Presse d'hydrogène	0,9982	-1,4272

Tableau 50 : Coefficients d'étalonnage des sondes de platine

III.2.3.2 Capteurs de pression

Les deux capteurs de pression de la cellule de mesure sont des capteurs à membrane (0,25 et 2,5 MPa). Ces capteurs sont maintenus à une température supérieure à celle de la cellule, 333 K. Un troisième capteur de pression à membrane est disposé sur la presse de chargement de l'hydrogène (6 MPa), un quatrième capteurs (1 MPa) sur la ligne de chargement du méthanol, juste en sortie de la presse de chargement. Ces deux capteurs sont à température ambiante. Les deux capteurs sur la cellule sont étalonnés au moyen d'un étalon numérique de marques Desgranges et Huot pour les pressions les plus basses et jusqu'à 0,4 MPa. Le capteur 2,5 MPa est ensuite étalonné avec la balance à poids mort jusqu'à 3

MPa. Les deux autres capteurs 1 et 6 MPa sont étalonnés avec la balance à poids morts jusqu'à respectivement 1,7 et 7 MPa. L'équation d'ajustement entre la pression vraie et la pression lue est de la forme polynomiale :

$$P_{vraie} = A\,(P_{lue})^2 + B\,P_{lue} + C \qquad \text{III.11}$$

Les résultats de l'ajustement pour les capteurs de la cellule sont rassemblés Tableau 51.

Référence du capteur	Coefficient d'étalonnage		
	A (MPa^{-1})	B	C (MPa)
Capteur 0,25 MPa	0,00004841	0,099521	0,00003544
Capteur 2,5 MPa	0,00000259	0,0999226	0,00003477

Tableau 51 : Coefficients d'étalonnage des capteurs de pression de la cellule de mesure

L'incertitude absolue sur la mesure des pressions est de +/- 0,001 MPa sur toute la gamme de pression pour le capteur 2,5 MPa, et +/- 40 Pa pour le capteur 0,25 MPa, Figures 65 et 66.

Les résultats de l'ajustement pour les capteurs de pression des presses de chargement sont rassemblés Tableau 52. L'incertitude absolue sur la mesure des pressions est de +/- 0,0012 MPa sur toute la gamme de pression de la presse d'hydrogène (capteur 6 MPa), et de +/- 0,0002 MPa pour le capteur de pression de la presse de méthanol, (capteur 1 MPa), (voir figure 67).

Référence du capteur	Coefficient d'étalonnage		
	A (MPa^{-1})	B	C (MPa)
Capteur 1 MPa	-0,0000042	0,1000698	0,0008379
Capteur 6 MPa	0,00000042	0,0997736	-0,0091091

Tableau 52 : Coefficients d'étalonnage pour les capteurs des presses de chargement

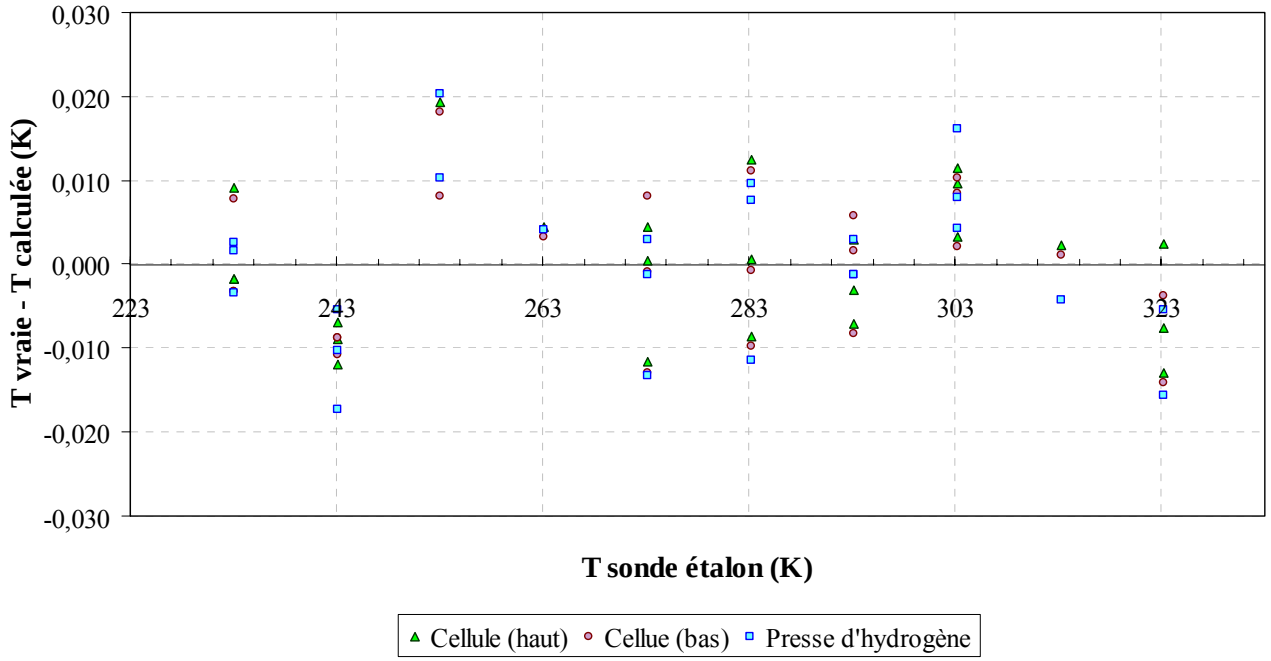


Figure 64 : Écarts absolus sur la mesure des températures

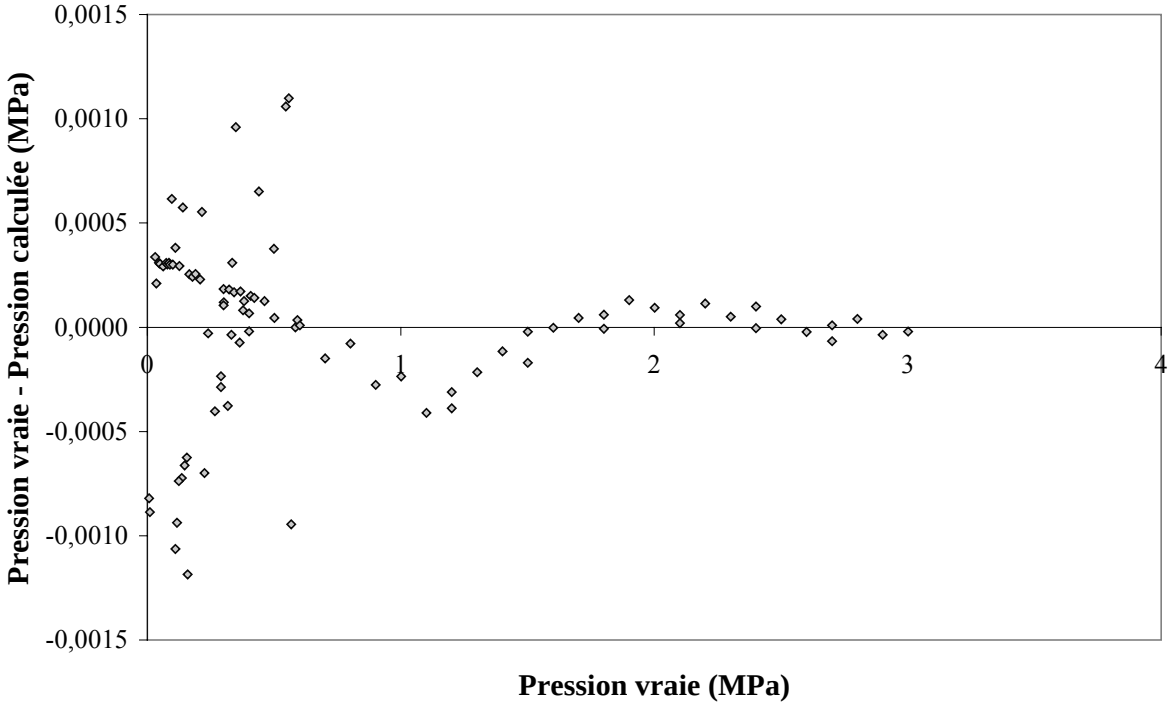


Figure 65 : Écarts absolus sur les mesures de pression de la cellule, capteur 2,5 MPa.

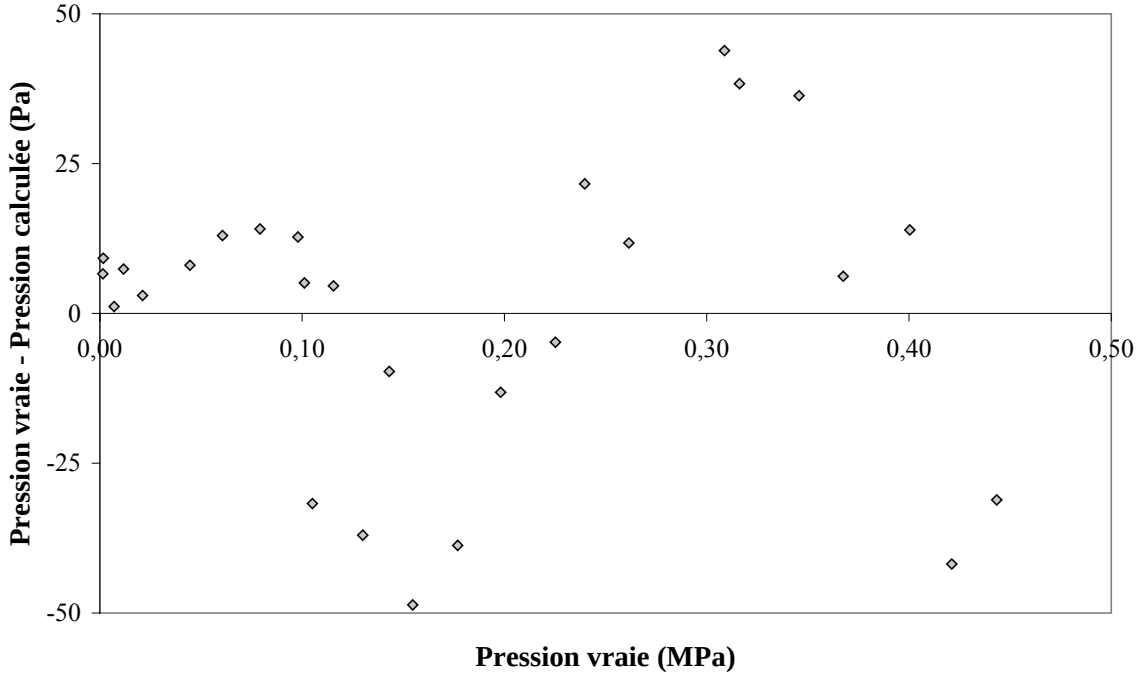


Figure 66 : Écarts absolus sur les mesures de pression de la cellule, capteur 0,25 MPa.

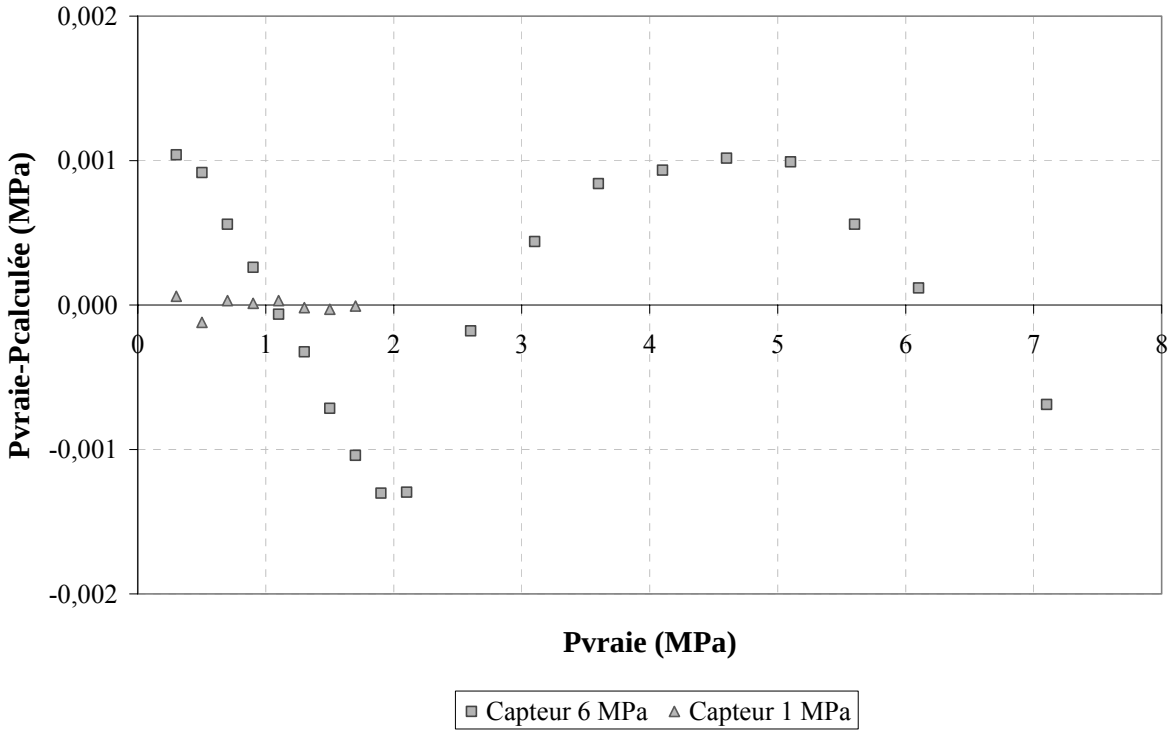


Figure 67 : Écarts absolus sur les mesures de pression des presses de chargement

III.2.3.3 Etalonnage des volumes

La méthode synthétique nécessite l'étalonnage précis des volumes de la cellule et de la presse d'hydrogène. L'étalonnage du volume de la cellule et des espaces morts des capteurs de pression, mis au préalable sous vide, a été effectué avec du méthanol chargé à l'aide de la presse de chargement de méthanol. L'étalonnage a été effectué à température ambiante, 292,7 K. La valeur de déplacement du capteur nous permet de calculer le volume chargé. Le volume de la cellule et des lignes et espaces morts des capteurs de pression est de 33,64 cm^3. De même le volume de la presse d'hydrogène a été mesuré, il est de 56,36 cm^3. Le diamètre de la presse de chargement est de 3,003 cm. On estime l'incertitude absolue sur l'étalonnage, due aux incertitudes du capteur de déplacement et aux erreurs de lectures (± 0,003 cm) et de reproductibilité à ± 0,04 cm^3,

III.2.3.4 Etalonnage du chromatographe

En ce qui concerne les mesures effectuées par méthode statique-analytique, l'utilisation d'un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) nécessite l'étalonnage de celui-ci, par exemple avec des produits purs introduits à la seringue. L'étalonnage du chromatographe a été effectué à l'aide de seringues de marque SGE de volume 20 et 10 µl pour l'hydrogène et 5 µl pour le méthanol. On obtient une relation entre la surface de pic et le nombre de moles, les équations ont une forme polynomiale :

$$n_i = A_i S^2 + B_i S + C_i \qquad \text{III.12}$$

S est la surface de pic et n_i le nombre de moles de i, A_i B_i et C_i sont les coefficients d'étalonnage (voir Tableau 52). Le coefficient C_i correspond à l'ordonnée à l'origine, il n'est pas pris en compte dans

le calcul du nombre de moles des échantillons issus de l'échantillonneur Rolsi™ car c'est un terme qui provient uniquement de l'imperfection des seringues. La surface de pic doit être nulle si le nombre de moles injecté est nul. L'écart relatif maximum entre la valeur réelle et la valeur calculée du nombre de moles est de ± 4 % dans le cas du méthanol et de l'hydrogène, voir Figures 68 et 69.

