



Editorial: Did you say the multiple facets of the problems encountered by the CO₂ post-combustion capture?

Jean-Claude Charpentier

► To cite this version:

Jean-Claude Charpentier. Editorial: Did you say the multiple facets of the problems encountered by the CO₂ post-combustion capture?. Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles, 2014, 69 (5), pp.773-783. <10.2516/ogst/2014036>. <hal-01933411>

HAL Id: hal-01933411

<https://hal.science/hal-01933411v1>

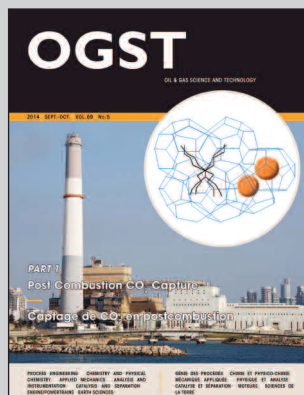
Submitted on 23 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



This paper is a part of the hereunder thematic dossier published in OGST Journal, Vol. 69, No. 5, pp. 773-969 and available online [here](#)

Cet article fait partie du dossier thématique ci-dessous publié dans la revue OGST, Vol. 69, n°5, pp. 773-969 et téléchargeable [ici](#)

DOSSIER Edited by/Sous la direction de : **P.-L. Carrette**

PART 1

Post Combustion CO₂ Capture Captage de CO₂ en postcombustion

Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 69 (2014), No. 5, pp. 773-969

Copyright © 2014, IFP Energies nouvelles

- 773 > Editorial
- 785 > *CO₂ Capture Rate Sensitivity Versus Purchase of CO₂ Quotas. Optimizing Investment Choice for Electricity Sector*
Sensibilité du taux de captage de CO₂ au prix du quota européen. Usage du faible prix de quota européen de CO₂ comme effet de levier pour lancer le déploiement de la technologie de captage en postcombustion
P. Coussy and L. Raynal
- 793 > *Emissions to the Atmosphere from Amine-Based Post-Combustion CO₂ Capture Plant – Regulatory Aspects*
Émissions atmosphériques des installations de captage de CO₂ en postcombustion par les amines – Aspects réglementaires
M. Azzi, D. Angove, N. Dave, S. Day, T. Do, P. Feron, S. Sharma, M. Attalla and M. Abu Zahra
- 805 > *Formation and Destruction of NDELA in 30 wt% MEA (Monoethanolamine) and 50 wt% DEA (Diethanolamine) Solutions*
Formation et destruction de NDELA dans des solutions de 30% de MEA (monoéthanolamine) et de 50% de DEA (diéthanolamine)
H. Knuutila, N. Asif, S. J. Vevelstad and H. F. Svendsen
- 821 > *Validation of a Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Method for Targeted Degradation Compounds of Ethanolamine Used in CO₂ Capture: Application to Real Samples*
Validation d'une méthode de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem pour des composés de dégradation ciblés de l'éthanolamine utilisée dans le captage du CO₂ : application à des échantillons réels
V. Cuzuel, J. Brunet, A. Rey, J. Dugay, J. Vial, V. Pichon and P.-L. Carrette
- 833 > *Equilibrium and Transport Properties of Primary, Secondary and Tertiary Amines by Molecular Simulation*
Propriétés d'équilibre et de transport d'amines primaires, secondaires et tertiaires par simulation moléculaire
G. A. Orozco, C. Nieto-Draghi, A. D. Mackie and V. Lachet
- 851 > *CO₂ Absorption by Biphasic Solvents: Comparison with Lower Phase Alone*
Absorption du CO₂ par des solvants biphasiques : comparaison avec la phase inférieure isolée
Z. Xu, S. Wang, G. Qi, J. Liu, B. Zhao and C. Chen
- 865 > *Kinetics of Carbon Dioxide with Amines – I. Stopped-Flow Studies in Aqueous Solutions. A Review*
Cinétique du dioxyde de carbone avec les amines – I. Étude par stopped-flow en solution aqueuse. Une revue
G. Couchaux, D. Barth, M. Jacquin, A. Faraj and J. Grandjean
- 885 > *Modeling of the CO₂ Absorption in a Wetted Wall Column by Piperazine Solutions*
Modélisation de l'absorption de CO₂ par des solutions de pipérazine dans un film tombant
A. Servia, N. Laloue, J. Grandjean, S. Rode and C. Roizard
- 903 > *Piperazine/N-methylpiperazine/N,N'-dimethylpiperazine as an Aqueous Solvent for Carbon Dioxide Capture*
Mélange pipérazine/N-méthylpipérazine/N,N'-diméthylpipérazine en solution aqueuse pour le captage du CO₂
S. A. Freeman, X. Chen, T. Nguyen, H. Rafique, Q. Xu and G. T. Rochelle
- 915 > *Corrosion in CO₂ Post-Combustion Capture with Alkanolamines – A Review*
Corrosion dans les procédés utilisant des alcanolamines pour le captage du CO₂ en postcombustion
J. Kittel and S. Gonzalez
- 931 > *Aqueous Ammonia (NH₃) Based Post-Combustion CO₂ Capture: A Review*
Captage de CO₂ en postcombustion par l'ammoniac en solution aqueuse (NH₃) : synthèse
N. Yang, H. Yu, L. Li, D. Xu, W. Han and P. Feron
- 947 > *Enhanced Selectivity of the Separation of CO₂ from N₂ during Crystallization of Semi-Clathrates from Quaternary Ammonium Solutions*
Amélioration de la sélectivité du captage du CO₂ dans les semi-clathrates hydratés en utilisant les ammoniums quaternaires comme promoteurs thermodynamiques
J.-M. Herri, A. Bouchemoua, M. Kwaterski, P. Brântuas, A. Galfré, B. Bouillot, J. Douzet, Y. Ouabbas and A. Cameirao
- 969 > Erratum
J. E. Roberts

