



Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

# Thèse de Doctorat en Sciences

Options : Génie Chimique

Présenté par :

Mehassouel Ammar

Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulé

## Evaluation de nouveaux solvants pour le captage de CO<sub>2</sub> en post combustion et application aux cimenteries

---

soutenue le 05 / 12 / 2018 devant le jury composé de :

Ratiba Derriche	Professeur(E.N.P)	Rapporteur
Chakib Bouallou	Professeur (Paristech)	Rapporteur
Benyoussef EL Hadi	Professeur (E.N.P)	Président
Bensmaili Aicha	Professeur (USTHB)	Examineur
Hanini Salah	Professeur (U. de Medea)	Examineur
Selatnia Ammar	Professeur(E.N.P)	Examineur
Si Moussa cherif	MCA (U. de Medea)	Examineur

---

### ENP 2018

Ecole Nationale Polytechnique

10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie  
www.enp.edu.dz





Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

# Thèse de Doctorat en Sciences

Options : Génie Chimique

Présenté par :

Mehassouel Ammar

Magister en Génie Chimique de l'ENP

Intitulé

## Evaluation de nouveaux solvants pour le captage de CO<sub>2</sub> en post combustion et application aux cimenteries

---

soutenue le 05 / 12 / 2018 devant le jury composé de :

Ratiba Derriche	Professeur(E.N.P)	Rapporteur
Chakib Bouallou	Professeur (Paristech)	Rapporteur
Benyoussef EL Hadi	Professeur (E.N.P)	Président
Bensmaili Aicha	Professeur (USTHB)	Examineur
Hanini Salah	Professeur (U. de Medea)	Examineur
Selatnia Ammar	Professeur(E.N.P)	Examineur
Si Moussa cherif	MCA (U. de Medea)	Examineur

---

**ENP 2018**

Ecole Nationale Polytechnique

10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie  
www.enp.edu.dz

## Remerciement

Tous d'abord j'adresse mes remerciements à Madame **Ratiba Derriche**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour m'avoir proposé ce thème d'actualité et pour m'avoir encadré pour cette thèse, ainsi que son aide précieuse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Chakib Bouallou**, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris (MINES ParisTech) et responsable du groupe Transferts Gaz-Liquide et Procédés au Centre d'Efficacité énergétique des Systèmes qui m'a accueilli dans son laboratoire à Palaiseau et qui grâce à lui j'ai pu faire mes essais expérimentaux d'absorption, qu'il me soit permis de lui exprimer mes meilleurs sentiments de gratitude pour le soutien constant qu'il m'a apporté tout au long de mon travail et pour tous les principes qu'il n'a cessé de me transmettre : la rigueur scientifique, l'objectivité et la confiance qu'il m'a témoignée ainsi que ses conseils précieux, je le remercie infiniment pour son aide précieuse, ses conseils et ses orientations ainsi que pour son acceptation de co-encadrer cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **El Hadi Benyoussef**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que de l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.

Je tiens à exprimer mes meilleurs sentiments de gratitude à Madame **Aïcha Bensmaïli**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB) d'Alger, qui, a accepté de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **Ammar Selatnia**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de s'associer à la commission d'examen.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Salah Hanini**, Professeur à l'Université de Médéa, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de participer au jury.

Je désire aussi remercier chaleureusement Monsieur **Cherif Si-Moussa**, Maître de Conférences à l'Université de Médéa, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à la commission d'examen de ce travail.

Mes remerciements vont également aux techniciens de laboratoire de l'école des Mines de Paris à Palaiseau à savoir **Franck Fayolle**, **Kevin Pinel** ainsi que Madame **Carol Toro-Molina**, docteur de l'Ecole de Mines de Paris, pour leur aide pour la réalisation de la partie expérimentale.

Remerciements

## Sommaire

Notation

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

17

### Chapitre I : État de l'art

I.1	Introduction.....	24
I.2	Revue de différents procédés de captage.....	28
I.2.1	Captage du CO <sub>2</sub> en post combustion .....	29
I.2.1.1	Principe.....	29
I.2.1.2	L'absorption chimique.....	32
I.2.1.2.1	Les solvants chimiques .....	32
I.2.1.2.2	Cinétique de la réaction d'absorption .....	47
I.2.1.2.3	Solubilité du CO <sub>2</sub> dans les solutions aqueuse d'amines.....	49
I.2.1.3	Procédé de séparation du CO <sub>2</sub> par absorption chimique .....	52
I.2.1.4	Les procédés d'absorption chimiques commerciaux.....	53
I.2.1.5	Dimensions du procédé de captage.....	55
I.2.1.6	Impact sur le rendement .....	55
I.2.1.7	Axe de progrès .....	57
I.3	Caractéristiques du flux de CO <sub>2</sub> .....	58
I.4	Conclusions.....	60

### Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

II.1	Objectif de l'étude .....	62
II.2	Développement d'un nouveau solvant.....	62
II.2.1	Choix de l'amine .....	62
II.2.2	Le système MDEA-HEXYLAMINE-H <sub>2</sub> O- CO <sub>2</sub> .....	63
II.2.2.1	Description du montage expérimentale .....	63
II.2.2.2	principes de mesure.....	64

II.2.2.3	Hydrodynamique de la cellule.....	66
II.2.2.4	Les différents solvants étudiés.....	67
II.2.2.5	Teste de répétabilité et de reproductibilité.....	67
II.2.2.6	Résultats expérimentaux.....	69
II. 2. 2. 6.1	Influence de la pression partielle du CO <sub>2</sub> .....	76
II. 2. 2. 6.2	Influence de la température.....	76
II.3	Conclusions.....	77

### **Chapitre III :État de l’art en capture de CO<sub>2</sub> dans l’industrie du ciment**

III.1	Introduction.....	79
III.2	Description du procédé de fabrication du ciment portland.....	79
III.3	Production et consommation du ciment.....	83
III.3.1	La Production et la consommation mondiale de ciment.....	83
III.3.2	Production du ciment en Algérie.....	85
III.4	Capture du CO <sub>2</sub> au niveau des cimenteries .....	88
III.4.1	Choix de la technique de capture du CO <sub>2</sub> à appliquer au niveau de cimenteries.....	88
III.4.1.1	Traitement des fumées.....	93
III.4.2	Revue bibliographique de captage de CO <sub>2</sub> dans une cimenterie....	95
III.4.3	La performance et le coût de la capture du CO <sub>2</sub> d’une cimenterie...	95
III.5	Conclusion.....	99

### **Chapitre IV :Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issue d’une cimenterie**

IV.1	Introduction.....	101
IV.2	Description de l’outil de simulation de procédés Aspen Plus <sup>TM</sup> .....	101
IV.3	Description du procédé de captage.....	103
IV.3.1	Disponibilité de la vapeur d’eau basse pression (BP).....	104
IV.3.2	Choix du Modèles thermodynamiques.....	104
IV.3.2.1	Solution aqueuse de MDEA.....	104
IV.3.2. 2	Solution aqueuse de MDEA-HEXYLAMINE.....	106
IV.3.2. 2.1	Le système réactionnel.....	106
IV.3.2. 2.2	La fonction objective.....	106
IV.3.2. 2.3	Résultats.....	108
IV.3.3	Caractéristiques des fumées.....	109
IV. 4	Résultats des simulations.....	110

IV.4.1	Optimisation du procédé de captage.....	112
IV.4.1.1	Colonne d'absorption.....	112
IV.4.1.1.1	Nombre d'étage théoriques de la colonne d'absorption.....	112
IV.4.1.2	Colonne de régénération.....	112
IV.4.1.2.1	Pression de la colonne de régénération.....	112
IV.4.1.2.2	Nombre d'étage théorique de la colonne de régénération.....	113
IV.4.2	Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre.	113
IV.4.2.1	MDEA.....	113
IV.4.2.2	MDEA+HA.....	114
IV.5	Conclusion.....	115
	<b>Conclusions générale et perspectives.....</b>	<b>116</b>
<b>Annexe 1</b>	les paramètres physico-chimiques des solutions aqueuses d'amines	
<b>Annexe 2</b>	Modèles thermodynamiques	
	<b>Références Bibliographiques</b>	

**العنوان:** تقييم محاليل جديدة من أجل امتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون بعد الاحتراق و التطبيق على مصانع الاسمنت  
**ملخص:**

تهدف هذه الدراسة إلى ابتكار محلول جديد من أجل التقليل من انبعاث ثاني أكسيد الكربون، هذا المحلول هو عبارة عن مزيج من مثيل ثاني إيتانول أمين والإكزيلامين، حيث قمنا باختبارات امتصاص ثاني أكسيد الكربون باستعمال عدة نسب تراكيز كتلية مختلفة كالتالي: مثيلثانيإيتانول أمين40%، مثيل ثاني إيتانول أمين37% + الإكزيلامين3%، مثيل ثاني إيتانول أمين35% + الإكزيلامين5%، مثيل ثاني إيتانول أمين33% + الإكزيلامين7%، وفي درجات حرارة مختلفة298، 313، 333 كلفن، كما قمنا باستعمال البرنامج "أسبن زاند" لمحاكاة تكلفة الالتقاط من مصنع للاسمنت.  
**كلمات مفتاحية:** مثيل ثاني إيتانول أمين، الإكزيلامين، امتصاص ثاني أكسيد الكربون.

**Theme:** Evaluation of new solvents for CO<sub>2</sub> capture in post combustion and application to cement plants

**Abstract :**

The aim of this work is to develop a new solvent for CO<sub>2</sub> capture. This solvent is a mixture of MethylDiethanolAmine (MDEA) activated with Hexylamine (HA), absorption tests were made at different mass concentrations MDEA 40wt%, MDEA 37wt% + HA 3wt%, MDEA 35wt% + HA 5wt% and MDEA 33wt% + HA 7wt% and different temperatures 298 K, 313 K and 333 K, finally we used Aspen Plus<sup>TM</sup> software to simulate the CO<sub>2</sub> capture from a cement plant.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> capture, simulation, Hexylamine, MethylDiethanolAmine.

**Thème :** Evaluation de nouveaux solvants pour le captage de CO<sub>2</sub> en post combustion et application aux cimenteries

**Résumé :**

Le but de ce travail est de développer un nouveau solvant pour le captage de CO<sub>2</sub>, ce solvant est un mélange de MethylDiethanolAmine (MDEA) activé avec l'Hexylamine (HA), des tests d'absorption ont été faits à différentes concentrations massiques : MDEA 40wt%, MDEA 37 wt% + HA 3wt%, MDEA 35wt% + HA 5wt% et MDEA 33wt% + HA 7wt% et à différentes températures : 298 K, 313 K et 333 K. Enfin nous avons utilisé le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup> pour simuler le captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie.

**Mots clés :** captage de CO<sub>2</sub>, simulation, Hexylamine, MethylDiethanolAmine.

## NOTATIONS

Ai	aire interfaciale	[ m <sup>2</sup> ]
COP21	Conference of the Parties	
C <sub>CO2</sub>	concentration du CO <sub>2</sub>	[mol.m <sup>-3</sup> ]
D <sub>CO2</sub>	le coefficient de diffusion de CO <sub>2</sub>	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
d <sub>cel</sub>	diamètre de la cellule	[m]
D <sub>gaz</sub>	coefficient de diffusion du gaz	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
d <sub>ag</sub>	Diamètre de l'agitateur de la phase liquide de la cellule	[m]
d	Densité de la solution	kgm <sup>-3</sup>
E	facteur d'accélération	[-]
Ei	facteur d'accélération instantané	[-]
Ea	Energie d'activation	[Kjmol <sup>-1</sup> ]
Gt	Gega tonne	
Ha	Hatta number	
H <sub>CO2</sub>	constante d'Henry du CO <sub>2</sub>	[Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
Kov	constante cinétique globale	[s <sup>-1</sup> ]
Kteq	Kilo tonne equivalent	
k	la constante cinétique de la réaction d'ordre deux	[m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
K <sub>l</sub>	coefficient de transfert de matière coté liquide	[m.s <sup>-1</sup> ]
n	nombre de mole (mol)	
N <sub>L</sub>	vitesse d'agitation de la phase liquide	[ m.s <sup>-1</sup> ]
P	Pression	[Pa]
P <sub>CO2</sub>	pression de CO <sub>2</sub>	[ Pa]
Re	nombre de Reynolds	[-]
R	constante du gaz parfait	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
Ri	Terme de production / consommation de l'espece i	[mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]
sol	Solvent	
Sc	nombre de Schmidt	[-]
Sh	nombre de Sherwood	[-]
t	temps	[s]
T	Température	[K]
μ	viscosité dynamique	[kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
V <sub>g</sub>	volume de gaz	[ m <sup>3</sup> ]
φ <sub>CO2</sub>	Flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale en présence de réaction chimique	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
α <sub>pau</sub>	taux de charge pauvre	[-]
ρ	masse volumique	[kg.m <sup>-3</sup> ]
β	Slop	[s <sup>-1</sup> ]

