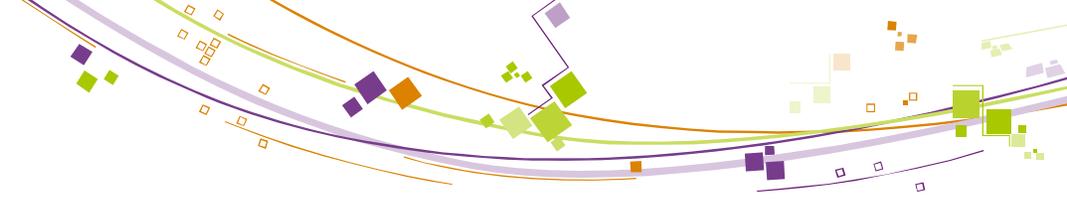


Mise en place d'une méthodologie d'Expérimentation à Haut Débit pour le captage du CO₂



Dr. Fabien PORCHERON

Département Séparation - IFP énergies nouvelles Solaize



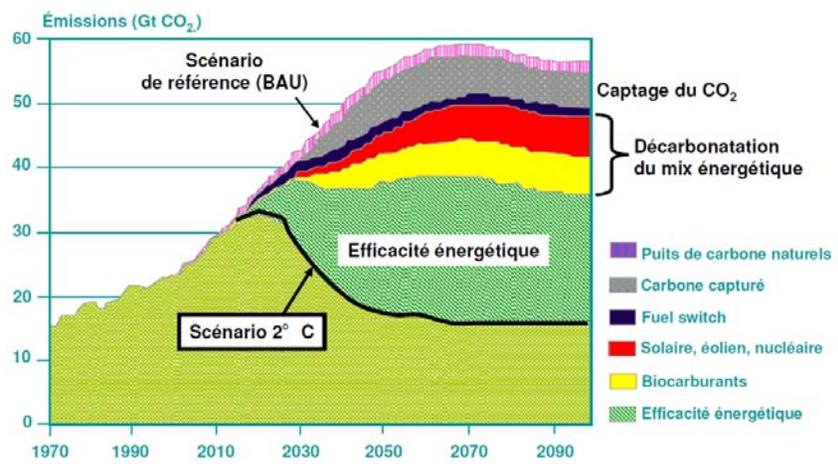
Problématique

Contrôle des émissions de CO₂

■ Effet de serre

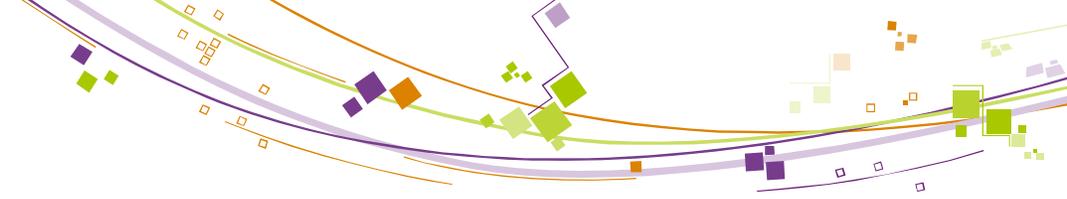
- Phénomène naturel mais...
- Surplus engendré par activités industrielles

■ Solutions préconisées



■ CCS CO₂

- Traitement fumées industrielles
- Captage sélectif CO₂
- ➔ Transport ➔ Stockage
- Centrales thermiques à charbon



Centrales thermiques à charbon

Contrôle des émissions de CO₂

■ Emetteur important

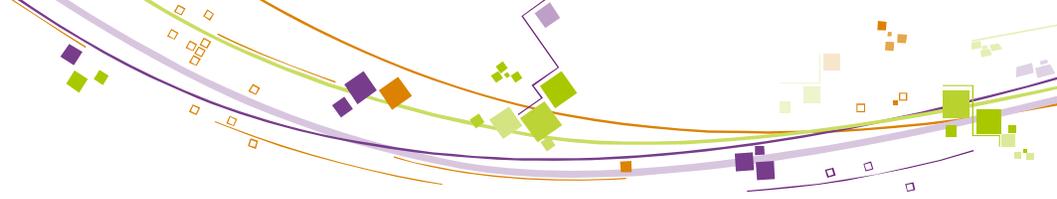
- Centrale thermique de 600 MW → ~4 Mt de CO₂ par an
- 1500 centrales aux USA
- 2 centrales thermiques par semaine en Chine

■ Problématique Captage CO₂



/ Post - combustion /
Procédé de séparation
par solvants



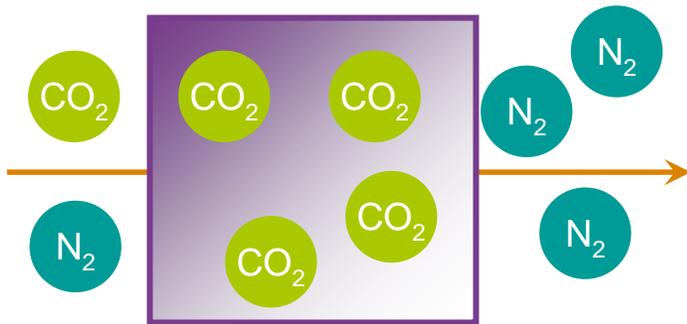


Absorption

Un bon solvant ?

■ Liste de critères variable

- Dépend de la cible
- Dépend des priorités



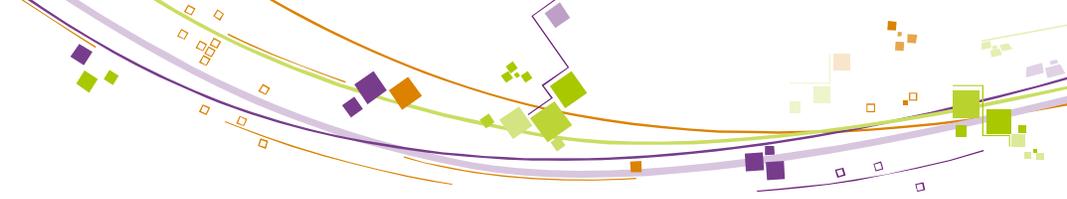
■ Principaux

- **Thermodynamique**
- Cinétique
- Dégradation

■ Secondaires

- Pertes
- Coût
- Toxicité
- Propriétés $\varphi\chi$ (ex.: viscosité)

Problème multidimensionnel

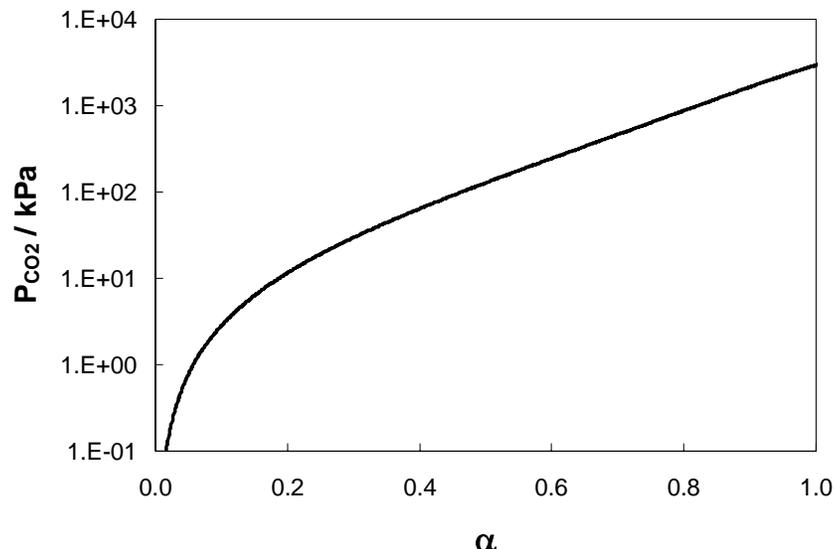


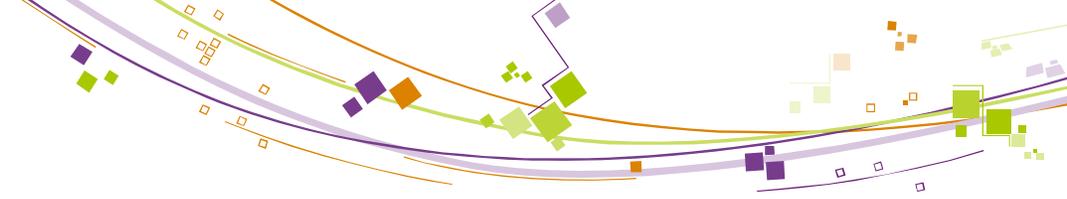
Absorption

Thermodynamique

- **Isothermes d'absorption**
 - T = cte, équilibre thermodynamique
 - Pression partielle en CO₂
 - Taux de charge du solvant α

$$P_{CO_2} = f(\alpha)$$



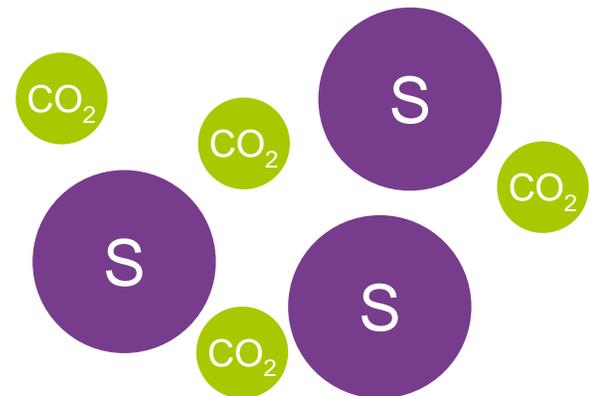


Absorption

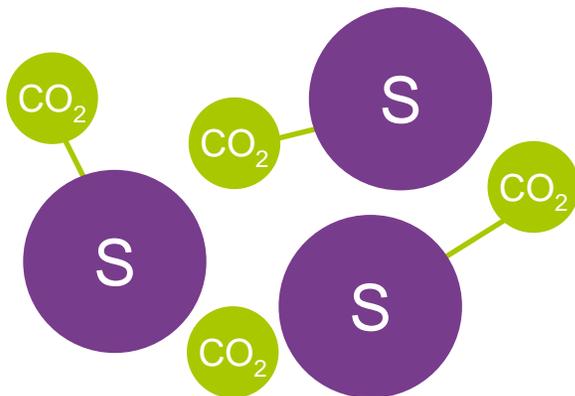
Différents types de solvants

■ Solvants physiques

- Liaisons van der Waals, ...
- Faible enthalpie
- Capacité faible vs force motrice

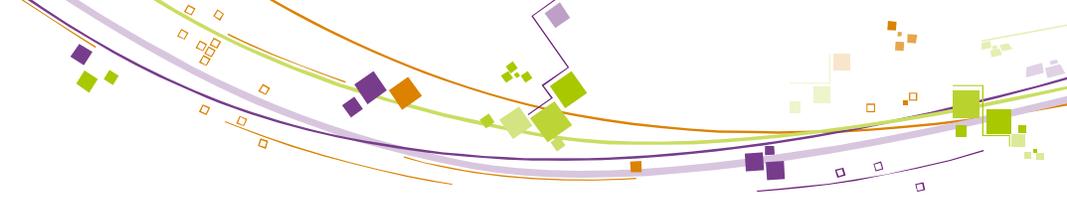


VS



■ Solvants chimiques

- Liaisons chimiques
- Forte enthalpie de réaction
- Capacité forte vs force motrice



Absorption

Différents types de solvants

■ Solvants physiques

- Pas de liaisons chimiques
- Faible enthalpie de réaction
- Capacité faible vs force motrice