Editorial

DID YOU SAY THE MULTIPLE FACETS OF THE PROBLEMS ENCOUNTERED BY THE CO₂ POST-COMBUSTION CAPTURE?

Jean-Claude Charpentier
Member of the Editorial Board of OGST
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
CNRS/ENSIC
Université de Lorraine

Nowadays carbon dioxide emissions represent over 76% of total emission of greenhouse gases in terms of CO₂ equivalent. These emissions are mainly due to production of electricity by combustion of fossil hydrocarbons. Amongst other solutions, CO₂ Post-Combustion Capture and storage (PCC) seems to be an efficient way to reduce greenhouse gases emissions. Today efficiency of several PCC processes involving gas-solvent absorption has been demonstrated at large pilot-scale (MEA (MonoEthanolAmine), based processes, chilled ammonia process, etc.). Nevertheless, these processes have not been deployed intensively on power plants, mainly due to the cost associated to CO₂ capture with respect to penalties for CO₂ emissions. Indeed these processes suffer from a high energy consumption due to the low concentration of CO₂ in the flue gas to be treated under atmospheric pressure (*i.e.*, CO₂ is diluted in Nitrogen with a volume fraction typically between 4% for gas turbine and 15% for coal combustion plant), that represents the biggest part of the cost associated to CO₂ capture. Thus in last years, solvents or advanced reactor technologies for CO₂ capture have been developed in order to address this issue. This involves considerations on economy and environmental acceptability (regulations) and requires intense fundamental researches on thermodynamics, kinetics of reactions between CO₂ and solvents and on momentum, heat and mass transfer in multiphase equipment.

The goal of this special issue of *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* (OGST) is to present a state of this art on multiple facets of CO₂ post-combustion capture.

The first tome (No. 5, Vol. **69**, 2014) includes articles that involve:

- the economy and environmental acceptability involved with CO₂ post-combustion capture;
- the different methods of CO₂ capture by solvents, mainly amines aqueous solutions, including chemical thermodynamics and kinetics and corrosion considerations.

Three articles concern *the economy and environmental acceptability*. A first article emphasizes the sensitivity of the CO₂ capture rate to the purchase of CO₂ quotas. It is demonstrated that, in the particular case of the deployment phase of CO₂ capture technology during which CO₂ quotas price may be low, probably until 2020, capturing less than 90% of total CO₂ emissions from power plant can be economically attractive and less risky in terms of investment. Accordingly technologies with lower total CO₂ capture cost would

be strategic to enter at the earliest the capture market which is strongly linked to the price of CO₂.

Then, two articles concern the environmental acceptability. One is focused on describing the predicted concentrations of major pollutants, mainly NH₃, nitrosamines and nitramines that are expected to be released from a coal fire power plant using MEA to scrub the CO₂ emissions. These concentrations are obtained by ASPEN-Plus PCC process simulations in terms of current air quality regulations and other regulatory aspects. The other article concerns the formation and the destruction by UV-light of the Nitrosodiethanolamine (NDELA) which is formed in MEA (30 wt%) and DEA (50 wt%) solutions in presence of NO and NO₂. Experiments carried out on a laboratory-scale pilot have shown that the UV-light destroyed the NDELA effectively and at high temperature (135°C).

Then, a series of articles concern *the thermodynamics and kinetics of CO₂ capture by solvents*.

An original liquid chromatography tandem mass spectrometry method for the identification and the quantification of targeted degradation compounds of ethanolamine used in CO₂ capture has been presented and applied to real samples. The study which concerns six products of degradation of MEA is the first one which presents the development and validation based on the total error approach and the accuracy profile of an analytical method for degradation products occurring in amine based CO₂ capture process.

The aim of next contribution was to present the role and power that molecular simulation can play when predicting thermodynamic and transport properties, in particular surface tensions, excess properties and Henry constant of gases in primary, secondary and tertiary amines aqueous solutions. In the molecular simulation work, prediction of different thermo physical properties have been shown based on the recently proposed force field that follows the Anisotropic United Atom (AUA) approach, developed at *IFP Energies nouvelles*. The very good to excellent agreement with experiments obtained in the studied properties ratifies the predictive capability of the AUA force field.