## ABREVIATIONS

AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol
AEEA	2-(2-aminoethylamine)ethanol
APRUE	Agence Nationale pour la promotion et la rationalisation de l'utilisation de l'énergie
3A1P	3-amino 1- propanol
4A1B	4-amino 1 butanol
5A1P	5-amino 1 propanol
BZEA	2-(1-Piperazinyl)-ethylamine
BDA	1, 4-ButaneDiAmine
BZA	Benzylamine
[bmim][BF4]	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
CCNUCC	Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques
CaCO <sub>3</sub>	Limestone
CaO	calcium oxide
DEA	Diethanolamine
DMCA	Dimethylcyclohexylamine
DPA	Dipropylamine
DEEA	2-(diethylamino)-ethanol
DMBA	N.N.dimethylbutylamine
DEGDEE	DiethylGlycol Diethylether)
DEGDME	DiethylGlycol Dimethylether
DGA	Diglycolamine
DEAB	4-Diethylamino-2-butanol
DIPA	Diisopropylamine
DMX <sup>TM</sup>	solvant demixant
DETA	Diethylenetriamine
DMEA	N,N-dimethylethanolamine
1DMA2P	1-dimethyl 2-propanol
DBA	la Dibutylamine

N, NDMEA:	N, N-dimethylethanolamine
N, NDEEA	N, N-diethylethanolamine
2,2-M-1-P	2- dimethylamino-2-methyl-1-Propanol
DRS	data régression system
EPD	N-Ethylpiperidine
EAE	2-(Ethylamino) éthanol)
EMEA	<i>Ethylmonoethanolamine</i>
ELECNRTL	électrolyte non rondom to liquid
EOR	Enhanced Oil Recovry
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
HMDA	<u>Hexaméthylènediamine</u>
HA	Hexylamine
IEA	international energy agency
IPAE	2-(isopropylamino) éthanol
LCST	Low criticl solution temperature
MDEA	N-Methyldiethanolamine
MPa	Mega Pascal
MPD	N-Methylpiperidine
MAPA	3-(methylamino)-propylamine
MAE	2-(Methylamino)éthanol
MCA	Methylcyclohexylamine
1MPZ	1-methylpiperazine
N <sub>2</sub> O	Oxide nitreux
PMDETA	Pentamethyldiethylenetriamine
PZ	Piperazine
PAE	2- (propylamino) éthanol
PIPI	la pipéridine
Ppm	partie par million
3-QUIN	3-Quinuclidinol
TEA	Triethanolamine
TETA	Tri Ethylène Tetramine

Teq	Tonne équivalent
UCST	Uper criticl solution température
[gua] <sup>+</sup> [FAP] <sup>-</sup>	guanidinium tri (pentafluoroethyl) trifluorophosphate

<b>Liste des figures</b>		<b>page</b>
Figure1	Variation de la température à la surface de la terre	17
Figure2	Variation de la température de la terre et des émissions de CO <sub>2</sub>	18
Figure3	Répartition de la consommation finale par type d'énergie en Algérie	16
Figure I.1	Les différentes techniques de captage du CO <sub>2</sub>	29
Figure I.2	Illustration du phénomène de demixation lors de l'injection du CO <sub>2</sub> dans un solvant demixant	35
Figure I.3	Absorption de CO <sub>2</sub> par des amines lipophiles	36
Figure I.4	Equilibre de solubilité Hexylamine –eau	37
Figure I.5	Diagramme d'équilibre du système méthanol –n Heptane	37
Figure I.6	Diagramme de phases du système { nicotine – eau }	38
Figure I.7	Mécanisme d'absorption de CO <sub>2</sub> dans un système biphasique	39
Figure I.8	Variation du taux de charge en CO <sub>2</sub> pour les différents types d'amine	41
Figure I.9	Structures chimiques des amines utilisées pour le captage du CO <sub>2</sub>	47
Figure I.10	Procédé de captage du CO <sub>2</sub> en postcombustion par un solvant d'amines	52
Figure I.11	Les différentes configurations étudiées	58
Figure II.1	Absorption de CO <sub>2</sub> par Hexylamine	62
Figure II.2	Appareillage expérimental pour les mesures d'absorption	64
Figure II.3	Exemple de courbe d'acquisition de l'absorption du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse	65

Figure II.4	Absorption de CO <sub>2</sub> par un mélange de MDEA 37wt% + HA 3wt% a 298 K, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =2,5 bars	65
Figure II.5	Test de répétabilité MDEA 37wt% + HA 3wt% à 298,15 K	68
Figure II.6	Test de reproductibilité MDEA 33wt% + HA 7wt% à 313,15K	69
Figure II.7	Calcul de l'énergie d'activation	73
Figure II.8	Variation du taux de charge en fonction du temps pour les différents solvants à 298,15 K	75
Figure II.9	Taux de charge en fonction du temps à 333 K	75
Figure II.10	Taux de charge en fonction du temps à 313 K	75
Figure II.11	Variation du flux en fonction du taux de charge et de P <sub>CO<sub>2</sub></sub> , solvant MDEA 37wt%+HA 3wt% à 298 K	76
Figure II.12	Variation du taux de charge en fonction de la température, MDEA 37wt% + HA 3wt%	77
Figure III.1	Répartition de la masse du cru le long du four en fonction de la température et du temps de séjour	81
Figure III.2	Etapas de fabrication du ciment par voie sèche	82
Figure III.3	Les 15 pays producteurs de ciment dans le monde en 2012	83
Figure III.4	Evolution de la production de ciment et des émissions de CO <sub>2</sub> dans le monde	84
Figure III.5	Unité de captage post combustion d'une cimenterie	89
Figure III.6	Unité de captage oxy-combustion de CO <sub>2</sub> issue d'une cimenterie	90
Figure III.7	Schéma de principe général de la technique de capture du CO <sub>2</sub> par Utilisation du calcaire	91

Figure III.8	Comparaison de cimenterie sans (a) et avec intégration de la capture du CO <sub>2</sub> par utilisation du calcaire (b)	92
Figure IV.1	Flowsheet du procédé de captage du CO <sub>2</sub>	103
Figure IV.2	Solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA (25 % mass) a 313K et 393 K	105
Figure IV.3	Comparaison entre la fraction de CO <sub>2</sub> en phase liquide expérimentale et Calculée	109
Figure IV.4	Variation de l'énergie de régénération en fonction du taux de charge pauvre en CO <sub>2</sub> pour les différents solvants étudiés	115

## Liste des tableaux

page

Tableau I.1	Les différents projets de captage de CO <sub>2</sub> dans le monde	27
Tableau I.2	Les différents mélanges d'amine utilisée pour le captage du CO <sub>2</sub>	45
Tableau I.3	Revue bibliographique sur la solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solvants aqueux à base d'amines	50
Tableau I.4	Enthalpie de réaction de différentes amines	51
Tableau I.5	Conditions opératoires d'amine primaire et secondaires	53
Tableau I.6	Captage post combustion sur une centrale CP	56
Tableau I.7	Rendement des centrales avec captage postcombustion	56
Tableau I.8	Spécification du flux de CO <sub>2</sub> destiné à une application EOR	59
Tableau II.1	Les différents solvants étudiés	67
Tableau II.2	Résultats des tests de reproductibilité et de répétabilité	68
Tableau II.3	Résultats des différents paramètres d'absorption	72
Tableau II.4	Comparaison de l'énergie d'activation et de la constante cinétique avec la littérature	74
Tableau III.1	Les tendances récentes de la production de ciment dans les 10 premiers pays producteurs et dans l'UE-28 se situent à 2014 (en millions de tonnes)	84
Tableau III.2	Tendances récentes des émissions de CO <sub>2</sub> provenant de la production de clinker de ciment dans les 10 premiers pays producteurs et dans l'UE-28, classées en 2014 (unité: Mt CO <sub>2</sub> )	85
Tableau III.3	Performance d'une cimenterie avec et sans captage du CO <sub>2</sub>	95
Tableau III.4	Résumé des couts d'une cimenterie avec et sans captage du CO <sub>2</sub>	96

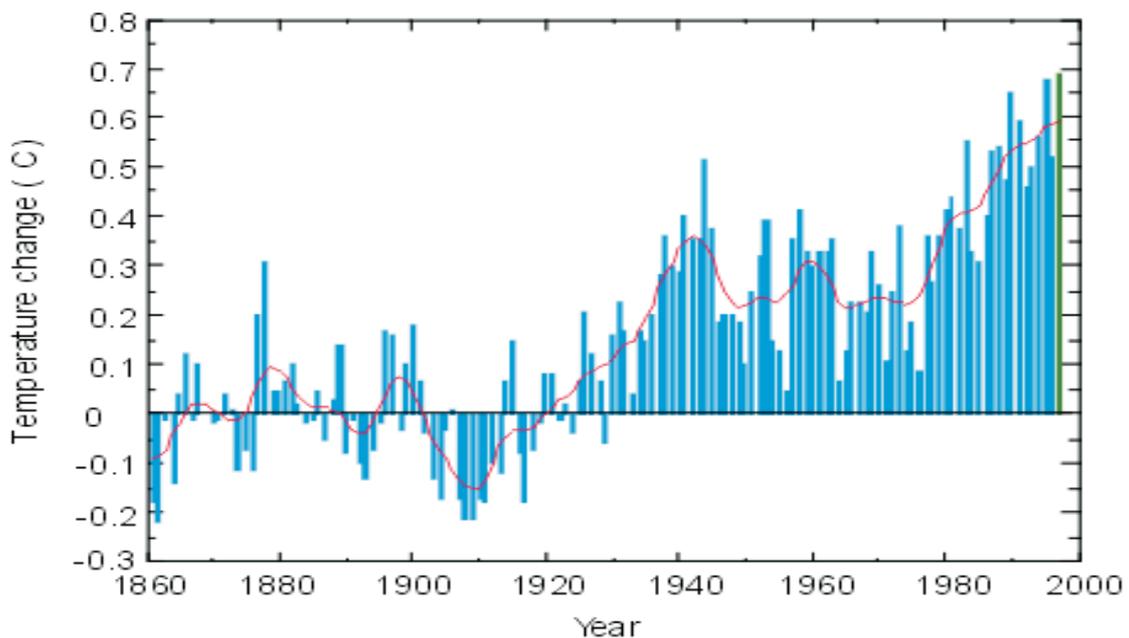
Tableau III.5	Données de modélisation du captage de CO <sub>2</sub> par MEA, taux de captage 95%	97
Tableau III.6	Comparaison des résultats de simulation pour les différentes configurations du procédé	98
Tableau IV.1	Les différents modules les plus utilisés dans Aspen plus	102
Tableau IV.2	Déviations standard pour chaque variable	107
Tableau IV.3	Paramètres ajustés	108
Tableau IV.4	Composition du flux de gaz avant l'introduction dans l'absorbeur	109
Tableau IV.5	Débit de la solution aqueuse nécessaire pour chaque solvant	110
Tableau IV.6	Les différentes caractéristiques des blocs utilisées pour l'absorption de CO <sub>2</sub>	111
Tableau IV.7	Variation de l'énergie de régénération en fonction de la pression de la colonne de régénération	112
Tableau IV.8	Chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA	113
Tableau IV.9	Chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA 37wt% + HA 3wt%	114

## Introduction générale

L'activité humaine a fait augmenter graduellement la concentration atmosphérique des gaz à effet de serres tels que le CO<sub>2</sub>, le méthane, le protoxyde d'azote et les chlorofluorocarbones au cours du dernier siècle. Selon le 5<sup>ème</sup> rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, 2013) La Terre continuera de se réchauffer sous l'effet des activités humaines, les températures augmenteront de 0,3 à 4,8°C d'ici la fin du siècle, le niveau des océans augmentera de 26 à 82 cm d'ici la fin du siècle par rapport à la moyenne de 1986- 2005.

D'autre part l'acidité des océans a augmenté de 26% et elle sera de 115% plus élevée d'ici la fin 2100 (GIEC, 2013).

La figure 1 illustre bien l'augmentation de la température de la terre au cours des années 1860-2000.



