

THE SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF *N*-METHYLDIETHANOLAMINE (MDEA) AND TRIETHYLENE TETRAMINE (TETA).

2. MODELING♦

LA SOLUBILITE DU CO₂ DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE *N*-METHYLDIETHANOLAMINE (MDEA) ET TRIETHYLENE TETRAMINE (TETA).

2. MODELISATION

Jean-Marc Amann, Chakib Bouallou*

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Centre Énergétique et Procédés, 60 Boulevard Saint Michel, 75006 Paris, France

*Corresponding author: chakib.bouallou@ensmp.fr

Received: 16/01/2008

Accepted after revision: 27/03/2008

Abstract: A new solvent based on a blend of *N*-methyldiethanolamine (MDEA) and Triethylene Tetramine (TETA), an amine very reactive with CO₂, was proposed for CO₂ post-combustion capture in power plants. The new solubility data generated in our experimental work (Part I) were modelled with the Non Random Two Liquids (NRTL) electrolyte model. The chemical reactions used for the data regression are those relating to the H₂O-MDEA-CO₂ system and two reactions with TETA: amine dissociation

♦ Paper presented at the fifth edition of: “Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFrRoCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

and bicarbamate reversibility to bicarbonate. Objective function is of the Maximum likelihood type. Twenty-two parameters have been regressed on the whole experimental data: pressure, temperature, compositions of the liquid and gas phase (198 experimental points). These parameters are the reaction equilibrium constants of the chemical reactions including TETA, the binary interaction parameters between MDEA and TETA and the electrolytic interaction pair's parameters relating to the NRTL electrolyte model. The average relative deviation on the pressure was calculated for each solvent. The deviation is acceptable, with a value ranging between 12.8 and 23.2%. For the solvent with the higher ratio between TETA concentration and MDEA concentration, the deviation is higher at 38.2%. The average and high pressures are well represented by the model. The error is more important at low CO₂ loadings.

Keywords: *N-methyldiethanolamine (MDEA), triethylene tetramine (TETA), NRTL electrolyte model, CO₂ solubility*

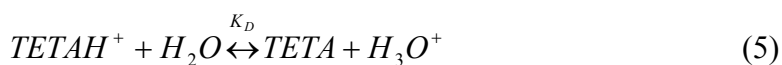
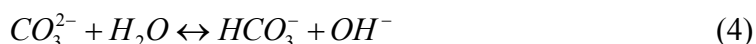
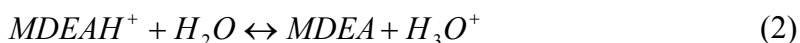
INTRODUCTION

Un solvant à base de *N*-methyldiéthanolamine (MDEA) et de triéthylène tétramine (TETA), une amine très réactive avec le CO₂, a été proposé pour le captage post-combustion du CO₂ contenu dans les fumées des centrales électriques. Le choix du modèle thermodynamique est déterminant pour la représentation de l'équilibre liquide-vapeur du système CO₂-H₂O-MDEA-TETA. Ce modèle doit permettre le calcul de la solubilité du CO₂ dans le nouveau solvant afin de connaître le débit de solvant nécessaire au captage du CO₂ lorsqu'il est utilisé dans un procédé d'absorption chimique. Il doit également permettre le calcul de la fraction du solvant dans une phase vapeur riche en CO₂ afin d'estimer la quantité de solvant perdu par vaporisation. Pour les procédés d'absorption chimique, c'est le modèle NRTL électrolyte qui est 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.

CHEMIN REACTIONNEL

La TETA est une tétramine pouvant réagir de multiples façons avec les autres constituants. Pour le chemin réactionnel, nous nous sommes basés sur le taux de charge maximal théorique qu'il est possible d'atteindre. Dans le cas de la MEA, ce taux de charge est de 0,5 mol CO₂ / mol MEA. Il faut donc théoriquement deux moles de MEA pour fixer une mole de CO₂. Par analogie, la TETA, qui a quatre fonctions amines, devrait permettre d'atteindre un taux de charge théorique de 2 mol CO₂ / mol TETA. Deux moles de CO₂ seraient fixées par mole de TETA. Nous n'avons considéré que la réaction de formation d'un bicarbamate. La formation du monocarbamate et la protonation de l'amine ont été négligées. Les réactions chimiques mises en jeu sont

donc celles relatives à la MDEA (réactions 1 à 4) : dissociation de l'eau, dissociation de la MDEA, formation du bicarbonate et conversion du bicarbonate en carbonate. A ces réactions sont ajoutées la réaction de dissociation de la TETA (réaction 5) et la réaction de réversibilité du bicarbamate en bicarbonate (réaction 6). La réaction directe entre la TETA et le CO₂ se déduit par combinaison des réactions 5 et 6.