Composé	Coefficient d'étalonnage	
	A	B
H_2		$1{,}66\ 10^{-13}$
CH_3OH	$1{,}75\ 10^{-18}$	$-2{,}95\ 10^{-13}$

Tableau 53 : Coefficients d'étalonnage du TCD du chromatographe

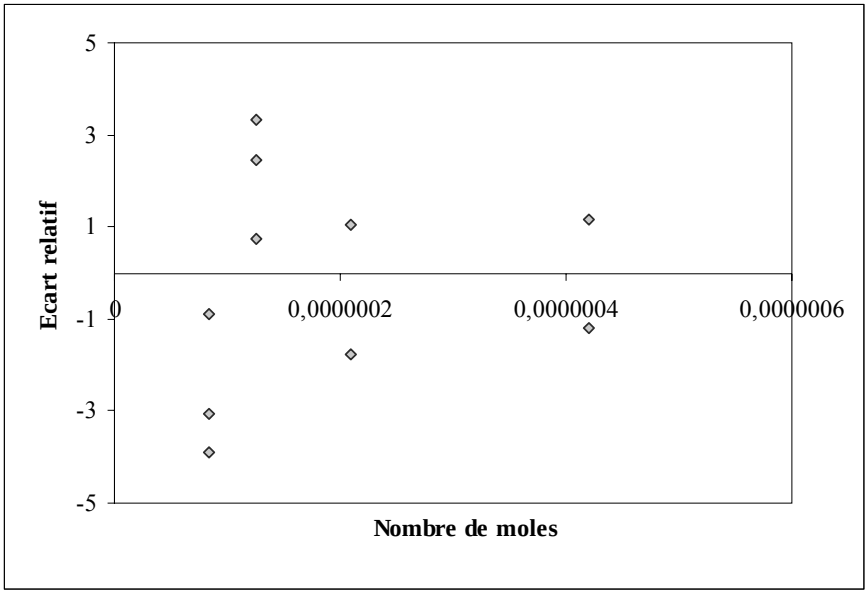


Figure 68 : Écarts relatifs du nombre de moles d'hydrogène

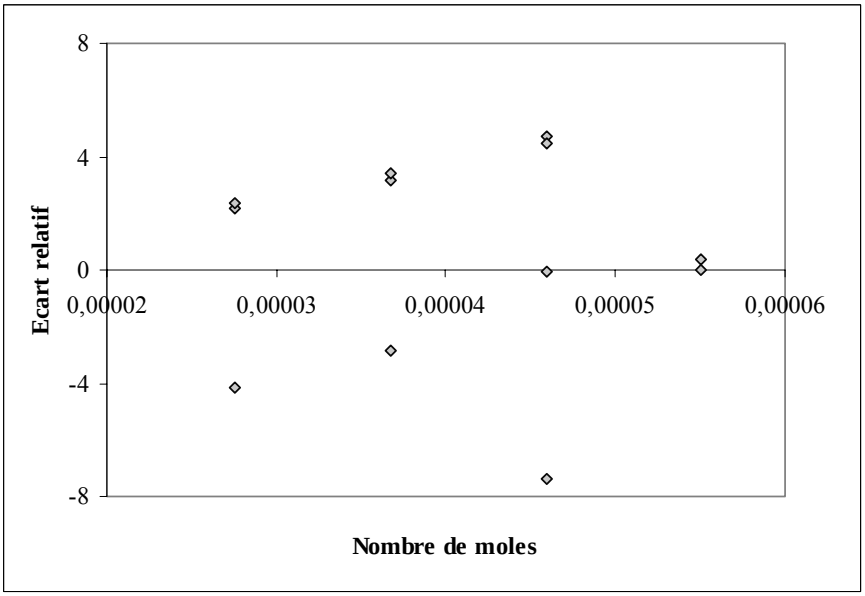


Figure 69 : Écarts relatifs du nombre de moles de méthanol

III.2.4 Méthode statique-analytique

Les résultats obtenus avec la méthode statique-analytique sont rassemblés Tableau 54, l'écart relatif sur la fraction molaire représentée sur la Figure 70 est de ± 8 %. On observe que la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol augmente avec la température.

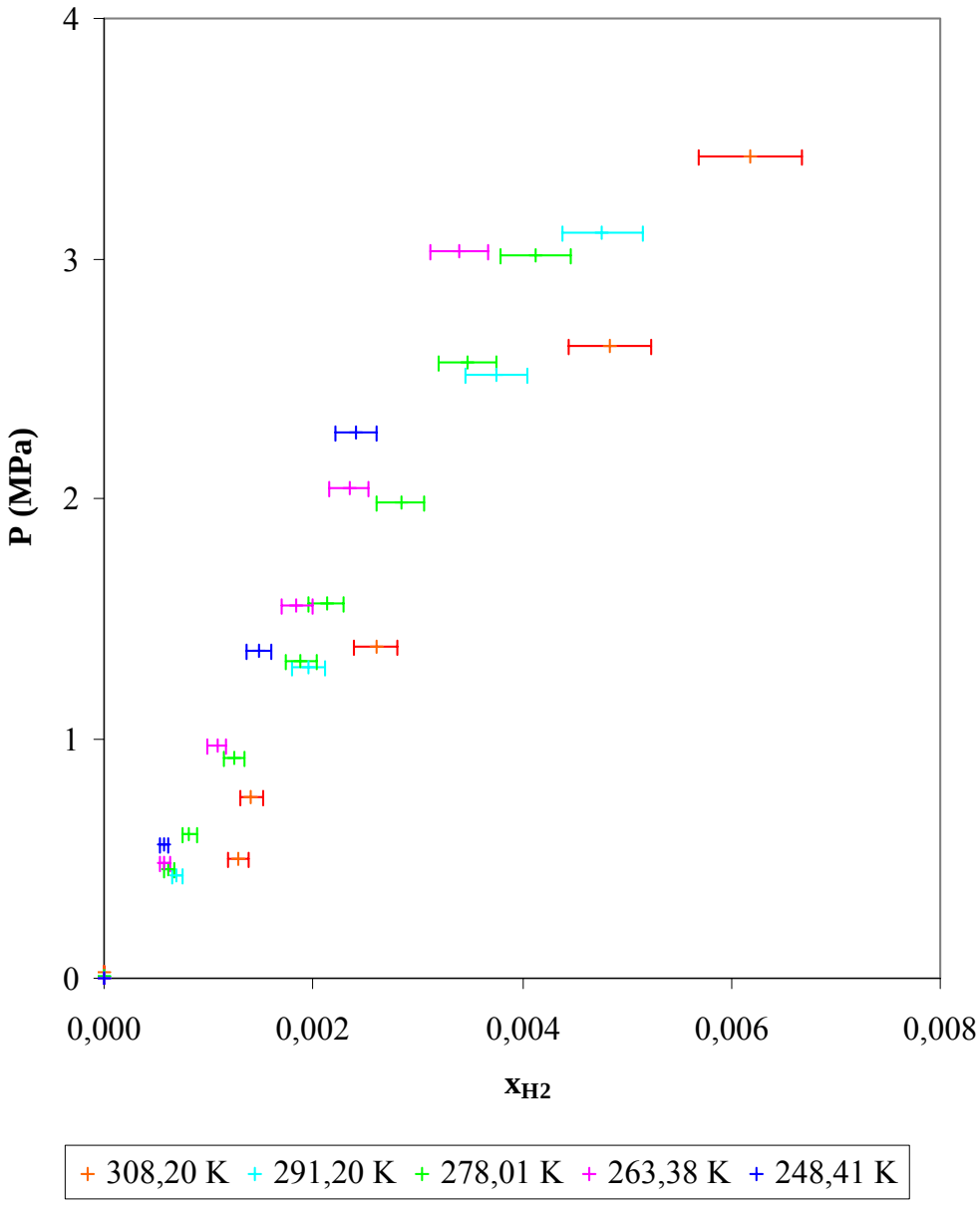


Figure 70 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol

T (K)	P (MPa)	x_{H2}	σ_{H2}
308,20	0,0277	0	
	0,499	0,00128	0,00008
	0,752	0,00141	0,00008
	1,383	0,0026	0,0002
	2,635	0,0048	0,0001
	3,427	0,00619	0,00003
291,20	0,0117	0	
	0,4327	0,00070	0,00005
	1,292	0,00196	0,00001
	2,514	0,00375	0,00007
	3,104	0,0048	0,0001
278,01	0,0062	0	
	0,4533	0,00062	0,00003
	0,603	0,00082	0,00002
	0,920	0,00124	0,00001
	1,319	0,00188	0,00001
	1,558	0,00213	0,00002
	1,984	0,00284	0,00003
	2,564	0,00347	0,00008
	3,011	0,00413	0,00009
263,38	0,0021	0	
	0,4820	0,00058	0,00001
	0,967	0,00108	0,00002
	1,550	0,00184	0,00003
	2,040	0,00235	0,00007
	3,026	0,0034	0,0002
248,41	0,0006	0	
	0,561	0,00057	0,00001
	1,361	0,00148	0,00004
	2,271	0,00241	0,00004

Tableau 54 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, méthode statique analytique

Les valeurs indiquées au Tableau 54 correspondent aux valeurs moyennes des relevés effectués à l'équilibre. L'écart type σ_{H2} sur la fraction molaire d'hydrogène correspond à la répétabilité des mesures. Il est inférieur à 0.0008 MPa pour la pression, et de 0,01 K pour la température.

III.2.5 Méthode statique-synthétique

Cette méthode a été utilisée pour calculer la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol à 278,27 K. La constante de la loi de Henry a été calculée, les tensions de vapeur du méthanol prises en compte sont les valeurs mesurées lors de l'expérimentation, (Tableau 55). Les incertitudes absolue Δx et $\Delta \mathcal{H}$ ont été calculées à partir des incertitudes relatives dues aux étalonnages des volumes, des capteurs de pression et de température.

P (MPa)	x_{H2}	Δx	$\mathcal{H}$ (MPa)	$\Delta \mathcal{H}$
0,0404	0,000042	0,000001	820	29
0,0786	0,000097	0,000002	740	20
0,1433	0,000185	0,000004	740	17
0,1999	0,000268	0,000006	720	16
0,3327	0,000450	0,000010	730	16

Tableau 55 : Mesures des solubilités de l'hydrogène dans le méthanol à 278,27 K

III.3 MODELISATION

III.3.1 Ajustement des paramètres du coefficient d'interaction H_2-CH_3OH

Ces mesures nous ont permis d'ajuster (par la méthode du maximum de vraisemblance) les deux premiers paramètres des coefficients d'interaction binaire τ_{12} et τ_{21} entre l'hydrogène (1) et le méthanol (2), Tableau 55, calculés par la méthode Uniquac, relation II.33. Les écarts entre la pression estimée à l'aide du modèle et la pression mesurée sont l'objet d'un écart important, le modèle calcule une pression supérieure à la pression mesurée, jusqu'à 8 % d'écart relatif, pour les pressions les plus élevées, et au maximum 5,8 % pour les pressions inférieures à 1,2 MPa, Figure 71.

paramètre	unités	interaction 12	interaction 21
a		-58,247	2,237
b	K	-2984,5	-1023,9

Tableau 56 : Valeurs des paramètres d'interaction binaire du système hydrogène (1)- méthanol (2)

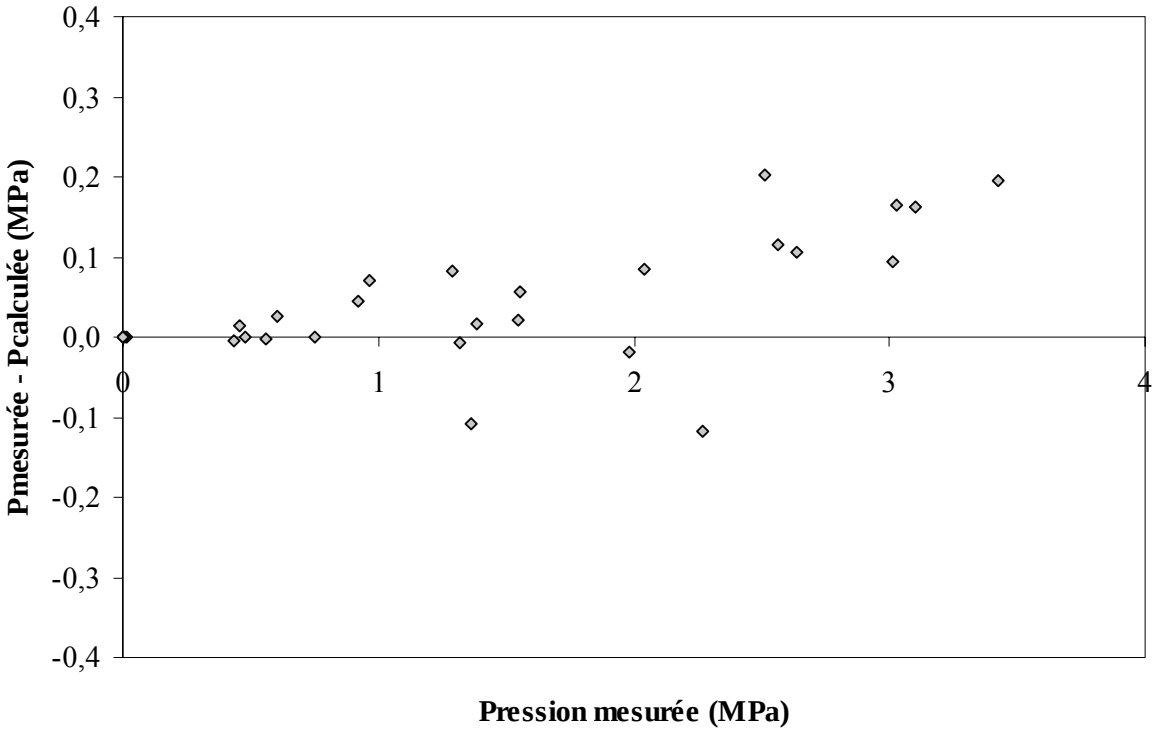


Figure 71 : Écarts relatifs entre les pressions mesurées et calculées

Les résultats des calculs des pressions d'équilibre par le modèle sont reportés avec les valeurs des pressions mesurées par la méthode analytique au Tableau 57, ainsi que les écarts absolus et relatifs entre valeurs calculées et valeurs mesurées, (voir aussi Figure 72).