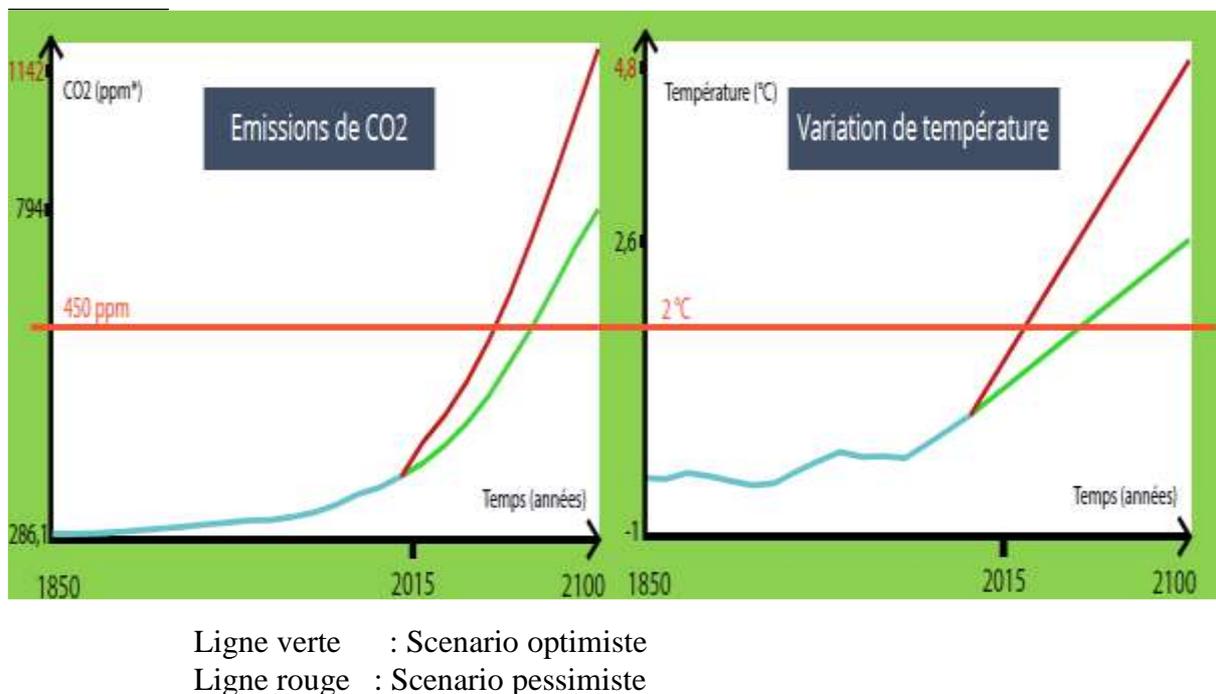
**Figure 1 : variation de la température à la surface de la terre (Marniesse et Filipiak, 2003)**

La source principale de CO<sub>2</sub> est la combustion des combustibles fossiles tels que le charbon, le pétrole et le gaz dans les centrales, pour le transport, dans les maisons, les bureaux et l'industrie. Les combustibles fossiles fournissent plus de 80% de toutes les demandes énergétiques du monde.

Ces grandes quantités de dioxyde de carbone sont libérées dans l'atmosphère par plusieurs industries importantes autour du globe (par exemple production d'électricité, fabrication en acier, fabrication de ciment, etc.). Ces énergies émettent actuellement 29 milliards de tonnes par an de gaz carbonique, au plan mondial l'émission de CO<sub>2</sub> par le secteur du ciment représente 5% de l'émission totale du CO<sub>2</sub>, 50% de cette émission vient de la réaction de calcination et 40% est dû à la réaction de combustion du carburant (Gusano et al. 2015).

La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est ainsi passée de 280 ppm en moyenne à la fin du XVIIIe siècle, avant la révolution industrielle, à 380 ppm en 2005 et elle continue d'augmenter, chaque année, de 1 à 3 ppm. Cette augmentation rapide de la concentration atmosphérique en CO<sub>2</sub> est telle que la moitié seulement des émissions générées par les activités humaines en une année semble pouvoir être absorbée par la planète, c'est-à-dire par les océans et les écosystèmes terrestres, qui agissent comme de véritables 'puits de carbone. Les scientifiques estiment que pour limiter le réchauffement à 2°C, il faudrait que la quantité de CO<sub>2</sub> d'origine humaine contenue dans l'atmosphère n'excède pas 1000 gigatonnes. Or, les hommes ont déjà relâché plus de la moitié de ce total (531 GT) (GIRES, 2008).

La figure 2 illustre bien le rapport entre l'augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'univers et l'augmentation de la température.



**Figure 2 : variation de la température de la terre et des émissions de CO<sub>2</sub> (GIEC, 2013).**

En ce qui concerne les émissions de CO<sub>2</sub> en Algérie, Le rapport de l'agence nationale pour la promotion et la rationalisation de l'utilisation de l'énergie (APRUE, 2012) a été élaboré à partir des données fournies par les Ministères de l'Energie et des Mines, de l'Industrie, de l'Agriculture, des Finances et des opérateurs économiques, notamment Sonatrach, Sonelgaz, Naftal, Naftec, Arcelor Mittal et l'office nationale du statistiques (ONS).

Les flux énergétiques sont exprimés en unité unifiée TEP/PCI en utilisant les équivalences des produits énergétiques avec leurs pouvoirs calorifiques inférieurs. Seuls les combustibles fossiles responsables des émissions de gaz à effet de serre (GES) ont été pris en compte. De même, les émissions fugitives de torchage dégagées par l'industrie pétrolière ne sont pas comptabilisées.

Selon l'Agence Nationale pour la promotion et la rationalisation de l'utilisation de l'énergie la consommation énergétique nationale a atteint 30 millions de TEP, les émissions totales dues à l'énergie finale consommée sont estimées à 90 Millions de Tonnes de CO<sub>2</sub>, Soit 3 tCO<sub>2</sub> /TEP (APRUE, 2012), la figure 3 illustre la répartition de la consommation finale par type d'énergie en Algérie

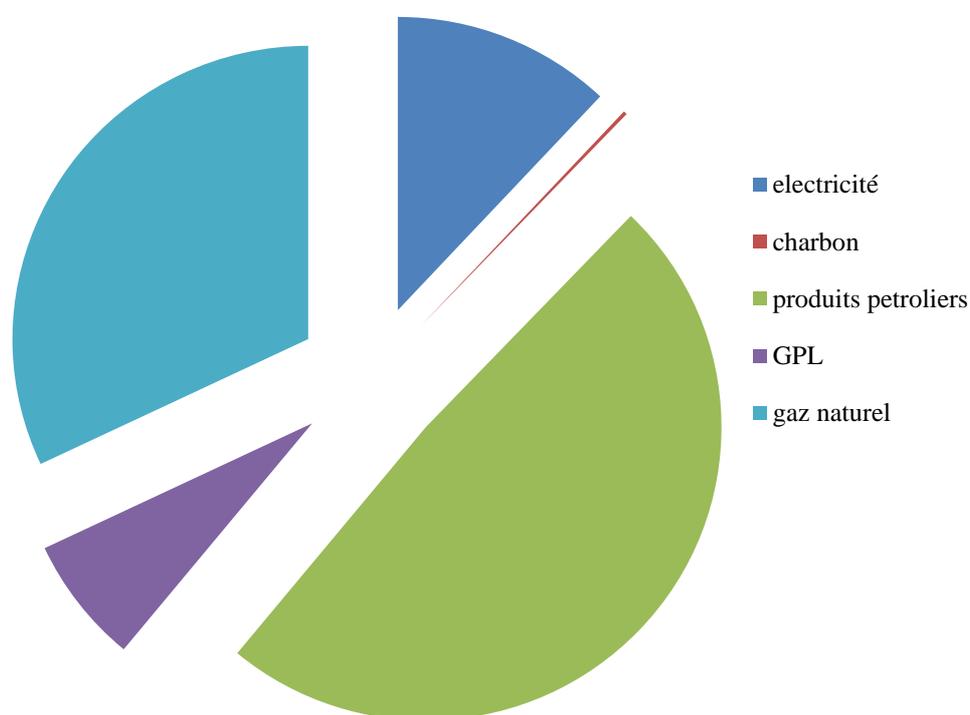


Figure 3 : répartition de la consommation finale par type d'énergie en Algérie (APRUE,2012)

Les tendances actuelles conduisent à une hausse des températures bien supérieure à 2°C d'ici la fin du siècle. L'accélération des phénomènes avec le constat d'une plus grande rapidité de la dégradation et des changements appelle des décisions courageuses de la part des gouvernements, des parlements et de la communauté internationale qui doivent ensemble faire face à l'un des plus graves défis connus pour la planète et pour l'humanité.

Dans ce contexte, il est nécessaire de réduire les émissions mondiales de gaz à effet de serre et de limiter l'augmentation de la température mondiale moyenne à moins de 2°C par rapport aux niveaux préindustriels, tel que cela est inscrit dans l'objectif fondamental de la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) et a été convenu par les gouvernements dans l'accord de Copenhague du 18 décembre 2009, ainsi que de la COP 21(Paris 30 novembre - 12 décembre 2015) qui a permis de conclure un accord engageant 195 états à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. Ledit accord « de Paris » est depuis entré en vigueur le 4 novembre 2016. Ce texte vise à limiter "bien en dessous" de 2°C le réchauffement climatique.

L'augmentation de la température de la terre a un effet négatif sur l'environnement. Pour cette raison, il est nécessaire d'agir et de développer des technologies permettant de minimiser les émissions de gaz à effet de serre, parmi ces technologies prometteuses est la capture et le stockage du CO<sub>2</sub>. Cette technologie est basée sur trois grandes étapes :

- Capture du CO<sub>2</sub> : c'est l'étape la plus importante et la plus coûteuse, le CO<sub>2</sub> est capté puis comprimé.
- Transport du CO<sub>2</sub>. Après le captage, le CO<sub>2</sub> doit être transporté vers le lieu de stockage
- Stockage du CO<sub>2</sub> : Le CO<sub>2</sub> est stocké dans des veines de charbon non exploités, dans des gisements de pétrole ou de gaz en fin d'exploitation ou dans des aquifères salins profonds.

L'étape de capture joue un rôle d'environ 75% dans le coût d'un tel procédé, le coût de la capture du CO<sub>2</sub> dans les aciéries ou dans les cimenteries est entre 50 et 250 \$/tCO<sub>2</sub> évité mais de nouveaux procédés à cristallisation d'hydrates semblent intéressants pour les hauts fourneaux, entre 14,5 et 29,6 €/tCO<sub>2</sub> évitée (GIEC, 2005).

Dans le domaine du captage en postcombustion, le procédé le plus habituel est l'utilisation de solutions aqueuses aminées. Depuis ces dernières années, il est possible de constater l'émergence de nouveaux systèmes aqueux pour le lavage des fumées par absorption

chimique, on peut citer des amines lipophiles, les amines démixantes et les solvants ioniques. Ils existent d'autres techniques de captage de CO<sub>2</sub> en post combustion qui sont :

- le captage par adsorption: dans ce cas le CO<sub>2</sub> est adsorbé sur une roche poreuse de type charbon actif qui est ensuite régénéré par abaissement de la pression ou par élévation de température
- le captage par voie cryogénique: ce procédé repose sur la solidification du CO<sub>2</sub> (séparation de CO<sub>2</sub> basse température)
- le captage par séparation membranaire: il s'agit de séparer physiquement le CO<sub>2</sub> des autres composants des fumées grâce à une membrane poreuse sélective.
- le captage par cycle calcium: il consiste à capter le CO<sub>2</sub> par de la chaux vive pour donner du calcaire. Le calcaire est ensuite chauffé, ce qui libère le CO<sub>2</sub> tout en redonnant de la chaux vive.

Le captage postcombustion peut s'intégrer aux installations existantes sans nécessiter de modifications trop importantes ; par contre le passage à l'oxycombustion nécessite une reconfiguration de l'installation existante. La séparation de l'oxygène de l'air, obtenue principalement par voie cryogénique, est coûteuse et consommatrice d'énergie. A titre indicatif, la consommation d'énergie de l'apport en oxygène pur pour une centrale à charbon d'une puissance de 500 MW fonctionnant 8 000 heures par an représenterait 15 % de sa production électrique annuelle.

Pour éviter le coût de séparation de l'oxygène de l'air, une technologie prometteuse est envisagée c'est la combustion dite en boucle chimique (CLC - chemical looping combustion). Elle consiste à fixer l'oxygène de l'air sur un support métallique qui est ensuite utilisé dans le procédé de combustion pour consommer le combustible par oxydo-réduction.

Actuellement, l'axe de progrès principal identifié pour permettre le développement des technologies de captage du CO<sub>2</sub> est la réduction des coûts. Le captage entraîne en effet une surconsommation d'énergie significative, qui a pour conséquence de diminuer le rendement des installations et d'augmenter fortement le coût de l'énergie ainsi produite. Chaque technologie doit également améliorer ses performances spécifiques.

L'absorption chimique est le procédé le plus utilisée pour le captage du CO<sub>2</sub> grâce à un solvant à base d'amine. Le choix du solvant est basé sur deux critères, le premier critère est la cinétique de la réaction du solvant avec le CO<sub>2</sub>, il faut une cinétique rapide, ce critère est satisfait pour les amines primaires comme le MonoEthanolAmine (MEA) et les amines

secondaires comme le diéthanolamine(DEA). Mais ils sont difficilement régénérable à cause de la formation d'un carbamate stable.

Le deuxième critère de sélection est d'avoir un taux d'absorption élevé, cette caractéristique est satisfaite pour les amines tertiaires à savoir le MethylDiethanolAmine (MDEA), ils ont une cinétique lente mais facilement régénérable donc il faut trouver un compromis entre les deux critères, pour cela plusieurs recherches ont utilisé un mélange de MDEA et un activateur, ils ont prouvé que l'ajout d'une faible quantité d'amine primaire ou secondaire permet d'améliorer la cinétique de la réaction et d'avoir un bon taux d'absorption.