Le modèle NRTL électrolyte

Ce modèle est adapté au calcul des coefficients d'activité de systèmes électrolytiques en utilisant des paramètres d'interaction entre les différentes espèces. Le coefficient d'activité en phase liquide de chaque constituant est calculé à partir de l'énergie d'excès de Gibbs, g^{ex} .

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (n_i g^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (7)$$

Avec γ^i qui représente le coefficient d'activité du composant i , R est la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K), n est le nombre de mole (mol), g^{ex} représente l'énergie libre d'excès de Gibbs (J).

L'énergie d'excès de Gibbs est la somme des interactions locales $g^{ex,lc}$ et des interactions longue distance $g^{ex,LR}$.

$$g^{ex} = g^{ex,LR} + g^{ex,lc} \quad (8)$$

Ce modèle fait intervenir les interactions locales entre les molécules, les anions et les cations. Ces paramètres d'interaction peuvent être régressés sur des données expérimentales. La forme générale de ces paramètres est donnée par l'équation 9.

$$\tau = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (9)$$

Avec $\tau = \tau_{BB'}, \tau_{ca,B}, \tau_{B,ca}, \tau_{c'a,c''a}$ et $\tau_{ca',ca''}$, avec l'indice B représentant les molécules, les indices c, c' et c'' les cations et les indices a, a' et a'' les anions.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les différentes mesures de solubilité ont été effectuées entre 298 et 393 K dans des solutions aqueuses de MDEA activée par de la TETA. Pour chaque amine, deux valeurs de concentration ont été sélectionnées. Pour la MDEA, qui est l'élément de base du solvant, la concentration est approximativement de 1400 et 3400 mol.m⁻³. Pour la TETA, elle se situe aux alentours de 200 et 400 mol.m⁻³. La composition exacte pour chaque expérience est donnée dans la première partie de ce travail [1].

Le choix du modèle thermodynamique est très important. L'estimation des équilibres liquide-vapeur est différente suivant le modèle utilisé. Les données d'équilibre obtenues pour les différentes compositions du solvant aqueux utilisant le mélange MDEA et TETA ont été modélisées avec le modèle NRTL électrolyte d'Aspen PlusTM [2-3]. Ce logiciel possède un module de régression (DRS : Data Regression System) permettant d'ajuster les différents paramètres d'un modèle thermodynamique pour représenter les équilibres liquide-vapeur. Ce module a déjà été utilisé avec succès dans la littérature [4]. Ce logiciel possède des inserts, regroupant différents paramètres (constantes d'équilibre, paramètres d'interactions...), capables de représenter les équilibres liquide-vapeur des systèmes utilisant des amines connues telles que la MDEA. Nous n'avons donc pas régressé les données expérimentales avec les paramètres relatifs à la MDEA. Les paramètres déjà présents dans le logiciel ont été utilisés. Cela permet de représenter correctement l'équilibre du système H₂O-MDEA-TETA-CO₂ lorsque la concentration en TETA tend vers zéro.

Pour la MDEA, trois inserts ont été testés. Dans le logiciel Aspen PlusTM, ils sont nommés : EMDEA, MDEA et PMDEA. Les deux premiers inserts font appel au modèle NRTL électrolyte tandis que le dernier utilise le modèle thermodynamique SYSOP15 [3].

La solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA déterminée par le logiciel a été comparée aux données de Austgen et Rochelle [5] et Jou et al. [6]. La figure 1 représente la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA à 2000 mol.m⁻³ et la figure 2 la solubilité du CO₂ dans une solution aqueuse de MDEA à 4280 mol.m⁻³. Les différents inserts représentent de façon très satisfaisante les données expérimentales, excepté l'insert MDEA qui présente une déviation importante à 313 K aux taux de charge élevés pour la solution la plus concentrée en MDEA. Pour la modélisation des données expérimentales, l'insert EMDEA a été utilisé.

