

Capture du CO₂ par absorption dans du méthanol

Nous montrons dans ce document comment peut être mise en œuvre une capture pré-combustion puis nous estimons son impact sur les performances globales de la centrale électrique. Le procédé de capture a pour effet d'une part d'induire des consommations de chaleur et d'électricité auxiliaire, et d'autre part de réduire le PCI du combustible en entrée de la chambre de combustion par rapport à celui du gaz de synthèse.

Dans une centrale électrique brûlant du gaz de synthèse contenant comme combustible CO + H₂ (figure 1) sans capture du CO₂, les gaz brûlés constituent un mélange CO₂ + H₂O considérablement dilué dans de l'azote.

Une alternative consiste à convertir le CO en CO₂ avant combustion. Celui-ci peut alors être éliminé de ce mélange concentré et sous pression, ce qui fournit à la turbine un combustible constitué essentiellement d'hydrogène.

Nous montrons ici comment modéliser dans ThermoOptim l'ensemble de ces procédés, en supposant une séparation du CO₂ par absorption physique dans du méthanol. Une fois construit, le modèle permet d'étudier l'impact du dispositif de capture sur les performances globales de la centrale électrique.

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
CO	0,543	0,6833846
H2	0,2	0,0181151
CO2	0,034	0,06723174
H2O	0,11	0,08903889
N2	0,113	0,1422297

Figure 1 : Composition du gaz de synthèse propre

1 Réaction de conversion du CO

Le gaz de synthèse propre, à la pression de 23 bar environ, a typiquement une composition voisine de celle qui est donnée figure 1.

Pour pouvoir capturer le CO₂ avant combustion, il faut convertir le CO, qui représente la fraction molaire la plus importante du gaz de synthèse. Cette conversion se fait selon la réaction d'équilibre (1), équimolaire, et donc non influencée par la pression.



Cette réaction montre qu'à la stœchiométrie, il faut une mole de H₂O par mole de CO, alors que dans le gaz de synthèse il n'y en a qu'environ 0,2. Il faut donc commencer par humidifier le gaz propre pour former un gaz de synthèse humide.

Dans ThermoOptim, nous avons représenté cette humidification par un simple mélangeur entre le débit de gaz sec et un débit approprié de vapeur que nous avons supposés tous deux être à 23 bar et 340 °C.

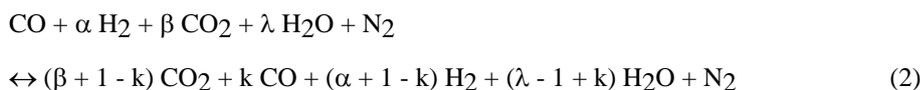
Dans ces conditions, la composition du gaz de synthèse humide est donnée figure 2 (afin que la réaction de conversion du CO soit la plus totale possible, on l'effectue avec un excès d'eau voisin de 10 %).

A l'entrée dans l'unité de conversion du CO, le gaz de synthèse humide contient non seulement des réactifs mais aussi des produits (CO₂ et H₂) et N₂ qui est inerte.

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
H2O	0,40435	0,3493135
CO	0,3634134	0,4881318
H2	0,1338539	0,01293936
CO2	0,02275517	0,04802267
N2	0,07562747	0,1015926

Figure 2 : Composition du gaz de synthèse humide

La réaction réelle peut donc s'écrire sous la forme (2).



Nous avons établi un modèle de cette réaction en supposant qu'elle est à l'équilibre, la constante d'équilibre étant donnée par l'équation (3).

Entre 500 K et 1000 K, avec une précision de l'ordre de 0,5 %, K_p est donné par l'équation (3), qui présente l'intérêt qu'elle s'inverse sans problème particulier : il s'agit d'une équation du 2ème degré en $1/T$.

$$\ln(K_p) = -3,69088 + \frac{3710,59}{T} + \frac{292\,593}{T^2} \quad (3)$$

La réaction (1) mettant en jeu un nombre de moles constant, l'équilibre est indépendant de la pression et n'est fonction que de la température. D'après la loi d'action de masse, on a ici :

$$K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{(1-k)^2}{(\lambda-1+k)k} = \frac{(\beta+1-k)(\alpha+1-k)}{(\lambda-1+k)k} \quad (4)$$

Connaissant α , β , λ et T , c'est-à-dire K_p , k est lui aussi donné par une équation du second degré.

