

ORIGINAL RESEARCH PAPER

REGENERATION OF AMMONIA SOLUTION FOR CO₂ CAPTURE IN POSTCOMBUSTION

REGENERATION D'UNE SOLUTION D'AMMONIAQUE POUR LE CAPTAGE DE CO₂ EN POSTCOMBUSTION

Carol Toro, Chakib Bouallou *

*MINES ParisTech-Centre Energétique et Procédés, 60 Boulevard Saint
Michel 75006 Paris, FRANCE*

*Corresponding author: chakib.bouallou@mines-paristech.fr

Received: July, 07, 2012

Accepted: January, 18, 2013

Abstract: This study investigated enthalpy of solutions and solubility for a NH₃/CO₂ system. Measurements were performed in a thermoregulated Lewis-type cell reactor, temperatures ranging from 278 to 303 K and mass concentrations from 2 wt% to 5 wt%. Enthalpies of solution of CO₂ and solubility have been obtained as function of loading, α (moles CO₂/mol NH₃). Results show that ammonia solutions concentrations of 3 and 5 wt% promote the formation of ammonium bicarbonate. Beside, ammonia concentration of 2 wt% promotes the formation of ammonium carbonate. Therefore, to use ammonia concentrations of 3 and 5 wt% need less energy that a concentration of 2 wt% to reverse the reaction. Regeneration system was simulated using Aspen plus™ software for a pulverised coal fired power plant (CF) in a post-combustion process. Model analysis established that NH₃ heat duty is lower than MEA and MDEA ones. The energy consumption reaches 2.83 GJ·t⁻¹ CO₂. Regarding heat duty and ammonia losses, 3 wt% NH₃ is the suitable concentration to capture CO₂.

Keywords: *alkanolamine, ammonia, carbon dioxide, enthalpy, heat duty*

INTRODUCTION

Actuellement, la production d'énergie est de plus en plus associée à une hausse simultanée d'émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) alors que l'usage de l'énergie est de loin la source la plus émettrice de ces gaz. De plus, la demande d'énergie de la population mondiale sera deux fois plus importante en 2030 par rapport à 2007 [1].

Une façon de limiter les émissions de GES comme le CO₂, consiste à développer des méthodes de captage dans les centrales thermiques. Il existe trois techniques de base pour piéger le CO₂ des flux d'émissions : la précombustion, la postcombustion et l'oxycombustion [2]. Chacune de ces techniques aura probablement son rôle à jouer à court et moyen terme, car chacune possède des caractéristiques qui la rendent avantageuse dans des circonstances données. La capture postcombustion joue un rôle clé dans la mise à niveau d'installations déjà existantes et dont la durée de vie est de plusieurs décennies. Les solvants chimiques sont à ce jour les solvants les plus envisagés pour le captage du CO₂ en postcombustion du fait de leur grande réactivité et leur capacité d'absorption intéressante [3, 4]. Cependant, un des enjeux principaux est de réduire la consommation d'énergie nécessaire pour la régénération du solvant. L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances de régénération de l'ammoniaque (NH₃). L'ammoniaque se présente comme une alternative par rapport aux solvants à base d'amines. En effet l'ammoniaque possède une grande capacité d'absorption, une basse chaleur de réaction, un faible coût de production et ne se dégrade pas. Par ailleurs, lors de la régénération, le CO₂ peut être libéré à pression élevée et des températures modérées. Un travail antérieur [5] a montré que l'ammoniaque présente une bonne capacité d'absorption par rapport à la MEA (MonoEthanolAmine), solvant pris comme référence pour la capture en postcombustion. De plus, la cinétique d'absorption de l'ammoniaque est plus favorable que celle de la MDEA (MethylDiEthanolAmine), solvant très connu pour sa faible consommation énergétique lors de la régénération.