L'insert EMDEA qui a été sélectionné pour les simulations de captage du CO₂ par des solutions aqueuses de MDEA constitue donc la base du modèle thermodynamique pour le mélange d'amines. Les paramètres relatifs au système H₂O-MDEA-CO₂ sont inclus dans le modèle et n'ont pas été modifiés lors de l'ajustement des paramètres thermodynamiques.

La fonction objectif est du type Maximum likelihood qui est une généralisation de la méthode des moindres carrés. Avec cette fonction objectif, les paramètres sont régressés sur l'ensemble des données expérimentales : pression, température, fraction molaire en phase liquide et en phase gazeuse. Elle est définie par :

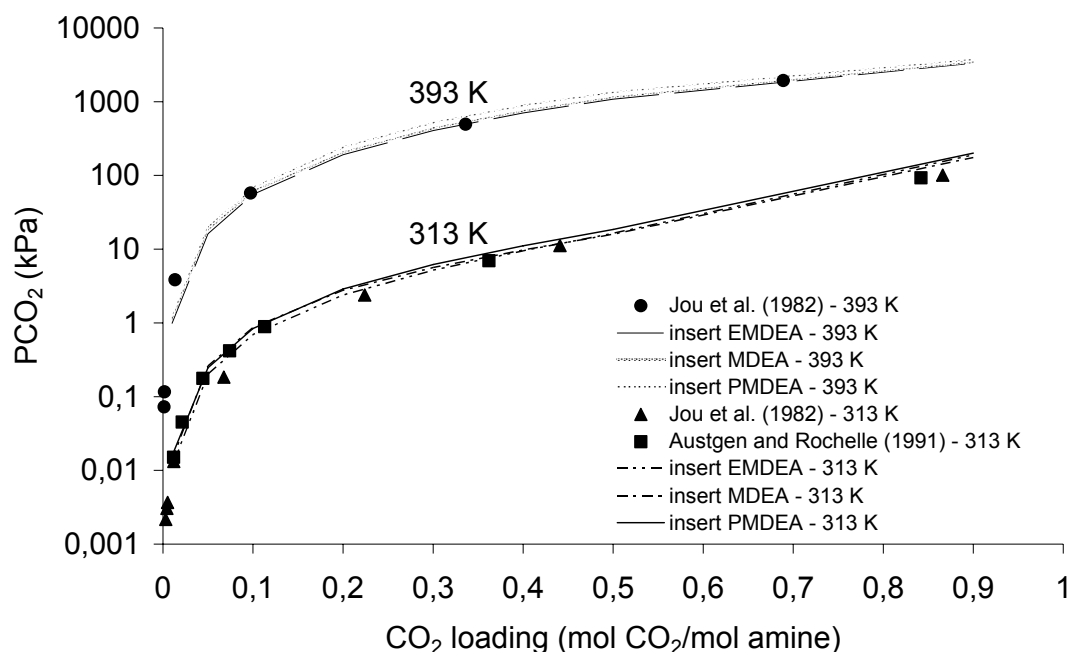


Figure 1. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA (2000 mol.m^{-3}) à 313 K et 393 K