T (K)	x_{H2}	Valeurs mesurées	Valeurs calculées		
		P (MPa)	P (MPa)	ΔP (MPa)	10^{-2}ΔP/P
308,7	0,00141	0,752	0,753	-0,001	-0,1
	0,0026	1,383	1,367	0,016	1,2
	0,00484	2,635	2,528	0,107	4,2
	0,00619	3,427	3,232	0,195	6,0
291,2	0	0,0117			
	0,000699	0,4327	0,438	-0,005	-1,2
	0,00196	1,292	1,210	0,082	6,8
	0,00477	3,104	2,943	0,161	5,5
	0,00375	2,514	2,312	0,202	8,8
278,01	0	0,0054			
	0,000621	0,453	0,440	0,013	3,0
	0,000816	0,603	0,577	0,026	4,6
	0,00124	0,920	0,875	0,045	5,2
	0,00188	1,319	1,325	-0,006	-0,5
	0,00213	1,558	1,501	0,057	3,8
	0,00284	1,984	2,003	-0,019	-1,0
	0,00347	2,564	2,449	0,115	4,7
	0,00413	3,011	2,918	0,093	3,2
263,38	0	0,0021			
	0,00058	0,482	0,4821	-0,0001	-0,02
	0,00108	0,967	0,897	0,070	7,8
	0,00184	1,550	1,530	0,020	1,3
	0,00235	2,040	1,956	0,084	4,3
	0,00343	3,026	2,861	0,165	5,8
248,15	0	0,0006			
	0,00057	0,561	0,564	-0,003	-0,6
	0,00148	1,361	1,469	-0,108	-7,3
	0,0024	2,271	2,388	-0,117	-4,9

Tableau 57 : Solubilité de l'hydrogène dans le méthanol, valeurs mesurées et valeurs calculées

III.3.2 Cohérence des résultats

III.3.2.1 Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes à 278 K

Les résultats des mesures de solubilité de l'hydrogène dans le méthanol en phase liquide à 278,25K obtenus par une méthode synthétique nous permettent de s'assurer de la cohérence des mesures obtenues par une méthode analytique, (Figures 73). En effet on a une bonne cohérence entre les résultats obtenus à partir de deux méthodes différentes.

III.3.2.2 Comparaison avec les résultats publiés

Les mesures obtenues sont présentées et comparées avec les mesures publiées, Figure 74 et 75. On observe une grande dispersion entre les mesures de Choudhary et al. (1986) et celles de Bezanehtak et al. (2002) (à 288 et 293 K), ou entre celles de Bezanehtak et al. (2002) et Liu et al. (1996) à 308 K et nos mesures. Notons que l'incertitude relative de reproductibilité des mesures effectuées par Liu et al. (1196) est de ± 5 %, et l'incertitude de mesure de x, n et $\mathcal{H}$ est de ± 1,5 %, avec une méthode synthétique. Cette dispersion entre les résultats n'est pas expliquée, elle est observée néanmoins également par Bezanehtak

et al. (2002). On remarque que, malgré les écarts importants, les mesures effectuées sont plus proches des résultats de Liu et al. (1996), et de Radahkrishnan et al. (1983) que des résultats des autres auteurs.

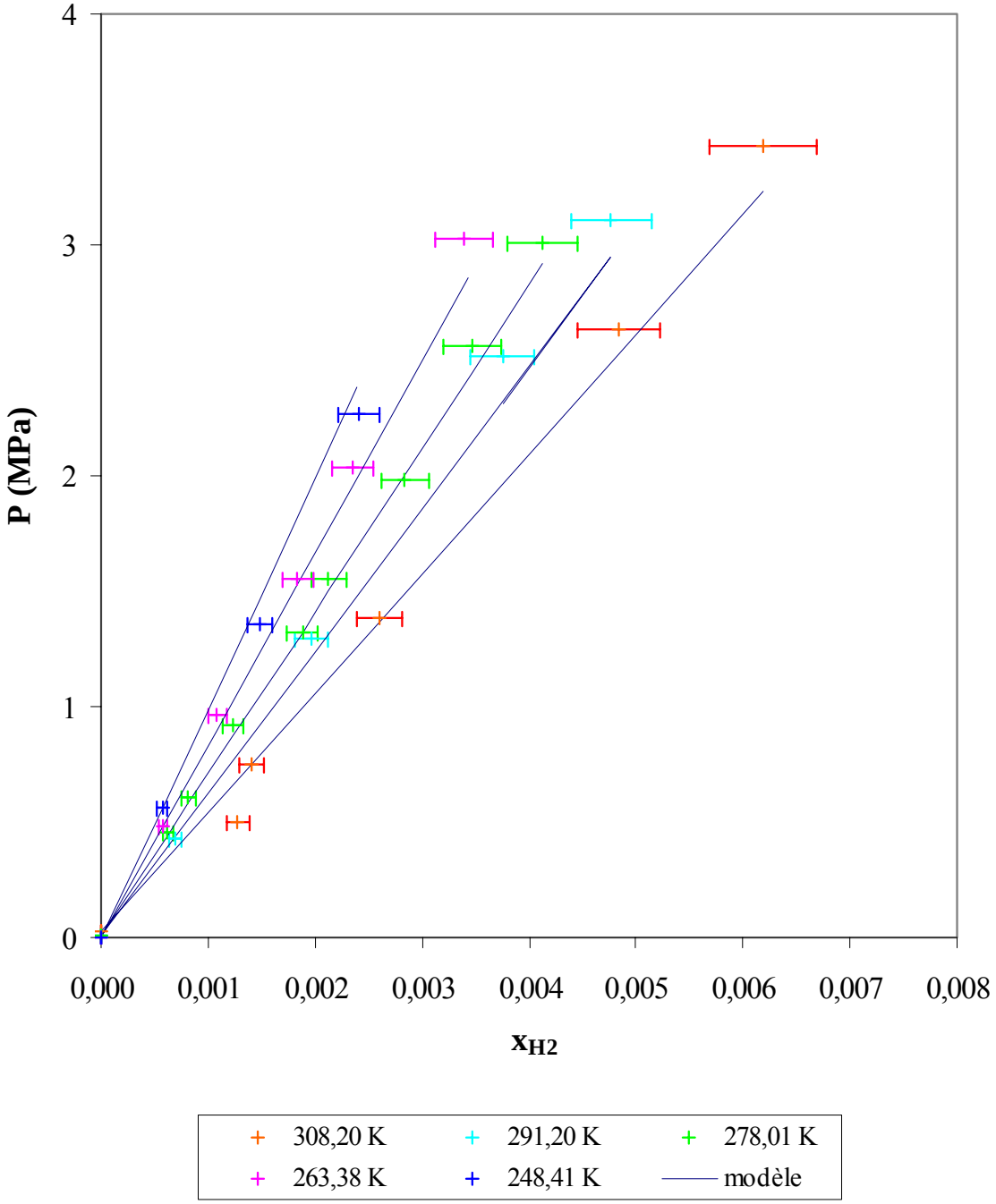


Figure 72 : Solubilités de l'hydrogène dans le méthanol mesurées et calculées

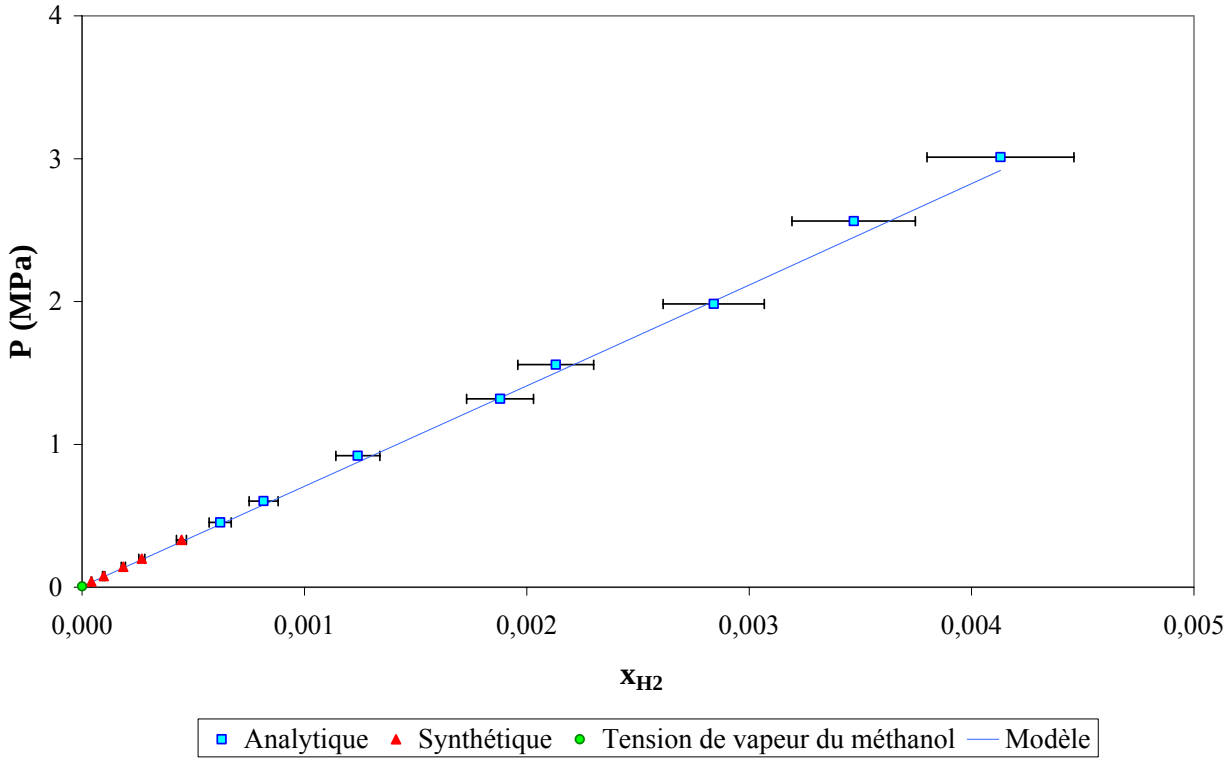


Figure 73 : Solubilité à 278,25K (méthode synthétique) et à 278,01 K (méthode statique analytique)

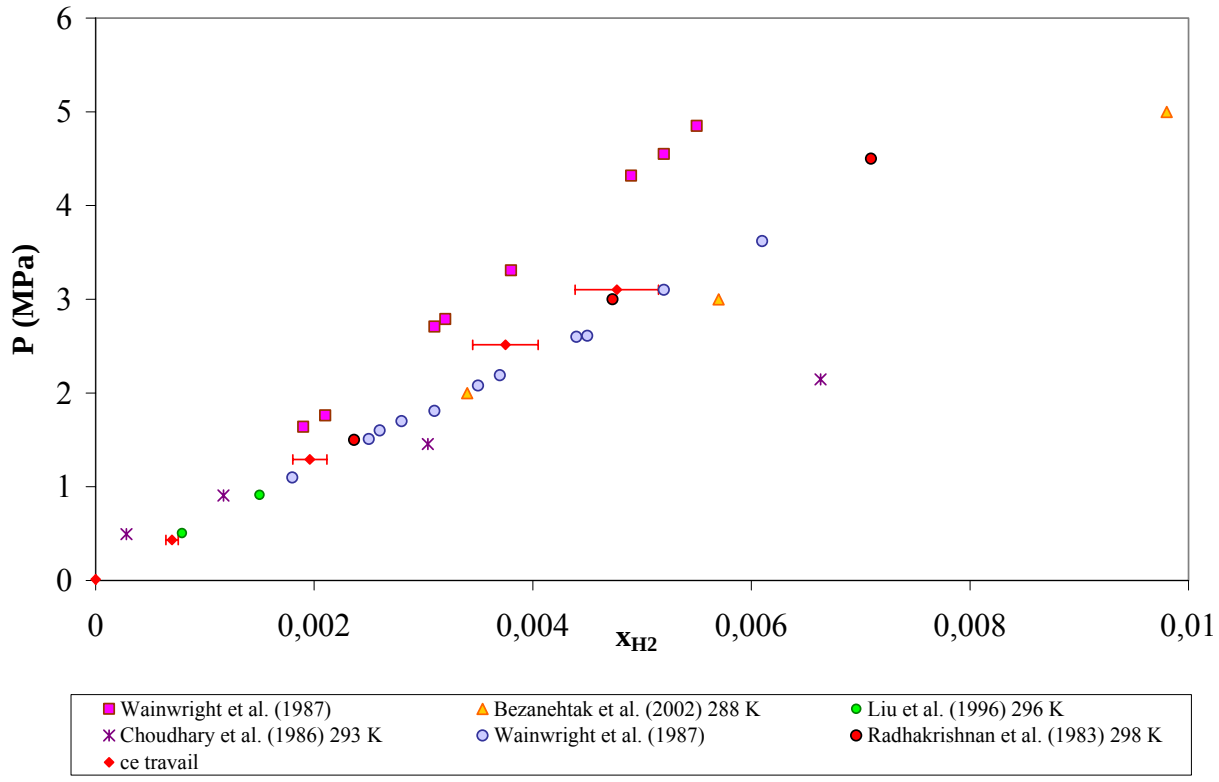


Figure 74 : Solubilités de l'hydrogène dans le méthanol mesurées à 291 K (sauf mentionné)