MATERIELS ET METHODES

Le dispositif expérimental utilisé est un réacteur type cellule de Lewis (Figure 1) similaire à celui déjà présenté dans [6, 7]. La cellule permet de réaliser des mesures de cinétique d'absorption et de désorption et d'atteindre l'équilibre thermodynamique du système. L'appareil est constitué d'une double enveloppe en verre pyrex qui permet la circulation d'un fluide régulateur de température. La cellule peut supporter une pression maximale de 3 bars et une température de 423 K. Son diamètre intérieur est de 63×10^{-3} m. Le volume effectif de la cellule est de $369,7 \pm 0,3 \times 10^{-6}$ m³. Les extrémités de la cellule sont emmanchées sur deux brides métalliques et l'étanchéité est assurée par deux joints. La bride supérieure comporte un capteur de pression DRUCK qui permet de suivre l'évolution de la pression au cours du temps dans la phase gazeuse et une vanne par laquelle se fait l'injection de gaz pour les mesures de cinétique. La bride inférieure comporte une sonde de platine qui permet de mesurer la température de la phase liquide à chaque instant et une vanne de chargement de la solution. C'est aussi par cette vanne que le chargement de la solution en gaz s'effectue. L'agitation de la phase gazeuse est accomplie par une hélice à quatre pales de 40×10^{-3} m de diamètre. Elle est

entraînée par un barreau magnétique situé à l'intérieur de la cellule et mis en mouvement par un agitateur magnétique situé hors de la cellule. L'agitation magnétique de la phase liquide est assurée par une turbine de Rushton à six pales de $42,5 \times 10^{-3}$ m de diamètre. La vitesse d'agitation dans la phase liquide est mesurée par un tachymètre à photo réflexion de $\pm 0,02$ % de précision. Quatre baffles en téflon sont situés à l'intérieur de la cellule pour éviter la formation de vortex et pour maintenir en place un anneau central permettant de stabiliser et donc de fixer l'aire interfaciale. L'acquisition de la pression permet de déterminer les flux d'absorption et de désorption. Les mesures ont été réalisées dans une plage de température variant de 278 à 303 K et des concentrations en solutions aqueuses allant de 0,02 à 0,05 fractions massiques en ammoniac. Les solutions aqueuses d'ammoniac ont été préparées à partir d'une solution aqueuse d'ammoniac à 20 % en masse de NH₃ et l'eau distillée. L'eau et l'ammoniac sont dégazés séparément afin d'éviter toute trace de gaz dissous. Les quantités d'eau et de solution aqueuse d'ammoniac sont connues par pesée.

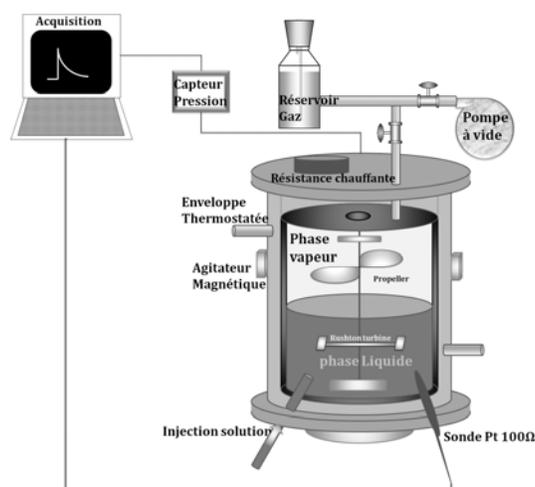


Figure 1. Schéma de principe de l'appareillage expérimental

RESULTATS ET DISCUSSION

La solubilité du CO₂

Les données d'équilibre sont obtenues par ajouts successifs de CO₂, permettant d'augmenter graduellement le taux de charge en CO₂ (moles de gaz qui peuvent contenir 1 mol de solvant). La pression partielle du CO₂ à l'équilibre est connue quand l'équilibre thermodynamique est atteint. Elle est calculée en soustrayant la tension de vapeur du solvant avant injection de CO₂ (P_{solv}) à la pression dans la cellule à l'équilibre ($P_{T,\text{eq}}$).

$$P_{\text{CO}_2,\text{eq}} = P_{T,\text{eq}} - P_{\text{solv}} \quad (1)$$

Pour chaque concentration, des mesures d'équilibre ont été réalisées entre 278 et 303 K. L'incertitude dans les mesures de solubilité est de ± 500 Pa.

La Figure 2 présente la variation de la pression partielle de CO_2 en fonction du taux de charge à différentes températures et à une concentration en NH_3 de 2 wt %. On observe que la solubilité du CO_2 augmente avec la pression et diminue avec la température.