En pratique cependant, T , K_p et k sont la solution d'un système de trois équations à trois inconnues, malheureusement non linéaire. Les deux premières sont (3) et (4), tandis que la troisième (5) correspond à l'équilibre enthalpique du réacteur : la chaleur libérée par la réaction sert à échauffer les réactifs et les produits, jusqu'à la température T .

Pour l'exprimer, il faut calculer la composition des produits de la réaction et la température adiabatique de fin de réaction.

T_{ad} est obtenue en écrivant le bilan énergétique de la réaction pour 1 kmol de combustible.

L'enthalpie des produits est égale à celle des réactifs, plus la chaleur libérée pendant la réaction. Le débit-masse total se conserve. La chaleur libérée sert à échauffer les produits jusqu'à la température T_{ad} .

On peut éventuellement introduire un terme supplémentaire pour tenir compte de pertes du réacteur : le rendement thermique η_{th} . Dans ces conditions, on ne parle plus de température adiabatique de fin de réaction, mais plutôt de température de fin de réaction T_{react} .

L'équation enthalpique s'écrit alors :

$$\dot{m} h_2(T_{react}) = \dot{m} h_1 + Q \eta_{react} \eta_{th} \quad (5)$$

T_{react} peut être obtenue par inversion de la fonction enthalpie.

$Q \eta_{react}$ se calcule facilement à partir de la réaction (1) ou (2) :

$$Q \eta_{react} = -\Delta H_r = (1-k) h_{f\text{CO}} + (1-k) h_{f\text{H}_2\text{O}} - (1-k) h_{f\text{CO}_2}$$

$$Q \eta_{react} = 41\,170 (1-k) \text{ kJ/kmol de CO}$$

Le composant Thermoptim est une transfo externe représentée par la classe ShifCO.

La réaction shift est une réaction assez fortement exothermique, influencée par la température. Pour convertir une grande partie du CO, on opère en plusieurs temps, en plaçant des refroidisseurs entre les

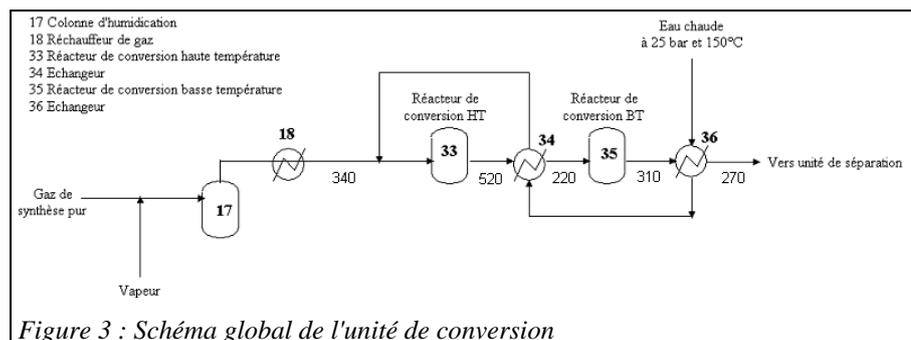


Figure 3 : Schéma global de l'unité de conversion

réacteurs.

En considérant le schéma de l'unité de conversion à deux réacteurs donné figure 3, la composition finale du gaz converti est donnée figure 4.

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
CO	0,04794129	0,06435771
H2	0,4513904	0,04361024
CO2	0,3398304	0,7167755
H2O	0,08489655	0,07329977
N2	0,07594142	0,1019568

Figure 4 : Composition du gaz de synthèse converti

Le schéma Thermoptim de l'unité de conversion à deux réacteurs est donné figure 5.