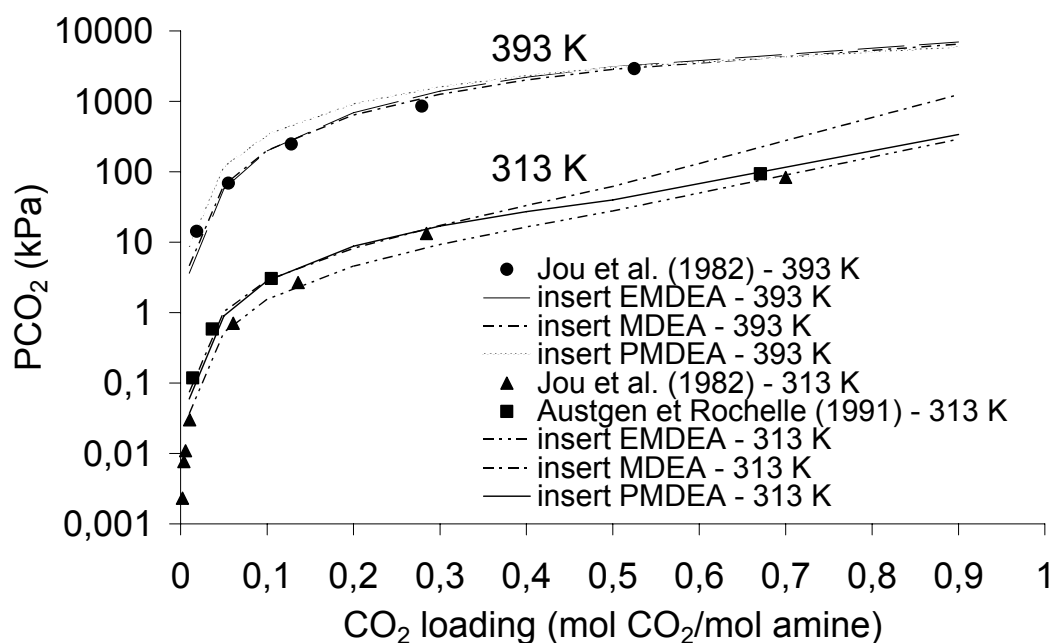


Figure 2. Solubilité du CO_2 dans une solution aqueuse de MDEA (4280 mol.m^{-3}) à 313 K et 393 K

$$F_{obj} = \sum_{n=1}^{NGR} PG_n \sum_{i=1}^{ND_n} \left[\left(\frac{T_{cal,i} - T_{exp,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC_n-1} \left(\frac{x_{cal,i,j} - x_{exp,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC_n-1} \left(\frac{y_{cal,i,j} - y_{exp,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Avec F_{obj} la fonction objectif, NGR le nombre de groupes de données, PG_n le poids du groupe n , ND_n le nombre de points expérimentaux dans le groupe de données n , NC_n le nombre de composés présents dans le groupe de données n et la déviation standard au point i pour la variable Z , T la température, P la pression, x la fraction molaire en phase liquide et y la fraction molaire en phase gazeuse, l'indice cal représente les valeurs calculées par la modèle et l'indice exp les valeurs expérimentales.

Une déviation standard peut être spécifiée pour chaque point expérimental. Pour notre système, quatre groupes de données ont été créés, un pour chaque composition du solvant. Nous avons considéré un poids équivalent pour chaque groupe. Pour faciliter la convergence de la régression, la pression partielle du CO_2 à l'équilibre a été utilisée à la place de la pression totale. Une fraction molaire du CO_2 en phase gazeuse de 1 a donc été spécifiée dans les groupes de données. La déviation standard pour chaque variable est la même dans les différents groupes (Tableau 1). Les déviations standard peuvent être données en valeur absolue ou relative. Une déviation suffisamment grande pour la pression a été choisie pour améliorer l'estimation de la température, variable pour laquelle les incertitudes sont bien moindres que pour la pression. Des essais avec une déviation plus faible conduisaient à des écarts de température entre la valeur calculée et la valeur expérimentale supérieure à 10 K.

Tableau 1. Déviation standard pour chaque variable

σ_T (K)	σ_P (%)	σ_x (%)	σ_y (-)
0,2	10	0,1	0,0001

La régression des données a été effectuée en ne considérant que les compositions apparentes, et non pas les compositions réelles. Seuls l'eau, le CO_2 , la MDEA et la TETA sont considérées lors de la régression.

Vingt-deux paramètres ont été régressés sur 198 points expérimentaux. Ces paramètres sont :

- Les constantes d'équilibre des réactions 5 et 6. Elles s'écrivent sous la forme :

$$K = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (11)$$

- Les paramètres d'interaction binaire entre la MDEA et la TETA et des paramètres d'interaction de paires électrolytiques relatifs au modèle NRTL électrolyte. L'écriture de ces paramètres a été simplifiée pour s'écrire sous la forme :

$$\tau = A + \frac{B}{T} \quad (12)$$

Les paramètres ajustés sont disponibles dans le tableau 2. La constante d'équilibre K_R (réaction 6) est très grande, impliquant que le bicarbamate est instable. Le dioxyde de carbone se trouve principalement sous forme de bicarbonate. Ce résultat ne représente pas forcément la réalité. Le schéma réactionnel simplifié pourrait être à l'origine de ce constat. Il aurait peut-être fallu décomposer la formation du bicarbamate en deux étapes incluant la formation du monocarbamate. De plus, il faut signaler que les paramètres thermodynamiques et les constantes d'équilibre du système H_2O -MDEA- CO_2 n'ont pas été modifiés. Le risque est que l'influence de la TETA sur ce système ne soit pas complètement prise en compte. Plusieurs auteurs ont ainsi recalculé des constantes d'équilibre supposées connues pour améliorer la précision du modèle thermodynamique [6-7].