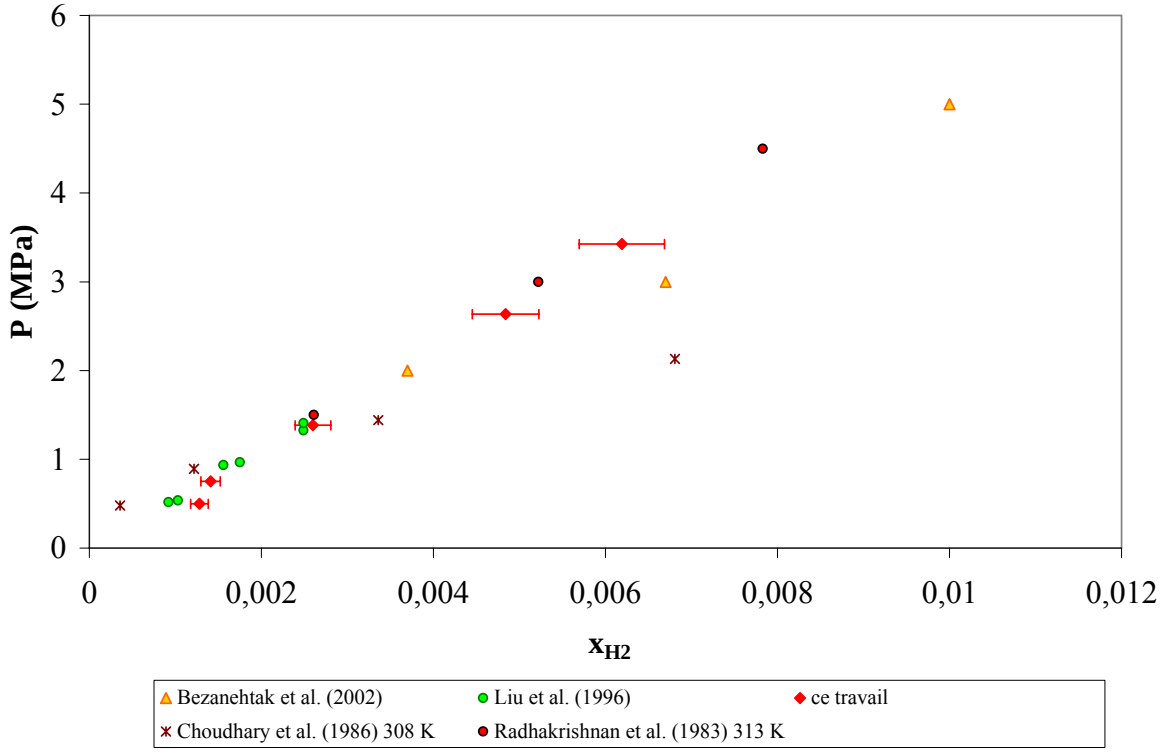


Figure 75 : Solubilités de l'hydrogène dans le méthanol mesurées à 308 K

III.4 PRISE EN COMPTE DU COEFFICIENT D'INTERACTION H_2-CH_3OH DANS LA SIMULATION

Le coefficient d'interaction binaire τ entre l'hydrogène et le méthanol, pour le modèle Uniquac (équation II.33) déduit des mesures expérimentales, a été introduit dans la description du modèle thermodynamique de la simulation. Les résultats obtenus sont comparés au cas initial pour lequel ce coefficient était considéré nul. Rappelons que le modèle jusqu'alors surestimait la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol. Le débit de charbon était de 31,16 kg s^{-1}, pour que soit respectée la valeur de la température d'entrée de la turbine (1119,9 °C) ce débit de charbon a été réduit à 31,07 kg s^{-1} pour atteindre la même consigne de température (1120,2 °C) après ajustement du modèle thermodynamique. Le calcul a été effectué pour un taux d'absorption du CO_2 de 95 % mol et un taux de conversion de 92 % mol. Le taux de récupération de l'hydrogène passe de 99 à 99,8 %mol, (Tableau 58). La composition en hydrogène du flux de CO_2 diminue de 1,467 à 0,275 %mol. Suite à la diminution du débit de charbon, et donc à la légère baisse du débit de CO_2 séparé, la puissance électrique nécessaire pour la compression du CO_2 diminue très légèrement, de 21,6 à 21,3 MW. Le débit de méthanol diminue de 406 à 381 kg s^{-1}, ceci est du à la diminution de la solubilité de l'hydrogène dans le solvant, et à la réduction du débit de gaz recyclé par le premier ballon de détente, le débit de CO_2 diminue en effet de 5,5 kg s^{-1} à l'entrée de la colonne d'absorption.

	Unités	τ_{ij} nul	τ_{ij} ajusté
Débit de gaz de synthèse vers la TAC	kg s^{-1}	19,3	19,0
Débit de CO_2 séparé	kg s^{-1} kmol s^{-1}	67,5 1,555	67,3 1,534
Débit de solvant	kg s^{-1} kmol s^{-1}	404 12,6	382 11,9
Taux d'absorption du CO_2 Taux de récupération d'H_2	% mol % mol	95 99,0	95 99,8
Composition du flux de CO_2 séparé			
H_2	% mol	1,467	0,275
N_2		0,423	0,632
CO		0,290	0,420
Ar		0,093	0,131
CO_2		97,675	98,490
CH_3OH		0,050	0,050
H_2	% mass	0,068	0,013
N_2		0,274	0,405
CO		0,188	0,269
Ar	-	0,086	0,120
CO_2	-	99,346	99,156
CH_3OH	-	0,037	0,368

Tableau 58 : Bilan de la séparation du dioxyde de carbone

Ces modifications ont une influence, mineure, sur l'ensemble du procédé. Le gaz de synthèse qui sort de la colonne de séparation est plus riche en hydrogène et son pouvoir calorifique est plus élevé d'où une dilution plus importante. Le débit de vapeur de dilution passe de 19,34 à 20,24 kg s^{-1}, d'où une baisse, légère, de la puissance produite par la turbine à vapeur (135,9 MW au lieu de 136,2 MW). A l'entrée de la turbine à combustion le débit d'hydrogène est légèrement supérieure il est de 2,227 kmol s^{-1} au lieu de 2,214 kmol s^{-1}, et du fait de la dilution plus importante à la vapeur, le débit massique du gaz dilué est légèrement plus important, 119,7 kg s^{-1} (6,817 kmol s^{-1}) au lieu de 119,2 kg s^{-1} (6,771 kmol s^{-1}). La puissance produite par la turbine à combustion augmente légèrement de 210,1 à 211,5 MW.

Les performances de l'IGCC, Tableau 59, sont légèrement améliorées avec un rendement électrique de 33,96 % ; et une production de 287,9 MW. Cependant ces écarts restent peu importants. Rappelons également que les imprécisions de calcul de la simulation entraînent une erreur relative de 5 % sur le calcul du rendement, et de 2% sur la puissance nette fournie, par rapport aux données fournies par les constructeurs de l'IGCC de Puertollano (II.2.3.6).

	unités	τ_{ij} nul	τ_{ij} ajusté
Charbon international	kg s^{-1}	31,16	31,07
Séparation CO_2 total	% mol	87,40	87,40
	kg CO_2 kWh^{-1}	0,120	0,117
Puissances totales fournies			
TAC	MW	210,1	211,5
TAV	MW	136,2	135,9
Puissance brute	MW	346,3	347,4
Dépenses auxiliaires en % de la puissance brute totale			
Compresseur air	%	0,66	0,66
Compresseur azote dilution	%	4,16	4,15
Compresseur azote1	%	0,83	0,83
Compresseur azote2	%	0,59	0,58
Compresseur oxygène	%	0,95	0,95
Compresseur quench	%	0,23	0,23
Pompe HP	%	0,72	0,72
Pompe MP	%	0,16	0,16
Pompe LP	%	0,01	0,01
Pompe HP gazéification	%	0,04	0,04
Pompe MP gazéification	%	0,04	0,04
Pompe de solvant pauvre	%	0,53	0,50
Compresseur recyclage	%	0,25	0,12
Premier compresseur CO_2	%	2,89	2,83
Second compresseur CO_2	%	3,15	3,10
Pompe CO_2 supercritique	%	0,21	0,20
Frigories	%	2,23	2,05
Total aux.	%	17,64	17,17
Total aux.	MW	61,1	59,5
Puissance nette	MW	285,2	287,9
θ	**%**	**33,54**	**33,96**

Tableau 59 : Comparaison des résultats.

III.5 CONCLUSION

La revue de la littérature fournit des résultats de mesures expérimentales de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol dispersés d'un auteur à l'autre, avec des écarts sur les pressions pouvant être très importants pour une même fraction d'hydrogène en phase liquide, de plus les mesures publiées sont limitées à des températures supérieures à 278 K. Des résultats expérimentaux de la mesure de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol ont été obtenus pour cinq isothermes 248, 263, 278, 291 et 308 K. Une méthode de mesure par échantillonnage de la phase liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse a été utilisée. Deux méthodes d'analyse, une méthode analytique et une méthode synthétique, ont été utilisées pour l'isotherme à 278 K et ont donné des résultats concordants. On observe bien une diminution de la solubilité de l'hydrogène quand la température diminue, ce qui est observé généralement. Les résultats d'analyse présentent une incertitude assez importante sur les fractions molaires (8 %). Cette incertitude est due à la fois aux difficultés rencontrées pendant les mesures

(difficulté d'atteinte de l'équilibre par la présence de volume mort, et du fait du volume très petit des échantillons devant le volume du capillaire de échantillonneur, difficulté de répétabilité) mais aussi aux écarts dus à l'étalonnage du chromatographe pour le méthanol (probablement dus à l'évaporation du méthanol lors de l'étalonnage à la seringue). Compte tenu de la dispersion importante des données publiées, les isothermes obtenus dans cette étude expérimentale à 278 et 291 K peuvent être estimés cohérents avec les mesures de Liu et al. (1996) et Rahakrishnan et al. (2002). Les paramètres du coefficient d'interaction binaire τ_{ij} du modèle choisi (équation d'état RKS, règle de mélange de Holderbaum et Gmehling et modèle à coefficient d'activité Uniquac) pour la simulation de la séparation du CO_2 ont pu être ajustés sur les résultats des mesures. Ce modèle calcule la solubilité de l'hydrogène avec des écarts importants par rapport aux mesures, surtout au delà de 1,2 MPa (jusqu'à 8 % d'écart relatif sur le calcul des pressions), ce qui reflète les incertitudes de mesure. Néanmoins la prise en compte de ce coefficient d'interaction binaire permet une nette amélioration du calcul de la solubilité de l'hydrogène, le modèle surestimait beaucoup la solubilité de l'hydrogène. La simulation de l'IGCC a pu être effectuée, il s'avère que cet ajustement entraîne une faible différence sur le rendement électrique qui augmente de 33,54 à 33,96%. La différence de rendement est de $\Delta\theta = 0,42$ %. La puissance nette produite augmente de 285,2 à 287,9 MW. Ce modèle utilisant les paramètres ajustés sur les mesures expérimentales permet cependant d'avoir une simulation plus précise pour l'optimisation du procédé.

IV Résultats et discussion

L'intégration dans l'IGCC de Puertollano d'un procédé de séparation par absorption physique avec du méthanol et de la conversion du monoxyde de carbone est réalisée à l'aide d'Aspen Plus™. Les paramètres importants du procédé pour l'IGCC sont pris en compte de façon à rester cohérent par rapport à la configuration actuelle de Puertollano. L'intégration de la vapeur consommée ou produite (conversion du CO), les condensats de vapeur, sont pris en compte, ainsi que le rééquilibrage de la bâche alimentaire du cycle combiné. Suite à l'étude paramétrique que nous avons réalisée, nous avons retenu un taux de conversion du CO de 91,9 % mol, un taux d'absorption du CO_2 de 95 % mol et une pression de régénération thermique de 1,4 bars. Trois ballons de détente à 5; 2,7 et 1,4 bars ont été pris en compte afin de réduire la puissance de compression du CO_2 séparé. Le schéma du procédé est illustré par les Figures 76 et 77.

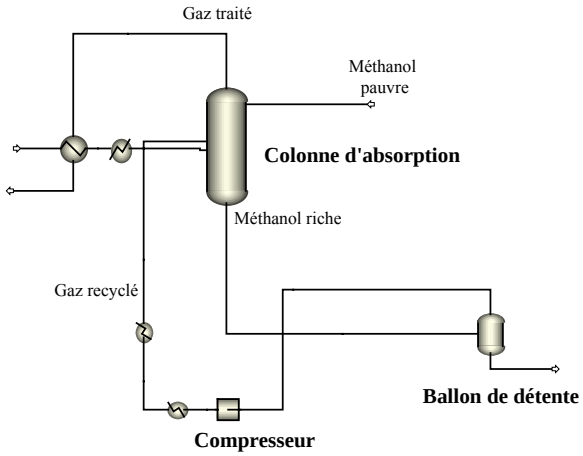


Figure 76 : Schéma de la colonne d'absorption et du recyclage

Les résultats de la simulation avec capture du CO_2 par le procédé de séparation par absorption physique dans du méthanol ont été déterminés avec un modèle thermodynamique basé sur l'équation d'état cubique de Redlich Kwong Soave. La règle de mélange utilisée pour le calcul du paramètre d'attraction est celle de Holderbaum et Gmehling (1991). Les enthalpies libres d'excès sont calculées à partir du modèle à coefficient d'activité Uniquac. Les paramètres du coefficient d'interaction CO_2-méthanol ont été calculés à partir des données expérimentales de la littérature, et ceux relatif au binaire H_2-méthanol ont été calculés à partir des mesures effectuées au laboratoire. Le gaz de synthèse obtenu après la séparation du CO_2 contient 82,8 % mol d'hydrogène et environ 3 % mol de CO_2, ce qui correspond à un taux de récupération de 99,8 % mol d'hydrogène du gaz de synthèse traité (Tableau 60).