Then, a thermodynamic study concerns the CO₂ absorption by biphasic solvents which are shared into two liquid phases after the absorption process, one phase containing a rich loading of absorbed CO₂ (called lower phase). The cyclic capacities, cyclic loadings and reaction products of the biphasic solvent are compared with those of the aqueous solution with the same amine concentration as the lower phase of the biphasic solvent using a fast screening facility and JNM ECA-600 NMR spectrometer. Their absorption rates at different loadings are measured using a laboratory wetted wall column. The results have shown that the absorption rates of the lower phase alone are generally higher than those of the biphasic solvent and that the CO₂ reaction products of the lower phase alone had twice as much carbonate/bicarbonate as with the biphasic solvent and less carbamate.

The next article presents a review on the kinetics of CO₂ reactions with 22 amines which have been investigated and modeled in using the stopped-flow technique in aqueous solutions which is a technique proven to be reproducible and adapted to a study of large variety of amines. A method which enables to compare kinetic constants got by different authors is proposed which involves a plot of kinetic data for all amines studied in the literature by a power law dependency with the concentration. This representation illustrates some structure-activity relationship and enables to confront experimental results with the different mechanisms proposed in literature especially with a termolecular mechanism involving amine, water and CO₂ where nucleophilic addition and deprotonation represent one single energy barrier, which has been supported by *ab initio* calculations.

Then, theoretical and experimental investigations on the reactive absorption of CO₂ in aqueous piperazine solutions using a wetted wall column laboratory equipment are presented. A rigorous 2D absorption model accounting for kinetics, hydrodynamics and thermodynamics, has been developed that allows predicting the absorption rates with an excellent accuracy, *i.e.* 3.2% AAD. And it appears that the gas-side CO₂ concentration gradient (with a gas-side mass transfer resistance shown to be responsible of about 30% of the

overall mass transfer resistance) as well as the dicarbamate formation reaction has to be taken into account to correctly predict the absorption of CO₂ in aqueous piperazine solutions.

Then, a blend of piperazine and two piperazine derivatives is described as a novel CO₂ capture solvent for aqueous absorption-stripping. This blend provides improved solid solubility and heat of absorption compared to concentrated piperazine. This advantage is due to a thermal equilibrium which is established between the three amines that increases the thermal stability compared to traditional solvents. Moreover the blend has a better CO₂ capacity and CO₂ absorption rate which are more than double that of a traditional 7 molal MEA (30 wt%) process.

Then before presenting other techniques for CO₂ post-combustion capture different of amines solutions, one finds a review of current knowledge on *the corrosion encountered in process equipment* both for CO₂ post-combustion capture with alkanolamines and in the CO₂ transport equipment and geological storage. A great number of recommendations are proposed.

To end this first tome of OGST special issue, are proposed two articles concerning *CO₂ post-combustion capture with techniques that do not use the amine processes (especially MEA processes)*.

A review concerns the use of aqueous ammonia as a promising solvent that has a high CO₂ removal capacity, low absorption heat and low regeneration energy and is less corrosive to instruments and this could lead to process with a lower net efficiency penalty than a MEA-based process. However an estimate of the size of the absorber shows that the absorber columns of an ammonia-based process will be significantly higher than the ones required for a MEA-based process.

A last article concerns the CO₂ capture by using semi-clathrates, water-based solid structures (hydrates) which are created with temperature and pressure conditions leading to the crystallization of the mixture of water and gas mixture containing CO₂ and to the encapsulation of CO₂. The gas semi-clathrate formation requires high pressures and low temperatures, which explains the use of thermodynamic promoters to decrease the operative pressures. It is shown that the use of quaternary ammonium solutions has led to a great selectivity in CO₂ in comparison to the selectivity of the pure water gas clathrate hydrates with operative pressures which can be dropped down to the atmospheric pressure, thus reducing the operation costs of the separation process due to compressors.

The second tome (No. 6, Vol. 69, 2014) includes articles that concern:

- *other methods of post-combustion CO₂ capture* with technologies different of those based on amine solvents (zeolites, membranes);
- *the development of processes* used for the treatment of flue gas issued both from the coal/petroleum firing power plants and from other emitters such as FCC and incinerators.

It appears that post-combustion CO₂ capture by Vacuum Swing Adsorption (VSA) using zeolites might largely outperform the CO₂ capture based on amine solvents in terms of energy consumption. Indeed a screen of the performances of a series of zeolites as physisorbents in a VSA process for CO₂ capture followed by a numerical simulation of a full VSA cycle has shown that there exists adsorbents which satisfy the performance target in terms of recovery (> 90%) and purity of CO₂ (> 95%) but the very low pressure required for the regeneration of adsorbents will still be a serious handicap for the application of this technology on an industrial large scale.

Also a state of the art and critical overview on membrane separation processes for post-combustion CO₂ capture has clearly shown that only the possibilities of multistage and hybrid membrane systems coupling one unit of gaseous permeation with one another process (*i.e.*, hybrid membrane cryogenic processes) may be faced for the required conditions of recovery and purity of CO₂ in terms of energy requirements.