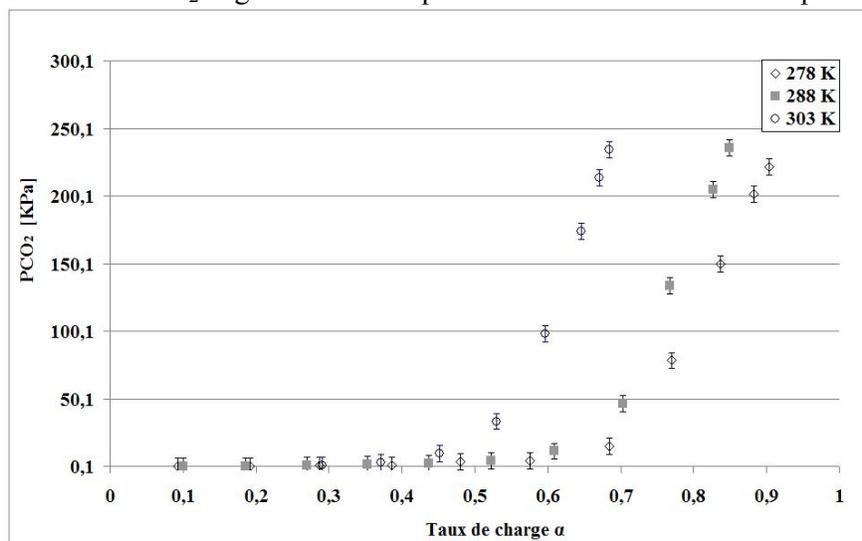


Figure 2. Variation de la pression partielle de CO_2 en fonction du taux de charge à différentes températures

La Figure 3 montre la variation de la pression partielle du CO_2 en fonction du taux de charge à différentes concentrations massiques de NH_3 et à une température de 303 K.

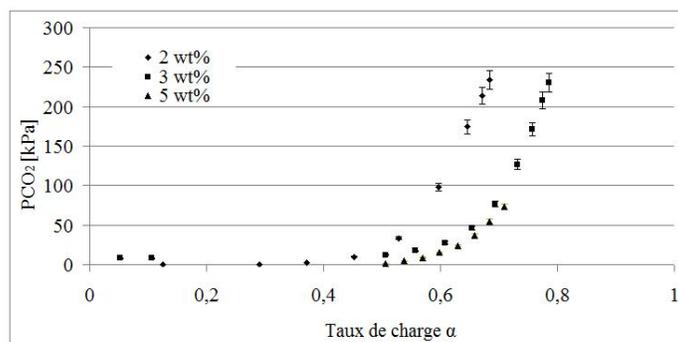


Figure 3. Variation de la pression partielle de CO_2 en fonction du taux de charge à différentes concentrations massiques

La solubilité du CO_2 augmente quand la concentration en ammoniacque est plus élevée. Cette augmentation est plus évidente quand la concentration en ammoniacque passe de 2 à 3 % en masse.

Enthalpie de la solution d'ammoniacque

L'enthalpie de solution représente la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur lors de la réaction chimique. Elle est caractéristique de l'énergie à fournir pour inverser la réaction chimique entre le CO_2 et le solvant. Elle dépend du taux de charge en CO_2 , de

la concentration en solvant et dans une moindre mesure de la température. Elle est généralement évaluée grâce à l'équation de Clausius Clapeyron:

$$\frac{\partial \ln(p_{CO_2})}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta H_{s,CO_2}}{R} \quad (2)$$

Où T est la température, R la constante de gaz parfaites, P_{CO_2} la pression partielle de CO₂, $\Delta H_{s,CO_2}$, est l'enthalpie de solution.