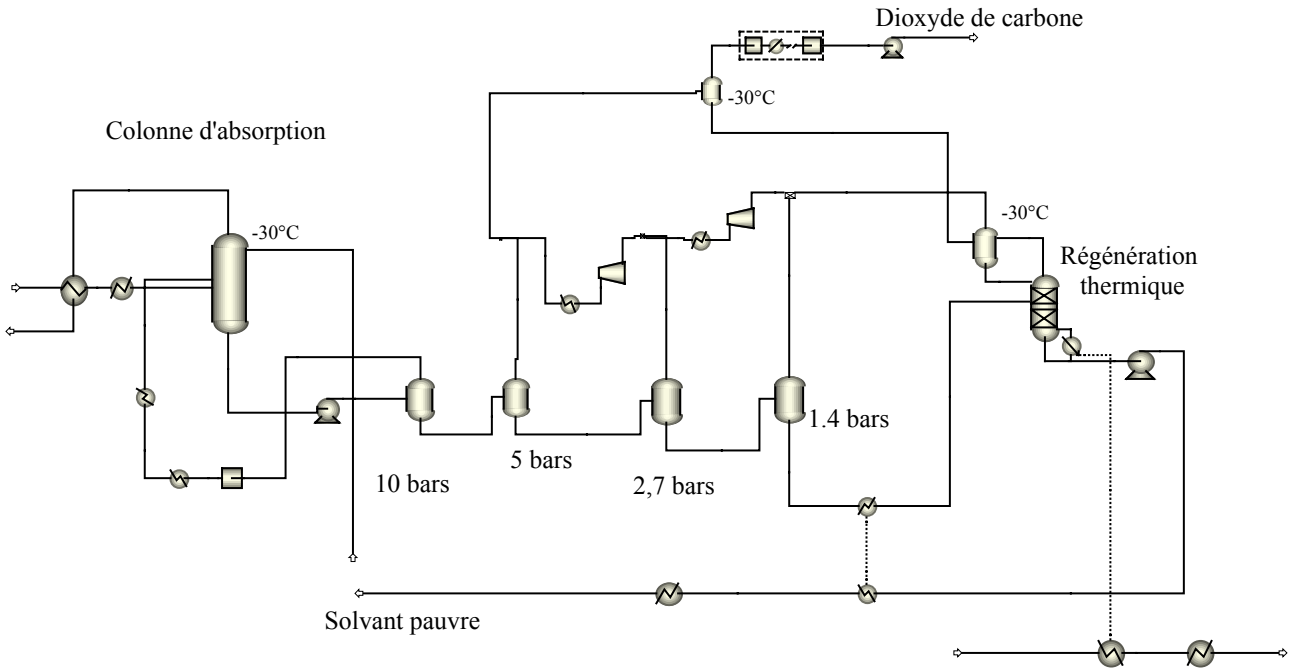


Figure 77 : Schéma de la séparation du dioxyde de carbone

	unités	Entrée			sortie	
		Solvant pauvre	**Gaz de synthèse**	**Gaz recyclé**	**Gaz traité**	**Solvant riche**
H_2O	(kmol s^{-1})	0,000	0,014	0,000	0,000	0,014
CO_2	=	0,083	1,591	0,121	0,080	1,716
H_2	=	0,000	2,233	0,029	2,228	0,033
N_2	=	0,000	0,235	0,011	0,225	0,020
CO	=	0,000	0,133	0,006	0,126	0,013
AR	=	0,000	0,031	0,002	0,029	0,004
CH_3OH	=	11,791	0,000	0,000	0,001	11,790
H_2O	(kg s^{-1})	0,00	0,25	0,00	0,00	0,25
CO_2	=	3,66	70,04	5,35	3,50	75,54
H_2	=	0,00	4,50	0,06	4,49	0,07
N_2	=	0,00	6,58	0,30	6,31	0,57
CO	=	0,00	3,72	0,18	3,54	0,36
AR	=	0,00	1,25	0,06	1,17	0,15
CH_3OH	=	377,80	0,00	0,01	0,03	377,78
Débit total	(kmol s^{-1})	11,957	8,474	0,338	5,378	15,391
	(kg s^{-1})	381,46	86,34	5,96	19,04	454,72
T	(°C)	-30	-30	-30	-28,1	-9,4

Tableau 60 : Colonne d'absorption

Dans le tableau 61 sont rassemblés les débits de gaz calculés par la simulation, provenant de chacun des trois ballons de détente, et la colonne de régénération thermique. Les débits molaires sont exprimés en mol s^{-1}.

		Ballon de détente			Régénération thermique
Débit par constituant					
H_2S	(mol s^{-1})	0,001	0,002	0,002	0,008
CO_2	=	405,222	431,036	318,938	356,461
H_2	=	4,129	0,103	0,001	0,000
N_2	=	8,263	1,320	0,109	0,007
CO	=	5,393	0,957	0,089	0,006
AR	=	1,625	0,346	0,039	0,003
CH_4	=	0,004	0,002	0,001	0,000
COS	=	0,000	0,000	0,000	0,001
CH_3OH	=	1,145	1,347	1,307	1,359
Débit par constituant					
CO_2	(kg s^{-1})	17,834	18,970	14,036	15,688
H_2	=	0,008	0,000	0,000	0,000
N_2	=	0,231	0,037	0,003	0,000
CO	=	0,151	0,027	0,002	0,000
AR	=	0,065	0,014	0,002	0,000
CH_3OH	=	0,037	0,043	0,042	0,044
Débit total	(kmol s^{-1})	0,426	0,435	0,320	0,358
	(kg s^{-1})	18,326	19,091	14,085	15,732
P	(bars)	5	2.7	1.4	1.4
T	(°C)	-16,6	-22,6	-27,3	-30,0

Tableau 61 : Flux de CO_2 séparé lors de la régénération du solvant

Les résultats obtenus en terme de dioxyde de carbone séparé montre que celui ci contient 98,45 % mol de CO_2, de l'azote, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, et quelques ppm (parties par millions) d'hydrogène sulfuré et de méthane. Tableau 62,

Composition du flux de dioxyde de carbone	
% mol	
H_2O	< 1ppm
H_2S	9 ppm
CO_2	98,45
H_2	0,28
N_2	0,63
CO	0,42
AR	0,13
CH_4	5 ppm
COS	< 1 ppm
CH_3OH	0,09
Débit (kmol s-1)	1,535
(kg s-1)	67,1

Tableau 62 : Composition du flux de CO_2

L'IGCC de Puertollano sans capture du CO_2 a un rendement électrique de 43,48 %, ce qui correspond à une émission de 759 g kWh^{-1} de CO_2. Avec une capture permettant de réduire les émissions du CO_2 à 117 g kWh^{-1}, le rendement électrique baisse de façon importante du fait des consommations auxiliaires dues à la séparation, et devient égal à 34,60 %. Le procédé d'absorption physique choisi impose que soit pris en compte un groupe froid pour fournir une utilité de basse température. La

puissance consommée par ce groupe froid est d'environ 6,8 MW. Cette consommation a pour conséquence une baisse importante du rendement. En effet la différence de rendement correspondant à cette consommation est de 0,83 %. De même en absence d'ajustement du PCI du gaz de synthèse, le rendement de l'IGCC serait de 35,6 % soit une différence de rendement de 1 %. La consommation électrique de compression est très importante, 15 MW. Cette consommation auxiliaire fait notablement baisser le rendement de l'IGCC, la différence de rendement correspondant à cette consommation est de 1,57 %.

	unités	**Final avec capture**	**Initial (simulation)**
Charbon international	kg s^{-1}	31,07	26,6
Rejet de CO_2	g kWh^{-1}	117	759
Conversion du CO	% mol	92	0
Taux d'absorption du CO_2	% mol	95	0
Puissances totales fournies			
TAC	MW	211,5	188,3
TAV	MW	135,9	152,0
Puissance brute	MW	347,4	340,3
Dépenses auxiliaires en % de la puissance brute			
Compresseur air	%	0,66	0,57
Compresseur azote dilution	%	4,14	3,62
Compresseur azote 1	%	0,83	0,70
Compresseur azote 2	%	0,58	0,49
Compresseur oxygène	%	0,94	0,82
Compresseur quench	%	0,23	0,20
Pompe HP	%	0,72	0,65
Pompe MP	%	0,16	0,09
Pompe LP	%	0,01	0,01
Pompe HP gazéification	%	0,04	0,04
Pompe MP gazéification	%	0,04	0,04
Pompe de solvant pauvre	%	0,49	
Compresseur recyclage	%	0,12	
Compresseurs CO_2	%	4,36	
Pompe CO_2 supercritique	%	0,19	
Frigories	%	2,01	
Total aux.	MW	53,89	24,65
Puissance nette	MW	293,4	315,7
θ	**%**	34,60	43,48

Tableau 63 : Résultats finaux avant et après intégration de la capture du CO_2.

Les résultats obtenus ici peuvent être comparés aux résultats des études similaires disponibles dans la littérature. Les différences de rendements, $\Delta\theta$, dues à la capture du CO_2 sont souvent plus faibles dans ces études, Tableau 16, paragraphe I.5, entre 3,4 et 7,6 % selon les auteurs. Le type d'IGCC choisi pour l'étude, et notamment la technologie de gazéification, est déterminante sur les performances de la centrale avec capture. Ainsi dans l'étude de Chiesa et Consonni (1999), est pris en compte un réacteur de gazéification (procédé Texaco) qui permet d'obtenir un gaz de synthèse sous pression plus élevée, 50 bars, ce qui est favorable à l'absorption physique. De plus, le gaz de synthèse contient 17,7 % vol. de vapeur d'eau d'où une consommation réduite de vapeur pour la conversion du CO. Notons également que

la turbine à combustion est plus performante avec une température d'entrée de 1280°C. La comparaison des performances avec les études similaires est difficile, nous ne disposons pas des détails de calcul nécessaires pour établir des conclusions précises. En particulier nous ne connaissons pas les hypothèses prises en compte par les auteurs pour le calcul des turbines à combustion, (calcul du débit réduit et de la température d'entrée de la turbine), ni des critères utilisés pour la dilution du gaz de synthèse riche en hydrogène. Ces hypothèses sont importantes pour la détermination des performances de l'IGCC avec capture.

Conclusion générale et perspective

La centrale de Puertollano est une centrale IGCC qui produit 320 MW d'électricité et émet 759 g de CO_2 par kWh. Nous avons étudié la capture du CO_2 avec un procédé intégré qui traite le gaz de synthèse en amont de la turbine à combustion. Ce choix a été effectué afin de profiter de la pression partielle de CO_2 plus élevée, et de la réduction des volumes de gaz qu'offre cet emplacement.

La revue des procédés d'absorption et d'adsorption nous a permis de choisir les procédés les plus performants, qui permettent la séparation sélective du CO_2, avec des dégradations réduites, des consommations de vapeur et d'électricité parmi les moins élevées. Le mélange de solvant chimique MDEA 25 % mass-MEA 5 % mass, en solution aqueuse et la solution aqueuse AMP 30 % mass ont été retenus, et deux solvants physiques, la N-Méthyl-Pyrrolidone et le méthanol. L'utilisation d'un procédé d'adsorption est envisageable pour la séparation du CO_2 du gaz de synthèse dans une IGCC, mais à l'heure actuelle ce procédé n'est encore envisagé que pour la purification et non pas pour la séparation de grands volumes de gaz comme c'est le cas pour la capture du CO_2 dans les IGCC. Pour chaque cas, nous avons étudié un procédé adapté au type de solvant. Il est certainement possible de réduire encore les consommations par optimisation des paramètres importants pour les procédés choisis. Ces paramètres sont la température de régénération, la pression, le taux résiduel de CO_2 dans le solvant régénéré. Néanmoins, cette étude montre que les solvants physiques consomment moins de vapeur que les solvants chimiques. Par contre les température de fonctionnement choisies pour les colonnes d'absorption des procédés méthanol et NMP exigent l'utilisation des machines frigorifiques ce qui augmente les consommations électriques. Les solvants chimiques sont très performants en terme de récupération de l'hydrogène et pureté du CO_2 séparé. Les solvants physiques ne présentent pas de décomposition chimique ni de dégradation pouvant entraîner de la corrosion. Malgré sa volatilité et sa toxicité nous avons sélectionné le méthanol pour la suite de l'étude pour son prix bas et sa capacité d'absorption élevée à faible température. Par la suite, la séparation du CO_2 par absorption physique avec du méthanol à –30°C a été choisie afin d'être intégrée dans la Centrale.

L'intégration du procédé sélectionné a été étudiée, ainsi que celle du procédé de conversion du monoxyde de carbone. Des hypothèses précises ont été retenues, elles concernent en particulier la teneur en CO_2 du flux de gaz acide séparé par la colonne de désulfuration pour satisfaire les conditions de fonctionnement de l'unité Claus, et le PCI du gaz de synthèse pour tenir compte du fonctionnement de la turbine à combustion. La vapeur consommée ou produite (conversion du CO), les condensats de vapeur, et le rééquilibrage de la bâche alimentaire du cycle combiné ont été pris en compte.

Nous avons cherché à améliorer la simulation par le choix d'un modèle thermodynamique basé sur l'équation d'état cubique de Redlich Kwong Soave et la règle de mélange de Holderbaum et Gmehling (1991) pour le calcul du paramètre d'attraction. Les enthalpies libres d'excès sont calculées à partir du modèle à coefficient d'activité Uniquac. Une étude paramétrique nous a permis de retenir un taux de conversion du CO de 91,9 % mol, un taux d'absorption du CO_2 de 95 % mol, une pression de

régénération thermique de 1,4 bars. Nous avons choisi trois ballons de détente à 5; 2,7 ; et 1,4 bars afin de réduire les consommation électriques de compression du CO_2.

Dans le but d'améliorer la simulation de l'absorption, les mesures de solubilité de l'hydrogène dans le méthanol pour cinq isothermes 248 ; 263 ; 278 ; 291 et 308 K ont été réalisées. Deux méthodes d'analyse, une analytique et une synthétique, ont été utilisées pour l'isotherme à 278 K et ont donné des résultats concordants. Les isothermes obtenus dans cette étude expérimentale à 278 et 291 K sont globalement cohérentes avec les mesures de Liu et al. (1996). Les paramètres du coefficient d'interaction binaire du modèle choisi pour la simulation de la séparation du CO_2 ont pu être ajustés sur ces résultats, et la simulation de l'IGCC a pu être effectuée. Il s'avère que cet ajustement entraîne peu d'écart sur le rendement électrique, la différence de rendement est égale à 0,42 %.