Moreover articles concerning *4 equipment technologies used and optimized for CO₂ capture* are presented. It concerns the application of sophisticated random and structured packings

whose performances may be simulated and optimized with the use of CFD which is an effective tool to perform preliminary tests of new and original geometries or to benchmark between different existing packing technologies. It concerns also the scale-up of Hollow Fiber Membrane Module (HFMM) contactor from laboratory-scale to pilot-scale with the presentation of the difficulties and uncertainties associated with scale-up computations including a particular emphasis on the mass transfer coefficient in the membrane. Then a techno-economic analysis completed in the framework of the EU FP7 CESAR project to compare the use of HFMM technologies with the more conventional structured packing columns has shown that a significant cost reduction of at least 50% is required to make competitive with structured packing columns. Also for the first time an experimental study has shown that a gas-liquid membrane contactor based on a novel highly permeable glassy addition Poly[Bis(TrimethylSilyl) Tricyclononene] (PBTMST) could be very efficient for the regeneration of rich in CO₂ absorption liquids (CO₂ desorption) at high pressure and temperature.

Then are presented 3 articles that concern *the development of post-combustion CO₂ capture for power plant emissions or other flue gas emitters such as FCC or waste incineration*.

The Hicapt + TM process developed by *IFP Energies nouvelles* and *PROSERMAT* for post-combustion CO₂ capture based on a conventional MEA solvent at high amine concentration (40 wt%) but using high performance oxidative inhibitors, led to reduction of energy demand and of a huge solvent degradation avoiding the difficult management of reclaiming unit as well as limiting the emission of light degradation products such as NH₃. Indeed robustness, stability, reliability and process performances of the Hicapt + TM process (using MEA at 40 wt%) have been proven during the pilot tests with *Enel* in Brindisi (Italy). And the Hicapt + TM technology is now ready to be proposed for demonstration unit.

Moreover the work carried out within the FCC Alliance program developed by *Total*, *Technip*, *Axens* and *IFP Energies nouvelles* enables to conclude that the Hicapt + TM process is a relevant technology to manage CO₂ in FCC flue gas. Indeed a technical and economical evaluation of CO₂ capture from FCC flue gas on a representative case has shown that 74% of CO₂ emitted can be captured which corresponds to a reduction of more than 14% of the total CO₂ emitted in the refinery and that the amine capture unit leads to an additional cost of 25% which is significant but relatively limited.

Also feasibility pilot plant studies for CO₂ capture from waste incinerator flue gas using MEA (30 wt%) based solvent have allowed to provide an estimation of MEA chemical resistance during long laboratory and industrial runs (300 h). The long term experiences (0.7 year) have shown that the simultaneous absorption of incinerator flue gas pollutants SO₂ and NO₂ leads to stable salts formation involving the proportion of MEA blocked of about 10-15%, thus requiring a reclaiming unit to draw back these heat stable salts.

Finally, this special issue of OGST presents *two prospective studies on CO₂ post-combustion capture*.

The feasibility of amine (piperazine) solvent regeneration for CO₂ capture using geothermal energy in the form of hot brine with advanced stripper configurations is presented and it is proposed a novel design of the stripper/regenerator process based on heat exchange with the brine discharged at 100°C whose results indicate that the overall process is feasible and that costs are of similar magnitude to standard designs that utilize the heat for the reboiler provided by the turbines.

The last article presents the ACACIA project (Amélioration du CAptage du CO₂ Industriel et Anthropique) which was launched by the AXELERA cluster and whose objective was to develop processes for post-combustion CO₂ capture at a lower cost and with a higher energetic efficiency than the first generation processes using amines such as MEA (30 wt%) which are now considered for the first CCS demonstrators. This project has involved 10 industry and academic partners which are concerned with treatment of flue gas issued from coal-fired and gas-fired combined cycle plant (*GDF Suez*), from production plant of cement (*Lafarge*), from chemical plants (*Rhodia-Solvay*, *Arkema*) and from incineration of household

waste (*Véolia Environnement*). For the development of new processes with a cost of capture 50% lower than the cost of existing processes while allowing to capture at least 90% CO₂ and to obtain 95% CO₂ purity, a cost evaluation and analysis combining CAPEX and OPEX costs has shown that only the process using demixing solvent (DMXTM process) currently developed by *IFP Energies nouvelles* appears as an alternative solution, at medium term, to the MEA process. And it is noteworthy that it is now necessary to perform industrial demonstration of the DMXTM process which is one of the goals of the European FP7 OCTAVIUS project with tests at large scale scheduled to be performed in 2015-2016 on the *Enel* pilot plant in Brindisi (Italy) which treats 10 000 Nm³/h of the gas issued from a coal-fired power plant (2.5 t/ CO₂ capture equivalent).