Le modèle fait appel au composant externe modélisant le réacteur, et utilisé deux fois, sous les noms de "shiftCO" et "shiftCO_2". Les autres éléments sont des composants standard du noyau de Thermoptim.

Les comparaisons effectuées avec Aspen (REQUIL) montrent un bon accord.

Dans l'exemple fourni, la réaction shift ne fera appel qu'à deux réacteurs, pour des raisons de simplicité.

2.2 Condensation du gaz converti

λ étant supérieur à 1, le gaz converti contient toujours de l'eau en sortie de conversion shift. Il se trouve que le méthanol absorbe préférentiellement l'eau, ce qui oblige à procéder à des purges et à un apport de solvant pur.

Pour réduire les coûts induits par ces opérations, il faut condenser l'eau du

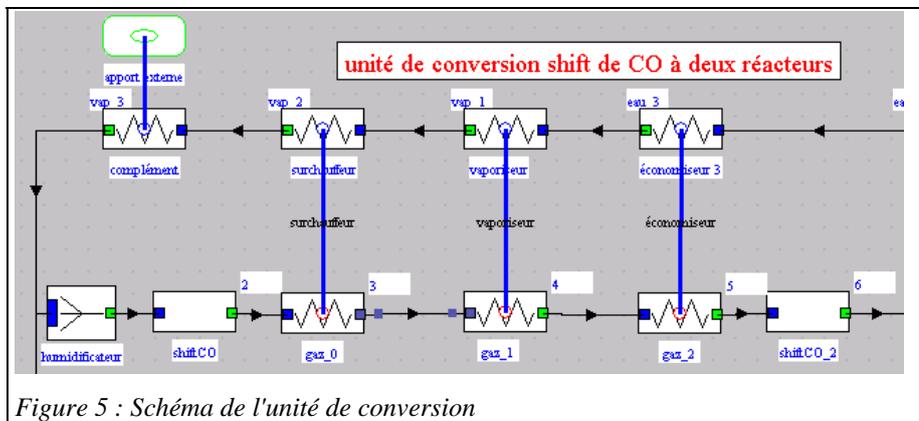


Figure 5 : Schéma de l'unité de conversion

gaz converti avant de l'introduire dans la colonne d'absorption. Etant donné qu'il faut en plus refroidir le gaz converti de 240 °C à environ - 30 °C, la condensation se fait par refroidissement.

Le modèle que nous utilisons ici correspond à la classe externe ColdBattery. Les seuls paramètres sont d'une part la valeur de l'efficacité σ de la batterie, et d'autre part celle de la température de surface

Un diviseur externe suffit pour représenter ce composant : sa veine principale reçoit le gaz converti, tandis que les deux flux de sortie correspondent au gaz de synthèse sec et à l'eau extraite. Le modèle met aussi en jeu un thermocouple représentant le refroidissement (figure 6).

Le calcul est fait de la manière suivante : la fraction molaire résiduelle en H₂O est déterminée à partir de σ , puis le débit-masse d'eau extraite à 30 °C est déterminé, et les bilans de masse et d'enthalpie permettent de déterminer les débits sortant du composant et sa charge thermique. La figure 7 fournit la composition du gaz déshydraté.

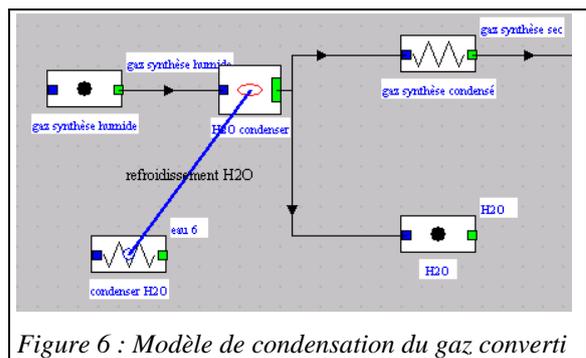


Figure 6 : Modèle de condensation du gaz converti

nom du composant	fraction molaire	fraction massique
H2O	0,007105356	0,006085271
CO	0,02749912	0,03661772
H2	0,5015676	0,04806702
CO2	0,3833642	0,8020734
N2	0,08046371	0,1071566

Figure 7 : Composition du gaz de synthèse converti déshydraté

2.3 Absorption du CO₂

Le modèle Thermoptim d'absorption du CO₂ dans le méthanol est calé sur celui établi sous ASPEN Plus par C. Descamps¹.