Tableau 2. Régression des paramètres sur les données expérimentales

Paramètres	A	B (K^{-1})
K_D	-18,53	-2023,7
K_R	18,568	-2599,4
$\tau_{MDEA,TETA}$	-1,37169927	-139,71015
$\tau_{H_2O,TETAH^+,HCO_3^-}$	20,0	-3276,33587
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,H_2O}$	-7,92985057	989,230292
$\tau_{CO_2,TETAH^+,HCO_3^-}$	20,0	-7771,14794
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,CO_2}$	-0,12491408	-1694,26649
$\tau_{MDEA,TETAH^+,HCO_3^-}$	9,91981215	-1576,15049
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,MDEA}$	-0,94768997	-637,188235
$\tau_{MDEAH^+,HCO_3^-,TETAH^+,HCO_3^-}$	-10,5336211	3533,47469
$\tau_{TETAH^+,HCO_3^-,MDEAH^+,HCO_3^-}$	10,1586675	-233,252918

La précision du modèle thermodynamique est représentée par la déviation relative moyenne (DEV). Dans le cas de la pression, elle se calcule par :

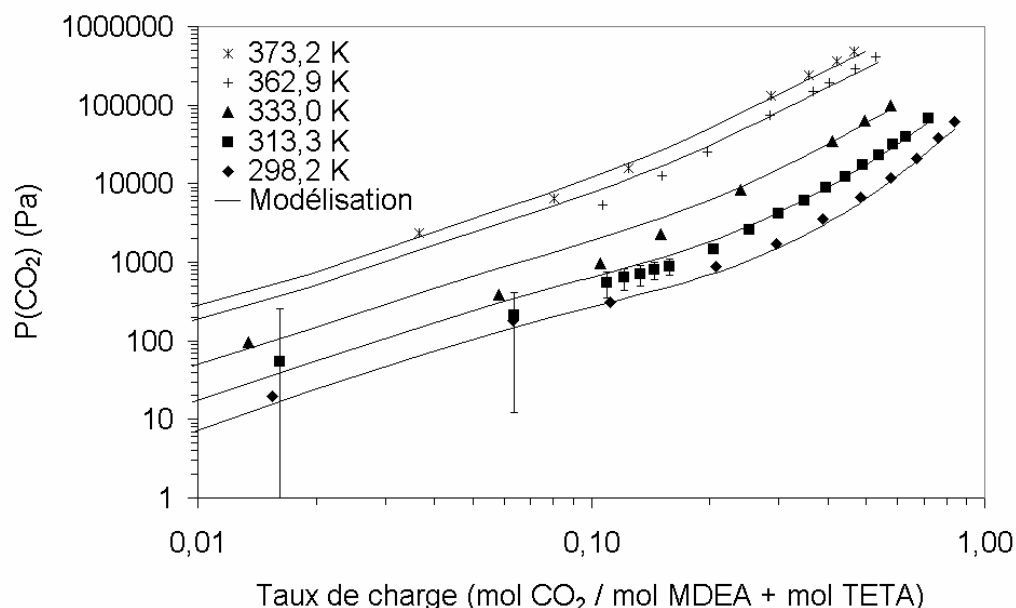
$$DEV(P) = \frac{100 \cdot \sum_{i=1}^{ND} \frac{|P_{cal,i} - P_{exp,i}|}{P_{exp,i}}}{ND} \quad (\%) \quad (13)$$

La déviation relative moyenne sur la pression a été calculée pour chaque composition du solvant (Tableau 3). Elle est acceptable pour tous les compositions du solvant sauf le numéro 2, avec une valeur comprise entre 12,8 et 23,2%. L'ordre de grandeur que l'on peut trouver dans la littérature se situe généralement autour de 15% [5, 8]. Nous avons remarqué que la solubilité à 298 K était en général mal représentée par le modèle thermodynamique. La déviation relative moyenne sur la pression a été recalculée sans ces valeurs. La précision est meilleure sauf pour le solvant 2. C'est la solubilité du CO_2 avec le solvant 4 qui est la mieux représentée.