Augmenter la capacité

VS

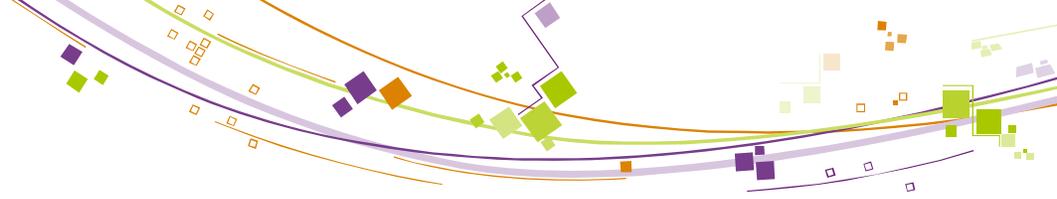


Sélectionner moins énergivores



■ Solvants chimiques

- Liaisons chimiques
- Forte enthalpie de réaction
- Capacité forte vs force motrice



Absorption

Amines

■ Fonction azote "N"

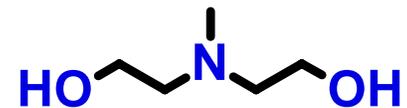
- $R_1R_2R_3N$
- Couramment utilisées dans traitement gaz naturel
- Méthyldiéthanolamine (MDEA) → Traitement de gaz naturel
- Diéthanolamine (DEA)
- Monoéthanolamine (MEA) → Captage du CO_2



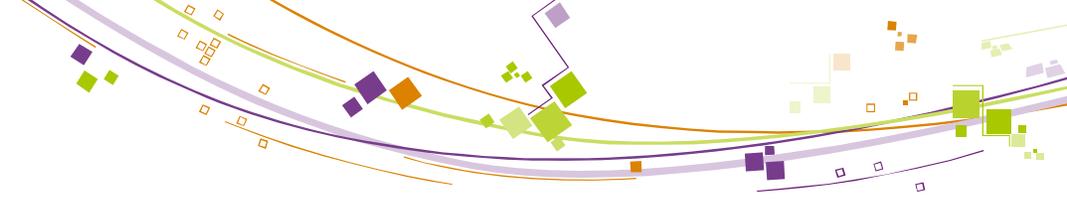
MEA



DEA



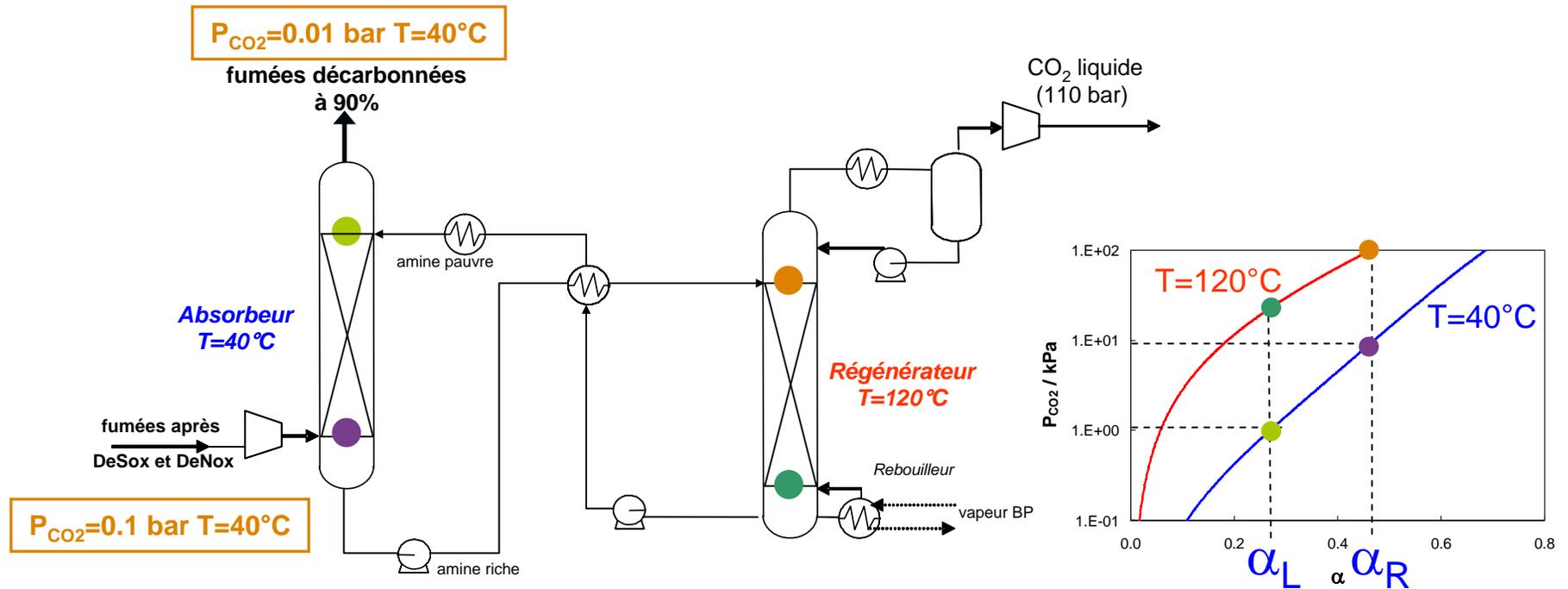
MDEA

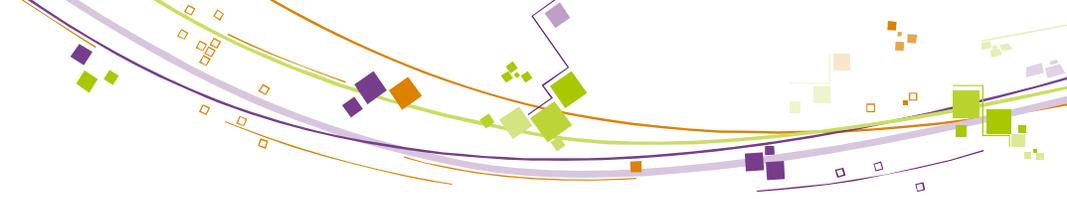


Absorption

Schéma classique

■ Procédé cyclique

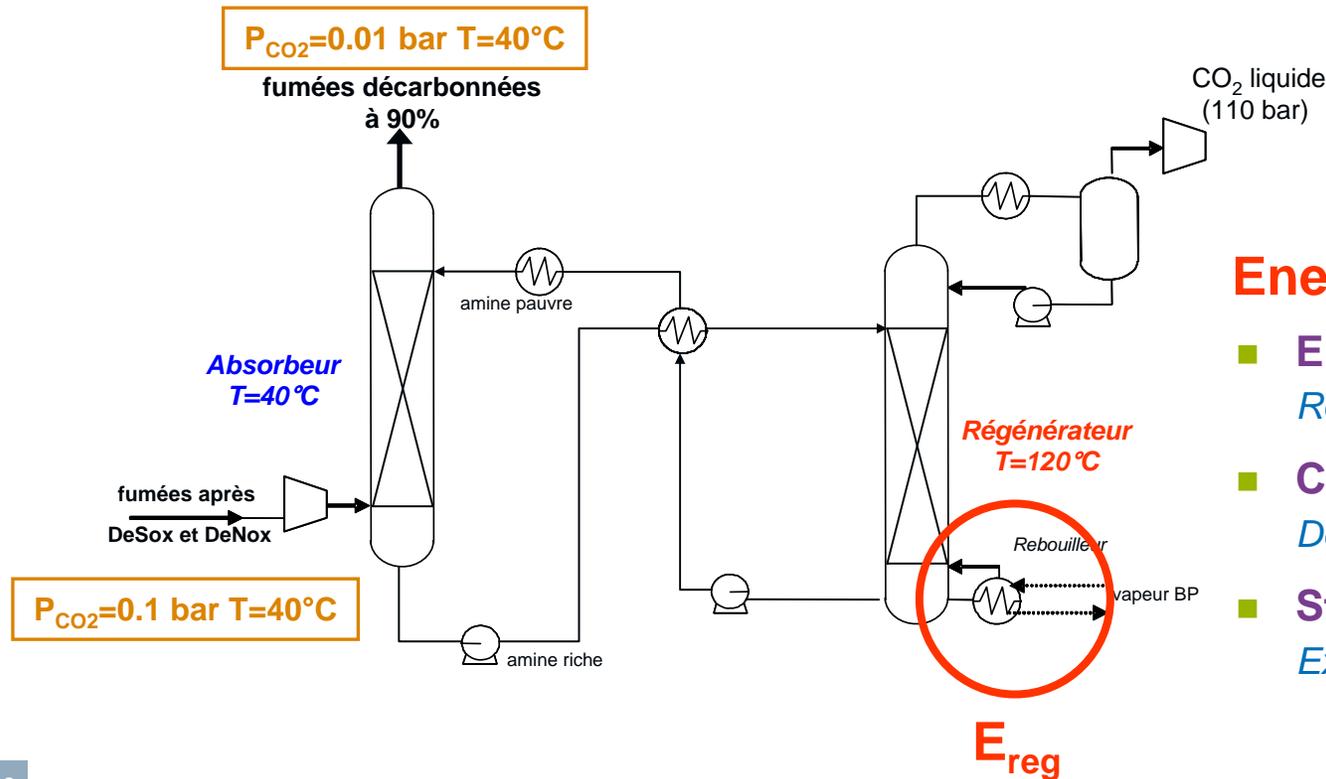




Absorption

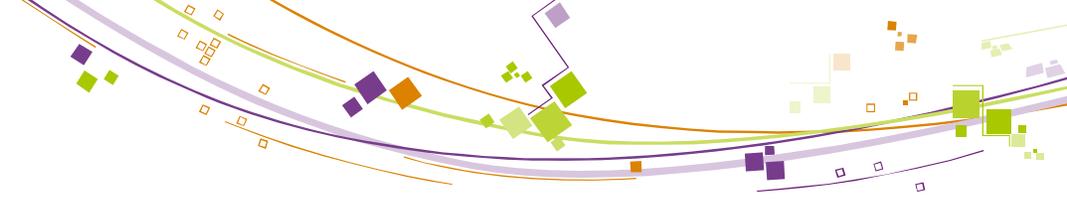
Schéma classique

■ Procédé cyclique



Energie de régénération

- Enthalpie de réaction ($\Delta_R H$)
Rompre la liaison chimique
- Chaleur sensible ($\Delta\alpha = \alpha_R - \alpha_L$)
Débit de solvant
- Stripping
Excès de vapeur



Absorption

Schéma classique

■ Procédé cyclique

$P_{CO_2}=0.01 \text{ bar } T=40^\circ\text{C}$

fumées décarbonnées
à 90%

Absorbeur
 $T=40^\circ\text{C}$

fumées après
DeSox et DeNox

$P_{CO_2}=0.1 \text{ bar } T=40^\circ\text{C}$

amine pauvre

amine riche

Régénérateur
 $T=120^\circ\text{C}$

Rebouilleur
vapeur BP

CO₂ liquide
(110 bar)

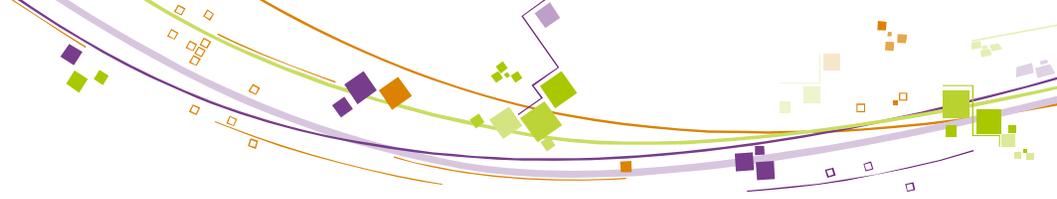
E_{reg}

Ex. : MEA 30%wt

- $E_{reg} = 3.7 \text{ GJ.t}_{CO_2}^{-1}$
- Perte ¼ rendement centrale
- $0.6 \text{ t}_{CO_2} / \text{t}_{CO_2} \text{ captée}$