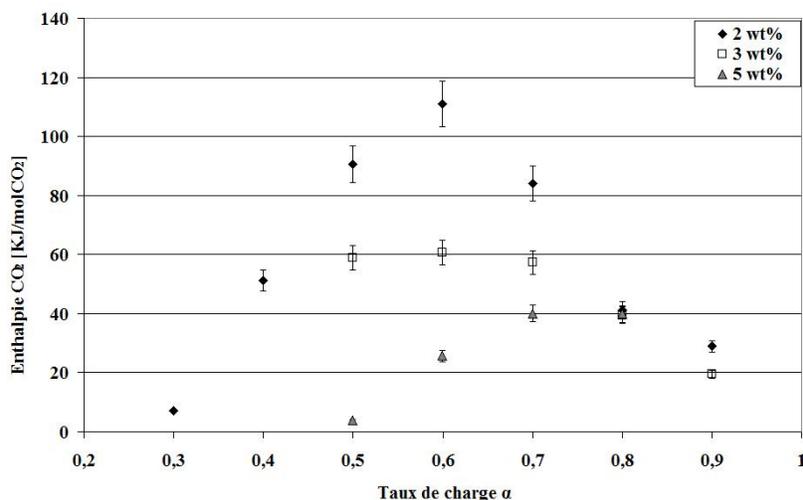
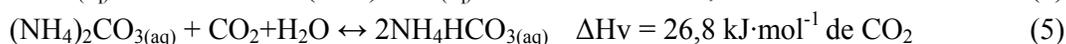
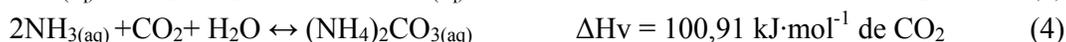


Figure 4. Enthalpie de solution de l'ammoniaque avec le CO₂ déterminée à 303 K

La Figure 4 présente la variation de l'enthalpie de solution en fonction du taux de charge (α) pour différentes concentrations massiques d'ammoniaque. On constate que l'enthalpie de la solution augmente quand la concentration en ammoniaque diminue. Cette observation est confirmée par la littérature. En effet, selon Darde *et al.* [8], l'énergie demandée pour inverser la réaction diminue avec la concentration en ammoniaque jusqu'à une concentration de 28 wt% en NH₃. Au-delà de cette concentration, l'énergie demandée augmente pour les fractions massiques élevées. Cette augmentation peut être expliquée par le fait que pour ces concentrations élevées d'ammoniaque, une température de 363 K n'est pas suffisante pour dissoudre tout le précipité contenu dans le flux riche en CO₂ provenant de l'absorbeur. Mathias *et al.* [9], annoncent des valeurs d'enthalpie de la solution d'ammoniaque (8 wt% à 311 K) se situant entre 61,40 et 71,64 kJ·mol⁻¹ de CO₂ en total désaccord avec la valeur de l'enthalpie de solution présentée par ALSTOM/EPRI (procédé chilled ammonia breveté par Gal [10]), qui est de 26,8 kJ·mol⁻¹ de CO₂. En effet, l'enthalpie de solution dépend de la réaction dominante dans le système.



Ainsi, en favorisant la dernière réaction (équation 5) dans le cas de la régénération en imposant un taux de charge pauvre (CO₂ résiduel) assez élevé, le coût de la régénération sera nettement diminué. Les expériences ont été réalisées pour trois concentrations

d'ammoniaque (2, 3 et 5 wt%). Le solvant utilisant des solutions aqueuses d'ammoniaque à 3 et 5 wt% favorise la formation de bicarbonate d'ammonium. Par contre pour le solvant utilisant une concentration en ammoniaque de 2 wt% la formation de carbonate d'ammonium est favorisée. De ce fait, l'enthalpie de la solution sera plus élevée (équation 4). Ainsi, utiliser des concentrations en ammoniaque de 3 et 5 wt% consomme moins d'énergie pour inverser la réaction, ce qui, en termes de coût de régénération est très avantageux.

Le Tableau 1 permet de comparer l'enthalpie de solution de l'ammoniaque à celles des amines [11].

Tableau 1. Enthalpie de solution de différentes amines avec le CO₂

Enthalpie de solution de différentes amines avec le CO ₂						
Amine	MEA 30 wt%	DEA 30 wt%	MDEA 50 wt%	NH ₃ 2 wt%	NH ₃ 3 wt%	NH ₃ 5 wt%
Enthalpie de solution [kJ·mol ⁻¹ CO ₂]	84,4	71,6	58,8	111,04	60,72	40,08

Si la MEA (30 wt%) est considérée comme le solvant de référence, il sera plus avantageux en termes d'énergie de régénération de travailler avec une concentration en ammoniaque supérieure à 3 wt% conduisant à une réduction de 28,05 % du coût de la régénération. Par contre, en prenant comme référence la MDEA, le processus de régénération ne sera rentable que si une concentration en ammoniaque de 5 wt% est utilisée.