Compte tenu des différences des pressions saturantes des différents gaz composant le gaz converti, c'est le CO₂ qui est absorbé préférentiellement.

Le gaz de synthèse refroidi et déshydraté entre sur la gauche de la colonne d'absorption (figure 8), où il barbote dans le solvant à la pression de 23 bar. Compte tenu de la basse température et de la forte pression, la solubilité dans le méthanol est élevée, au point même qu'il absorbe aussi de l'hydrogène.

Afin de le récupérer, le solvant enrichi est ensuite détendu à 10 bar, une turbine permettant de récupérer un peu d'énergie mécanique. En tête du ballon de détente, la partie du gaz riche en hydrogène est recyclée, un compresseur la ramenant à la pression de 23 bar, et un échangeur la refroidissant à -30 °C.

Le solvant riche est récupéré en bas du ballon de détente, et le gaz de synthèse décarboné sort en tête de colonne.

Le bilan matière de l'absorbeur s'établit en toute rigueur de la manière suivante :

- l'eau résiduelle (il s'agit d'une fraction très faible) est complètement absorbée dans le solvant ;
- l'azote et le monoxyde de carbone sortent en tête complètement ;
- environ 99% de l'hydrogène est récupéré en tête de colonne, le reste étant absorbé dans le solvant ;
- la plus grande partie du CO₂ est absorbée dans le solvant.

On appelle ε le taux de séparation du CO₂. C'est le paramètre essentiel du modèle, qui détermine :

- le débit de solvant ;
- la température du CO₂ en sortie de colonne ;
- les puissances de refroidissement et de compression.

Sur la base des résultats obtenus sous ASPEN Plus, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été retenues : on néglige l'eau et l'hydrogène convertis, de même que la fraction de CO₂ contenue dans la solution pauvre de méthanol. De plus, les propriétés du mélange méthanol/ CO₂ sont supposées égales à celles du méthanol pur. Ces points pourraient si nécessaire être affinés.

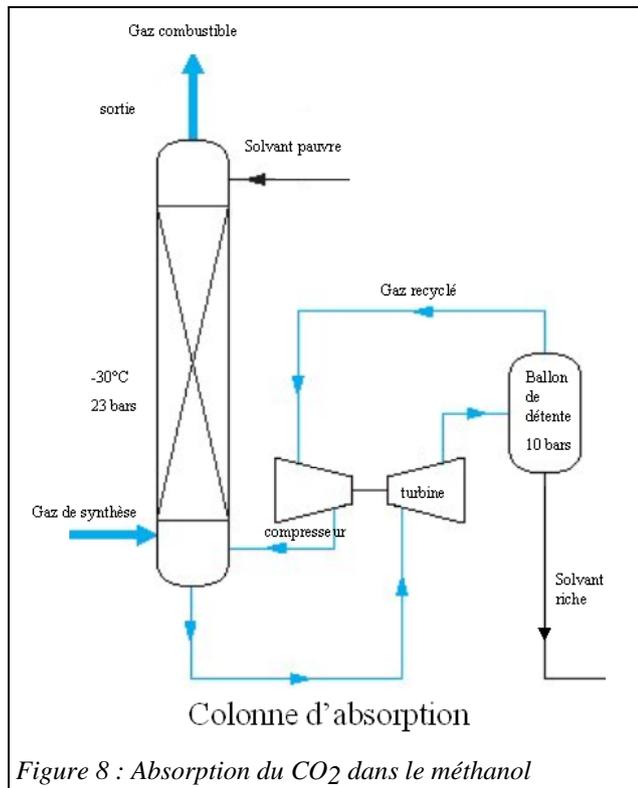
Dans ces conditions, le traitement effectué correspond, pour une mole de CO₂, à l'équation (6) :