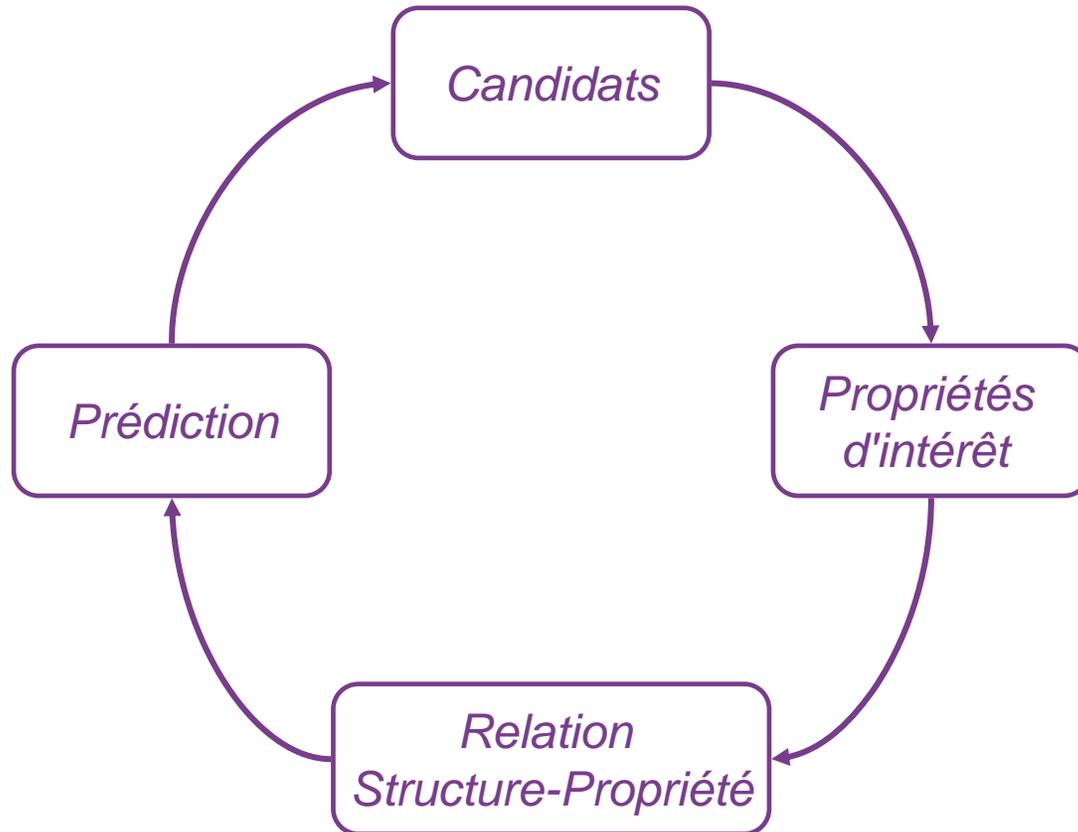
Energie de régénération

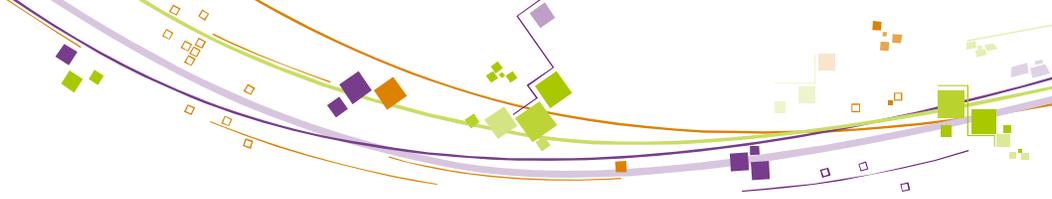
- Enthalpie de réaction ($\Delta_R H$)
Rompre la liaison chimique
- Chaleur sensible ($\Delta\alpha = \alpha_R - \alpha_L$)
Débit de solvant
- Stripping
Excès de vapeur



Méthodologie EHD

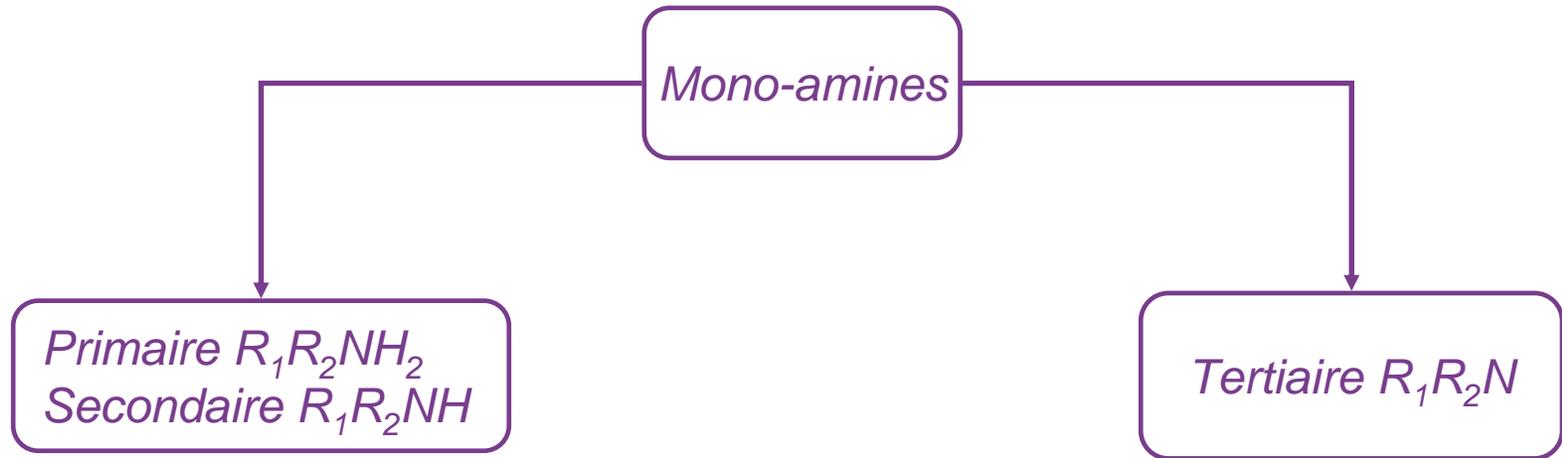
Principe Boucle EHD

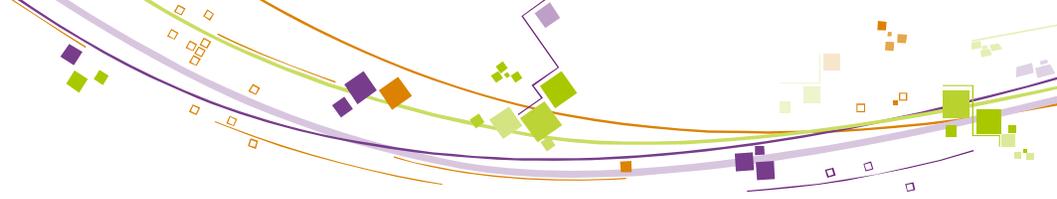




Méthodologie EHD

Principe Boucle EHD



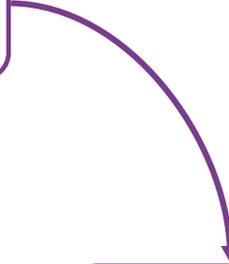


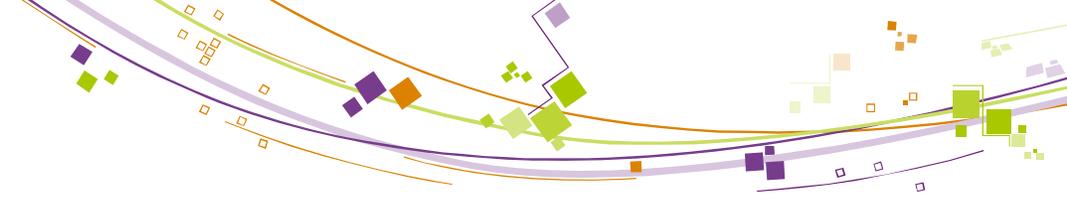
Méthodologie EHD

Principe Boucle EHD

Mono-amines

*Isothermes
d'absorption*





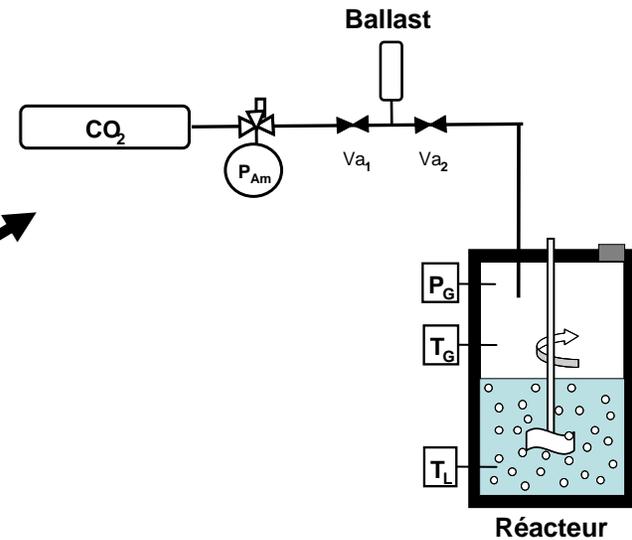
Absorption aux amines

Thermodynamique

- **Equipement E.H.D.**

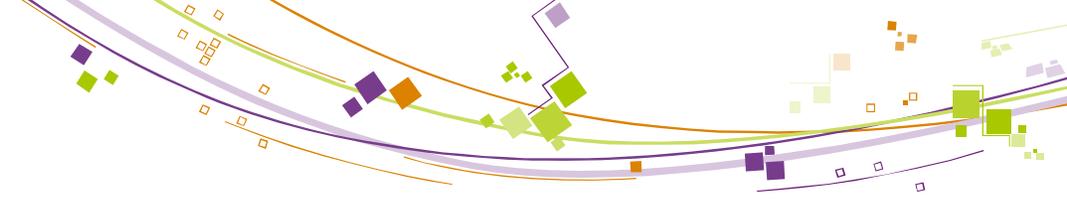


6 réacteurs



Injections automatisées

→ $P_{CO_2} = f(\alpha)$



Absorption aux amines

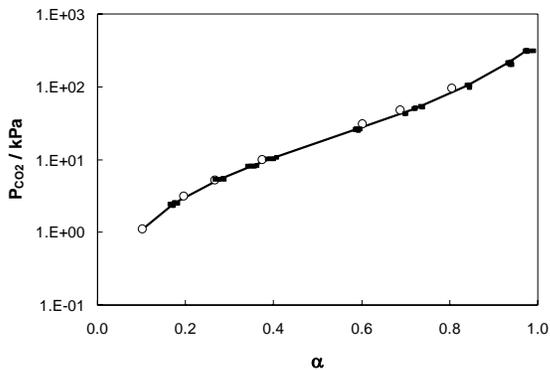
Isothermes d'absorption

Validation équipement

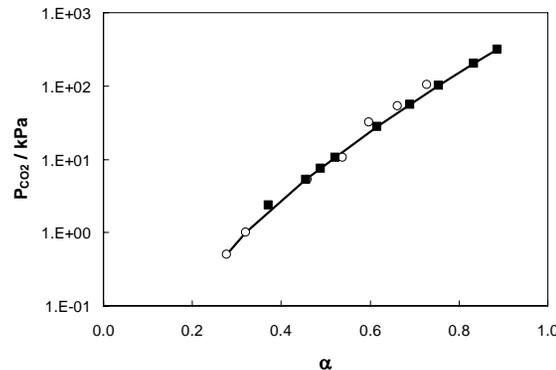
- MEA, DEA, MDEA

Mise en Production

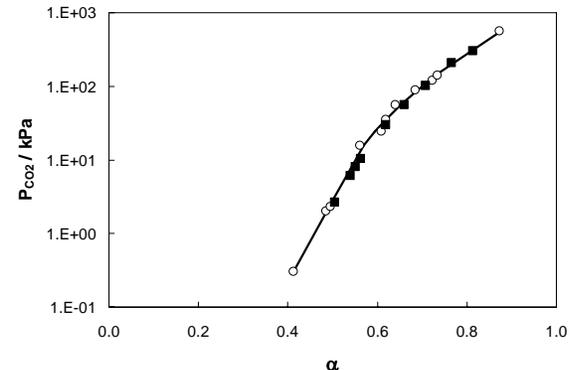
- 12 isothermes / semaine
- 150 amines testées à ce jour