Actually this OGST journal special issue presents a state of art, may be non-exhaustive, but anyway dealing with the multiple facets of the problems encountered by the CO₂ post-combustion capture. This chiefly concerns the market economy and environmental acceptability (regulations) of CO₂ capture, the scientific fundamental problems of thermodynamics and kinetics of chemical reactions that are used in the different methods of capture, the corrosion problems, the development of new technologies and the development and feasibility of new processes.

It should be underlined the international sources of the fundamental researches and R&D presented in the different contributions of this issue. And it should be pointed out that the investigations published here concern not only the avant-garde investigations led at *IFP Energies nouvelles*.

Many congratulations to Dr P.L. Carrette, *IFP Energies nouvelles* that has carefully coordinated the gathering of the international scientific and technological contributions published in this OGST journal special issue, which certainly will remain a reference for the CO₂ post-combustion capture.

Éditorial

VOUS AVEZ DIT LES MULTIPLES FACETTES DES PROBLÈMES POSÉS PAR LE CAPTAGE DE CO₂ EN POST-COMBUSTION ?

Jean-Claude Charpentier
Membre du Comité Éditorial de l'OGST
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
CNRS/ENSIC
Université de Lorraine

De nos jours les émissions de dioxyde de carbone représentent plus de 76 % du total des émissions des gaz à effet de serre en terme de CO₂ équivalent. Ces émissions sont principalement dues à la production d'électricité avec la combustion d'hydrocarbures fossiles. Parmi d'autres solutions, le captage et le stockage de CO₂ en post-combustion (PCC, *Post-Combustion Capture*) semble être une solution efficace pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Aujourd'hui l'efficacité de plusieurs procédés PCC avec absorption gaz-solvant a été démontrée à l'échelle de grands pilotes industriels (procédés à la MEA (MonoEthanolAmine), procédé à l'ammoniaque, etc.). Toutefois ces procédés n'ont pas été utilisés de façon intensive pour les centrales électriques, ce qui est principalement dû au coût associé au captage de CO₂ pour les pénalités dues aux émissions de CO₂. En effet ces procédés demandent une importante consommation énergétique due à la faible concentration en CO₂ dans les fumées émises à faible pression (*i.e.* le CO₂ est dilué dans l'azote avec des fractions volumiques comprises entre 4 % pour les centrales à gaz et 15 % pour les centrales au charbon), ce qui représente la majeure partie du coût de captage de CO₂. C'est pourquoi durant ces dernières années les solvants de lavage et les technologies avancées des réacteurs utilisés pour le captage de CO₂ ont fait l'objet de nombreuses études. Elles concernent à la fois les aspects économiques et l'acceptabilité environnementale (réglementation) et d'intenses recherches fondamentales sur la thermodynamique et la cinétique des réactions entre le CO₂ et les solvants de captage et sur le transfert de matière, de chaleur et l'hydrodynamique dans les équipements polyphasiques utilisés pour le captage.

C'est le but de ce numéro spécial de la revue *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* (OGST) que de présenter un état de l'art concernant les multiples facettes du captage de CO₂ en post-combustion.

Le premier tome (n°5, Vol. 69, 2014) comporte des articles qui concernent :

- l'économie et l'acceptabilité environnementale pour le captage de CO₂ en post-combustion ;
- les différentes méthodes du captage de CO₂ par les solvants (principalement des solutions aqueuses d'amines) avec les aspects thermodynamique et cinétique chimique et des considérations relatives à la corrosion des équipements.

Les trois premiers articles portent sur *l'économie et l'acceptabilité environnementale*. Un premier article décrit la sensibilité du taux de captage de CO₂ au prix du quota de CO₂. Il est démontré que dans le cas particulier de la phase de déploiement de la technologie de

captage pendant laquelle le prix de CO_2 risque de rester faible, probablement jusqu'en 2020, capter moins de 90 % des émissions totales de CO_2 des fumées issues des centrales thermiques peut être une solution économiquement intéressante et à moindre risque en termes d'investissements. Ainsi il serait stratégique de proposer des technologies avec de plus faibles coûts totaux de captage de CO_2 pour entrer au plus vite sur le marché du captage de CO_2 qui est tributaire du prix du CO_2 .

Suivent deux articles qui concernent l'acceptabilité environnementale et l'aspect réglementation. Un premier porte sur la prédiction des concentrations des polluants additionnels tels NH_3 , et les produits de dégradation des amines, *i.e.* nitrosamines et nitramines, qui sont susceptibles d'être émis dans les fumées de centrales thermiques au charbon traitées avec des procédés de lavage aux amines. Cette prédiction est faite à l'aide de simulations effectuées avec le code ASPEN-Plus PCC et ce, en terme de réglementation de la qualité de l'air et d'autres aspects réglementaires. Un deuxième article s'intéresse à la formation et à la destruction par UV de la Nitrosodiéthanolamine (NDELA) qui se forme en présence de NO et NO_2 dans des solutions de MEA (30 % poids) et de DEA (50 % poids). Les expériences effectuées avec une installation pilote de laboratoire ont mis en évidence la dégradation de la NDELA par les UV à haute température (135 °C).