Si l'on appelle $x_{0\text{CO}_2}$ la fraction molaire initiale de CO₂, pour une mole totale de gaz à traiter, on obtient :

$\varepsilon x_{0\text{CO}_2}$ de CO₂ séparé et $(1 - \varepsilon x_{0\text{CO}_2})$ de gaz combustible

Dans le gaz combustible, les fractions molaires deviennent :



¹ Cathy DESCAMPS, thèse de Doctorat, 1^{er} juin 2004, Etude de la capture du CO₂ par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné.

$$x_{i \text{ out}} = \frac{x_{i \text{ in}}}{1 - \varepsilon x_{0\text{CO}_2}}$$

$$x_{\text{CO}_2 \text{ out}} = \frac{(1 - \varepsilon) x_{0\text{CO}_2}}{1 - \varepsilon x_{0\text{CO}_2}}$$

La masse molaire du gaz à traiter étant M_{amont} , le débit molaire total est $\frac{\dot{m}}{M_{\text{amont}}}$.

Le débit molaire de CO_2 séparé est donc :

$$\varepsilon x_{0\text{CO}_2} \frac{\dot{m}}{M_{\text{amont}}},$$

et son débit massique :

$$\varepsilon x_{0\text{CO}_2} \frac{\dot{m} M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{amont}}}$$

Le débit-masse de gaz combustible est alors

$$\dot{m} \left(1 - \varepsilon x_{0\text{CO}_2} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{amont}}} \right)$$

Le CO_2 séparé est absorbé par le méthanol. Dans ThermoOptim, le mélange méthanol/ CO_2 est modélisé par la classe $\text{CO}_2\text{Methanol}$. Il est caractérisé par son titre massique, rapport du débit-masse de CO_2 au débit masse total (méthanol + CO_2), le titre en CO_2 passant par la variable x .

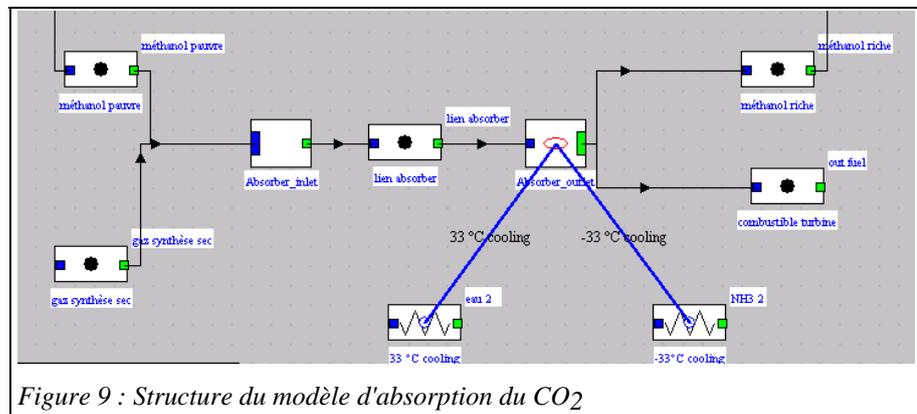


Figure 9 : Structure du modèle d'absorption du CO_2

Par ailleurs, le solvant déshydratant complètement le gaz à traiter, l'eau résiduelle disparaît du gaz combustible.

Le modèle de l'unité d'absorption a été développé sous forme de classes externes, $\text{MethanolAbsorInlet}$ et $\text{MethanolAbsorOutlet}$. Etant donné qu'il fait appel à plusieurs veines fluides (deux en entrée et deux en sortie), la solution retenue a été de le représenter par deux nœuds externes dont le calcul est synchronisé (figure 9).