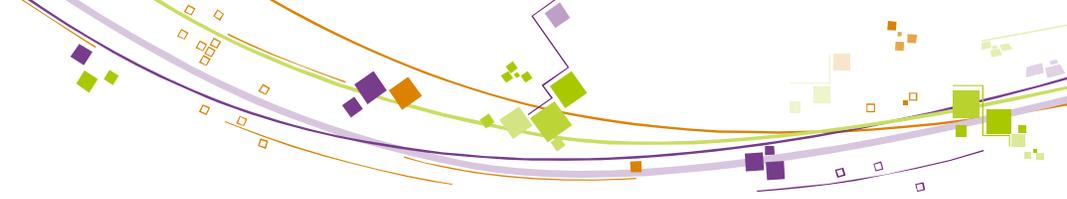
MEA 2.5 M



DEA 2M



MDEA 2M

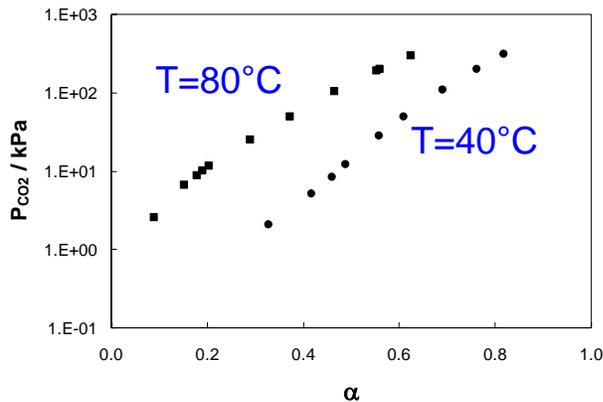


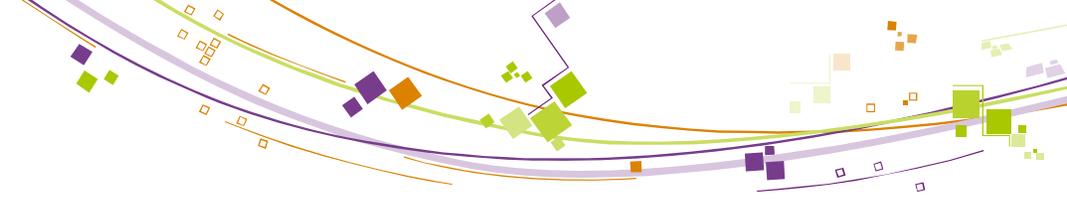
Absorption aux amines

Isothermes d'absorption

■ Equipement EHD

- $T \rightarrow 20 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 20 \text{ mbar} - 3 \text{ bar}$
- α_R
- $\alpha_L, \Delta_R H ?$





Absorption aux amines

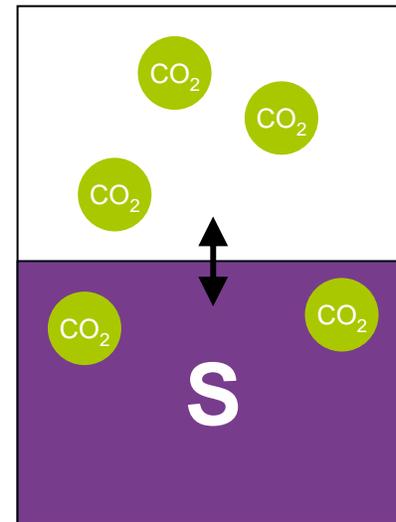
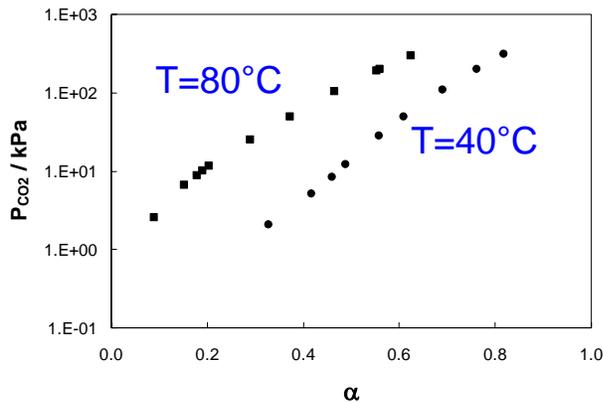
Isothermes d'absorption

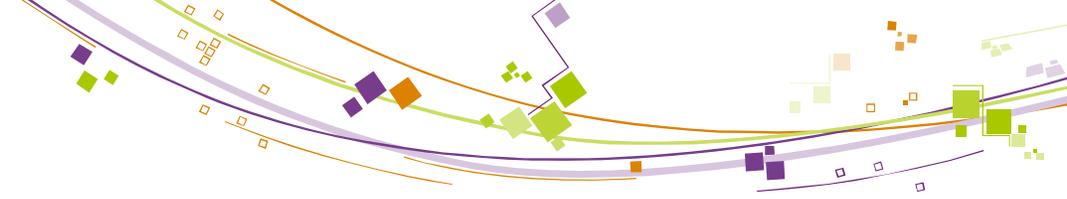
■ Equipement EHD

- $T \rightarrow 20 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 20 \text{ mbar} - 3 \text{ bar}$
- α_R
- $\alpha_L, \Delta_R H ?$

■ Modèle thermodynamique

- Loi de Henry $P_{\text{CO}_2} = H \cdot [\text{CO}_2]$



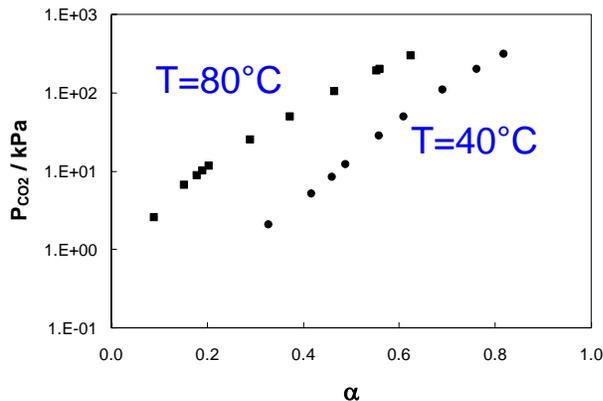


Absorption aux amines

Isothermes d'absorption

■ Equipement EHD

- $T \rightarrow 20 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 20 \text{ mbar} - 3 \text{ bar}$
- α_R
- $\alpha_L, \Delta_R H ?$

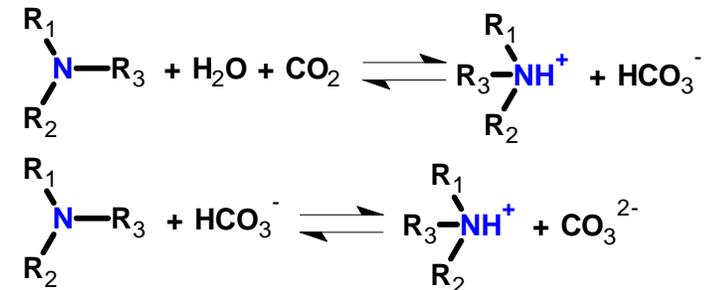


■ Modèle thermodynamique

- Loi de Henry $P_{\text{CO}_2} = H \cdot [\text{CO}_2]$
- Loi d'action de masse (K_i)

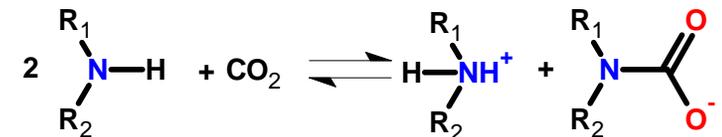
Amines III

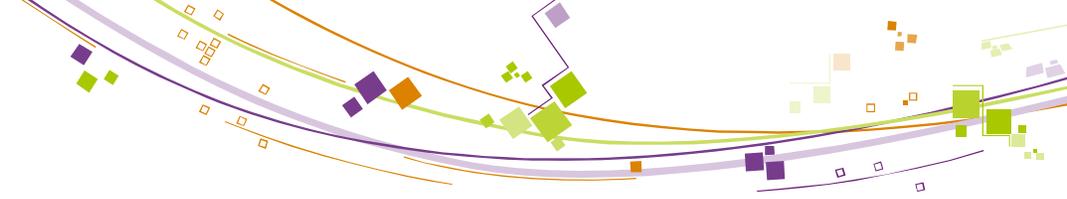
Ka



Amines I, II

Kc





Absorption aux amines

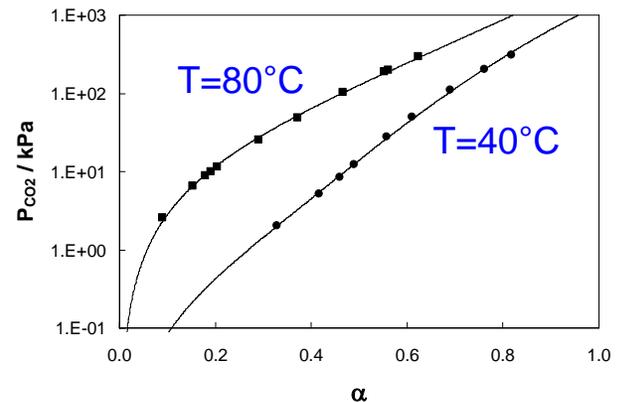
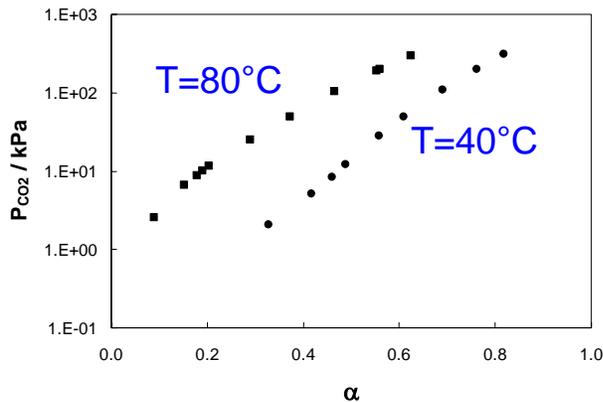
Isothermes d'absorption

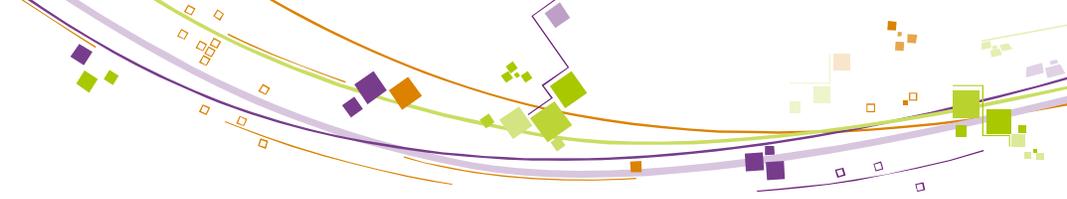
■ Equipement EHD

- $T \rightarrow 20 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 20 \text{ mbar} - 3 \text{ bar}$
- α_R
- $\alpha_L, \Delta_R H ?$