Le but de ce travail est de développer un solvant qui permet de minimiser le cout énergétique du captage, ce solvant est un mélange de MethylDiethanolAmine (MDEA) activé par l'Hexylamine (HA), des tests d'absorption ont été faits à différentes concentrations massiques MDEA 37wt% + HA 3wt%, MDEA 35wt% + HA 5wt%, MDEA 33wt% +HA 7wt% et à des températures de 298K ,313K et 333 K.

Notre travail est devisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art en captage de CO<sub>2</sub>, la mise en œuvre d'un nouveau solvant pour le captage du CO<sub>2</sub> est abordée dans le deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous avons parlé de l'état de l'art en captage du CO<sub>2</sub> dans le cas de l'industrie du ciment et avant de conclure nous avons fait la simulation du captage de CO<sub>2</sub> par le solvant étudié dans le chapitre quatre dans le cas d'une cimenterie.

# Chapitre I : Etat de l'art

## 1.1 Introduction

Le captage du CO<sub>2</sub> étant l'étape la plus importante du processus CSC, il représente plus de 70% du coût total de l'opération captage, transport et stockage du CO<sub>2</sub>. Pour cette raison, il est nécessaire d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue économique de minimiser le coût énergétique, cela motive de nombreuses recherches. Ainsi au niveau européen, de nombreux projets ont vu le jour ces dernières années nous citons :

- Le Club CO<sub>2</sub> (2002) qui réunit de nombreux industriels ainsi que des organismes de recherche publics, oriente les efforts de recherche français sur le captage et la séquestration du CO<sub>2</sub> (<http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/>).
- Le projet ACACIA (amélioration du captage du CO<sub>2</sub> industriel et anthropique), labellisé en 2007 par le pôle de compétitivité Axelera et cofinancé par le fond unique interministériel, ANR et le conseil régional Rhône-Alpes, réunit 15 partenaires français EPIC, dont l'IFP, industriels et universitaires. Démarré en 2008 son objectif est de développer des procédés en rupture pour le captage du CO<sub>2</sub> en post combustion ayant un coût global de captage de 50% inférieur à celui des procédés existants (Broutin et al.2008).
- ECCO (2008-2011) : L'objectif de ce projet européen est de fournir aux industriels et aux pouvoirs publics un outil de décision basé sur la valorisation économique de la filière captage/stockage du CO<sub>2</sub> (CSC). Le projet ECCO, coordonné par SINTEF Energy Research, est doté d'un budget total de 5,35 M€ pour une période de trois ans, et réunit 18 partenaires de neuf pays de l'Union Européenne, experts dans le domaine du CSC ([www.sintef.no/Projectweb/ecco](http://www.sintef.no/Projectweb/ecco)).
- CESAR (2008-2011) : L'objectif de CESAR (*CO<sub>2</sub> Enhanced Separation and Recovery*) est de faire progresser le développement de la technologie de captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion, afin de proposer une solution rentable à la fois pour les nouvelles centrales électriques de grande taille et pour les centrales déjà existantes ([www.co2cesar.eu](http://www.co2cesar.eu)).

## Chapitre I : Etat de l'art

---

- ECARBit (2008-2011) : DECARBit (*Decarbonise it*) répond au besoin de poursuivre les développements technologiques dans le domaine du captage du CO<sub>2</sub> en précombustion, afin de réduire de façon substantielle les émissions de gaz à effet de serre des centrales électriques alimentées en carburants fossiles. Ce projet contribuera notamment au déploiement d'unités de captage et stockage du CO<sub>2</sub> à grande échelle, conformément aux politiques européennes actuelles concernant la réduction des émissions ([www.sintef.no/Projectweb/DECARBit](http://www.sintef.no/Projectweb/DECARBit)).
- iCap (2010-2013) : L'objectif du projet est le développement des nouvelles technologies applicables pour le captage du CO<sub>2</sub> en Postcombustion. Ces technologies permettront de réduire de 30 à 40 % les coûts d'investissement et de 40 à 45 % la pénalité énergétique liée au captage du CO<sub>2</sub> ([http://cordis.europa.eu/result/rcn/156228\\_en.html](http://cordis.europa.eu/result/rcn/156228_en.html)).
- OCTAVIUS (2012-2017) : OCTAVIUS est un projet FP7 sur le captage et stockage du CO<sub>2</sub> (CSC). Ce projet de recherche qui a démarré le 1<sup>er</sup> mars 2012, pour une durée de 5 ans, portera principalement sur la démonstration des procédés de captage en postcombustion sur des pilotes de taille représentative (Broutin et al.2014).
- IEA GHG Programme gaz à effet de serre de l'Agence Internationale de l'Énergie, Ce programme a été créé en 1991 pour favoriser la collaboration entre nations pour le développement de technologies visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il consacre une part importante de ses activités au captage et stockage de CO<sub>2</sub>.
- ZEP – Plate-forme européenne « Zéro émission fossile fuel power plants ». Fondée en 2005, la ZEP représente une large coalition de parties prenantes, unies dans leur soutien au captage et stockage de CO<sub>2</sub> comme solution clé pour combattre les changements climatiques, tout en établissant une transition vers un véritable système d'énergie durable. Parmi ses membres on compte des services publics européens, des sociétés pétrolières, des électriciens, des services géologiques nationaux, des universités et des ONG environnementales (<http://www.zeroemissionsplatform.eu/>).

En Algérie, il y avait une station d'injection de CO<sub>2</sub> dans le champ de gaz à In Salah pour augmenter la pression de fond de réservoir et donc améliorer la productivité, c'est le fruit d'une collaboration entre SONATRACH, BP et STATOIL, elle a permis l'injection de 1,2

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Million de tonne de CO<sub>2</sub> par an([http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/fiche\\_3.1.2\\_captage\\_et\\_stockage\\_co2\\_rev.\\_nov.2014\\_pm.pdf](http://www.afhypac.org/documents/tout-savoir/fiche_3.1.2_captage_et_stockage_co2_rev._nov.2014_pm.pdf)).

Ils existent plusieurs projets de captage du CO<sub>2</sub> dans le monde, on peut citer quelques projets dans le tableau I.1 :

**Tableau I.1 : les différents projets de captage de CO<sub>2</sub> dans le monde (ADEM, 2009)**

Pays	Nom du projet	société	Début du projet	Quantité de CO <sub>2</sub> captée	Capacité MW	Nature du site et combustible	Procédé de captage	de	Type de stockage
Allemagne	Heyden	E.ON, Cansolv	2012	1% des émissions	7,5	n.d(charbon)	Post	n.d.	
Allemagne	Huerth (Goldenbergwerk)	RWE	2015	2,8 Mt/an	450	CE (charbon)	Pré		Aquifère salin
Australie	Callide-A Fuel Oxy	CS Energy	2010	0,03 Mt/an	30	CE (charbon)	Oxy		Aquifère salin /
Canada	Boundary Dam	SaskPower	2015	1 Mt/an	100	CE (charbon)	Oxy		EOR
Canada	Pioneer	Transalta, Alstom	2012	1 Mt/an	200	n.d. (charbon)	Post		Aquifère salin / EOR
Chine	GreenGen Stage 1	CHNG	2011	n.d	250	CE (charbon)	Pré		EOR
Espagne	Ciuden Facility	EDP, Endesa	2010	n.d	20-30	CE (charbon)	Oxy		n.d.
USA	AntelopeValley	Basin Electric	2012	1 Mt/an	120	CE (charbon)	Post		EOR
USA	California Project (HECA)	BP, Rio Tinto	2012	4 Mt/an	500	CE (coke de pétrole)	Pré		EOR
France	Florange	Arcelor Mittal	2010	n.d.	n.d.	Acierie (anthr.,petcoke)	Post		Aquifère salin

CE : central électrique, EOR : récupération assistée du pétrole, n.d : non défini

## **I.2 Revue des différents procédés de captage :**

Il existe quatre grands axes de capture du CO<sub>2</sub> lors des procédés de combustion:

- La capture postcombustion
- la capture pendant la combustion dite oxy-combustion
- la capture précombustion
- Combustion en boucle chimique

### **Capture en précombustion**

Ce procédé, nécessite des installations totalement nouvelles et coûteuses, mais a l'avantage d'être très peu polluant. Cette technique utilise le vaporéformage du combustible, c'est à dire qu'on le transforme en dihydrogène, qui est un combustible qui ne pollue quasiment pas quand il brûle.

L'extraction du CO<sub>2</sub> se fait à la sortie du vaporéformage, avant la combustion qui produit un gaz principalement formé de H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>.

### **Capture par oxycombustion**

Ce procédé est relativement récent, et ne s'adapte pas sur des installations existantes, car le volume de fumées produites est nettement moins important, cette technique utilise pour comburant de l'oxygène pur, ce qui permet de diminuer les volumes de gaz et des installations. Donc le CO<sub>2</sub> est plus concentré dans les fumées, car il n'y a pas d'azote, présent à 78% dans l'air, il est donc le composé majoritaire dans les gaz de combustions.

### **Capture postcombustion**

Ce procédé permet de conserver les installations en place, c'est à dire que l'on ne change pas le processus de fonctionnement, mais on insère, au niveau du traitement des fumées, un procédé permettant la séparation du dioxyde de carbone.

### **Combustion en boucle chimique**

Cette technique constitue une alternative de l'oxycombustion, elle consiste à utiliser des matériaux, des oxydes métalliques, avec la capacité de fournir de l'oxygène au sein d'une

# Chapitre I : Etat de l'art

boucle oxydoréduction. Ce procédé comprend deux étapes : l'échange air/oxyde métallique dans un réacteur à lit fluidisé circulant, suivi d'une réduction du métal oxydé par apport du carburant et de vapeur dans un deuxième réacteur à lit fluidisé. Les différentes techniques de captage sont résumées dans la figure I.1.

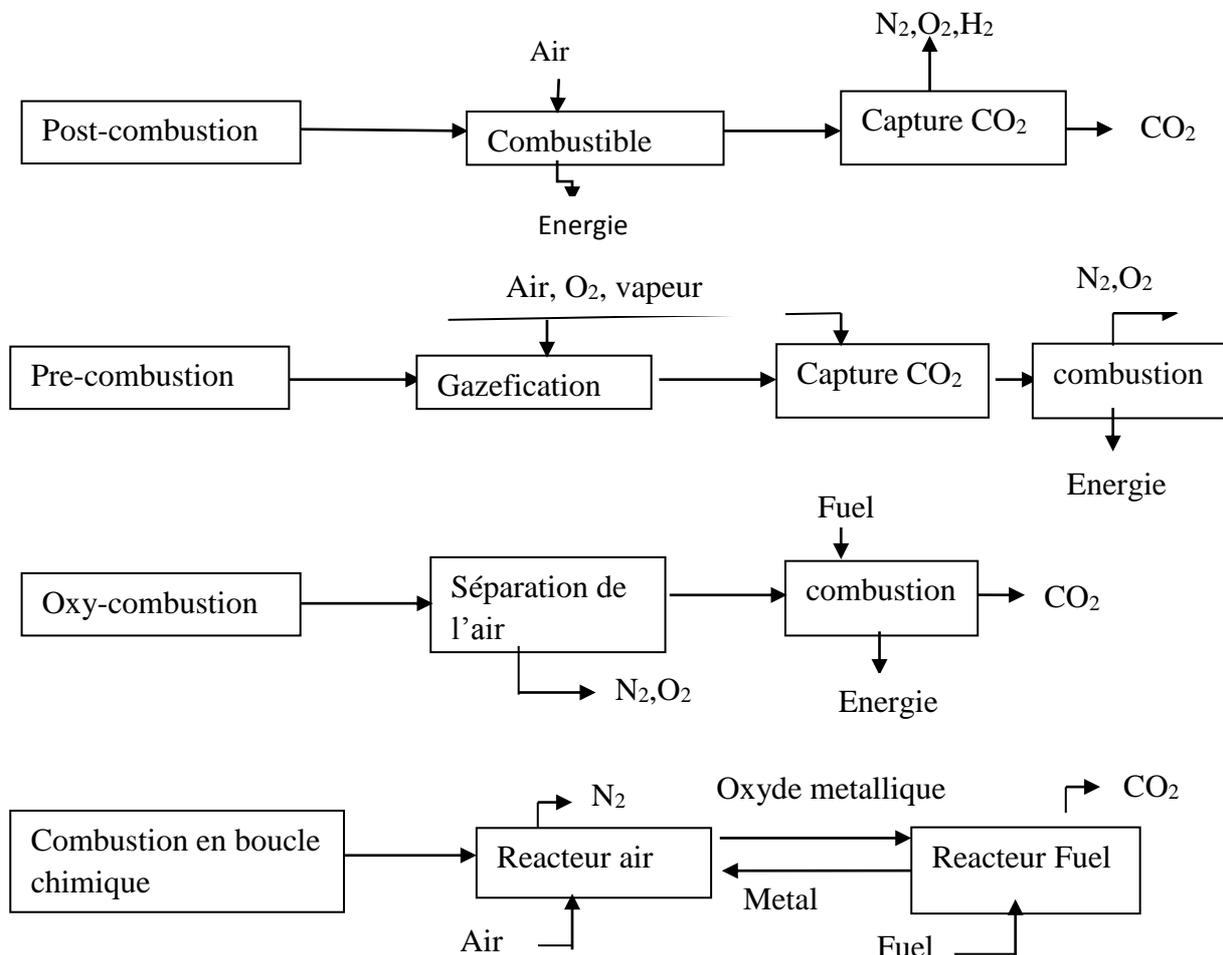


Figure I.1 : les différentes techniques de captage du CO<sub>2</sub>(Toro Molina,2013)

## I.2.1 Captage du CO<sub>2</sub> en post combustion

### I.2.1.1 Principe

La postcombustion consiste à capturer le CO<sub>2</sub> après la combustion. La séparation consiste à extraire, à partir d'un flux gazeux à une pression d'environ 1 bar, la faible teneur en CO<sub>2</sub> (3 à 20%) d'un mélange principalement constitué de N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub>, mais aussi d'impuretés gazeuses (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, particules) qui doivent être prises en compte. Le défi ici est de développer un procédé de séparation capable de récupérer le CO<sub>2</sub> à partir d'un effluent gazeux

à un coût et à une consommation énergétique acceptable. La voie majoritaire est un procédé d'absorption à l'aide d'un solvant chimique ou physique. Ce procédé est utilisé depuis de nombreuses années pour la production d'ammoniaque et la purification du gaz naturel, il a l'avantage d'être adapté aux installations existantes sans modification du procédé de fabrication.