Le mélangeur externe d'entrée a pour rôle de recevoir la composition et l'état thermodynamique du gaz de synthèse sec et du méthanol pauvre. Il initialise ainsi les paramètres d'entrée du calcul, qui est effectué dans le diviseur externe de sortie qui lance l'initialisation des paramètres dont il a besoin, puis effectue ses calculs et met à jour les deux flux de méthanol enrichi en CO_2 et au gaz combustible pour la turbine à combustion (figure 10).

nom transfo	m abs	m rel	T (°C)	H
méthanol riche	354,9148	354,9148	-12	650,58
combustible t...	18,0546	18,0546	-26,78	-169,74

methanol absorber outlet
 conversion efficiency: 0.900
 -33 °C heat: -1473.87
 33 °C heat: -319.06
 electric power consumed: 840.64
 outlet fuel temp. (°C): -26.78

Figure 10 : Ecran du composant absorption du CO_2

Le modèle met en jeu d'une part un travail de compression, et d'autre part deux thermocoupleurs (comme le montre le schéma), l'un représentant un refroidissement à 33 °C par des utilités simples, et l'autre un refroidissement à - 30 °C, nécessitant un cycle de réfrigération.

Connaissant le débit du gaz de synthèse sec (et donc celui de CO₂ entrant), et le taux de séparation ϵ , le modèle détermine le débit de méthanol pauvre, ainsi que le débit et la composition du gaz combustible. La température du gaz combustible, les charges des thermocoupleurs et le travail de compression sont estimés à partir de régressions calées sur le modèle ASPEN Plus.

2.4 Régénération du méthanol

Le modèle ThermoOptim de régénération du méthanol est calé sur celui établi sous ASPEN Plus par C. Descamps.

Le solvant riche est détendu dans une première colonne, où une partie du CO₂ se désorbe (figure 11). Le reste est dirigé vers une colonne de régénération où l'apport thermique et la basse pression permettent de désorber le reste du CO₂. Une certaine quantité de solvant étant emportée avec ce gaz en tête de colonne, un dispositif de séparation permet de la récupérer. Une pompe permet de recomprimer le solvant pauvre.

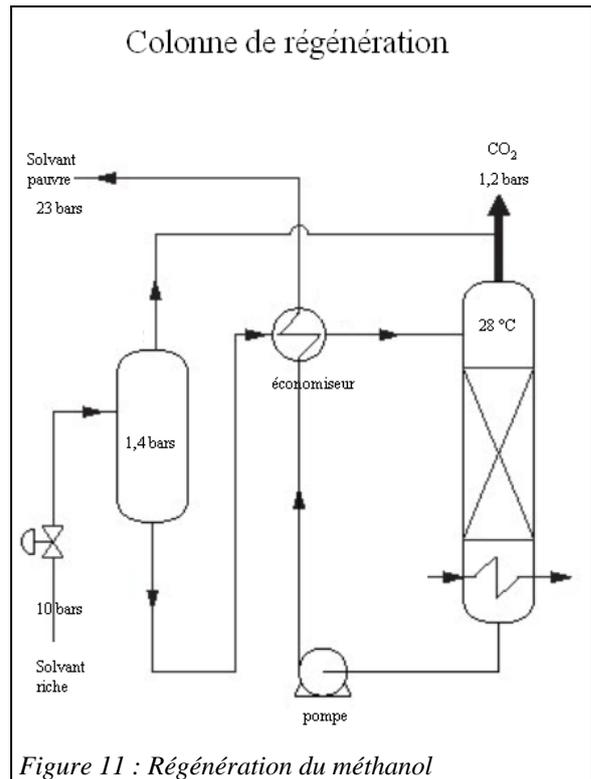


Figure 11 : Régénération du méthanol

Sur la base des résultats obtenus sous ASPEN Plus, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices ont été retenues :

- seul le CO₂ absorbé est pris en compte (l'eau et l'hydrogène sont négligés) ;
- la régénération est supposée totale (la solution pauvre est du méthanol pur) ;
- le paramètre caractéristique du modèle est comme précédemment ϵ , taux de séparation du CO₂ dans l'absorbeur, qui peut être déterminé connaissant le titre en CO₂ de la solution riche.