■ Modèle thermodynamique

- Loi de Henry $P_{\text{CO}_2} = H \cdot [\text{CO}_2]$
- Loi d'action de masse
- Modèle d'activité (a_i)
- $\Delta\alpha, \alpha_R, \Delta_R H$





Absorption aux amines

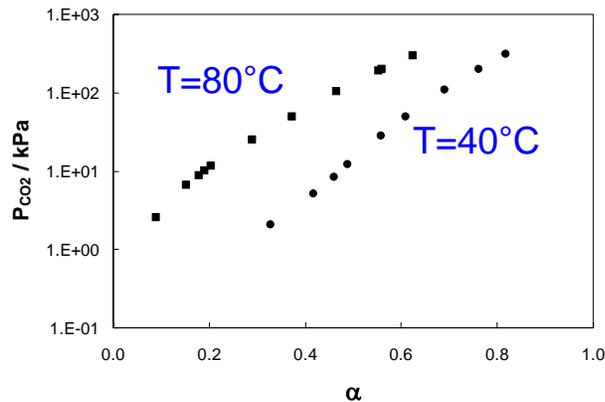
Isothermes d'absorption

■ Equipement EHD

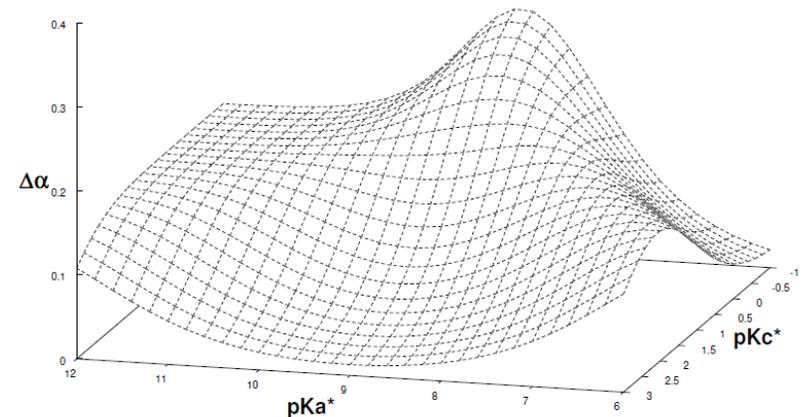
- $T \rightarrow 20 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P_{\text{CO}_2} \rightarrow 20 \text{ mbar} - 3 \text{ bar}$
- α_R
- $\alpha_L, \Delta_R H ?$

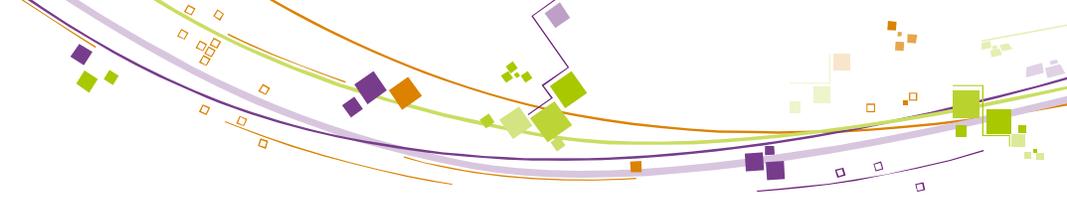
■ Modèle thermodynamique

- Génération connaissance
- Cibles



$$\Delta\alpha = f(pK_a, pK_c)$$





Absorption aux amines

Screening de mono-amines

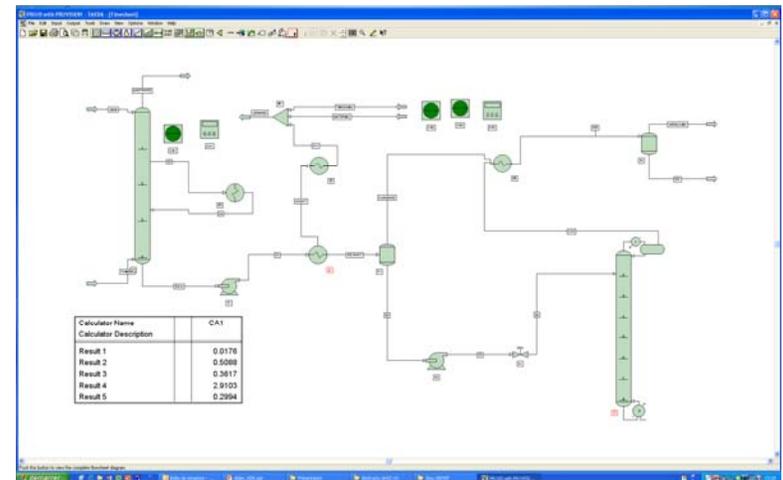
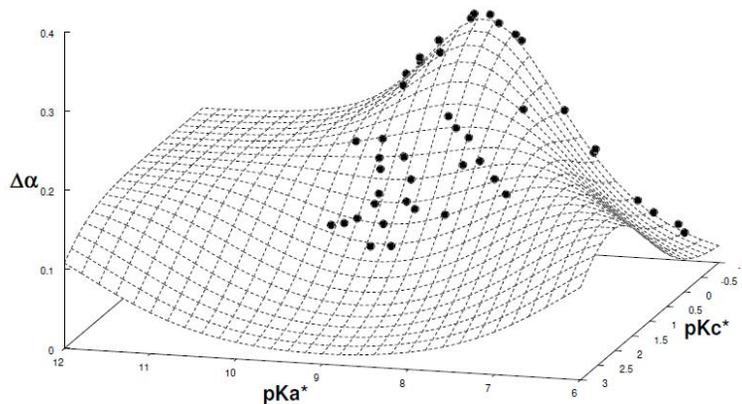
- 48 candidats testés

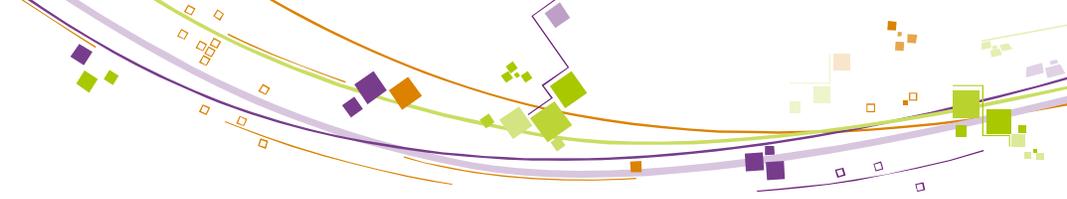
- 30% wt
- T= 40, 80 °C

- Schéma PRO/II

- Interface modèle thermodynamique
- Simulation générique
- E_{reg} pour chacun des candidats

$$\Delta\alpha = f(pKa, pKc)$$



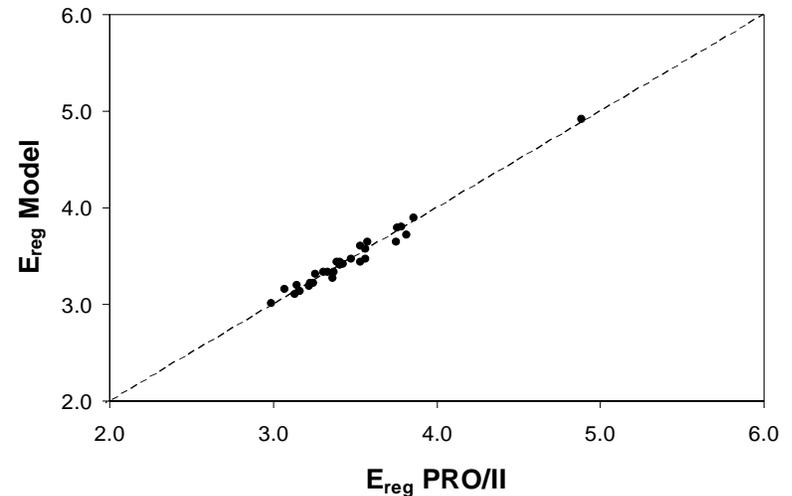


Absorption aux amines

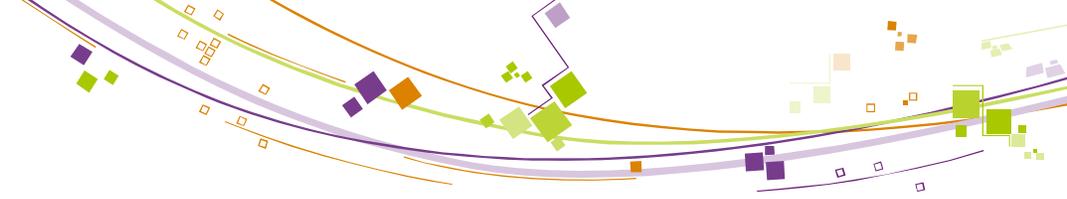
Relation phénoménologique

■ Procédé ↔ Laboratoire

- E_{reg} (procédé)
- $\alpha_R, \Delta\alpha, \Delta_R H$ (laboratoire)
- Modèle $E_{reg} = f(\alpha_R, \Delta\alpha, \Delta_R H)$
- $E_{reg} = A + B/\alpha_R + C/\Delta\alpha + D \cdot \Delta_R H$
- Détermination A, B, C, D



$$E_{reg} = 2.42 + \frac{0.47}{\alpha_R} + \frac{0.33}{\Delta\alpha} + 0.0003 \cdot \Delta_R H$$



Absorption aux amines

Relation phénoménologique

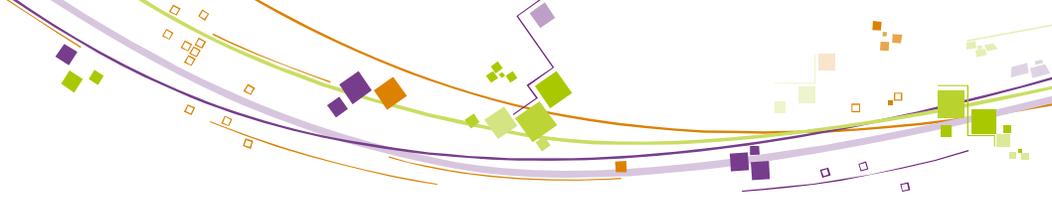
■ Procédé ↔ Laboratoire

- E_{reg} (procédé)
- $\alpha_R, \Delta\alpha, \Delta_R H$ (laboratoire)
- Modèle $E_{reg} = f(\alpha_R, \Delta\alpha, \Delta_R H)$
- $E_{reg} = A + B/\alpha_R + C/\Delta\alpha + D \cdot \Delta_R H$
- Détermination A, B, C, D