Simulation d'un procédé de capture avec l'ammoniaque en postcombustion

Une série des simulations du procédé de captage utilisant l'ammoniaque comme solvant a été réalisée et a permis une comparaison avec les procédés utilisant MEA et MDEA. La simulation du procédé de captage a été réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus®. Aspen est construit autour d'une architecture séquentielle-modulaire. Ce logiciel permet la simulation, la conception et l'optimisation des procédés en régime permanent.

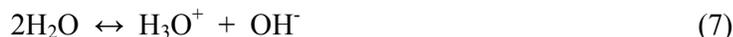
Modèle thermodynamique

Les modèles thermodynamiques se basent sur les équations d'état, qui sont représentées à l'aide d'une expression mathématique : la relation existante entre les conditions de température et de pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps pur ou pour un mélange. Cette relation est le plus souvent ramenée à une mole.

Pour les procédés d'absorption chimique, le modèle NRTL électrolyte a été choisi pour représenter le système CO₂-NH₃-H₂O. 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. Les réactions chimiques suivantes sont prises en compte pour le système NH₃ / CO₂ :





Les caractéristiques du gaz entrant sont celles des fumées issues d'une centrale au charbon pulvérisé (CP). Dans un premier temps le charbon est broyé en fines particules qui sont ensuite injectées à travers une série de brûleurs dans la chaudière. Les fumées transfèrent, dans un premier temps, leur chaleur par rayonnement à des tubes où de la vapeur d'eau est produite. Puis elles traversent une série d'échangeurs permettant de surchauffer la vapeur et de préchauffer l'eau entrant dans le circuit. La vapeur produite dans la chaudière est détendue par une série de turbines à vapeur délivrant la puissance électrique utile. En sortie de chaudière, les fumées subissent une série de purifications pour respecter les taux de rejet des normes en vigueur avant d'être relâchées dans l'atmosphère. Les fumées sont ainsi traitées en postcombustion à travers un procédé limitant le rejet de NO_x, un dépoussiéreur électrostatique (ESP), un procédé de désulfuration (DeSO_x).

Description du procédé de captage

Le procédé de captage du CO₂ utilisé est conventionnel (Figure 5).

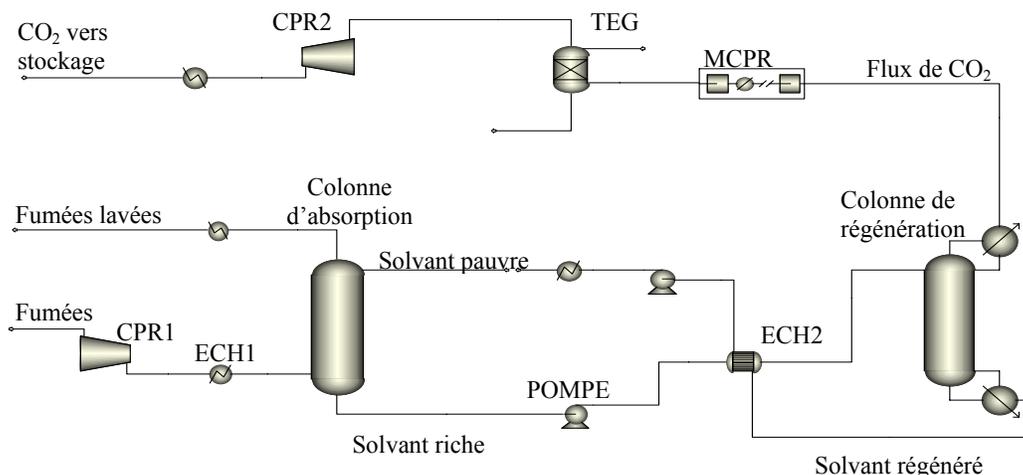


Figure 5. Procédé de captage de CO₂ par l'ammoniaque

Les fumées sont tout d'abord comprimées (CPR1) pour compenser les pertes de charge dans la colonne d'absorption. Elles entrent dans un échangeur thermique (ECH1) où elles sont refroidies jusqu'à 303,15 K, température de la colonne d'absorption. Elles sont alors lavées à contre-courant par une solution d'ammoniaque. Le solvant enrichi en CO₂ (α_{riche}) est pompé avant la colonne de régénération pour compenser les pertes de charge dans la colonne et minimiser le travail de compression final. Le solvant riche est préchauffé dans un second échangeur thermique (ECH2) par le solvant récupéré au pied de la colonne de régénération. Cette régénération permet d'abaisser ce taux de charge jusqu'à un taux de charge pauvre (α_{pauvre}) et de renvoyer le solvant dans la colonne