Un diviseur externe (classe MethanolRegen) permet de représenter ce modèle : sa veine principale (le flux de solution riche) lui fournit les paramètres dont il a besoin (titre en CO₂, débit total), puis il effectue ses calculs et met à jour les deux flux de sortie, qui correspondent à du méthanol appauvri en CO₂ et au CO₂ extrait.

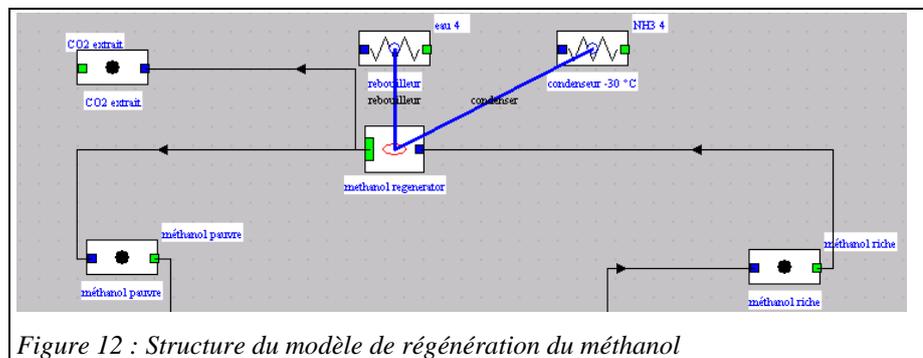


Figure 12 : Structure du modèle de régénération du méthanol

Comme le montrent les schémas des figures 12 et 13, le modèle met en jeu d'une part un travail de compression de la solution pauvre, et d'autre part deux thermocoupleurs, l'un représentant un apport de chaleur à une température au moins supérieure de 10 °C à celle du pied de colonne (rebouilleur), et l'autre un refroidissement à - 30 °C.

La température du CO₂, les charges des thermocoupleurs et le travail de compression sont estimés à partir de régressions calées sur le modèle ASPEN Plus.