■ Performance limite

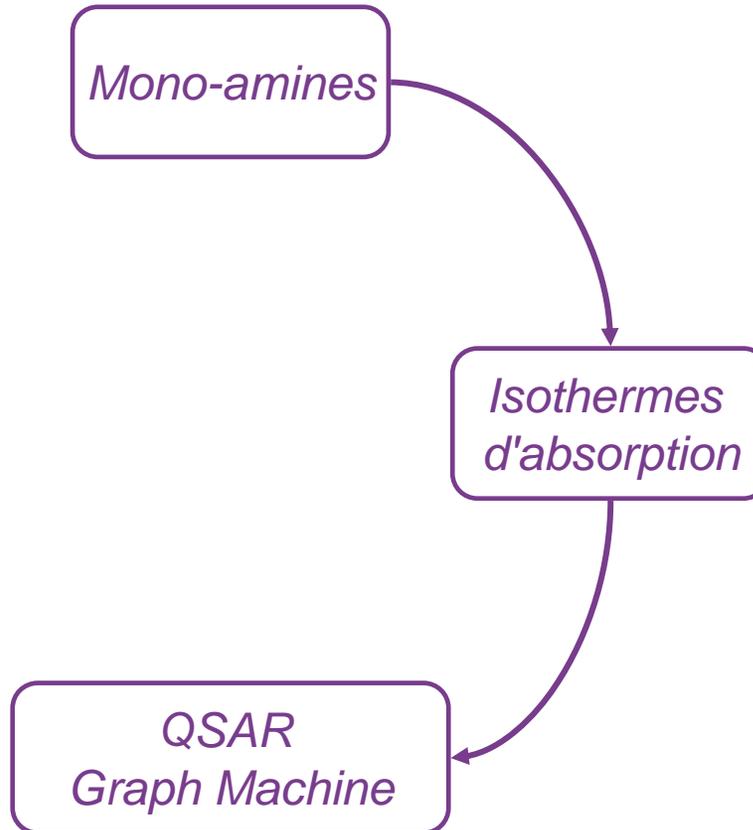
- $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$
- $\Delta\alpha = \alpha$
- $E_{reg} = 2.8 \text{ GJ.t}_{CO_2}^{-1}$
- Limite mono-amines
- Utilisation multiamines

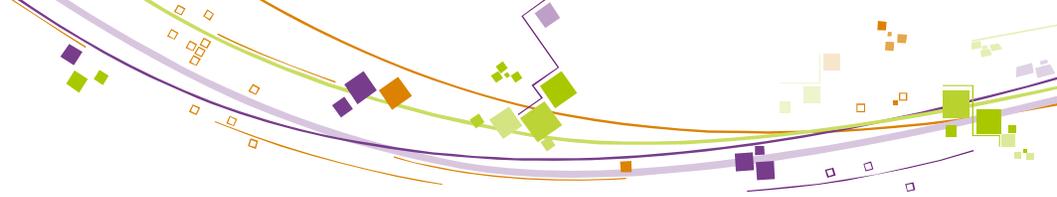
$$E_{reg} = 2.42 + \frac{0.47}{\alpha_R} + \frac{0.33}{\Delta\alpha} + 0.0003 \cdot \Delta_R H$$



Méthodologie EHD

Principe Boucle EHD

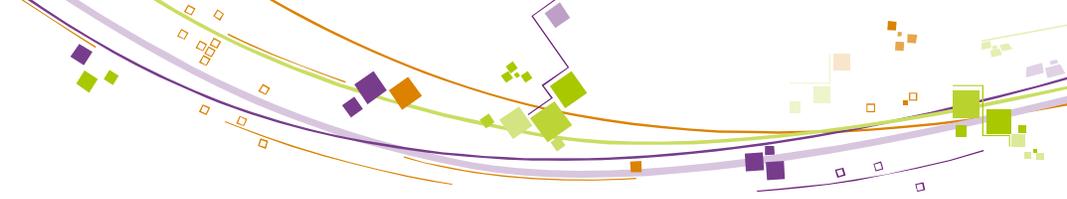




Absorption aux amines

QSAR

- **Quantitative Structure Activity Relationship**
 - Propriété physique Φ
 - Postulat $\Phi = F(C)$; C=constitution chimique de la molécule
 - F linéaire (polynôme) ou non linéaire (réseaux de neurones)
- **Graph Machines**
 - Développée par ESPCI puis IFP Energies nouvelles
 - Descripteur = formule semi-développée de la molécule

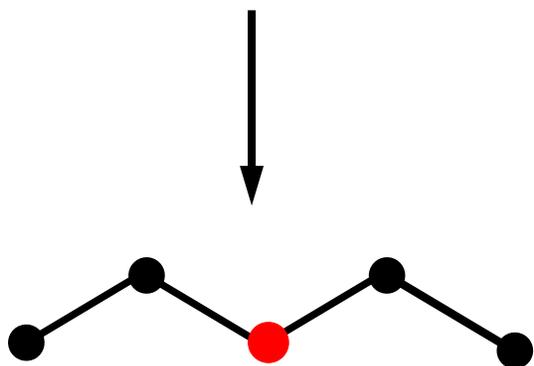


Absorption aux amines

Exemple GM

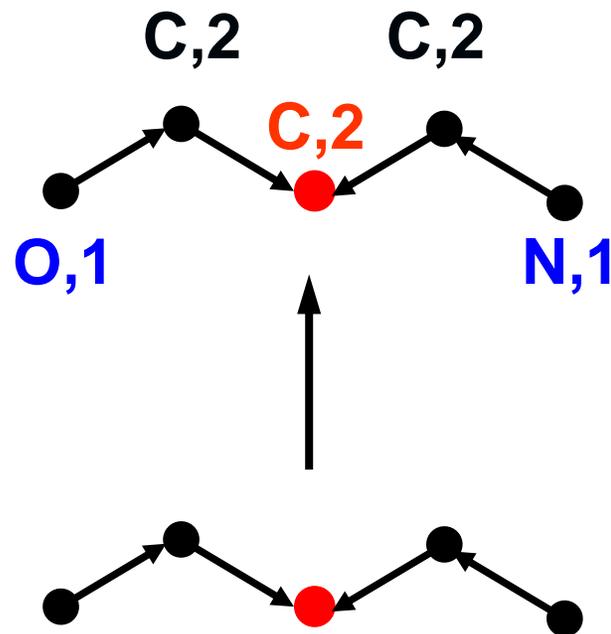
■ 3-amino-propan-1-ol

- Construction graph

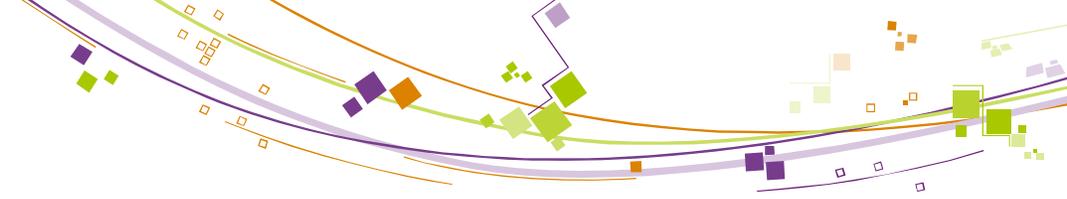


Transformation noeuds
Noeud central

Etiquettes



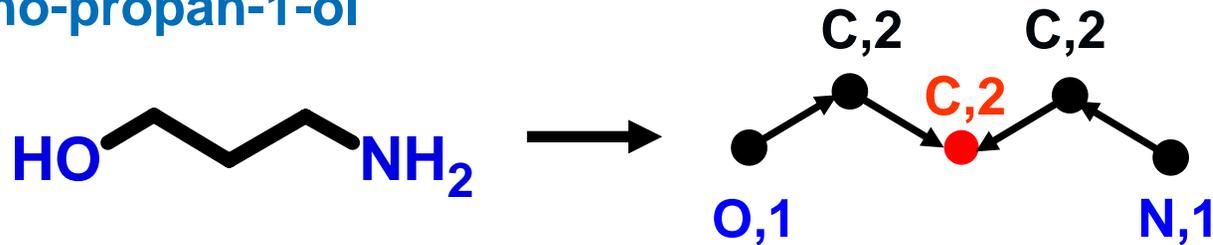
Graph orientés



Absorption aux amines

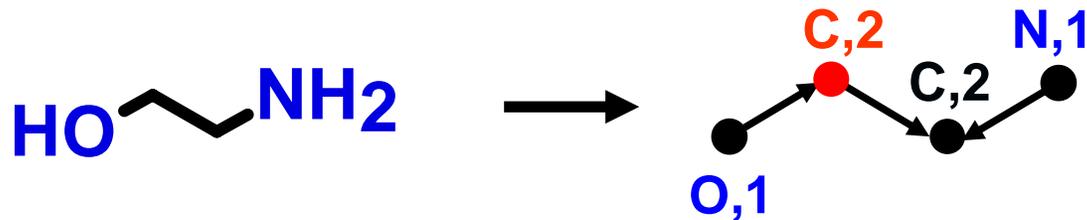
Exemples GM

- Fonctions f_θ (ex.: Réseaux de neurones)
- 3-amino-propan-1-ol

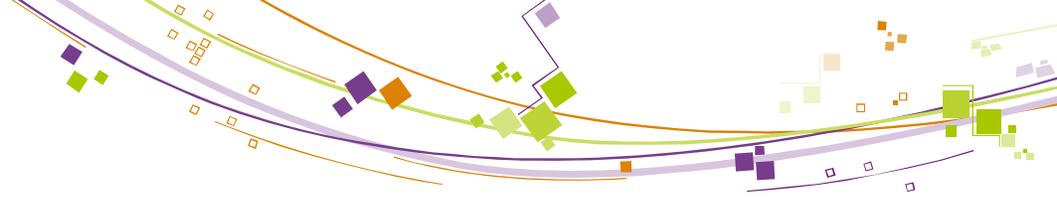


$$F_\theta^{3-AP} = f_\theta(f_\theta(f_\theta(0,0,O,1),0,C,2),f_\theta(f_\theta(0,0,N,1),0,C,2),C,2)$$

- MEA



$$F_\theta^{MEA} = f_\theta(f_\theta(0,0,O,1),f_\theta(f_\theta(0,0,N,1),0,C,2),C,2)$$



Absorption aux amines

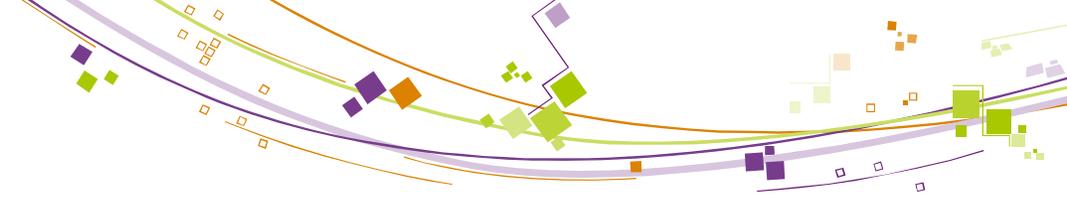
Mise en œuvre GM

■ Phase I : Apprentissage

- Constitution d'une base d'apprentissage
- Mesure de la propriété Φ à modéliser pour ces N molécules
- Construction des fonctions F_{θ}^i pour les N molécules
- Identification $F_{\theta} = \Phi$
- Calibration des θ pour N molécules apprises

■ Phase II : Validation / Prédiction

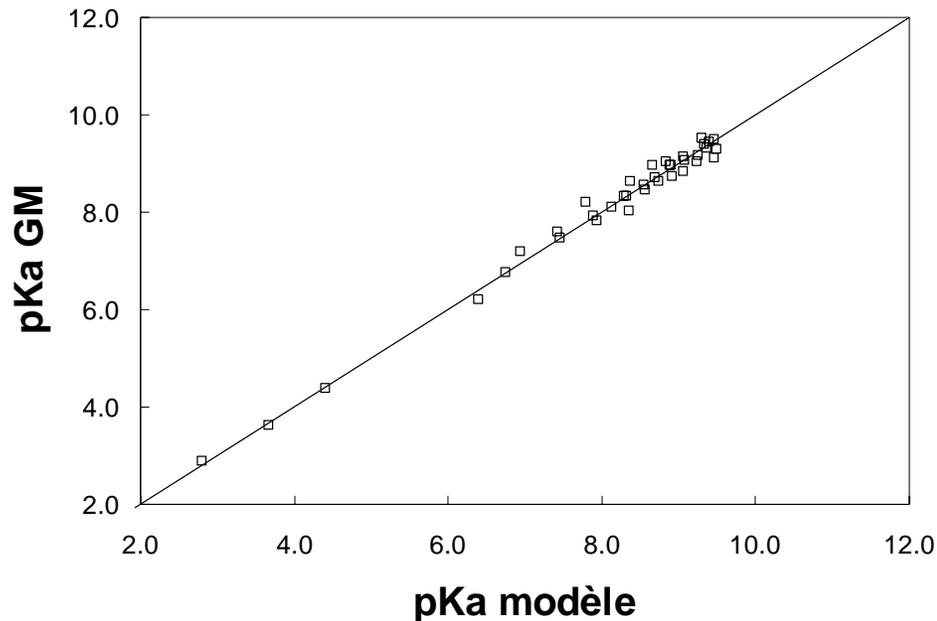
- Prédiction de Φ pour M molécules non testées
- Mesures à posteriori de Φ pour les M molécules
- Vérification prédiction → Modèle prédictif
- Identification meilleurs candidats