Les rendements électriques θ de la centrale étudiée sans ou avec capture du CO_2 sont de 43,48 et 34,60 %, soit une différence $\Delta\theta$ de 8,88 %, et les puissances nettes produites sont respectivement de 315,7 MW et de 293,4 MW. Il serait techniquement possible de construire des centrales à gazéification du charbon basée sur la technologie IGCC faiblement émettrices de dioxyde de carbone. C'est aussi, bien sûr, une filière de production d'hydrogène. Les procédés de capture du CO_2 sont disponibles techniquement. Les turbines à combustion existantes peuvent être adaptées à des gaz de synthèse fortement concentrés en hydrogène, dans la mesure où l'on prend garde de réduire la température de flamme afin d'éviter la formation des NO_x, Audus et Jackson (2000). Le futur des IGCC réside dans l'augmentation du rendement électrique, et dans l'augmentation de leur flexibilité, pour la co-production d'hydrogène, de méthanol (puis de produits chimiques), d'électricité et de vapeur. Les technologies de pointe des turbines et des cycles combinés avancés ou de type « General Electric H », Matta et al. (2000) permettent des températures de combustion beaucoup plus élevées, environ 1430°C, des ratios de compression plus importants, ce qui permet des rendements de cycle combiné de 60 % pour une production de 480 MW. Une autre voie possible pour augmenter le rendement électrique réside dans une adaptation plus avancée des techniques de conversion du CO ou de capture du CO_2. Il est clair cependant que la production d'électricité par combustion d'énergie fossile avec faible émission de CO_2 n'est envisageable dans l'avenir que dans la mesure ou la séquestration fiable de volumes très importants de CO_2 est assurée. La séquestration du CO_2 est fort complexe, dans ses phases de migration, ou de formation de carbonates. La compréhension de ces phénomènes, et de leurs évolutions sur une longue période de temps permettra de connaître la faisabilité à grande échelle de la capture et de la séquestration du CO_2.

Références

Albritton D L., et collaborateurs, A report of working group 1 of the Intergovernemental Panel on Climate Change, *Summary for Policymakers*, IPCC, Genève, Suisse, 2001, 20 pages.

Astarita G., Savage D. W., Longo J. M., Promotion of CO_2 mass transfer in carbonate solutions, *Chemical Engineering Science*, 1981, 36, 3, 581-588.

Audus H., Leading options for the capture of CO_2 at power stations, GHGT-5, 2000, Cairns, Australie.

Audus H., Jackson A.J.B., CO_2 abatement by the combustion of H_2 rich fuels in gas turbines, *GHGT-5*, 2000, Cairns, Australie.

Austgen D., A model of vapor liquid equilibria for acid gas alkanolamine water systems, thèse univ Austin, Texas, 1989, 8-9.

Berger A. The effect of greenhouse gases on climate, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement*, Nov 2002, Antwerpen, Belgium, 3-18.

Bezanehtak K., Combes G.B., Dehghani F., Foster N.R., Vapor liquid equilibrium for binary systems of Carbon Dioxide Methanol, Hydrogen Methanol, and Hydrogen Carbon dioxide at high pressures, *Journal of Chemical & Engineering Data,* 2002, 47, 161-168.

Bishnoi S., Rochelle G., Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 5531-5543.

Brunner E., Hültenschmidt W., Schlichthärle G., Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (Methanol Hydrogen or Nitrogen or Methane or Carbon monoxide or Carbon Dioxide), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1987, 19, 273-291.

Bucklin R. W., Schendel R. L., Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes, *Energy Prog*ress 1884, 4, 3.

Burer M., Tanaka K., Fravat D., Yamada K., Optimization of a heating, cooling, and power generation district unit based on a solid oxide fuel cell – gas turbine combined cycle from the viewpoints of cost and CO_2 emissions, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement*, nov. 2002, Antwerpen, Belgique, 165 – 172.

Chang J. C., Chany-Yih Day, Ching-Ming Ko, Lou-Lung Chiu, Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol ethanol and acetone mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 131, 243-258

Chang T., Rousseau R. W., Solubilities of carbon dioxide in methanol and methanol water at high pressures : experimental data and modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 1985, 23, 243-258

Chiesa P., Consonni S., Shift reactors and physical absorption for low-CO_2 emission IGCCs, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1999, 121, 2, 295 - 305

Chiesa P., Lozza G., CO_2 emission abatement in IGCC power plants by semiclosed cycles :Part A-with oxygen-blown combustion, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1999, 121, 4, 635 - 641

Chiesa P., Lozza G., CO_2 emission abatement in IGCC power plants : part B with air-blown combustion and CO_2 physical absorption, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, oct. 1999, 121, 642-648

Choudhary V. R., Sane M. G., Vadgaonkar H. G., Solubility of Hydrogen in Methanol containing reaction species for hydrogenation of o-Nitrophenol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1986, 31, 294-296.

Corti A., Fiaschi D., Lombardini L., Reduction of carbon dioxide emissions from SCGT/CC cycle by ammonia solution absorption – preliminary results, *Proceedings of ECOS 2003*, 30 juin 2 juillet, Copenhagen, Denmark, 77-84.

Damle A. S., Dorchak T. P., Recovery of Carbon Dioxide in advanced fossil energy conversion processes using a membrane reactor, *Journal of Energy and Environmental Research*, 2001, 1, 1, 77-89.

Davis R., Sandall O., Kinetics of the reaction of carbon dioxide with secondary amines in polyethylene glycol, *Chemical Engineering Science*, 1993, 48, 18, 3187-3193.

Deppe G., Tam S. S., Young J. S., Anderson G. K., Le L., Spencer D. F., A high pressure carbon dioxide separation process in a IGCC plant, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement, nov. 2002*, Antwerpen, Belgique, 97-107.

Descamps C., Madeline J. B., Bouallou C., Kanniche M., CO_2 removal from an IGCC power plant. Comparison of the capture options, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement*, nov. 2002, Antwerpen, Belgique, 115-122.

Desideri U., Paolucci A., Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants, *Energy Conversion and Management*, 1999, 40, 1899-1915

Doctor R. D., Molburg J. C., Thimmapuram P. R., Oxygen blown gasification combined cycle : carbon dioxide recovery, transport, and disposal, *Energy Conversion and Management*, 1997, 38, S575-S580.

Donatini F., Landi M., Schiavetti M. Riccardi J., Study of the CO_2 emissions removal with solid sorbents in a lab-scale fixed bed reactor : modelling and experimental tests, *Proceedings of ECOS 2003*, 30 juin 2juillet, Copenhagen, Denmark, 117-125.

Erga O., Juliussen O., Lidal H., Carbon dioxide recovery by means of aqueous amines, *Energy Conversion and Management*, 1995, 36, 6-9, 387-392.

Feron P. H. M., Advanced separation processes for CO_2 capture from power stations, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement*, nov. 2002, Antwerpen, Belgique, 107–114.

Garcia I., Zorraquino J. V. M., Energy and environmental optimisation in thermoelectrical processes, application of a carbon dioxide capture, *Energy*, 27, 6, 607-623.

Green D. A., Turk B. S., Gupta R. P., Liang Y., Harrison D. P., Carbon dioxide capture from flue gas using dry regenerable sorbents, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement, nov. 2002*, Antwerpen, Belgique, 123-130.

Gross M., Hooper M., Menzel J., Palla N., Lee A., Leppin D., Commercial Development of New Gas Processing Technology, presented at *Natural Gas in the Americas III*, July 1997, Barbados**.**

Gross M., Menzel J., Tondorf O., Acid Gas Removal from natural and synthesis Gas, Part II, *The International Journal of Hydrocarbon Engineering*, 1998, 31, 30-34.

Hagewiesche D., Ashour S., Al-Ghana H., Sandall O., Absorption of carbon dioxide into aqueous blend of MonoEthanolAmine and MethyDiEthanolAmine, *Chemical Engineering Science*, 1995, 50, 7, 1071-1079.

Hendriks C., Carbon dioxide removal from coal fired power plants, Dordrecht, Kluwer 1994.

Henni A., Mather A., Solubility of carbon dioxide in MethylDiEthanolAmine methanol and water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1995, 40, 493-495.

Hochgesand G., Rectisol and Purisol, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1970, 62, 7.

Holderbaum T., Gmehling J., PSRK: A contribution equation of state based on unifac, *Fluid Phase Equilibri*a, 1991, 70, 251-265.

Hong J. H., Kobayashi R., Vapor-liquid equilibrium studies for carbon dioxide-methanol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 41, 269-276

Hook R. J., An investigation of some sterically *hindered amines as potential carbon dioxide scrubbing compounds, Industrial &* Engineering Chemistry Research, 1997, 36, 1779-1790

Hua L. Q., Shuo Y., Lin T. J., A new complex absorbent for improving propylene carbonate absorbent for carbon dioxide removal, *Separation and Purification Technology*, 1999, 16, 133-138.

Ishibashi M., Ota H., Akutsu N., Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method, *Energy Conversion and Management*, 1996, 37, 6-8, 929-933

Joos E., Projet IGCC de Puertollano, rapport de synthèse technologique, HP-42/96/050, *rapport EDF-DER*, décembre 1996.

Jou F. Y, Deshmukh R. D., Otto F. D., Mather A. E., Solubility of H_2S, CO_2 and CH_4 in N-Formyl-Morpholine, *Journal of Chemical Society*, Faraday Trans.1, 1989, 85, 9, 2675-2682

Jou F. Y, Mather A. E., Vapor Liquid Equilibrium of CO_2 in aqueous mixtures of MEA and MDEA**.,** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33, 8, 2002-2005.

Joung S. N., Yoo C. W., Shin H. Y., Kim S. Y., Yoo K. P., Lee C. S., Huh W. S., Measurements and correlation of high pressure VLE of binary CO_2 alcohol systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 185, 219-230

Kassim D. M., Zainel H. A., Al Asaf S. A., Talib E. K., The temperature dependance of the solubility of carbon dioxide in several extraction solvents, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 41, 287-294

Katayama T., Nitta T., Solubilities of Hydrogen and Nitrogen in alcohols and n-Hexane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1976, 21, 2, 194-196.

Katayama T., Ohgaki K., Maekawa G., Goto M., Nagano T., Isothermal vapor-liquid equilibria of acetone carbon dioxide and methanol carbon dioxide systems at high pressures, *Journal of Chemical & Engineering of Japan*, 1975, 8, 2, 89-92.

Kikkinides E. S., Yang R. T., Cho S. H., Concentration and recovery of CO_2 from flue gas by pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 1993, 32, 2714-2720.

Klaeylé M., Nandjee F., Technologie de gazéification intégrée à un cycle combiné, TI B8920, avril 1997

Kohl A., Nielsen R., *Gas Purification*, 5ième éd 1997, Gulf Publishing Company, Houston, Texas.

Kolbe B., Menzel J., Modelling phase equilibria and related physical properties for the Morphysorb® process, Presented at the *79 th Annual GPA Convention*, Mars 2000, Atlanta, Georgia.

Kriebel M., Improved Amisol process for gas purification, *Energy Progress*, 1984, 4, 3.

Lemoine B., Absorption de gaz acides par des solutions aqueuses de MDEA, thèse de doctorat de l'École des Mines de Paris, janvier 1995.

Leu A. D., Chunk S. Y. K., Robinson D. B., The equilibrium phase properties of carbon dioxide methanol, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1991, 23, 979-985

Li M. H., Shen K. P., densities and solubilities of solutions of carbon dioxide in water + MonoEthanolAmine + MethylDiEthanolAmine, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1992, 37, 288-290

Liu Q., Takemura F., Yabe A., Solubility of Hydrogen in liquid Methanol and methyl formate at 20°C and 140°C, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1996, 41, 1141-1143

Lombardini L., Life cycle assessment comparison of technical solutions for CO_2 emissions reduction in power generation, *Energy Conversion and Management*, 2003, 44, 93-108

Madeline J. B., Captation du CO_2 dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné, DEA de Génie des Procédés, ENSMP Paris, Juin 2001.

Mathonat C., Majer V., Mather A. E., Grolier J-P. E., Enthalpies of absorption and solubility of CO_2 in aqueous solutions of MDEA, *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 140, 171-182.

Matta R. K., Mercer G. D., Tuthill R. S., Power systems for the 21th century "H" gas turbine combined cycles, *GE power systems*, GER3935B, October 2000.

Mersmann A., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, executive editor, Wolfgang Gerhartz ; senior editor, Y. Stephen Yamamoto ; editors, F. Thomas Campbell, [et al.] ; 5th edition 1993, Volume B3, Chapitre 9.

Murieta-Guevara F, Rebolledo-Libreros M. E., Romano-Martinez Solubility of CO_2 in aqueous mixtures of DEA with MDEA and AMP, *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 150-151, 721-729,.

Murietta-Guevara F., Rebolledo-Libreros E., Trejo A., Solubility of carbon dioxide in binary mixtures of M-Methyl-Pyrrolidone with alkanolamines, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1992, 37, 4-7.

Murietta-Guevara F., Rodriguez A., Solubility of carbon dioxide hydrogen sulfide, and methane in pure and mixed solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1984, 29, 456-460.

Murrieta-Guevara F., Romera-Rodriguez A., Trejo A., Solubilities of carbon dioxide, hydrogen sulfide, in propylene carbonate, N-Méthyl-Pyrrolidone,and sulfolane, *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 44, 105-115.

Newsome D. S., The water gas shift reaction, *Catalyst Review – Sciences Engineering*, 1980, 21, 2, 275-318.

Pacheco M., Kaganoi S., Rochelle G., CO_2 absorption into aqueous mixtures of DiGlycolAmine and MethylDiEthanolAmine, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 5125-5140.

Parodi F., Bosio B., Arato E., Costa P., Molten carbonate fuel cell contribution to CO_2 abatement, *Proceedings of the Future Energy Systems and Technology for CO_2 abatement*, nov. 2002, Antwerpen, Belgique, 157-163.

Pohorecki R., Mozenski C., A new absorbent for carbon dioxide and hydrogen sulfide absorption process, *Chemical Engineering and Processing*, 1998, 37, 69-78.

Pruschek R., Oeljeklaus G., Brand V., Haupt G., Zimmermann G., Ribberink J. S., Combined cycle power plant with integrated coal gasification, CO shift and CO_2 washing, *Energy Conversion and Management*, 1995, 36, 6-9, 797 – 800

Radhakrishnan K., Ramachandran P. A., Brahme P. H., Chaudari R. V., Solubility of hydrogen in methanol, nitrobenzene, and their mixtures, experimental data and correlation, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1983, 28, 1-4.