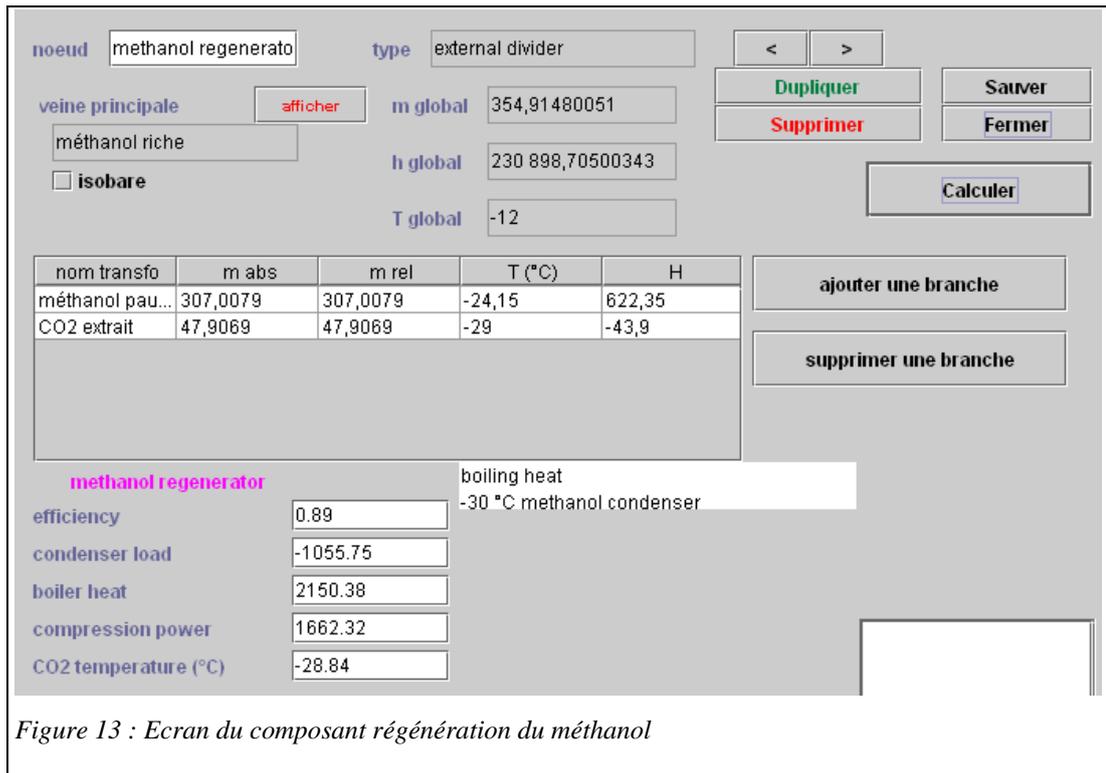


Figure 13 : Ecran du composant régénération du méthanol

La figure 14 montre le modèle global de capture du CO₂ obtenu en couplant les trois unités que nous venons de décrire (condensation du gaz converti, absorption, régénération du méthanol).

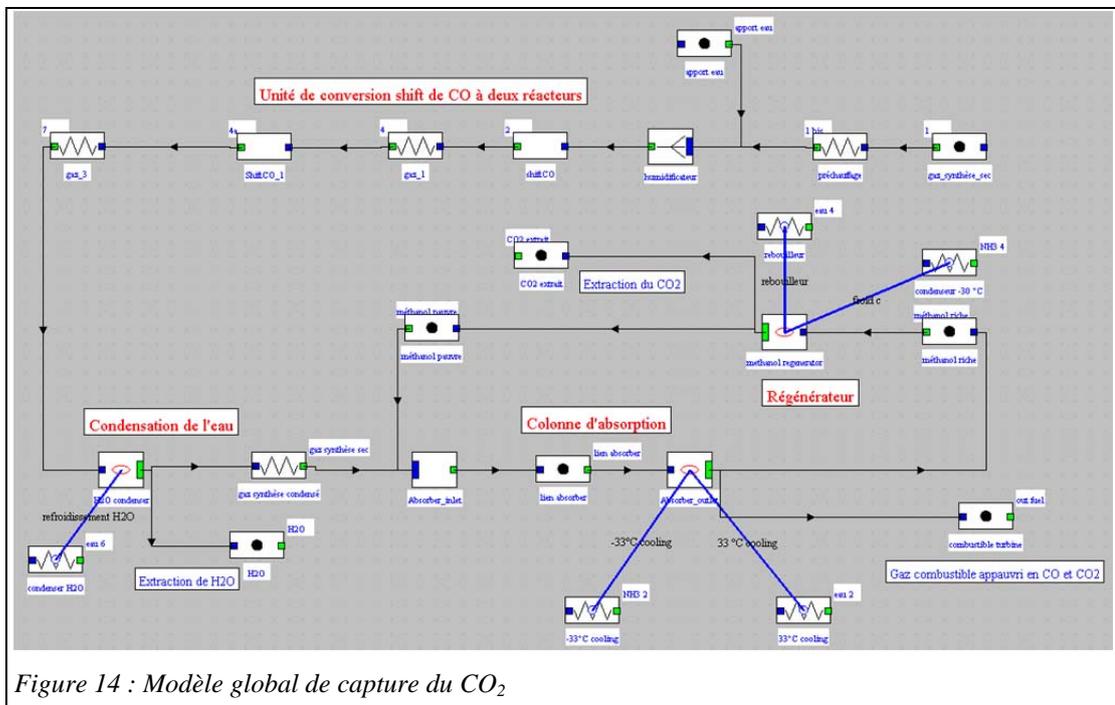


Figure 14 : Modèle global de capture du CO₂