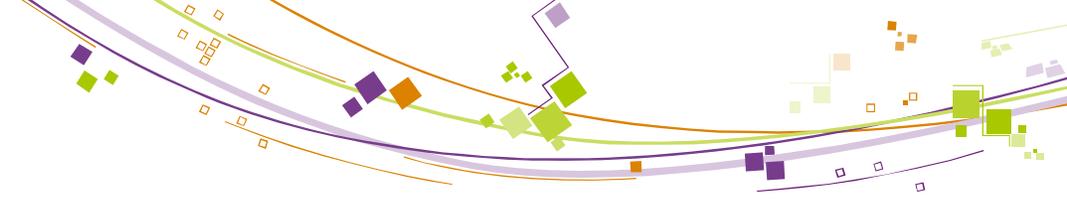


Absorption aux amines

Modélisation pKa

- **48 mono-amines**
 - 38 molécules : apprentissage
- **Modèle GM**
 - Réseau de neurones 3N

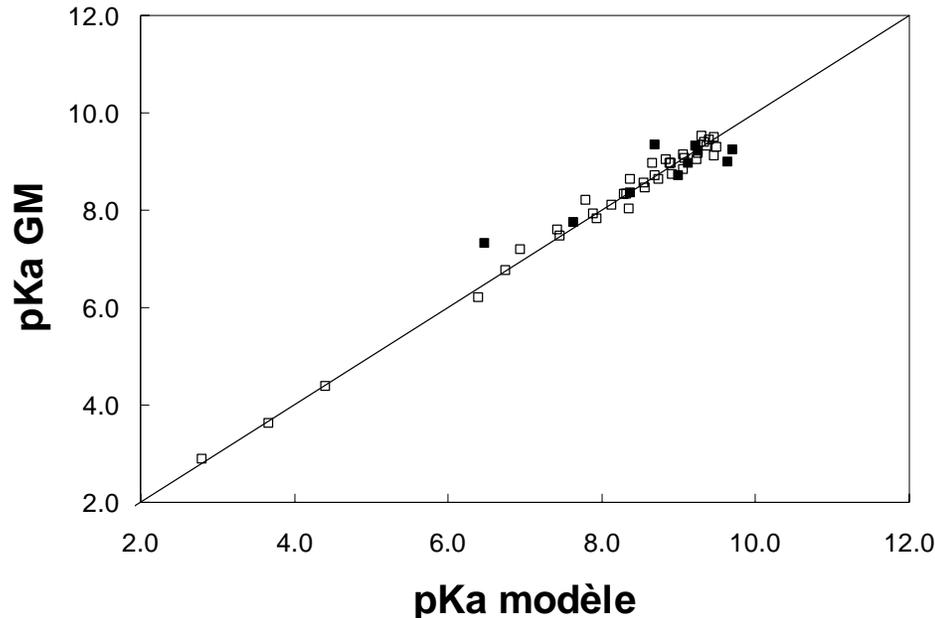


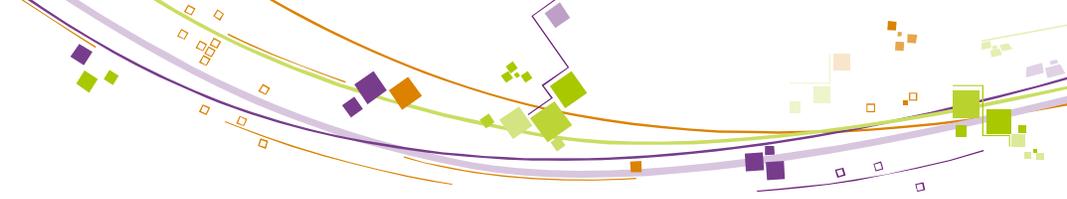


Absorption aux amines

Modélisation pKa

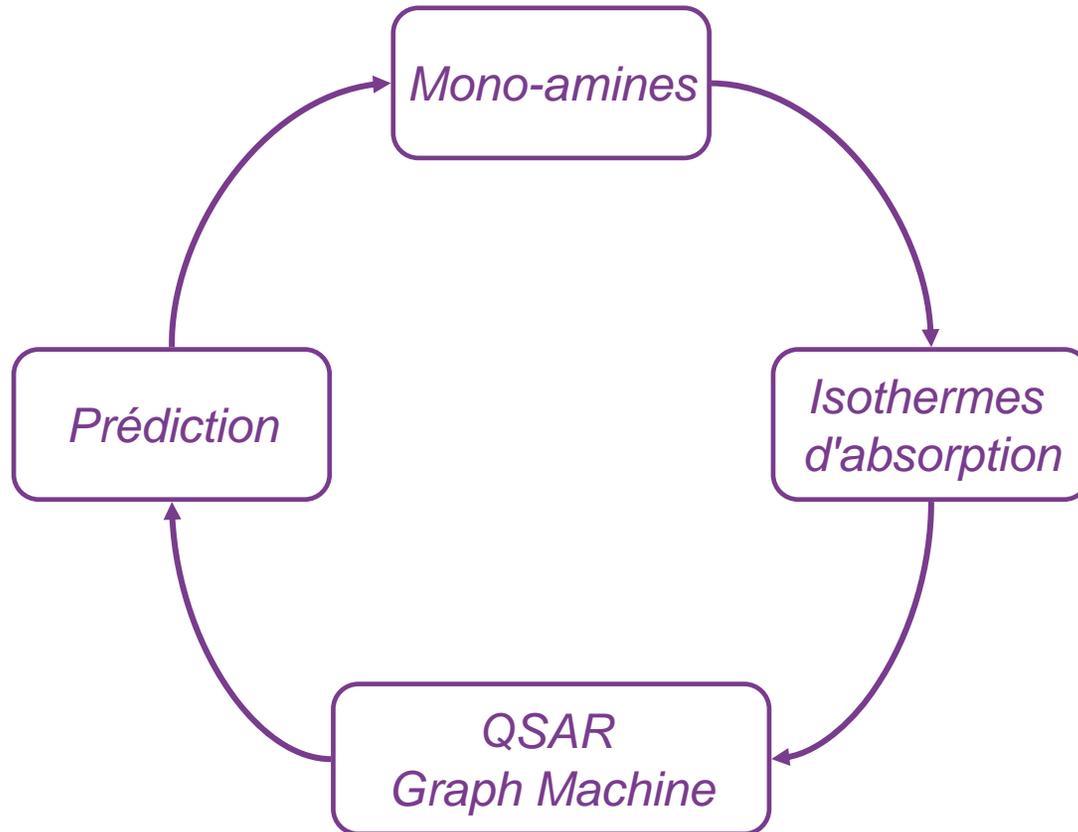
- **48 mono-amines**
 - 38 molécules : apprentissage
 - 10 molécules : validation
- **Modèle GM**
 - Réseau de neurones 3N





Méthodologie EHD

Principe Boucle EHD

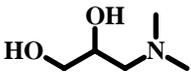
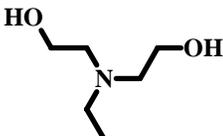
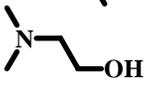
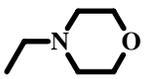