Reighard T. S., Lee S. T., Olesik S. V., determination of methanol/CO_2 and acétonitrile/CO_2 vapor-liquid phase equilibria using a variable volume view cell, *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 123, 215-230

Rinker E., Ashour S, Sandall O., Absorption of carbon dioxide into aqueous blend of DiEthanolAmine and MethyDiEthanolAmine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39, 4346-4356.

Rivas O. R., Prausnitz J. M., Sweetening of sour natural gases by mixed solvent absorption : solubilities of ethane, carbon dioxide, and hydrogen sulfide in mixtures of physical and chemical solvents, *AICHE Journal*, 1979, 25, 6, 975 – 984.

Rochelle G. T., Seibert A. F., Culliname J. T., Jones T., CO_2 capture with potassium carbonate, *DOE technical report*, OSTI n° DE00816710, January 2003.

Sada E., Kumazawa H., Han Z. Q., Matsuyama H., Chemicals kinetics of the reaction of carbon dioxide with ethalonamines in nonaqueous solvents, *AIChE Journal*, 1985, 31, 8, 1297-1303.

Savage D. W., Astarita G., Joshi S., Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions, *Chemical Engineering Science*, 1980, 35, 7, 1513-1522

Schütz M., Daun M., Weinpach P. M., Krumbeck M., Hein K. R. G., Study on the CO_2 recovery from an IGCC plant, *Energy Conversion and Management*, 1992, 33, 5-8 357-363

Sciamanna S. F., Lynn S., Solubility of hydrogen sulfide, sulfur dioxide, carbon dioxide, propane and n-butane in polyglycol ethers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27, 492-499

Shah V. A., McFarland J., Low cost ammonia recovery, Hydrocarbon Processing, March 1988

Shen K. P, Li M. H., Solubility of CO_2 in aqueous mixtures of MEA with MDEA, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1992, 37, 96-100.

Siriwardane R., Shen M. S., Fischer E., Poston J., Adsorption of CO_2 on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energy and Fuels*, 2001, 15, 279-284

Song, H. Y., Cho K. W., Lee K. H., Adsorption of Carbon Dioxide on the Chemically Modified Silica Adsorbents, *Journal of non-Crystalline Solids*, 1998, 242, 69-80

Suzuki K., Sue H., Itou M., Smith R. L., Inomata H., Arai K., Saito S., Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol,

carbon dioxide-1propanol, methane-ethanol, methane-1propanol, ethane-ethanol and ethane-1propanol systems, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1990, 35, 63-66

Suzuki T., Sakoda A., Suzuki M., Izumi J., Recovery of Carbon Dioxide from Stack Gas by Piston driven Ultra Rapid PSA, *Journal of Chemical & Engineering of Japan*, 1997, 30, 6.

Takeuchi K., Matsumura K., Yaginuma K., vapor liquid equilibria for multicomponent systems containing Methanol-acid gases, 1- The solubility of inert gases in Methanol, *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 14, 255-263.

Torp Tore A., "SACS" – Saline Aquifer CO_2 Storage, Final Technical Report, February 2000, A High Pressure Carbon Dioxide Separation Process for IGCC Plants.

Vilcu R., Gainar I., Anitescu G., The influence of the DiIsoPropanolAmine addition on the carbon dioxide absorption in Di-Methyl-Ether Polyethylene Glycols at high pressures, *Revue Roumaine de Chimie*, 1997, 42, 1, 63-66.

Wainwright M. S., Ahn T., Trimm D. L., Cant N. W., Solubility of Hydrogen in alcohols and esters, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1987, 32, 22-24.

Weber W., Zeck S., Knapp H., Gas solubilities in liquid solvents et high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N_2, CO_2, and CH_3OH, *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 18, 253-278

Xiao J., Li C. W., Li M. H., Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol and MonoEthanolAmine, *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 161-175.

Xu Y, Schutte R. P., Hepler L. G. Solubilities of CO_2, H_2S and SO_2 in Physical Solvents, *The Canadian Chemical Engineering Journal*, juin 1992, 70, 569-573.

Yeh A. C., Bai H., Comparison of ammonia and MonoEthanloAmine to reduce CO_2 greenhouse gas emmissions, *The Science of the Total Environment*, 1999, 228, 121-133.

Yong Z., Lata V., Rodrigues A., Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, 45, 1093-1095

Yoon J. H., Lee H. S., Lee H., High pressure vapor liquid equilibria for carbon dioxyde + methanol, carbon dioxide + ethanol and carbon dioxide + methanol + ethanol, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1993, 38, 53-55

Annexes

Annexe 1 : Risques liés aux produits

Alkanolamines	N0 CAS	Symbole	Identification des dangers	Risques particuliers	inflammabilité	point d'éclair	LEI-LES %vol	Ecotoxicité
MEA	141-43-5	Xn	nocif par inhalation, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau	réglementation allemande : MAK 2 ml/m3, BAT 5,1 ml/m3, risque toxique pour l'embryon si non respect,	Combustible, décomposition en gaz nitreux	85°C	2,5-13,1	biodégradabilité facile
DEA	111-42-2	Xn	nocif en cas d'ingestion, irritant pour la peau	T>270°C : décomposition	Combustible, décomposition en gaz nitreux	177°C	1,7-6,4	biodégradabilité bonne : "peu polluant"
MDEA	105-59-9	Xi	irritant pour la peau, pour les yeux	ne pas jeter à l'égout	Combustible, décomposition en gaz nitreux	137°C	0,9-8,4	biodégradabilité facile, neutraliser avant évacuation
DIPA	108-18-9	F, C	facilement inflammable, corrosif, nocif par inhalation et ingestion	provoque des brûlures	éloigner tout source d'ignition	-17°C	1,5-8,5	substance polluante
DGA	929-06-6	C	Corrosif, nocif par contact avec la peau	brûlure, irritation par inhalation, œdème	Combustible, décomposition en gaz oxydes d'azote	127°C	2-15,5	facilement éliminable, ne pas évacuer dans les eaux naturelles ou les égouts
AMP	124-68-5	Xi	Irritant pour les yeux et la peau,	Irritant, risques systémique : troubles du système nerveux central	Combustible, risque d'explosion	67°C	nd	Peu entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
Piperazine	110-85-0	C	Corrosif	provoque des brûlures		65°C		Nocif pour l'environnement aquatique, Peu entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
Solvants Physiques								
NMP	872-50-4	Xi	Irritant	embryotoxique (souris) ; RFA, MAK 19 ml/m3, BAT 80 ml/m3, pas de risque pour l'embryon en dessous de ces valeurs	modérément inflammable	91°C	1,3-9,5	biodégradabilité facile,
méthanol	67-56-1	F, T	toxique par ingestion, contact avec la peau et inhalation, effets irréversibles très graves	France : VLE 1000 ppm VME 200 ppm MAK 200 ml/m3	facilement inflammable	12°C	6,7-36,5	biodégradabilité facile, effets nocifs pour les milieux aquatiques
Selexol	24991-55-7			faible activité mutagène observée in vitro, pas de valeurs limites		135°C	nd	
Propylene Carbonate	108-32-7	Xi	irritant pour les yeux		inflammable	123°C	1,8-4,3	

MAK, BAT : valeurs limites moyenne et maximale d'exposition dans les locaux de travail selon la réglementation allemande

Annexe 2 : Schéma de principe de l'IGCC de Puertollano

L'unité de Puertollano est constitué de quatre sous ensembles principaux qui sont :

L'unité de séparation de l'air

La gazéification

Le traitement des gaz

Le cycle combiné

Ces sous ensembles sont reliés entre eux par des flux de matière, dans le représentation de la Figure A2-1 la colonne de saturation du gaz de synthèse, ainsi que la dilution à l'azote sont contenues dans le sous ensemble Unité de traitement des gaz :

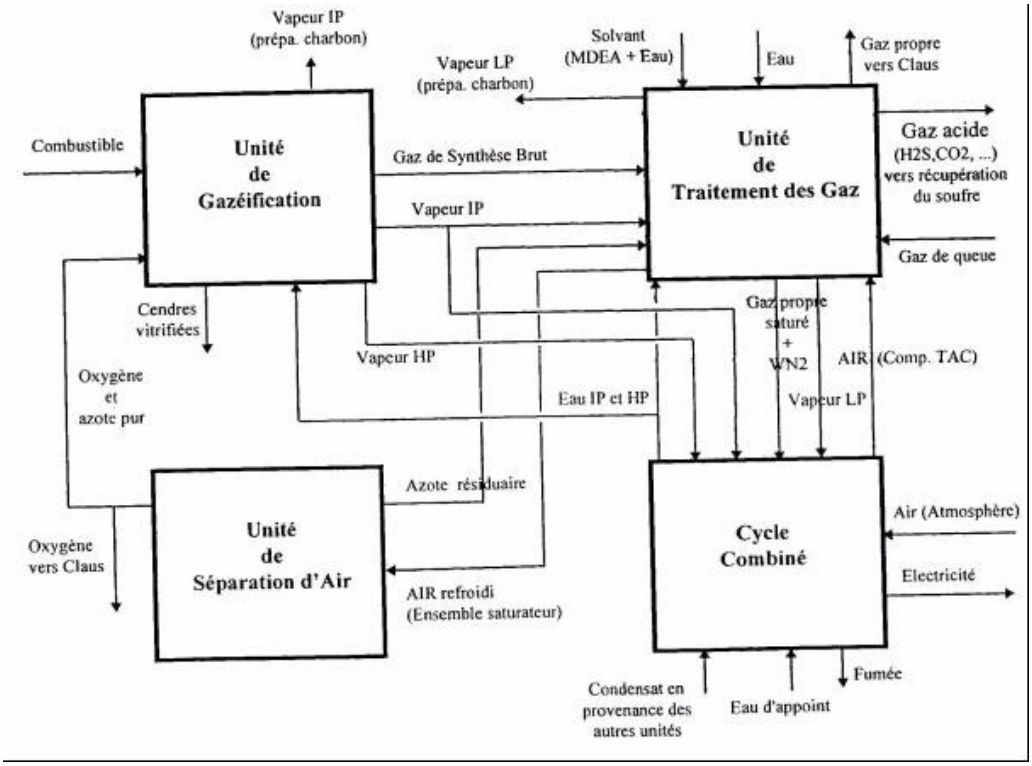


Figure A2-1 : Schéma de principe de l'IGCC, source EdF

Annexe 3 : Comparaison des procédés, schémas et bilans matières

Annexe 4 : Schémas et bilans matières de l'IGCC avec capture du CO_2

Unité de séparation de l'air

	1	A-AIR	AG-N2COM	AG-MPN2	AG-OXCH	AG-MPN2	AG-N2FIL
T (°C)	166,6	15	60	140	94,3	140	60
P (bar)	19,8	0,931	34	27	31,5	27	49
Fraction vapeur	1	1	1	1	1	1	1
Débit molaire (kmol/s)	2,651	0	0,005	0,073	0,966	0,073	0,033
Débit massique (kg/s)	74,023	0	0,142	2,04	30,722	2,04	0,914
Composition massique (kg/s)							
H_2O	0,744	0	0	0	0	0	0
CO_2	0,059	0	0	0	0	0	0
N2	72,315	0	0,142	2,038	3,182	2,038	0,913
AR	0,222	0	0	0	1,253	0	0
O_2	0,682	0	0	0,002	26,287	0,002	0,001
Composition molaire (kmol/s)							
H_2O	0,041	0	0	0	0	0	0
CO_2	0,001	0	0	0	0	0	0
N_2	2,581	0	0,005	0,073	0,114	0,073	0,033
AR	0,006	0	0	0	0,031	0	0
O_2	0,021	0	0	0	0,821	0	0

Gazéification

	G-SHP	G-MPSBA	G-CHV	G-CHVD	G-GHOT	G-GCEND	G-GECOO	G-GSCRUB	G-GQGAZO	GT-GR
T (°C)	244	239,8		50	1590	1590	235	234,2	240,5	123,4
P (bar)	36	33,3	34	27	25	25	24,3	24,3	25,2	23,6
Fraction vapeur	1	1		0,96	1	1	1	1	1	1
Débit molaire (kmol/s)	0,18	0,369	0	0,789	2,861	2,861	6,648	2,898	3,787	3,042
Débit massique (kg/s)	3,24	6,645	0	4,58	61,823	61,823	144,009	62,878	82,186	65,451
Composition massique (kg/s)										
H_2O	3,24	6,645	0	0,621	2,949	2,949	6,797	2,949	3,848	5,534
H_2S	0	0	0		0,271	0,271	0,624	0,271	0,354	0,27
CO_2	0	0	0		4,02	4,02	9,264	4,02	5,245	4,016
H_2	0	0	0	1,355	1,441	1,441	3,321	1,441	1,88	1,441
N_2	0	0	0	0,317	5,537	5,537	14,28	6,592	8,743	6,592
CO	0	0	0		46,311	46,311	106,737	46,31	60,426	46,307
AR	0	0	0		1,253	1,253	2,888	1,253	1,635	1,253
CH4	0	0	0		0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
COS	0	0	0		0,041	0,041	0,094	0,041	0,053	0,036
O_2	0	0	0	2,287	0	0	0,002	0,001	0,002	0,001
Composition molaire (kmol/s)										
H_2O	0,18	0,369	0	0,034	0,164	0,164	0,377	0,164	0,214	0,307
H_2S	0	0	0		0,008	0,008	0,018	0,008	0,01	0,008
CO_2	0	0	0		0,091	0,091	0,211	0,091	0,119	0,091
H_2	0	0	0	0,672	0,715	0,715	1,647	0,715	0,933	0,715
N_2	0	0	0	0,011	0,198	0,198	0,51	0,235	0,312	0,235
CO	0	0	0		1,653	1,653	3,811	1,653	2,157	1,653
AR	0	0	0		0,031	0,031	0,072	0,031	0,041	0,031
CH4	0	0	0		0	0	0	0	0	0
COS	0	0	0		0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
O_2	0	0	0	0,071	0	0	0	0	0	0
Constituants non conventionnels										
Mass Flow kg/sec										
Charbon (CHV)			31,07		0	0	0	0	0	
COKE			0		0	0	0	0	0	
Cendres (ASH)			0		6,267	1,197	1,197	0	0	