On trouvera ensuite une série d'articles qui concernent la *thermodynamique et la cinétique chimique du captage de CO_2 par des solvants*.

Une méthode de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem a été développée et validée pour la quantification de six produits de dégradation de la MEA qui est utilisée comme composé modèle pour les amines employées lors du captage du CO_2 . Cette étude est la première qui propose un développement et une validation basés sur les concepts statistiques d'erreur totale et de profil exact d'une méthode analytique appliquée aux produits de dégradation de procédés de captage de CO_2 par les amines.

Le but de la contribution suivante a été de démontrer le rôle et la puissance joués par la simulation moléculaire pour la prédiction des propriétés thermodynamiques et de transport, en particulier, pour les tensions superficielles, les propriétés d'excès et les constantes de Henry des gaz dans des solutions aqueuses d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Les différentes propriétés thermo physiques sont prédites à l'aide d'une simulation moléculaire récemment développée par *IFP Energies nouvelles* qui comporte une approche AUA (*Anisotropic United Atom*) pour les champs de forces. Le très bon, voire l'excellent accord pour représenter les données expérimentales pour les propriétés étudiées souligne la capacité de prédiction de l'approche AUA.

Vient une étude thermodynamique qui porte sur l'absorption de CO_2 par des solvants biphasiques qui se séparent en deux phases liquides après absorption de CO_2 , dont une phase riche en CO_2 absorbé appelée phase inférieure. À l'aide de techniques de criblage rapide et d'un spectromètre RMN JNM ECA-600 et des mesures de taux d'absorption effectuées sur un film tombant de laboratoire, il a été montré que les taux d'absorption dans la phase inférieure isolée sont généralement plus importants que ceux dans le solvant biphasique et que les produits de réaction de cette phase riche en CO_2 comportent deux fois plus de carbonate et bicarbonate que dans le cas du solvant biphasique et moins de carbamate.

Un article présente ensuite une revue de synthèse sur les cinétiques des réactions de CO_2 avec 22 amines qui ont été étudiées et modélisées dans la littérature pour des données expérimentales obtenues avec la technique d'écoulement à flux bloqué. Il est proposé pour la compilation de tous ces résultats une représentation des données cinétiques à partir d'une dépendance en loi puissance de la constante cinétique en fonction de la concentration. Cette représentation illustre certaines relations structure-propriété et permet de confronter les données expérimentales avec les différents mécanismes proposés dans la littérature et tout spécialement avec un modèle termoléculaire qui prend en compte les mécanismes entre l'amine, le CO_2 et l'eau où l'addition nucléophile et la déprotonation représentent une unique barrière énergétique, hypothèse confirmée par la simulation moléculaire.

S'en suit un article qui propose une modélisation 2D rigoureuse de l'absorption de CO_2 dans des solutions aqueuses de piperazine à différentes températures mesurée dans une maquette de laboratoire de type film tombant cylindrique. Le modèle qui prend en compte les phénomènes cinétique, thermodynamique et hydrodynamique permet de prédire les flux d'absorption avec une précision remarquable de 3,2 % AAD et il apparaît que le gradient de concentration de CO_2 dans la phase gazeuse (avec une résistance au transfert de masse qui est de l'ordre de 30 % de la résistance totale) ainsi que la formation de dicarbamate doivent être pris en compte pour prédire correctement l'absorption de CO_2 dans les solutions aqueuses de piperazine.

Puis une étude est présentée sur l'absorption/régénération de CO_2 par un mélange de pipérazine et de deux de ses dérivés en milieu aqueux, mélange qui offre l'avantage d'un gain sur la solubilité des produits formés et sur les chaleurs d'absorption en comparaison avec la pipérazine concentrée. Cet avantage est dû à l'établissement d'un équilibre thermique entre les trois constituants du mélange qui augmente la stabilité thermique en comparaison des mélanges traditionnels de solvants. De plus ce mélange possède une meilleure capacité en CO_2 et de meilleurs taux d'absorption de CO_2 que les solutions aqueuses de MEA.

Puis avant de présenter d'autres méthodes de captage de CO_2 en post-combustion qui sont différentes de celles du captage par les amines, est proposée une revue des connaissances portant sur *la corrosion* dans les procédés utilisant des solutions d'amines et sur *la corrosion* dans les équipements de transport et de stockage géologique de CO_2 . De nombreuses recommandations pour la maîtrise de la corrosion sont proposées.

Et pour clore le premier tome de ce numéro spécial d'OGST viennent deux articles portant sur le captage de CO_2 en post-combustion avec *des méthodes qui n'utilisent pas des procédés aux amines (notamment pas le procédé à la MEA)*.

Un premier article présente une revue des connaissances sur l'utilisation de l'ammoniaque en solution aqueuse comme solvant prometteur qui comporte à la fois une grande capacité de captage de CO_2 , une faible chaleur d'absorption et une faible énergie de régénération comparées avec le solvant de référence (MEA) et qui pourrait dans certains cas comporter moins de pénalités énergétiques. Toutefois une estimation des dimensions de l'absorbeur montre que les hauteurs des colonnes d'absorption seraient plus grandes pour les procédés à l'ammoniaque.