d'absorption. Plus le taux de charge est faible plus la régénération sera coûteuse en vapeur. Le flux de CO₂ récupéré en tête de colonne est alors comprimé jusqu'à 6,5 MPa dans un compresseur (MCPR) à 4 étages avec refroidissement intermédiaire à 308,15 K. Il est déshydraté grâce à un procédé de triéthylène glycol (TEG). La fraction molaire résiduelle a été fixée à 20 ppm pour minimiser le risque de formation d'hydrates et de corrosion lors du transport en pipeline. Le flux de CO₂ est enfin comprimé jusqu'à 15 MPa (CPR2). Il est refroidi à 303,15 K pour augmenter la densité du CO₂, nécessaire au transport.

Le Tableau 2 présente les caractéristiques des fumées sortant de la centrale. Les produits mineurs tels que les NO_x, SO_x ou le mercure ne sont pas pris en compte lors de la simulation.

Tableau 2. Caractéristiques des fumées d'une centrale CP

Centrale Charbon Pulvérisé		
Composition en % molaire	H ₂ O	5,55
	CO ₂	11,71
	O ₂	6,69
	N ₂	76,05
Pression en MPa	0,093	
Température en K	369	
Débit en kg.s ⁻¹	646	

Influence de la concentration en ammoniacque et du taux de charge pauvre

La consommation d'énergie, qui représente la quantité de chaleur dépensée par tonne de CO₂ récupéré, est donnée dans le Tableau 3.

Bien que le débit de solvant soit faible pour un taux de charge pauvre en CO₂, la consommation d'énergie augmente (Tableau 3). Les pertes d'ammoniacque dans l'absorbeur augmentent avec la concentration en NH₃. Selon les conditions étudiées, les meilleures conditions de travail pour une moindre dépense énergétique et une moindre perte d'ammoniacque sont des taux de charge pauvres de 0,3 mol CO₂ / mol de NH₃.

Tableau 3. Consommation d'énergie du rebouilleur en fonction de la concentration de NH₃ et du taux de charge pauvre (α) – taux de captage de CO₂ = 85 %

Concentration de NH ₃ (wt%)	α pauvre CO ₂ (mol CO ₂ / mol NH ₃)	Consommation d'énergie (GJ t ⁻¹ CO ₂)	Débit de solvant (kmol.s ⁻¹)	α riche CO ₂ (mol CO ₂ / mol solvant)	Perte de NH ₃ % dans les fumées
1	0,15	6,82	199,1	0,888	1,04
	0,20	4,88	212,8	0,891	1,03
	0,25	3,96	228,6	0,893	1,02
	0,30	3,42	246,9	0,895	1,01
2	0,15	5,63	117,5	0,797	2,57
	0,20	4,01	125,9	0,801	2,48
	0,25	3,35	136,7	0,805	2,38
	0,30	2,93	149,1	0,809	2,31
3	0,15	5,54	88,8	0,741	4,58
	0,20	3,99	96,5	0,746	4,25
	0,25	3,25	103,8	0,750	4,00
	0,30	2,83	113,2	0,755	3,70

5	0,15	6,38	62,9	0,681	10,3
	0,20	4,27	69,1	0,683	9,13
	0,25	3,38	75,2	0,688	8,14
	0,30	2,89	82,2	0,691	7,41

Comparaison de l'énergie de régénération pour des différents solvants

D'après le Tableau 4, le procédé de captage utilisant NH₃ comme solvant avec un taux de charge pauvre élevé semble être la meilleure solution.

Tableau 4. Performances de solvants – Taux de récupération de CO₂ = 85 %

Concentration en solvant (wt%)	NH ₃			MEA [12]			MDEA [12]		
	3 wt%			30 wt%			50 wt%		
Taux de charge pauvre (mol CO ₂ / mol solvant)	0,20	0,25	0,30	0,20	0,25	0,30	0,01	0,05	0,08
Débit de solvant (kmol·s ⁻¹)	96,5	103,8	113,2	63,4	76,7	97,4	74,4	87,9	99,8
Débit de solvant (kg·s ⁻¹)	1761	1901	2080	1512	1848	2370	2422	2869	3265
Taux de charge riche (mol CO ₂ / mol solvant)	0,746	0,750	0,755	0,506	0,502	0,499	0,232	0,238	0,246
Consommation d'énergie (GJ·t ⁻¹ CO ₂)	3,99	3,25	2,83	3,38	3,44	3,55	3,17	3,04	2,99