Traitement des gaz – Désulfuration et conversion du CO

	T-GHYDRO	T-GABSI	T-GPROP	T-GAZACI	T-SH2	T-SH3	T-SH6	T-SH8	T-SH9	T-SH10	T-SGAZ	T-F1
T (°C)	140,6	24,7	34,5	34	273,1	469,4	357,2	240	272,9	172,3	35	12,4
P (bar)	23,2	23,2	22,5	2	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	23,5	23,5
Fraction vapeur	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,997
Débit molaire (kmol/s)	3,042	2,739	2,726	0,016	4,716	4,716	4,716	4,716	4,716	4,716	4,237	4,237
Débit massique (kg/s)	65,451	59,995	59,449	0,592	95,3	95,3	95,3	95,3	95,3	95,3	86,344	86,344
Composition massique (kg/s)												
H_2O	5,524	0,077	0,119	0,008	35,97	20,261	11,131	11,131	8,582	8,582	0,253	0,253
H_2S	0,29	0,289	0,001	0,285	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
CO_2	4,042	4,036	3,738	0,298	3,738	42,113	64,418	64,418	70,644	70,644	70,036	70,036
H_2	1,441	1,441	1,441	0	1,441	3,198	4,22	4,22	4,505	4,505	4,501	4,501
N_2	6,592	6,592	6,591	0	6,591	6,591	6,591	6,591	6,591	6,591	6,584	6,584
CO	46,307	46,305	46,304	0,001	46,304	21,88	7,684	7,684	3,721	3,721	3,717	3,717
AR	1,253	1,253	1,253	0	1,253	1,253	1,253	1,253	1,253	1,253	1,251	1,251
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Composition molaire (kmol/s)												
H_2O	0,307	0,004	0,007	0	1,997	1,125	0,618	0,618	0,476	0,476	0,014	0,014
H_2S	0,009	0,008	0	0,008	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0,092	0,092	0,085	0,007	0,085	0,957	1,464	1,464	1,605	1,605	1,591	1,591
H_2	0,715	0,715	0,715	0	0,715	1,587	2,093	2,093	2,235	2,235	2,233	2,233
N_2	0,235	0,235	0,235	0	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235	0,235
CO	1,653	1,653	1,653	0	1,653	0,781	0,274	0,274	0,133	0,133	0,133	0,133
AR	0,031	0,031	0,031	0	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Traitement des gaz – Séparation du CO_2

	T-F2	T-PG	T-RS1	T-LEG1	S33	S34	S14	T-GA2	T-RS4	T-RS5	T-LS1	T-LS2
T (°C)	-30	-28,2	-9,7	-11,5	-11,5	-16,6	-22,6	-27,3	-27,3	25,5	33,2	33,9
P (bar)	23,6	23,5	23,7	10	10	5	2,7	1,4	1,4	1,4	1,4	23,6
Fraction vapeur	0,996	1	0	1	0	1	1	1	0	0,032	0	0
Débit molaire (kmol/s)	4,237	2,69	13,59	0,169	13,421	0,426	0,435	0,32	12,24	12,24	11,887	11,887
Débit massique (kg/s)	86,344	19,042	454,72	5,955	448,764	18,326	19,091	14,085	397,262	397,262	381,693	381,693
Composition massique (kg/s)												
H_2O	0,253	0	0,253	0	0,253	0	0	0	0,253	0,253	0,253	0,253
H_2S	0,001	0	0,001	0	0,001	0	0	0	0,001	0,001	0	0
CO_2	70,036	3,502	75,541	5,345	70,196	17,834	18,97	14,036	19,356	19,356	3,697	3,697
H_2	4,501	4,492	0,066	0,058	0,009	0,008	0	0	0	0	0	0
N_2	6,584	6,312	0,57	0,299	0,272	0,231	0,037	0,003	0	0	0	0
CO	3,717	3,536	0,358	0,178	0,181	0,151	0,027	0,002	0	0	0	0
AR	1,251	1,171	0,146	0,065	0,08	0,065	0,014	0,002	0	0	0	0
METHANOL	0	0,028	377,784	0,011	377,772	0,037	0,043	0,042	377,651	377,651	377,742	377,742
Composition molaire (kmol/s)												
H_2O	0,014	0	0,014	0	0,014	0	0	0	0,014	0,014	0,014	0,014
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	1,591	0,08	1,716	0,121	1,595	0,405	0,431	0,319	0,44	0,44	0,084	0,084
H_2	2,233	2,228	0,033	0,029	0,004	0,004	0	0	0	0	0	0
N_2	0,235	0,225	0,02	0,011	0,01	0,008	0,001	0	0	0	0	0
CO	0,133	0,126	0,013	0,006	0,006	0,005	0,001	0	0	0	0	0
AR	0,031	0,029	0,004	0,002	0,002	0,002	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0,001	11,79	0	11,79	0,001	0,001	0,001	11,786	11,786	11,789	11,789

Traitement des gaz – Séparation du CO_2

	T-LS4	T-GA3	T-GA4	S15	S5	S17	S29	S19	T-PG1	T-GPROPH
T (°C)	-30	25	-30	21	-30	-30	30	41,6	18,3	131
P (bar)	23,6	1,2	1,2	5	5	5	95	150	23,5	23,5
Fraction vapeur	0	1	1	1	0	1	0	0	1	1
Débit molaire (kmol/s)	11,887	0,419	0,358	1,539	0,004	1,535	1,535	1,535	2,69	2,69
Débit massique (kg/s)	381,693	17,724	15,732	67,236	0,15	67,086	67,086	67,086	19,042	19,042
Composition massique (kg/s)										
H_2O	0,253	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	3,697	15,757	15,688	66,529	0,029	66,5	66,5	66,5	3,502	3,502
H_2	0	0	0	0,009	0	0,009	0,009	0,009	4,492	4,492
N_2	0	0	0	0,272	0	0,272	0,272	0,272	6,312	6,312
CO	0	0	0	0,181	0	0,18	0,18	0,18	3,536	3,536
AR	0	0	0	0,08	0	0,08	0,08	0,08	1,171	1,171
METHANOL	377,742	1,967	0,044	0,165	0,121	0,045	0,045	0,045	0,028	0,028
Composition molaire (kmol/s)										
H_2O	0,014	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0,084	0,358	0,356	1,512	0,001	1,511	1,511	1,511	0,08	0,08
H_2	0	0	0	0,004	0	0,004	0,004	0,004	2,228	2,228
N_2	0	0	0	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,225	0,225
CO	0	0	0	0,006	0	0,006	0,006	0,006	0,126	0,126
AR	0	0	0	0,002	0	0,002	0,002	0,002	0,029	0,029
METHANOL	11,789	0,061	0,001	0,005	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Cycle combiné

	955	956	C-AIRIN	C-FGTOUT	C-PCI	C-REBOUI	C-SBACA	C-SMXIP2	C-STURHP	C-STURIP	C-STURLP
T (°C)	155,4	164,1	15	539,3	301,4		209	314	499,7	516,1	269,1
P (bar)	24	6,7	1,013	1,045	32,1		6	32,1	117,1	28,745	5,032
Fraction vapeur	0	1	1	1	1		1	1	1	1	1
Débit molaire (kmol/s)	0,71	0,71	20,43	21,979	1,124	0	0,307	5,946	6,178	4,867	5,218
Débit massique (kg/s)	12,798	12,798	589,449	591,045	20,241	0	5,526	107,114	111,304	87,681	94,008
Composition massique (kg/s)											
H_2O	12,798	12,798	3,714	70,5	20,241	0	5,526	107,114	111,304	87,681	94,008
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0	0,295	9,331	0	0	0	0	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N_2	0	0	442,535	432,326	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	0	0	7,403	7,31	0	0	0	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0	135,503	71,159	0	0	0	0	0	0	0
NO_2	0	0	0	0,009	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0,417	0	0	0	0	0	0	0
Composition molaire (kmol/s)											
H_2O	0,71	0,71	0,206	3,91	1,124	0	0,307	5,946	6,178	4,867	5,218
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0	0,007	0,212	0	0	0	0	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N_2	0	0	15,797	15,433	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	0	0	0,185	0,183	0	0	0	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0	4,235	2,224	0	0	0	0	0	0	0
NO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0,0140	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Cycle combiné

	C-VAPCI	C-WAPPT	C-WBACA1	C-WBAHP2	C-WEXBLP	C-WHPOUT	C-WIPU	C-WOUTBA	C-WPHMIN	C-WPHP	C-WPIP
T (°C)	317	20	139		162	307,4	155,9	154,6	154,6	154,6	154,6
P (bar)	32	9,5	9		6,5	139,37	73,37	5,37	5,37	5,37	5,37
Fraction vapeur	1	0	0	0,999	1	0	0	0	0	0	0
Débit molaire (kmol/s)	1,124	2,436	13,466	0	0,246	5,383	2,884	15,579	5,896	7,016	3,057
Débit massique (kg/s)	20,241	43,877	242,594	0	4,426	96,983	51,952	280,666	106,216	126,395	55,07
Composition massique (kg/s)											
H_2O	20,241	43,877	242,594	0	4,426	96,983	51,952	280,666	106,216	126,395	55,07
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Composition molaire (kmol/s)											
H_2O	1,124	2,436	13,466	0	0,246	5,383	2,884	15,579	5,896	7,016	3,057
H_2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Cycle combiné

	C-WPLP	CA-AIR	CA-AIRH2	COSHIFV	S11	S13
T (°C)	154,6	392,2	127,3	307,4	245,8	245,8
P (bar)	5,37	15,181	15,181	32,1	37	37
Fraction vapeur	0	1	1	1	1	1
Débit molaire (kmol/s)	0,734	4,092	4,092	1,99	0,995	0,515
Débit massique (kg/s)	13,227	118,064	118,064	35,85	17,922	9,273
Composition massique (kg/s)						
H_2O	13,227	0,744	0,744	35,85	17,922	9,273
H_2S	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0,059	0,059	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0
N_2	0	88,638	88,638	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0
AR	0	1,483	1,483	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0
O_2	0	27,141	27,141	0	0	0
NO_2	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0
Composition molaire (kmol/s)						
H_2O	0,734	0,041	0,041	1,99	0,995	0,515
H_2S	0	0	0	0	0	0
CO_2	0	0,001	0,001	0	0	0
H_2	0	0	0	0	0	0
N_2	0	3,164	3,164	0	0	0
CO	0	0	0	0	0	0
AR	0	0,037	0,037	0	0	0
CH_4	0	0	0	0	0	0
O_2	0	0,848	0,848	0	0	0
NO_2	0	0	0	0	0	0
NO	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0

ETUDE DE LA CAPTURE DU CO_2 PAR ABSORPTION PHYSIQUE DANS LES SYSTEMES DE PRODUCTION D'ELECTRICITE BASES SUR LA GAZEIFICATION DU CHARBON INTEGREE A UN CYCLE COMBINE

Résumé

La volonté de réduction des émissions de gaz à d'effet de serre est à l'origine de l'étude de la capture du CO_2 dans les systèmes de production d'électricité à base de gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné. Une étude comparative des procédés de capture de CO_2 retenus dans la littérature (MEA-MDEA, AMP, N-Méthyl-Pyrrolidone et méthanol) a conduit au choix de l'absorption physique par le méthanol.

La simulation du fonctionnement de l'IGCC avec capture de CO_2 a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus™. Les intégrations du procédé choisi, et du procédé de conversion du monoxyde de carbone dans l'IGCC, ont été effectuées en amont de la turbine à combustion. Les résultats ont montré que la performance en terme de puissance nette produite et de rendement électrique décroît sensiblement. Une étude paramétrique a été conduite afin de préciser l'influence du taux de vapeur introduit pour la conversion du CO ; du taux d'absorption; de la pression de régénération et de déterminer des conditions optimales de séparation.

Dans le but d'améliorer la prise en compte de la solubilité de l'hydrogène dans le méthanol et d'étudier son influence sur la séparation, les mesures de solubilité de l'hydrogène dans le méthanol pour cinq isothermes 248; 263; 278; 291 et 308 K ont été obtenues. La technique expérimentale consiste en une technique statique-analytique avec échantillonnage de la phase liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse. Les paramètres du coefficient d'interaction binaire du modèle thermodynamique ont pu être ajustés en utilisant ces résultats. Il s'avère que cet ajustement entraîne très peu d'écart sur le rendement électrique. La baisse des performances de l'IGCC avec capture du CO_2 est très importante, la différence de rendement électrique est de 8,88 %.

Mots clés : IGCC, absorption physique, méthanol, capture, dioxyde de carbone, hydrogène, solubilité

STUDY OF THE CO_2 CAPTURE WITH PHYSICAL ABSORPTION IN AN ELECTRICITY PRODUCTION SYSTEM BASED ON COAL GASEIFICATION WITH AN INTEGRATED COMBINED CYCLE

Abstract

The reduction of greenhouse gas emissions call for new strategies toward the use of fossil fuels. The study is aimed to assess the possibility of reducing CO_2 emission from an Integrated Gasification Combined Cycle plant. A comparative study of the CO_2 capture processes retained in literature (MEA-MDEA, AMP, N-Methyl-Pyrrolidone and methanol) led to the choice of the physical absorption by methanol.

The simulation of the IGCC with CO_2 capture was carried out with the Aspen Plus™ software. Integrations of the chosen process, and of the carbon monoxide conversion process in the IGCC, were carried out upstream of the combustion turbine. The results showed that the performance in term of the power output and electric efficiency decrease appreciably. A parametric study was led in order to specify the influence of the vapor rate introduced for the CO conversion; absorption rate; regeneration operating pressure and to determine the optimum conditions for separation.

With the aim to improve the calculation of the hydrogen solubility in methanol and to study its influence, measurements of hydrogen solubility in methanol for five isotherms 248; 263; 278; 291 and 308 K were obtained. The experimental technique consisted in a static-analytic method with liquid phase sampling and analysis by a gas chromatography. The parameters of the binary interaction coefficient of the thermodynamic model were adjusted on these results. It appears that this adjustment involves a very little variation on the electric efficiency. The fall of the performances remains however very important. A final efficiency loss of 8,8 % was found in comparison with a standard IGCC.

key words : IGCC, physical absorption, methanol, capture, carbon dioxide, hydrogen, solubility

Laboratoire d'accueil :	Centre d'Energétique - Ecole des Mines de Paris 60 Bd Saint-Michel - F-75272 Paris Cedex 06 35 rue Saint Honoré - F-77305 Fontainebleau Cedex
Thèse présentée par :	DESCAMPS Cathy, le 1er juin 2004
Discipline :	" Génie des Procédés " - Ecole des Mines de Paris