Tableau 3. Déviation relative moyenne de la modélisation pour chaque composition

	DEV(P) (%)	DEV(P) (%) sans valeurs à 298 K
Composition 1	19,0	14,6
Composition 2	38,2	40,9
Composition 3	23,2	19,0
Composition 4	12,8	11,7

La figure 3 représente la solubilité du CO₂ déterminée expérimentalement avec la composition 4 du solvant et l'estimation par le modèle thermodynamique. Les moyennes et hautes pressions sont bien représentées par le modèle. L'erreur devient plus importante à faible taux de charge. Cela pourrait être dû à l'incertitude sur la mesure pour des pressions partielles en CO₂ relativement faible. En effet, les faibles variations de pression à faible taux de charge sont très sensibles à l'incertitude de la mesure. Les barres d'erreur sur la figure représentent une incertitude de ± 200 Pa. Elles sont très importantes aux plus faibles taux de charge. En comparant avec des données obtenues pour un solvant à base de MDEA, il semblerait que les pressions partielles en CO₂ mesurées soient surestimées à faible taux de charge. En effet, nos valeurs expérimentales obtenues avec le mélange MDEA-TETA sont supérieures à celles de la littérature pour un solvant à base de MDEA pour les plus faibles taux de charge. Or l'ajout d'une amine très réactive avec le CO₂, comme la MEA ou la TETA, implique une meilleure solubilité de ce gaz [5].

**Figure 3.** Solubilité du CO₂ dans le solvant MDEA + TETA (composition 4)

CONCLUSION

Les données d'équilibre obtenues pour les différents solvants étudiés ont été modélisées avec le modèle NRTL électrolyte. La fonction objectif est du type Maximum likelihood qui est une généralisation de la méthode des moindres carrés. Les paramètres ont été régressés sur l'ensemble des données expérimentales : pression, température, fraction molaire en phase liquide et en phase gazeuse. La régression des données est effectuée en ne considérant que les compositions apparentes, et non pas les compositions réelles. Seuls l'eau, le CO₂, la MDEA et la TETA sont considérés lors de la régression. Vingt-deux paramètres ont été régressés sur 198 points expérimentaux. Ces paramètres sont les constantes d'équilibre des différentes réactions chimiques incluant la TETA, les paramètres d'interaction binaires entre la MDEA et la TETA et des paramètres d'interaction de paires électrolytiques relatifs au modèle NRTL électrolyte. La déviation relative moyenne sur la pression a été calculée pour chaque solvant. Elle est généralement acceptable pour tous les solvants, avec une valeur comprise entre 12,8 et 23,2%. L'ordre de grandeur que l'on peut trouver dans la littérature se situe généralement autour de 15%. Nous avons remarqué que la solubilité à 298 K était en général mal représentée par le modèle thermodynamique. La déviation relative moyenne sur la pression a été recalculée sans ces valeurs, ce qui permet d'améliorer la précision. Les moyennes et hautes pressions sont bien représentées par le modèle. L'erreur devient plus importante à faible taux de charge. Cela pourrait être dû à l'incertitude sur les mesures expérimentales pour des pressions partielles en CO₂ relativement faible. Lors de la comparaison avec un solvant à base de MDEA, il semblerait que les pressions partielles en CO₂ mesurées soient surestimées à faible taux de charge.

REFERENCES

1. Amann, J.-M., Bouallou, C.: La solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses de *N*-methyldiethanolamine (MDEA) et triethylene tetramine (TETA). 1. Partie expérimentale, *Studii și Cercetări Științifice – Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară*, **2008**, **IX** (1), 121-130;
2. AspenTech: *Aspen Physical Property System - Physical Property Data 12.1*, juin **2003b**;
3. AspenTech: *Aspen Physical Property System - Physical Property Methods and Models 12.1*, juin **2003a**;
4. Aroua M.K., Haji-Sulaiman M.Z., Ramasamy K.: Modelling of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of AMP and MDEA and their blends using Aspenplus, *Separation and Purification Technology*, **2002**, **29**, 153-162;
5. Austgen D.M., Rochelle G.T.: Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1991**, **30** (3), 543-555;
6. Jou F-Y, Mather A., Otto F.: Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1982**, **21**, 539-544;

7. Dang H., Rochelle G.T.: CO₂ absorption rate and solubility in monoethanolamine/piperazine/water, *First National Conference on Carbon Sequestration*, Washington, DC, 14-17 may, **2001**;
8. Li Y.-G., Mather A.E.: Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **1994**, **33**, 2006-2015.