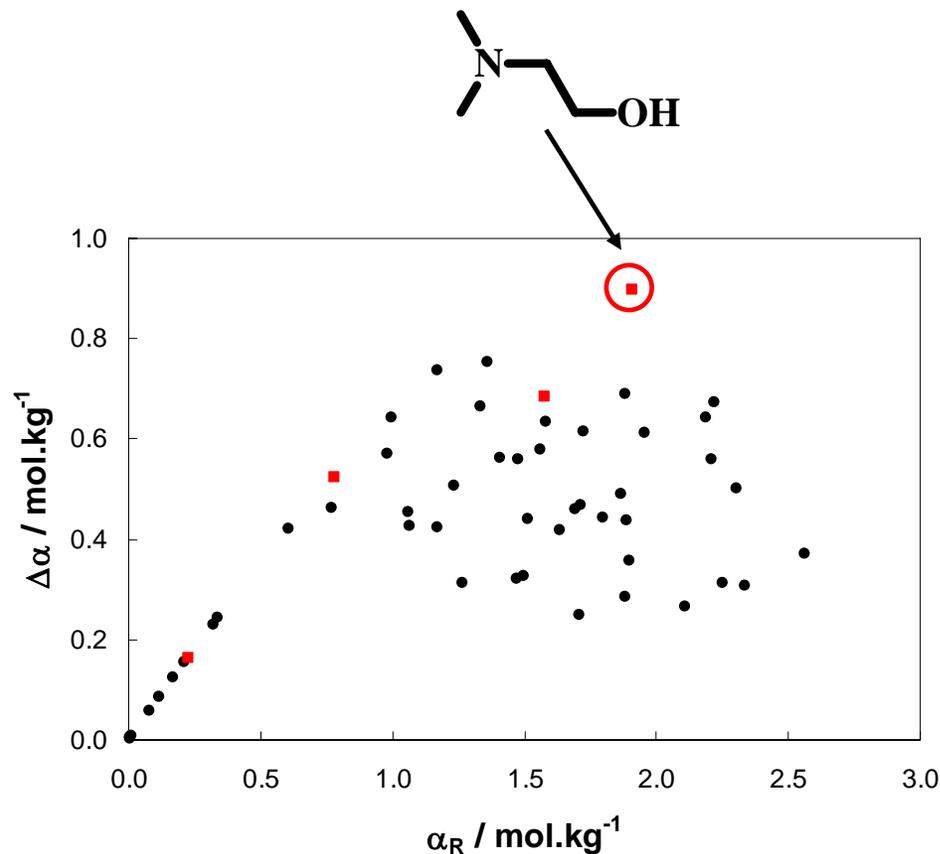
Absorption aux amines

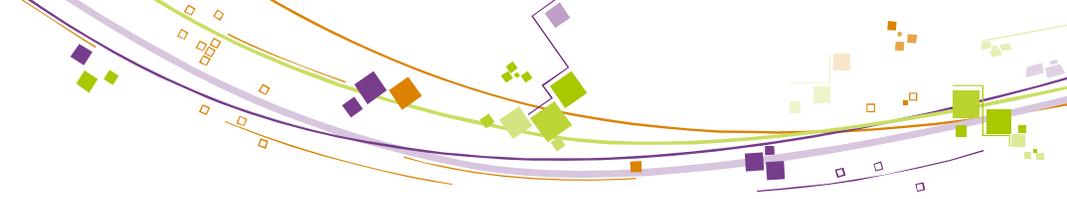
Prédiction pKa Amines III

■ Amines III

- 4 molécules : prédiction
- pKa \rightarrow α_R , $\Delta\alpha$

Molécule	pKa
	9.0
	8.1
	8.9
	7.0





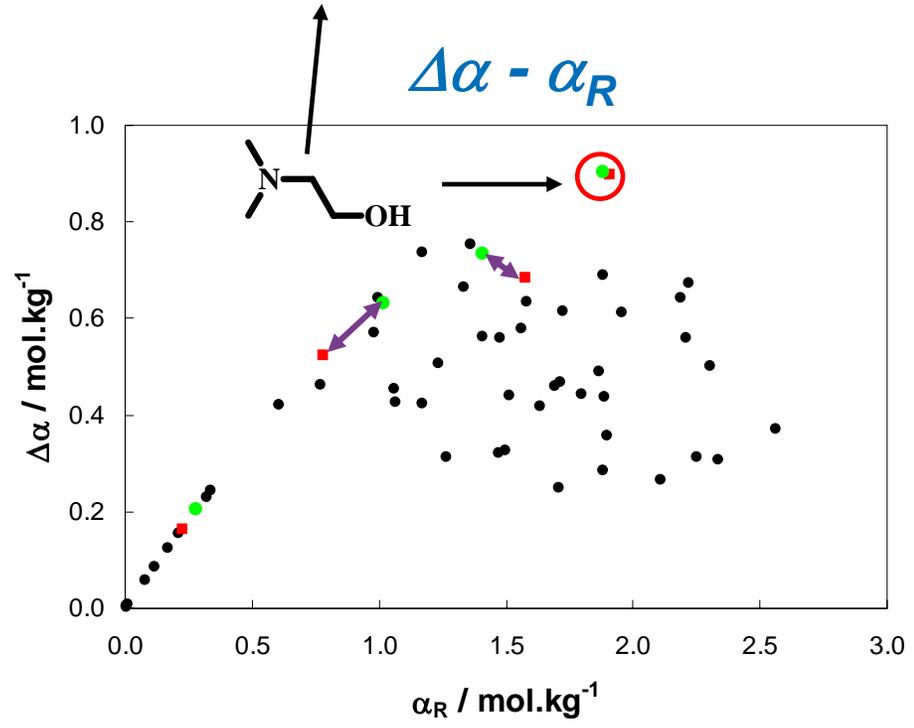
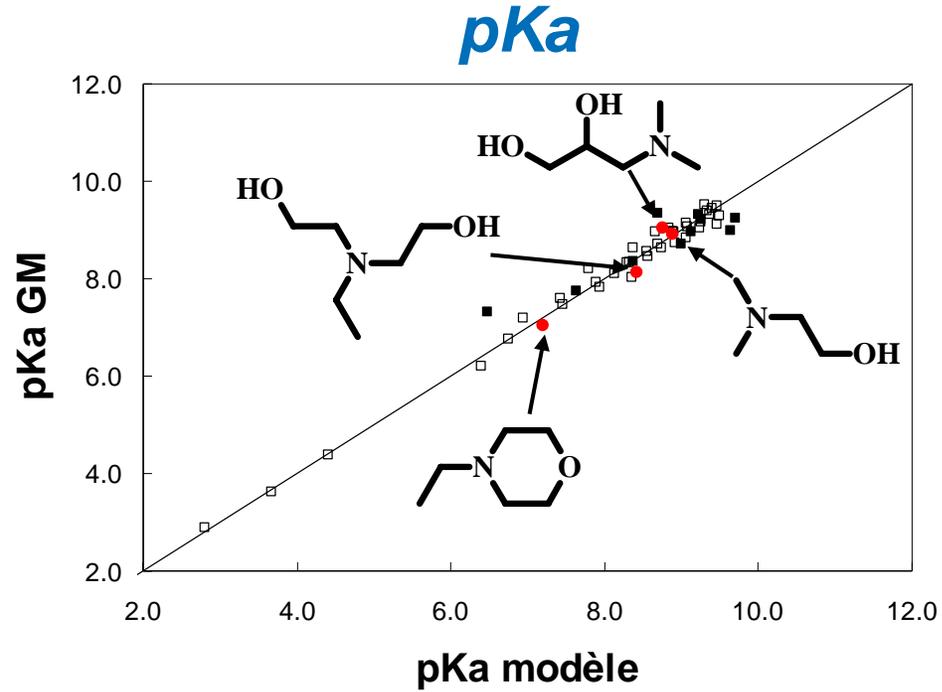
Absorption aux amines

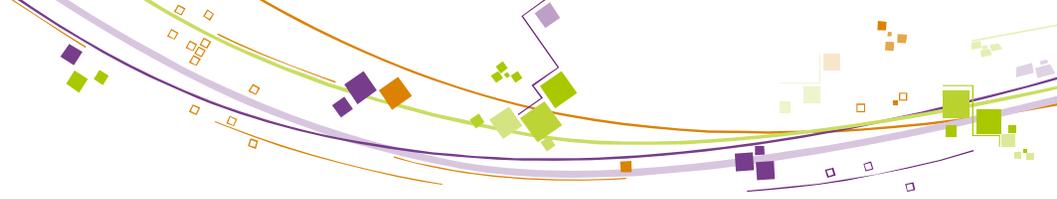
Modélisation pKa

$$E_{reg} = 3.0 \text{ GJ.t}_{CO_2}^{-1}$$

Meilleure mono-amine testée

■ Test 4 molécules



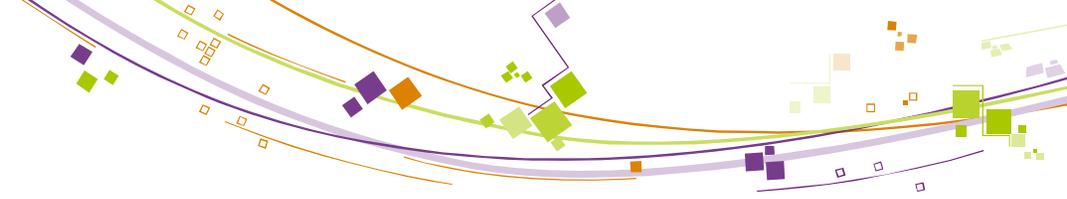


Conclusions

Captage CO₂

- Développement méthodologie EHD
- Estimation du potentiel des mono-amines dans le procédé TSA
- Optimisation des solvants par modélisation statistique
- Collaboration transverse
 - Séparation
 - Thermodynamique
 - Génie des procédés
 - Mathématiques appliquées
- Extension multi-amines via thèse

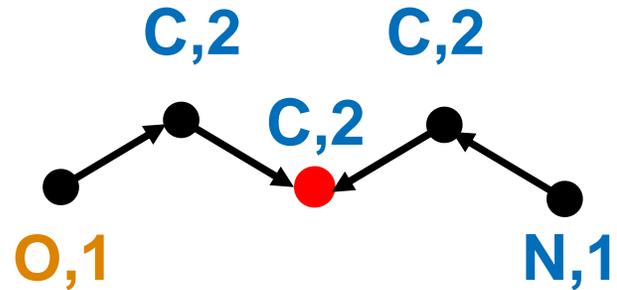
Captage du CO₂



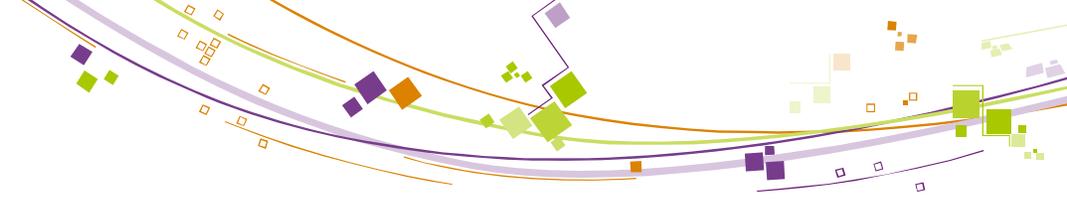
Absorption aux amines

Exemple GM

- **3-amino-propan-1-ol**
 - Fonction f_{θ}
 - Réseaux de neurones



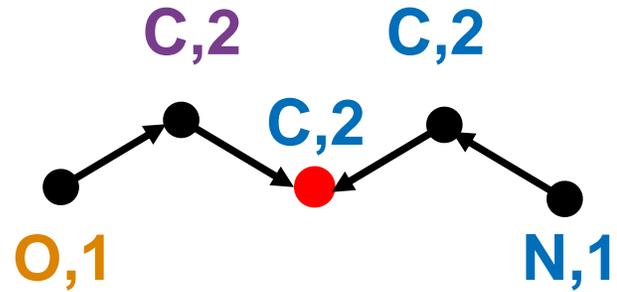
$$f_{\theta}(0,0,0,1)$$



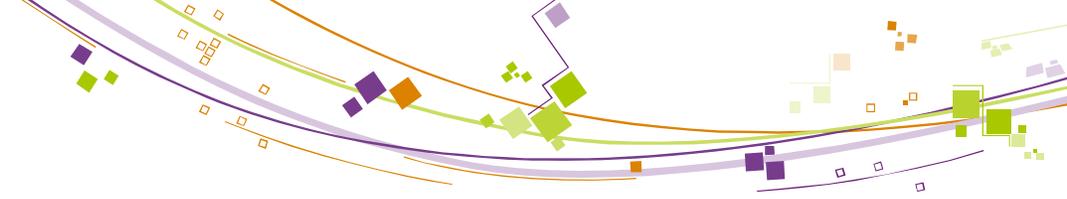
Absorption aux amines

Exemple GM

- **3-amino-propan-1-ol**
 - Fonction f_θ
 - Réseaux de neurones



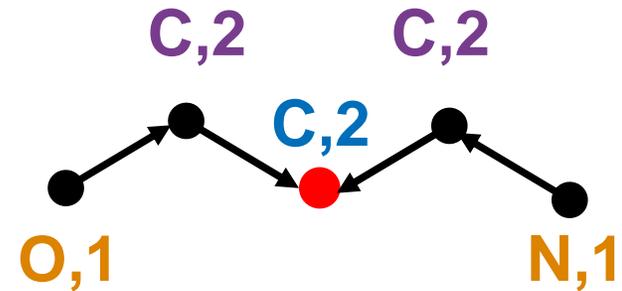
$$f_\theta(f_\theta(0,0,O,1),0,C,2)$$



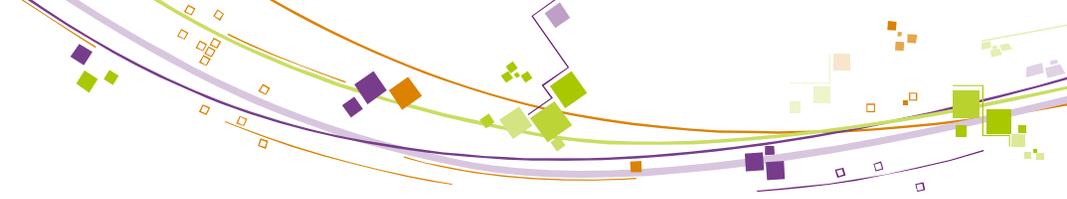
Absorption aux amines

Exemple GM

- 3-amino-propan-1-ol
 - Fonction f_{θ}
 - Réseaux de neurones



$$f_{\theta}(f_{\theta}(f_{\theta}(0,0,O,1),0,C,2), f_{\theta}(f_{\theta}(0,0,N,1),0,C,2),0,C,2)$$

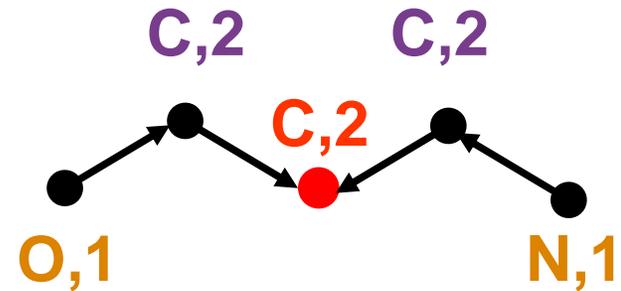


Absorption aux amines

Exemple GM

- **3-amino-propan-1-ol**

- Fonction f_θ
- Ex.: $f_\theta =$ Réseaux de neurones



$$F_\theta = f_\theta(f_\theta(f_\theta(0,0,O,1),0,C,2),f_\theta(f_\theta(0,0,N,1),0,C,2),C,2)$$