Et un dernier article porte sur le captage du CO_2 par des semi-clathrates qui sont des structures solides (hydrates) se formant dans les conditions de pression et de température qui cristallisent le mélange eau et gaz contenant le CO_2 et qui sont des structures qui encapsulent le CO_2 . Ces semi-clathrates sont stabilisés par la présence de promoteurs thermodynamiques qui permettent de diminuer les pressions et températures nécessaires à leur formation et augmentent ainsi la sélectivité de séparation en CO_2 . Et il apparaît que l'utilisation de solutions d'ammonium quaternaire conduit à une excellente sélectivité en CO_2 dans des conditions opératoires proches de la pression atmosphérique, diminuant ainsi les coûts opératoires du procédé de cristallisation dus aux compresseurs.

- Dans le second tome (n°6, Vol. 69, 2014), on trouvera une série d'articles qui concernent :
- *d'autres méthodes de captage de CO_2* qui sont différentes de l'absorption réactive par les amines (*i.e.* utilisation de zéolithes, membranes) ;
 - *le développement de procédés et technologies* utilisés pour le traitement des fumées de centrales thermiques au gaz et au pétrole et pour le traitement des rejets d'autres émetteurs (FCC et incinérateurs).

Un premier article montre que le captage de CO_2 en post-combustion par adsorption modulée en pression avec désorption sous vide (VSA, *Vacuum Swing Adsorption*) utilisant une zéolithe pourrait largement concurrencer le captage du CO_2 basé sur les solvants amines en terme de consommation énergétique. Ainsi une simulation de procédés VSA portant sur une série de zéolithes afin d'évaluer leurs performances comme physisorbants a montré qu'il existe des adsorbants qui permettent d'atteindre les objectifs en termes de

rendement (> 90 %) et de pureté de CO₂ (95 %). Mais le très faible niveau de pression nécessaire à la régénération de l'adsorbant reste encore aujourd'hui un handicap de poids pour l'utilisation de cette technologie à l'échelle industrielle.

Par ailleurs un état de l'art assez exhaustif et critique sur les procédés membranaires pour le captage de CO₂ a clairement montré que seules peuvent être envisagées les possibilités de dispositifs membranaires multiétagés et des procédés hybrides associant une unité de perméation gazeuse et un autre procédé (*i.e.*, procédé hybride membranaire cryogénique) dans les conditions requises de récupération et de pureté de CO₂ et acceptables en demandes énergétiques.

Sont présentées ensuite 4 différentes *technologies de contacteurs gaz-liquide utilisées et optimisées pour le captage de CO₂*. Une étude concerne de façon originale l'utilisation de garnissages sophistiqués en vrac ou structurés dont les performances peuvent être simulées et optimisées par l'utilisation de la mécanique des fluides numérique qui est un outil efficace pour tester des géométries originales ou pour comparer les différents garnissages existant sur le marché. Une autre étude concerne l'extrapolation de contacteurs à modules membranaires à fibres creuses (HFMM, *Hollow Fiber Membrane Module*) depuis l'échelle laboratoire jusqu'à l'échelle pilote avec la présentation des incertitudes des calculs liées au changement d'échelles, notamment celles qui portent sur le transfert de matière dans la membrane. En outre une comparaison économique entre les HFMM et les garnissages structurés conventionnels réalisée dans le cadre du projet européen EU FP7 CESAR a montré qu'il existe d'énormes défis à surmonter pour la technologie HFMM pour rester compétitive si l'on veut une réduction des coûts d'au moins 50 %.

Enfin pour la première fois une étude expérimentale a montré qu'un contacteur gaz-liquide à membrane dense d'un nouveau polymère vitreux à haute perméabilité, le Poly[Bis(TriMéthylSilyl) Tricyclononène] (PBTMST), pouvait être efficace pour la régénération de solutions d'alcanolamines riches en CO₂ (desorption de CO₂) à hautes pressions et températures.

Viennent ensuite trois articles portant sur *le développement de procédés pour le traitement des fumées issues des centrales thermiques ou d'autres émetteurs de rejets gazeux comme les FCC et les incinérateurs*.

Le procédé Hicapt + TM développé par IFP Energies nouvelles et PROSERMAT pour le captage de CO₂ en post-combustion avec un solvant conventionnel à la MonoEthanol Amine MEA, mais mis en œuvre à haute concentration en amine (40 % poids) avec des additifs antioxydants, engendre, sans connaître de problèmes de corrosion, des gains notables en terme de consommation énergétique et une diminution de la dégradation du solvant ce qui permet de réduire les coûts de régénération du solvant et de limiter les émissions de composés de dégradation comme NH₃. En outre des tests effectués sur pilote sur le site industriel d'Enel à Brindisi (Italie) ont confirmé la robustesse, la stabilité et les performances attendues de ce procédé et la technologie Hicapt + TM est maintenant prête pour être proposée pour des unités de démonstration.