L'objectif du captage du CO<sub>2</sub> en post-combustion est de récupérer le CO<sub>2</sub> présent dans les fumées en sortie de chaudière. Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et une colonne de régénération permettant de récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme gazeux et de régénérer le solvant. D'autre part la concentration en CO<sub>2</sub> dans les fumées dépend du combustible utilisé.

Lors de l'absorption gaz-liquide sans réaction chimique, le soluté est transféré à travers l'interface de la phase gazeuse vers la phase liquide, puis dissolution dans la phase liquide (ROIZARD et al. 2003). Toutefois, les conditions à proximité de l'interface sont très difficiles à observer ou à explorer expérimentalement. Pour cela, différentes théories ont été développées. Citons la théorie de Lewis et Whitman (1924), celle de la pénétration de Higbie (1935) et celle de la pénétration avec renouvellement de la surface de Danckwerts (1951). Toutes ces théories supposent qu'à l'interface la résistance au transfert est nulle et que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément.

Le modèle de transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide le plus simple est celui du double film de Lewis et Whitman. De plus, il donne des résultats satisfaisants.

Les solvants physiques absorbent le CO<sub>2</sub> des autres constituants gazeux par différence de solubilisation et en absence de réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et le solvant physique, le CO<sub>2</sub> plus soluble, se trouve sous forme moléculaire dans le solvant, Il n'y a flux de transfert de matière que lorsqu'il n'y a pas équilibre thermodynamique entre l'interface et le sein du fluide; il est donc opportun d'utiliser une différence de potentiel motrice définie comme un écart à l'équilibre. C'est pourquoi les solvants physiques sont généralement utilisés pour les fortes pressions partielles. En pratique, les procédés utilisant des solvants physiques ne sont utilisés que pour des pressions partielles élevées (ROIZARD et al.2003). Pour une concentration en CO<sub>2</sub> donnée dans le solvant, la thermodynamique associe une pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre via la loi de Henry

## Chapitre I : Etat de l'art

$$P_{CO_2} = H_{CO_2} * C_{CO_2} \quad (1)$$

Avec

$P_{CO_2}$  : La pression partielle en CO<sub>2</sub>,  $H_{CO_2}$  la constante de la loi d' Henry associe au CO<sub>2</sub>

$C_{CO_2}$  : la concentration en CO<sub>2</sub> dans le solvant

Le flux d'absorption physique peut alors s'écrire avec la formule suivante :

$$\varphi_{CO_2} = D_{CO_2} \left( \frac{\partial CO_2}{\partial x} \right)_i = k_l (C_{CO_2i} - C_{CO_2s}) = \frac{k_L}{H_{CO_2}} (P_{CO_2i} - P_{CO_2s}) \quad (2)$$

Avec

$\varphi_{CO_2}$  : le flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale gaz-liquide (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $D_{CO_2}$  le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $k_l$  le coefficient de transfert de matière coté liquide (m.s<sup>-1</sup>),  $C_{CO_2i}$  et  $C_{CO_2s}$  sont les concentrations du CO<sub>2</sub> a l'interface et au sein du liquide,  $P_{CO_2i}$  et  $P_{CO_2s}$  sont la pression de CO<sub>2</sub> à l'interface et au sein du liquide en équilibre avec les concentrations  $C_{CO_2i}$  et  $C_{CO_2s}$ .

D'autre part les solvants chimiques permettent de dissoudre le CO<sub>2</sub> dans des solvants aqueux d'amines (MEA, DEA, MDEA, AMP, ...) accompagné d'une réaction chimique qui va accélérer le processus d'absorption et augmenter ainsi le flux absorbé en transformant le CO<sub>2</sub> absorbé. Le transfert est caractérisé par le facteur d'accélération E qui est le rapport entre le flux absorbé de CO<sub>2</sub> en présence d'une réaction chimique et le flux en absence d'une réaction chimique. L'absorption chimique permet une bonne séparation de CO<sub>2</sub> même à faible pression partielle en CO<sub>2</sub> (ROIZARD et al.2003). Le flux d'absorption chimique peut alors s'écrire avec la formule suivante :

$$\varphi_{CO_2} = E.k_l (C_{CO_2i} - C_{CO_2s}) \quad (3)$$

Le facteur d'accélération ici traduit en quelque sorte l'effet de pompage de la réaction chimique dans le film liquide et dépend essentiellement d'un nombre sans dimension, le nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{k_2 D_{CO_2} C_{amine}} \quad (4)$$

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Le critère de Hatta représente le rapport entre la conversion maximale possible dans le film diffusionnel liquide et la quantité maximale traversant le film par diffusion. il indique ainsi le Régime de la réaction chimique. Lorsque  $Ha^2 \ll 1$ , le taux de conversion dans le film diffusionnel liquide est négligeable, la réaction a lieu dans le volume du liquide.

Suivant la valeur du nombre de Hatta on distingue ainsi différents régimes de réaction. Chaque régime est caractérisé par des propriétés particulières. Dans le cadre du modèle du film de Whitman (1923), les principaux régimes de réaction sont ainsi répertoriés :

### **Réaction lente « $Ha < 0,3$ »**

La cinétique de réaction est très lente, la réaction a lieu au sein de la phase liquide et le réactif n'est pratiquement pas consommé dans le film liquide. Dans ce cas le transfert n'est pas influencé par la réaction chimique et le facteur d'accélération vaut 1.

### **Réaction modérément rapide « $0,3 < Ha < 3$ »**

Dans ce régime la réaction est suffisamment rapide pour qu'une partie de la réaction ait lieu dans le film diffusionnel liquide et l'autre au sein du liquide. Le facteur d'accélération est supérieur 1.

### **Régime de réaction rapide « $Ha > 3$ »**

Lorsque  $Ha > 3$  la réaction à lieu uniquement dans le film diffusionnel liquide où le réactif est totalement consommé. Le facteur d'accélération est nettement supérieur à un. il existe cependant un cas particulier pour ce régime de réaction rapide, celui de réaction du pseudo-premier ordre. Dans ce cas le facteur d'accélération correspond à :  $E=Ha$

### **I.2.1.2 L'absorption chimique**

#### **I.2.1.2.1 Les solvants chimiques**

Les solvants chimiques mettent en œuvre une réaction chimique de type acide- base pour capter le  $CO_2$ . Les plus connus et les plus utilisées sont les solvants à base d'amine, le groupement amine assure la basicité de la solution nécessaire à la réaction avec les gaz acides. Cette réaction est réversible, la régénération du solvant nécessite un apport énergétique pour briser la liaison chimique et libérer le  $CO_2$ , ces amines sont classées suivant le degré de substitution de leur atome d'azote.

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Les différentes amines existantes n'ont pas la même réactivité vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, on distingue :

- Les amines primaires : les plus connus sont la MonoEthanolAmine (MEA) et la DiGlycolAmine (DGA) qui sont caractérisées par leurs réactivités très grandes et qui permettent des séparations de grande impureté. Cependant leur capacité d'absorption est faible. La réaction d'une mole de CO<sub>2</sub> nécessite deux moles de ces amines, cette réaction conduit à la formation d'un carbamate très stable. Ce dernier est un ion contenant un groupement COO<sup>-</sup>, le carbamate n'est donc que peu hydrolysé sous forme de bicarbonate ce qui nécessite une énergie élevée pour la régénération, de plus l'utilisation de ces amines entraîne des problèmes de corrosion et de dégradation, un solvant à base de MEA est aussi très corrosif lorsque la concentration dépasse 20% masse et que le taux de charge en gaz acide est élevé. Le taux de charge est le nombre de mole de gaz acide dissous dans le solvant par rapport au nombre de mole de solvant.

- Secondaires : la diéthanolamine(DEA) et la diisopropylamine(DIPA). Elles sont moins réactives que les amines primaires, d'autre part la réaction de ces amines avec le CO<sub>2</sub> forme un carbamate.

- Tertiaire : la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA) et la triéthanolamine (TEA). Elles sont caractérisées par leurs réactivités faibles et un taux d'absorption élevé, pour une solution de MDEA il faut une mole d'amine pour absorber une mole de CO<sub>2</sub>, de plus elle est très résistante aux dégradations thermiques et chimiques, la réaction des amines tertiaires avec le CO<sub>2</sub> ne forme pas un carbamate. C'est pour cette raison que l'énergie nécessaire à la régénération de ces amines est faible, ce qui permet de minimiser le coût du procédé de captage. Plusieurs recherches ont prouvées que les mélanges d'amines primaires et tertiaires (tels que les mélanges de MEA et de MDEA) ou d'amines secondaires et tertiaires (DEA et MDEA par exemple) combinent la grande capacité d'absorption des amines tertiaires et la grande réactivité des amines primaires et secondaires ( Toro Molina,2013).

De plus, puisque la MDEA ne forme pas un carbamate, les coûts de régénération des mélanges MEA + MDEA ou DEA + MDEA peuvent être réduits par rapport à ceux de la MEA ou DEA. Ainsi, l'utilisation de mélanges d'amines peut améliorer le rendement des procédés de traitement des gaz.

D'autres amines ont été développées. Il s'agit d'amines à encombrement stérique. La réaction du CO<sub>2</sub> avec ces amines forme un carbamate instable à cause de la configuration géométrique de la molécule. L'amine à encombrement stérique la plus connue est la 2-Amino-2-Méthyl-1-Propanol (AMP).

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Néanmoins la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> par ces amines est limitée, les nouvelles recherches se sont penchées sur l'augmentation de la capacité d'absorption en utilisant des amines contenant plus d'un site azoté au sein de la structure moléculaire, ces amines s'appellent polyamines, ils ont utilisé aussi des alkyl amines.

La présence de plus d'un site azoté dans la structure moléculaire d'amine augmente la capacité d'absorption de CO<sub>2</sub>, parmi les travaux qui existent dans la littérature dans ce domaine on peut citer :

Amann et Bouallou (2009) ont étudié la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par le Tri Ethylène Tetramine (TETA), ce dernier qui a quatre groupes amines dans sa structure deux primaires et deux secondaires est très réactif avec le CO<sub>2</sub>, ensuite il a été utilisé pour activer la solution de MDEA.

Kim et al. (2014) ont étudié dans un domaine de température de 313 – 353 K différents polyamines à savoir MAPA, TETA, TEPA et DETA pour sélectionner le meilleur absorbant, ils ont déterminé la chaleur d'absorption de chaque solvant et les ont comparé avec les solvants classiques à savoir le MEA et DEA à une température de 298K, ils ont montré que lorsque le nombre de groupe amine augmente, la chaleur d'absorption diminue et la capacité d'absorption augmente à cause de la formation de bi-carbamate, d'autre part pour des taux de charge faible il y a formation uniquement de carbamate primaire mais pour des taux de charge élevé, il y a formation de di-carbamates due à la réaction de CO<sub>2</sub> avec le carbamate secondaire.