La consommation d'énergie et le débit pour NH₃ sont inférieurs à ceux observés pour la MEA et la MDEA. De plus, le taux de charge riche en CO₂ pour le NH₃ est plus élevé par rapport aux taux de charge de la MEA et la MDEA. Au contraire, quand le taux de charge pauvre est faible (0,15) la consommation d'énergie pour régénérer l'ammoniaque est plus élevée. En outre, le NH₃ atteint le taux de charge le plus élevé des solvants étudiés.

CONCLUSIONS

Ce travail a permis de réaliser des mesures de solubilité et d'enthalpie de solution du système d'absorption NH₃-CO₂-H₂O à partir des données expérimentales acquises dans la cellule de Lewis. La chaleur nécessaire à la régénération de l'ammoniaque a été déterminée en utilisant la loi de Clausius-Clapeyron. Les résultats montrent qu'une concentration en ammoniaque de 3 et 5 % massiques conduit à une moindre consommation d'énergie par rapport au solvant MEA. C'est pourquoi l'utilisation de l'ammoniaque est préférable. D'après les simulations réalisées, le procédé de captage utilisant NH₃ comme solvant avec un taux de charge pauvre élevé semble conduire à la meilleure solution. La consommation d'énergie et le débit solvant de NH₃ sont inférieurs à ceux de la MEA et la MDEA.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été partiellement financé par l'Agence Nationale Française de la Recherche (ANR) au travers du programme « Efficacité énergétique et réduction des émissions de CO₂ » (projet AMELIE^{CO₂} n°. ANR-09-EESI-001).

REFERENCES

1. International Energy Agency (IEA): *CO₂ Emissions from Fuel Combustion – Highlights* (Technical Report), OECD/IEA, Paris, **2009**;
2. Kanniche, M., Gros-Bonnivard, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J.-M., Bouallou, C.: Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂, *Applied Thermal Engineering*, **2010**, **30** (1), 53-62;
3. Mangalapally, H.P., Notz, R., Hoch, S., Asprion, N., Siederc, G., Garcia, H., Hasse, H.: Pilot plant experimental studies of post combustion CO₂ capture by reactive absorption with MEA and new solvents, *Energy Procedia*, **2009**, **1** (1), 963-970;
4. Zhao, Y., Zhang, X., Zhen, Y., Dong, H., Zhao, G., Zeng, S., Tian, X., Zhang, S.: Novel alcamines ionic liquids based solvents: Preparation, characterization and applications in carbon dioxide capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2011**, **5** (2), 367-373;
5. Rivera-Tinoco, R., Bouallou, C.: Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂, *Journal of Cleaner Production*, **2010**, **18** (9), 875-880;
6. Amararene, F., Bouallou, C.: Kinetics of carbonyl sulfide (COS) absorption with aqueous solutions of diethanolamine and methyldiethanolamine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, **43** (19), 6136-6141;
7. Cadours, R., Bouallou, C., Gaunand, A.: Kinetics of Absorption of CO₂ in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solutions in the Range 296 K to 343 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1997**, **42** (2), 353-359;
8. Darde, V., Thomsen, K., van Well, W.J.M., Stenby, E.H.: Chilled ammonia process for CO₂ capture, *Energy Procedia*, **2009**, **1** (1), 1035-1042.
9. Mathias, P.M., Reddy, S., O'Connell, J.P.: Quantitative evaluation of the aqueous-ammonia process for CO₂ capture using fundamental data and thermodynamic analysis, *Energy Procedia*, **2009**, **1** (1), 1227-1234;
10. Gal, E.: Ultra cleaning combustion gas including the removal of CO₂, *Patent WO 2006022885*, **2006**;
11. Kohl, A.L., Nielsen, R.B: *Gas purification*, 5th ed. Gulf Publishing Company, Houston, **1997**;
12. Amann, J.-M., Descamps, C., Kanniche, M., Bouallou, C.: Modeling of the CO₂ capture in post-combustion, *Scientific Study & Research – Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, **2007**, **8** (1), 77-90.