De plus le travail mené dans le cadre de l'Alliance FCC composée de Total, Technip, Axens et IFP Energies nouvelles a permis de conclure que le procédé Hicapt + TM est une solution pertinente pour gérer les émissions de CO₂ des procédés FCC. En effet une évaluation technico-économique du captage de CO₂ présent dans les fumées a montré que 74 % des émissions de CO₂ du FCC peuvent être captées, soit une réduction de 14 % des émissions totales de la raffinerie et que l'ajout d'une unité de captage aux amines s'accompagne d'un coût additionnel d'environ 25 %, ce qui est significatif, mais toutefois limité et non prohibitif.

Par ailleurs une étude de faisabilité de captage de CO₂ contenu dans les gaz de combustion d'un incinérateur de déchets spéciaux à l'aide d'un pilote utilisant un solvant à base de MEA (30 % poids) a permis d'analyser la résistance chimique de l'amine au cours d'expériences de longue durée en laboratoire et sur site industriel (300 heures).

Et avec des calculs pour des expériences à long terme (0,7 année), il est apparu que l'absorption simultanée par l'amine de NO_2 et SO_2 contenus dans les fumées conduisait à la formation de sels stables dont l'accumulation pouvait capter 10 à 15 % de la concentration de l'amine, ce qui nécessite une unité de récupération de ces sels.

Finalement ce numéro spécial de la revue OGST se termine par la présentation de *deux études prospectives sur le captage du CO_2 en post-combustion*.

Une première étude montre la faisabilité de la régénération d'un solvant (pipérazine) de captage de CO_2 des fumées issues des centrales électriques au charbon en utilisant l'énergie géothermique de saumures chaudes avec des configurations améliorées pour le régénérateur. Une nouvelle conception de procédé d'absorption/désorption est ainsi proposée qui est basée sur un échange de chaleur avec la saumure délivrée à 100 °C et il est montré que le procédé complet est réalisable avec des coûts qui sont du même ordre de grandeur que ceux des procédés standards qui utilisent pour le rebouilleur l'énergie fournie par les turbines.

Et le dernier article présente le projet ACACIA (Amélioration du CAPtage du CO_2 Industriel et Anthropique) lancé par le Pôle de Compétitivité AXELERA dont le but était de développer des procédés de captage de CO_2 en post-combustion à moindre coût et plus efficaces que les procédés de première génération qui utilisent la MEA (30 % poids) et qui sont actuellement envisagés pour les premiers démonstrateurs industriels de captage et de stockage de CO_2 . Ce projet a mobilisé 10 partenaires industriels et académiques concernés par le traitement des fumées de centrales thermiques au gaz et au charbon (*GDF Suez*), d'usines de production de ciment (*Lafarge*), d'usines chimiques (*Rhodia-Solvay*, *Arkema*) et d'incinération d'ordures ménagères (*Véolia Environnement*). Et pour le développement d'un procédé avec un coût 50 % plus faible que les coûts des procédés de captage aux amines existants et avec l'intention de capter 90 % de CO_2 et d'obtenir une pureté de 95 % en CO_2 , il est apparu par une étude technico-économique combinant CAPEX et OPEX que seul le procédé de lavage de gaz par solvant liquide démixant, le procédé DMXTM, en cours de développement à l'*IFP Energies nouvelles*, s'est avéré être suffisamment mature pour être considéré comme une alternative plausible à moyen terme au procédé au lavage avec la MEA. Et il est intéressant de préciser qu'il est maintenant nécessaire de développer un démonstrateur industriel du procédé DMXTM, ce qui est un des buts du projet européen EU FP7 OCTAVIUS avec des essais menés à grande échelle et programmés pour la période 2015-2016 sur l'unité pilote d'*Enel* à Brindisi (Italie), unité qui traite des débits de 10 000 Nm³/h de fumées de centrale thermique au charbon (avec captage de 2,5 t/h équivalent CO_2).

Il est certain que ce numéro spécial de la revue OGST présente un état de l'art, certes non exhaustif, mais portant sur les multiples facettes des problèmes rencontrés et posés par le captage de CO_2 en post-combustion. Cela concerne principalement l'économie de marché et l'acceptabilité environnementale (réglementation) du captage de CO_2 , les problèmes scientifiques fondamentaux portant sur la thermodynamique et la cinétique des réactions chimiques utilisées par les différentes méthodes de captage, les problèmes de corrosion, le développement de nouvelles technologies et le développement et la faisabilité de nouveaux procédés.

On notera le caractère très international des recherches scientifiques de base et de R&D présentées dans les différents articles, recherches qui ne concernent pas uniquement les activités d'avant-garde menées à l'*IFP Energies nouvelles*.

On ne peut qu'adresser un grand merci au Dr P.L. Carrette, *IFP Energies nouvelles*, pour avoir minutieusement coordonné la collecte de ces contributions scientifiques et technologiques très internationales qui sont publiées dans ce numéro spécial d'OGST qui restera très certainement un ouvrage de référence sur le captage de CO_2 en post-combustion.