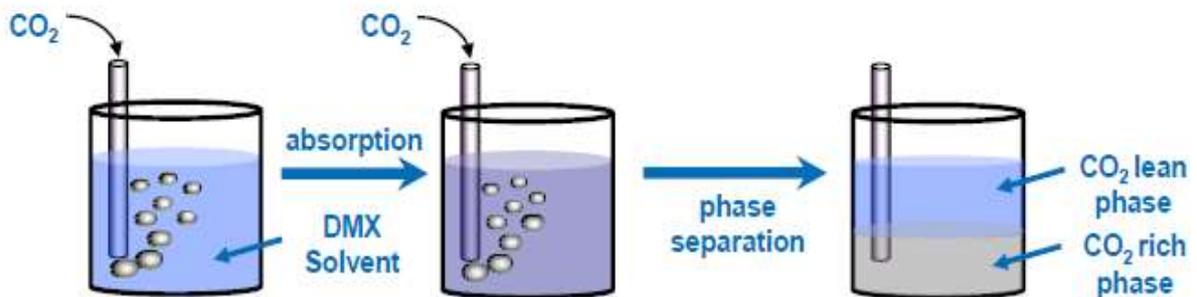
Ainsi Mukherjee et al. (2018) ont étudié l'absorption de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de Benzylamine (BZ) dans un intervalle de température 303.15K à 333.15K et de concentration entre (5- 30) % en masse, les auteurs ont testé les deux mécanismes d'absorption à savoir le Zweterion et le termoléculaire pour le calcul de la constante cinétique de la réaction d'absorption, l'énergie d'activation de la réaction est de l'ordre de 25 KJ/mol, ce qui signifie une réduction du cout de captage.

D'autre part des études ont permis de corrélérer la propriété d'absorption avec la structure moléculaire, Singh et al. (2007, 2008) ont montré que lorsque la longueur de la chaîne augmente, la capacité d'absorption diminue.

Une autre étude de Singh et al. (2011) a permis d'identifier plusieurs amines potentiellement intéressantes à partir de la relation structure et propriété d'absorption du CO<sub>2</sub> parmi ces amines l'Hexylamine.

## Chapitre I : Etat de l'art

Ces dernières années, des solvants aminés dits dimixants (DMX<sup>TM</sup>) sont développés par l'institut français du pétrole énergie nouvelle (IFPEN), ce procédé consiste à utiliser des solutions aqueuses d'amines pouvant former deux phases liquides immiscibles à une température et une concentration en CO<sub>2</sub> données (Lecomte et al. 2009). Le principe de ces solvants démixants consiste à absorber le dioxyde de carbone dans la solution aqueuse d'amine démixante. Une solution monophasique chargée en CO<sub>2</sub> est alors obtenue. Après chauffage, la formation de deux phases distinctes est observée, l'une pauvre en CO<sub>2</sub> et riche en amine, l'autre riche en CO<sub>2</sub> et pauvre en amine (figure I.2).



**Figure I.2 : illustration du phénomène de demixation lors de l'injection du CO<sub>2</sub> dans un solvant demixant (Lecomte et al. 2009)**

La demixation peut être contrôlée par la température, elle a lieu au-delà d'une certaine valeur de température (température critique inférieure de solubilité), au-dessus de laquelle les deux phases ne sont plus miscibles.

L'intérêt potentiel d'un tel système est triple :

D'une part, au lieu de renvoyer vers le régénérateur la totalité du débit de solvant, seule la partie qui contient l'amine ayant réagi est régénérée, ce qui permet une première économie sur le coût du chauffage.

D'autre part le type d'amine considéré ici présente une enthalpie de réaction avec le CO<sub>2</sub> sensiblement plus faible que pour la MEA, d'où une énergie de régénération plus faible à fournir à l'étape de régénération

Enfin, la teneur en CO<sub>2</sub> de la fraction de solvant envoyé au régénérateur est élevée, ce qui facilite la libération du CO<sub>2</sub>.



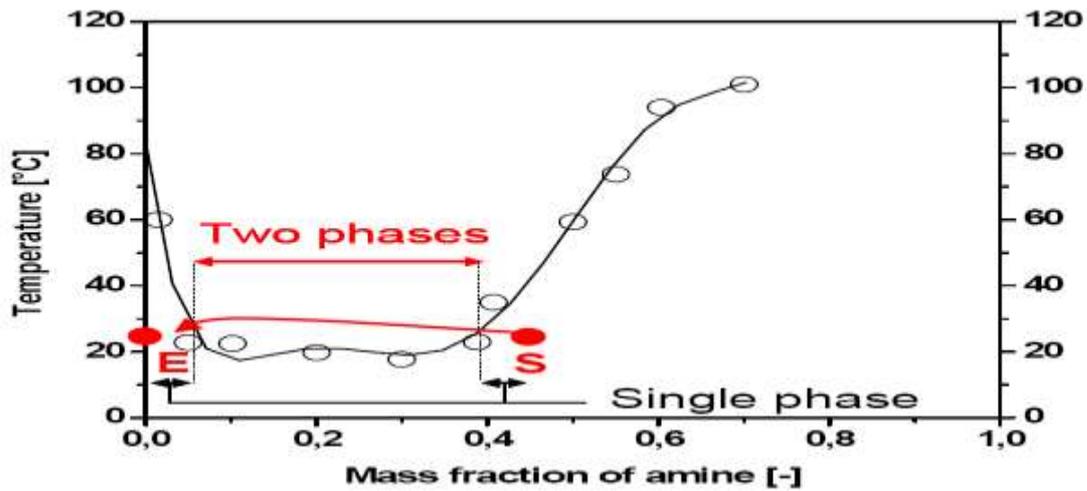


Figure I.4 : équilibre de solubilité Hexylamine –eau (Tan 2010)

### Diagramme de phase liquide-liquide avec Température Critique Supérieure ou UCST

On parle de température critique supérieure lorsque le mélange étudié forme deux phases à une température inférieure à la température supérieure de solubilité (UCST), cela veut dire que la solubilité est faible, et lorsque la température de travail dépasse le point critique supérieur de solubilité, dans ce cas le mélange forme une seule phase et il devient miscible.

La figure I.5 illustre ce phénomène.

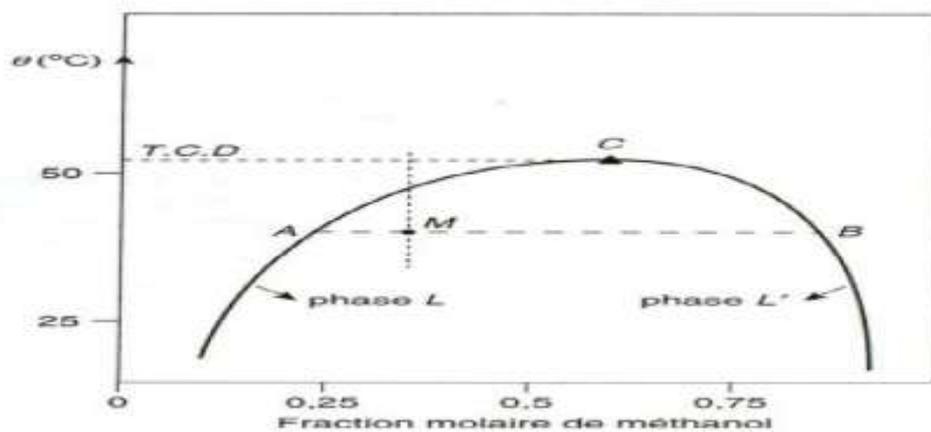


Figure I.5: Diagramme d'équilibre du système méthanol –n Heptane (Tagliavini et Arich, 1958).

## Diagramme de phase liquide-liquide avec UCST et LCST

Ils existent certains mélanges qui possèdent une température supérieure et une température inférieure de solubilité, il s'agit d'un diagramme d'équilibre liquide-liquide « fermé » combinant les deux précédents diagrammes en présentant deux points critiques : un LCST et un UCST (figure I.6). La zone diphasique se trouve à l'intérieur de la courbe. Ce type de mélange est très rare.

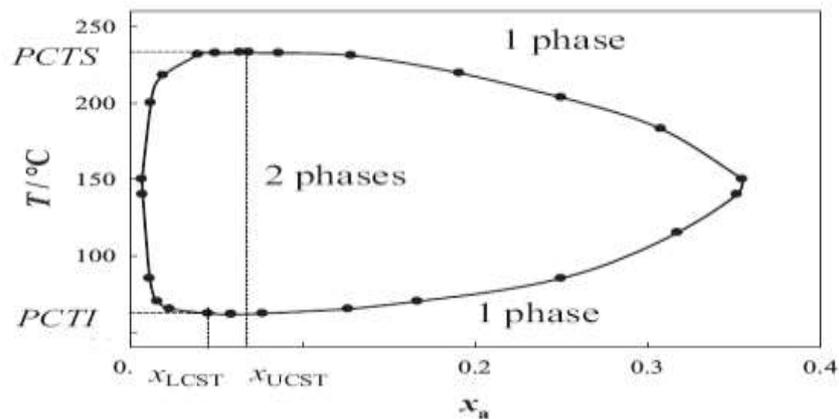
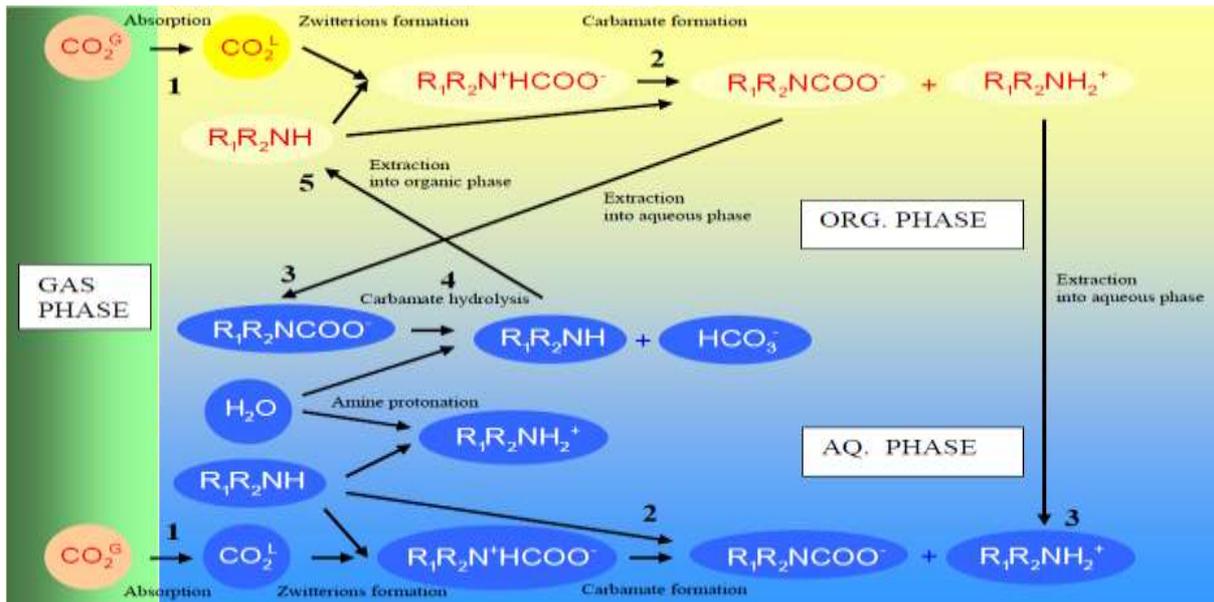


Figure I.6: Diagramme de phases du système {nicotine – eau}. (Sorensen et Arlt1980).

## Mécanisme d'absorption de $\text{CO}_2$ dans un système biphasique

Dans ce système les deux phases organique et aqueuse sont considérées réactives, le  $\text{CO}_2$  dans le flux gazeux se dissout dans les deux phases, et réagit pour donner du carbamate et l'ion ammonium, à cause de la concentration élevée de l'amine dans la phase organique, le taux d'absorption de  $\text{CO}_2$  dans la phase organique est plus élevée que celui dans la phase aqueuse, le carbamate formé dans la phase organique est extrait dans la phase aqueuse et sera hydrolysé à cause de la concentration élevée d'eau dans la phase aqueuse pour donner du carbonate et de l'amine libre, ce dernier est renvoyé à la phase organique, le processus se répète jusqu'à l'apparition d'une phase homogène, le mécanisme d'absorption est illustré dans la figure I.7



**Figure I.7 : Mécanisme d'absorption de CO<sub>2</sub> dans un système biphasique (Tan, 2010)**

Plusieurs amines lipophiles ont une température minimale de solubilité (LCST) variant entre 20 et 40° C, ils forment deux phases ou une seule phase avec le CO<sub>2</sub>, l'augmentation de la température permet une séparation de phases, l'une riche en CO<sub>2</sub>, l'autre pauvre en CO<sub>2</sub>, ce qui permet de régénérer uniquement la phase riche et donc en minimisant le débit de solvant pour la régénération, on va minimiser l'énergie nécessaire pour la régénération.

Plusieurs amines lipophiles ont été étudiées par Zhang et al.(2012), (2010), (2013), ils les ont classées en deux catégories : les activateurs à savoir l' Hexylamine (HA) (amine primaire) et dipropylamine DPA (amine secondaire) et les promoteurs de régénération comme le N-Ethylpiperidine (EPD), le N,N-Dimethylcylcohexylamine (DMCA), N-Methylpiperidine (MPD) et la Dibutylamine (DBA) (des amines tertiaires). Ces amines ont une cinétique rapide avec le CO<sub>2</sub>. La température désirée pour l'absorption est de 40°C, la cinétique d'absorption augmente avec l'augmentation de la température mais lorsque la température dépasse 50°C, l'effet thermomorphique prend place et le taux de charge diminue significativement. La diminution de la solubilité aqueuse d'amine quand la température augmente provoque une séparation de phase au-dessus de la température critique inférieure de solubilité (LCST).

La cinétique est influencée par la solubilité aqueuse, la tension superficielle et la basicité de l'amine, d'autre part la température de régénération est autour de 70-80°C. Ainsi ils ont étudiés l'absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange de DMCA+DPA et ils ont constaté une précipitation du DPA à des taux de charge élevés, l'autre mélange étudié par ces chercheurs

## Chapitre I : Etat de l'art

---

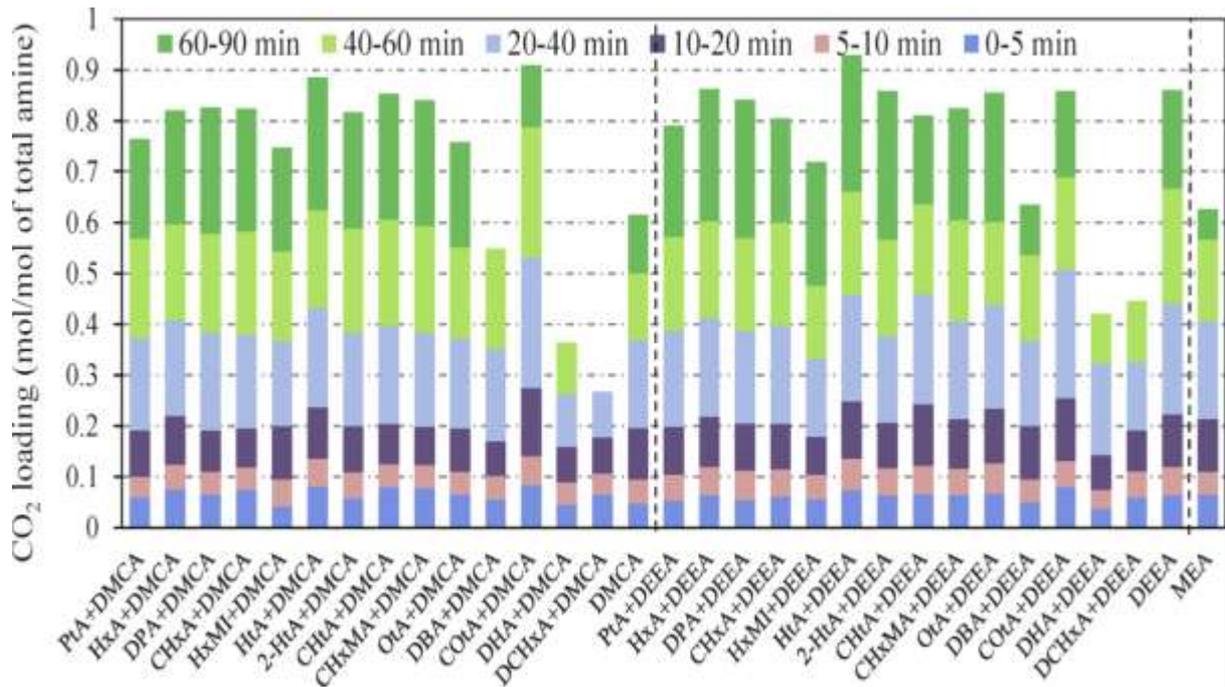
est le Dimethylcyclohexylamine (DMCA) activé par un activateur nommé  $A_1$ , ils ont montré que ce mélange est plus performant que le MonoEthanolAmine (MEA) 30% masse, il présente une meilleure solubilité et un taux de charge élevé, il est moins corrosif et moins dégradé, d'autre part il permet de minimiser la température de régénération de 120°C pour le MEA 30% masse à une température de moins de 80°C ce qui permet de minimiser l'énergie nécessaire à la régénération.

Un autre mélange d'un activateur  $A_1$  et un promoteur  $B_1$  ( $A_1+B_1$ ) a été étudié et qui est efficace, dans d'autres études (Jiafei Zhang et al, 2013) les auteurs ont étudié le mélange methylcyclohexylamine (MCA) et dimethylcyclohexylamine et un solubilisateur 2 Amino 2 MethylPropylamine (AMP), l'ajout de AMP augmente l'efficacité du solvant ainsi que la température critique inférieure de solubilité (LCST). Le pourcentage du solubilisateur ne doit pas dépasser 15% mass.

Zhicheng et al.(2013) ont étudié plusieurs amines lipophiles seules et en mélange avec différentes concentrations afin de sélectionner le meilleur solvant lipophile. Parmi ces amines l'Hexylamine (HA), ils ont étudié aussi le mélange de 1,4 Butanediamine (BDA) 2M et 2-diéthylaminoéthanol (DEEA) 4M, à des températures de 298,15, 313,15 et 333,15 K, ce mélange forme deux phases, il a une cinétique rapide entre le  $CO_2$  et le BDA et une faible solubilité de DEEA, il permet de minimiser l'énergie de régénération.

Ye et al.(2015) ont étudié plusieurs mélanges d'amines lipophiles comme activateurs pour le dimethylcyclohexylamine (DMCA) (amine lipophile tertiaire) d'une part et avec le diéthylethanolamine (DEEA) (amine tertiaire aqueuse) d'autre part, avec différentes structures moléculaires monoamine ou polyamine afin de voir l'influence de la structure moléculaire d'amine sur l'absorption de  $CO_2$ , la température d'absorption est de 30°C et la température de régénération est de 80°C, les différents résultats d'absorption de  $CO_2$  dans un mélange de monoamine et de DMCA ou DEEA sont illustrés sur la figure I.8.

Il est clair que l'ajout de l'Hexylamine au mélange DMCA augmente sensiblement la réaction d'absorption par contre le mélange HA+ DEEA, il est comparable avec le DEEA seule pour la même concentration totale de 5 mol/ Kg de solution aqueuse de DEEA. Les résultats ont aussi montré que lorsque la chaîne carbonique dépasse le N-7 l'ajout de l'amine diminue le taux d'absorption.



**Figure I.8 : Variation du taux de charge en CO<sub>2</sub> pour les différents types d'amine (Ye et al. 2015)**

Dubois et al.(2013) ont testé différents types d'amine parmi ces amines la pipéridine (PIPI), la pipérazine (PZ) et 2-(1-Piperaziny)-ethylamine (PZEA) ainsi que leurs mélanges avec la MDEA, ils ont trouvé que ces amines permettent de minimiser l'énergie de régénération.

Raynal et al.(2011) ont proposé le solvant DMX<sup>TM</sup>, il permet de minimiser l'énergie de régénération à 2,3 GJ/tCO<sub>2</sub> au lieu de 3,7GJ/tCO<sub>2</sub> dans le cas de MEA (5M), d'autre part Bruder et al. (2012) ont mis en évidence que le mélange DEEA5M et3-(methylamino)-propylamine2M (MAPA) forme deux phases après l'absorption de CO<sub>2</sub> (MAPA riche en CO<sub>2</sub> et DEEA pauvre en CO<sub>2</sub>), la pression de CO<sub>2</sub> est entre 1 et 20 KPa , ce mélange est plus performant que le MEA 5M. La température de régénération peut descendre jusqu'à 77°C et donc une réduction de l'énergie de régénération (2,4 GJ/tCO<sub>2</sub>).

Wang et al.(2017) ont étudié la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> avec le mélange N.Ndimethylbutulamine (DMBA) et N.N.diethyletanolamine (DEEA) , le mélange forme deux phases durant l'absorption , il permet une bonne capacité d'absorption et une faible énergie de régénération en comparant avec le MEA (30 mass).

Ye et al.(2017) ont étudié le mécanisme cinétique d'absorption et de desorption de CO<sub>2</sub> par le mélange diethylenetriamine (DETA) et Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) . Knuutila

## Chapitre I : Etat de l'art

---

et al.(2017) ont étudié l'effet de la concentration de MAPA sur la chaleur d'absorption du CO<sub>2</sub> par le mélange MAPA+DEEA. Machida et al. (2017) ont étudié trois différents solvants biphasiques, ces mélanges sont : EAE (2-(Ethylamino) éthanol) +DEGDEE (DiethylGlycol Diethylether), EAE (2-(Ethylamino)éthanol) + DEGDME(DiethylGlycol Dimethylether) et MAE (2-(Methylamino)éthanol) + DEGDME(DiethylGlycol Dimethylether).

Ils existent d'autres types de mélanges d'amine qui peuvent former deux phases, il s'agit d'un mélange d'amines dissous dans des alcools (système non aqueux), (Zhuang et al.2016). Parmi ces amines qui ont été étudiées dans la littérature (travaux de Kim et al. 2014) le mélange de diéthanolamine (DEA) avec 1- heptanol, 1-hexanol et 1- isooctanol.ils ont une capacité d'absorption beaucoup plus élevée que les amines classiques.

Luo et al.(2016) ont étudié le mélange diéthylènetriamine (DETA) avec sulfolane et l'eau dans le domaine de température de 313,2- 393,2K et pression partielle de CO<sub>2</sub> allant jusqu'à 400 KPa . Les résultats montrent qu'une concentration élevée de DETA et de CO<sub>2</sub> donne la phase supérieure par contre le sulfolane reste dans la phase inférieure, cette séparation de phase est due à la faible solubilité de carbamate issu de la réaction de CO<sub>2</sub> avec DETA.

Une autre technique a été envisagée, l'utilisation des liquides ioniques. Les liquides ioniques sont des sels organiques synthétiques à faible température de fusion (inférieure à 100°C ), ces composés sont constitués d'ions en général de gros cation organique et de petit anion, cette différence de taille se traduit par des énergies d'interactions relativement faible entre les ions entraînant du même coup une faible température de fusion, les liquides ioniques offrent une grande gamme de formulation possibles, aux propriétés physico chimiques variées et potentiellement très intéressantes au captage du CO<sub>2</sub>

Ils peuvent être selon leur composition très sélectif vis-à-vis de certaines molécules ainsi certains d'entre eux présentent une forte affinité avec le CO<sub>2</sub> sans pour autant absorber l'azote principal composé de fumée. Les liquides ioniques sont très stables et très peu volatils, ils sont immiscibles avec l'eau.

En vue de leur utilisation dans le cadre du captage du CO<sub>2</sub> des recherches sont menées sur ce que l'on nomme *ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUID (RTIL)* à savoir les sels liquides à température ambiante. Deux limitations sont toutes fois à signaler :

-Comme avec tous les solvants physiques, la faible pression partielle du CO<sub>2</sub> des fumées limitent grandement sa solubilité. Afin d'améliorer la capacité d'absorption aux faibles

## Chapitre I : Etat de l'art

---

pressions de CO<sub>2</sub>, l'ajout de groupement fonctionnels (de type amine) au sein des liquides ioniques sont étudiés (task specific ionic liquids ou TSIL).

-Les liquides ioniques présentent des viscosités très élevées (pouvant atteindre plusieurs centaines de fois celle de l'eau) ceci peut limiter fortement les transferts de matière et nécessiter d'augmenter la taille des absorbeurs et les quantités de solvant mises en œuvre.

Les travaux avec les liquides ioniques ont été abordés par plusieurs auteurs.

Feng et al.(2012) ont utilisé une solution aqueuse à base de Methyldiethanolamine (MDEA), ils ont montré que le mélange de 15% MDEA +15% de liquide ionique donne de meilleur résultat pour l'absorption de CO<sub>2</sub>. Une étude similaire a été réalisée par Zhou et al.(2012)avec Tetramethyl Ammonium Glycinate avec une concentration variant entre 2,5 et 15 % masse, celle de MDEA entre 30 et 50 % masse. L'étude d'Ahmady et al.(2012) a traité la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange de MDEA +[bmim][BF<sub>4</sub>] dans l'intervalle de température de 303 à 333 K en utilisant un réacteur agité, la concentration de [bmim][BF<sub>4</sub>] varie entre 0 et 2mol/L, la réaction est du deuxième ordre par rapport à l'amine et par rapport au CO<sub>2</sub> d'autre part l'ajout d'une faible quantité de [bmim][BF<sub>4</sub>] qui est un liquide ionique augmente la cinétique de la réaction, mais à une température élevée (333K), l'absorption physique devient l'étape importante sur l'absorption de CO<sub>2</sub> par contre à faible température c'est l'absorption chimique, ainsi l'absorption physique augmente avec l'augmentation de la concentration en [bmim][BF<sub>4</sub>].

Aziz et al.(2012) ont étudié l'absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange de MDEA+ guanidinium tris (pentafluoroethyl)trifluorophosphate [gua]<sup>+</sup>[FAP]<sup>-</sup> dans l'intervalle de température de 313.15-353.15K et une pression de 3MPa, ils ont prouvé que l'ajout d'une faible concentration en liquide ionique diminue la capacité d'absorption.

Parallèlement, ces dernières années, des études ont également porté sur la réduction de la concentration de CO<sub>2</sub>, sa conversion et son utilisation pour la production de produits de haute valeur. Parmi ces œuvres, Tursunov et al. (2017) qui ont étudié la conversion du CO<sub>2</sub> en méthanol par hydrogénation en utilisant des catalyseurs à base de cuivre et de fer ainsi que l'influence des différents paramètres sur le taux de conversion et le mécanisme de réaction. Bashipour et al. (2017) ont étudié la production de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S) par l'absorption de H<sub>2</sub>S dans NaOH dans une colonne de pulvérisation. Na<sub>2</sub>S a plusieurs applications dans l'industrie chimique, les auteurs ont utilisé la méthode de surface de réponse (RSM) pour

## Chapitre I : Etat de l'art

---

concevoir et optimiser des expériences basées sur la conception composite centrale (CCD). Un modèle de réseau neuronal artificiel a également été utilisé pour prédire le pourcentage en poids de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Passalacqua et al. (2015) ont étudié la possibilité de convertir le  $\text{CO}_2$  en combustible en présence d'énergie solaire et d'eau dans un photoréacteur direct, le produit obtenu étant un mélange de méthane, de méthanol et d'acide formique.

De nouvelles études se sont intéressées à l'utilisation des sels d'acides aminés, pour l'absorption de  $\text{CO}_2$ . L'ajout de potassium ou de sodium permet la formation du sel, ces solutions permettent de minimiser l'énergie de régénération à 2,4 GJ/t $\text{CO}_2$ , 35% moins par rapport aux MonoEthanolAmine (MEA) (Liang et al.2015), néanmoins, l'inconvénient de ce type de solution est la formation d'un cristal à des taux de charge élevés, ce problème est résolu par Fernandez et al.(2013) qui a proposé de mettre un séparateur après la colonne d'absorption pour extraire ce cristal ce qui va augmenter le taux d'absorption et minimiser le débit du solvant nécessaire à la régénération, l'avantage aussi de ces types de solutions est sa faible dégradabilité ainsi que sa faible volatilité. Le tableau I.2 résume les différents mélanges d'amines utilisées ces dernières années.

**Tableau I.2 : les différents mélanges d'amine utilisée pour le captage du CO<sub>2</sub>**

Mélange d'amines	Plage de température(K)	La concentration de l'additif	Concentration totale	référence
AMP+MDEA	303, 308,313	0,1 0,2 0,3 0,4 0,5kmol/m <sup>3</sup>	1-1,5kmol/m <sup>3</sup>	Huang et al (2011)
MDEA+PZ	298-313K	0,24 0,6 0,95kmol/m <sup>3</sup>	1,89-2,41kmol/m <sup>3</sup>	Samanta Bandyopadhyay,(2011) et
(DMCA+DPA+AMP	313	< 10% masse		Zhang et al., (2011)
AMP+PZ	298-328K	2-8% masse	30% masse	Kumar et al.,(2011)
MDEA+liquide ionique	298, 318K	15% MDEA+15% masse liquide ionique	30% 50% masse	Zhang et al., (2012)
MDEA + [bmim][BF <sub>4</sub> ]	303, 333 K	0,2)mol/L[bmim][BF <sub>4</sub> ]	4 mol/L	Ahmadyet al.,(2012)
MDEA+ AEEA,PZ,DIPA,DGA	296,1 , 300,7	MDEA/activateur=0,125, 0,2,0,25 mol	3,36mol/L	Zoghi et al., (2012)
MDEA+[gua] <sup>+</sup> [FAP] <sup>-</sup>	313,15, 333,15 et 353,15 K	1M [gua] <sup>+</sup> [FAP] <sup>-</sup> 4,28M MDEA		Aziz et al .,(2012)
EMEA	298, 303,308K		(0,02-0,1) M	Sutar et al (2012)
AEEA	313,2-368,2K		30%	Zoghi et al. (2012)
BDA+DEEA	298, 313, 333		2M BDA + 4M DEEA	Xu et al. (2013)
DEEA+MAPA	313, 333, 353		MAPA (2M) +DEEA (5M)	Arshad et al. (2013)
IPAE , PAE	313, 373 393 K		30 %	Yamada et al. (2013)

## Chapitre I : Etat de l'art

DEEA+HMMA	303K		(2,5+0,1), (2,5+0,3),(2,5+0,5) mol/l	Sutar et al (2013)
DETA+PZ	293, 303, 313	(25+5)% (20+10)% (15+15)%	30%	Chang et al (2013)
MDEA+PZ	363-423 K	2+0,3kmol/m <sup>3</sup>		Najibi et Maleki (2013)
BZA + MEA	313	3M+3M		Conway et al (2014)
BZA +DMEA				
BZA+ AMP				
BZA + 3-QUIN				
3A1P,4A1B, 5A1P	313		5M et 30% mass	Idris et al (2015)
IDMA2P	298-333K		2M	Liang et al (2015)
IMPZ	313,15 343,15 373,15, 393,15 K		(10, 30,40) %	Li et al (2015)
AEEA+MDEA	313,15 328,15 343,15 358,15 K	AEEA/MDEA=0,125 0,1 0,05		Najafloo et al (2015)
MEA+N,NDMA	313		Concentrations varies	Conway et al (2015)
MEA+N,NDDEA				
MEA+ AMP				
MEA+ 2,2-M-1-P				
MDEA+AMP+PZ	313,15 328,15 343,15 K	(25+10+15)% (25+15+10)% (25+25+0)%	50%	Haghtalab et al (2015)
DETA+sulfolane+eau	313,2-393,2 K	20%+40%+40%		Weiliang et al (2016)

## Chapitre I : Etat de l'art

Le choix du solvant chimique pour le captage du CO<sub>2</sub> est basé sur deux caractéristiques principales. D'abord la cinétique de la réaction d'absorption du CO<sub>2</sub> : il faut une réaction rapide entre le CO<sub>2</sub> et l'amine, les amines primaires sont plus réactives que les amines secondaires, elles-mêmes plus réactives que les amines tertiaires. La vitesse d'absorption du CO<sub>2</sub> influera sur le dimensionnement de la colonne d'absorption et donc sur le coût d'investissement du procédé de captage.

La deuxième caractéristique est la solubilité du CO<sub>2</sub> dans le solvant : une amine réactive avec le CO<sub>2</sub> permettra d'avoir une très bonne solubilité du CO<sub>2</sub> mais sera plus difficilement régénérable.

Les formules chimiques des différentes amines les plus utilisées sont résumées dans la figure I.9.

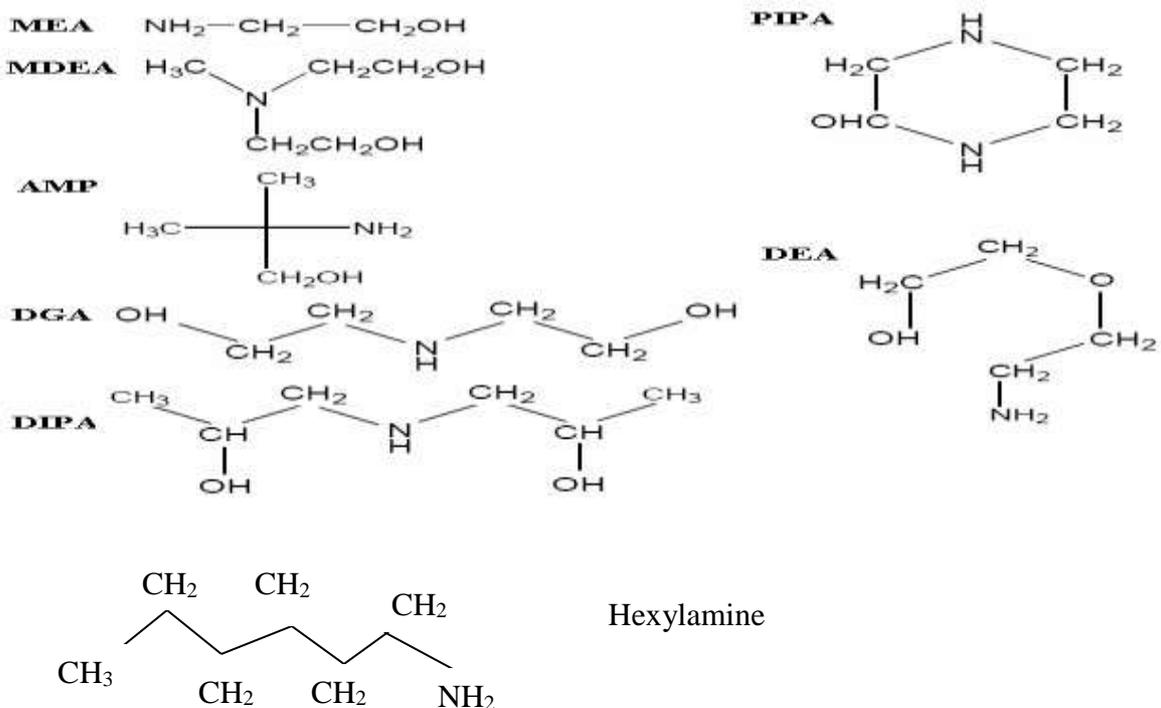


Figure I.9: structures chimiques des amines utilisées pour le captage du CO<sub>2</sub>

### I.2.1.2.2 Cinétique de la réaction d'absorption :

#### Les réactions chimiques

D'après le mécanisme proposé par Danckwerts (Danckwerts, 1979) et Versteeg (Versteeg et al. 1983), le consensus général pour la réaction de CO<sub>2</sub> avec des alkanolamines primaires et secondaires est la formation de l'intermédiaire de Zwitterion, plutôt que la formation en une

## Chapitre I : Etat de l'art

---

étape de carbamate. Pour une amine primaire ou secondaire (par exemple, pour MEA), les réactions suivantes ont lieu:



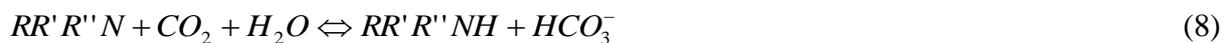
R=H pour les amines primaires



Ici B est une base qui pourrait être amine, l' $OH^-$  ou  $H_2O$



Pour l'amine tertiaire qui n'a pas un atome d'hydrogène attaché à l'atome d'azote, le mécanisme suivant est proposé par Donaldson et Nguyen (Donaldson et Nguyen, 1980).



La cinétique de  $CO_2$  dans les systèmes aqueux d'amine est de grande importance en déterminant la viabilité d'un solvant donné. Une cinétique rapide permet un gain dans le dimensionnement des colonnes cela veut dire que la séparation du  $CO_2$  peut avoir lieu dans une petite colonne par contre si la réaction est lente il faut une grande taille de colonne pour absorber le  $CO_2$  et encore plus du temps.

### La constante cinétique

La détermination de la constante cinétique dépend du modèle choisi. La cinétique d'absorption de  $CO_2$  par les amines est supposée être une réaction rapide irréversible du pseudo premier ordre

$$r_{CO_2-Am} = k_2 [C_{CO_2}]_i [Am]_i \quad (9)$$

Avec  $r_{CO_2-Am}$  la vitesse de réaction du  $CO_2$  avec l'amine ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ) et  $k_2$  constante d'ordre deux ( $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ ), l'indice i représente l'interface gaz-liquide.

Ce modèle ne permet pas de prendre en compte toutes les réactions entre les molécules ainsi que la réversibilité de la réaction. Le régime de la réaction est du pseudo premier ordre ce dernier est un régime de réaction rapide entre le CO<sub>2</sub> et l'amine où la concentration en amine au sein du liquide est beaucoup plus grande que celle du CO<sub>2</sub> à l'interface gaz-liquide. La concentration de l'amine dans le film liquide est donc constante et égale à sa concentration au sein du liquide.

$$r_{CO_2-Am} = k_2 [C_{CO_2}]_i [Am]_i = k_{ap} [CO_2]_i \quad (10)$$

Avec  $k_{ap}$  : la constante cinétique du pseudo premier ordre (s<sup>-1</sup>)

### I.2.1.2.3 Solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses d'amines

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solvants est une propriété physique importante et nécessaire pour le dimensionnement des colonnes d'absorption, une bonne solubilité permet de réduire la taille des installations et d'avoir une bonne capacité d'absorption ainsi que pour déterminer la chaleur de régénération du solvant. De nombreuses mesures ont été effectuées pour les amines les plus connues telles que la MonoEthanolAmine (MEA), la N-MéthylDiéthanolAmine (MDEA) et la pipérazine (PZ). Le tableau I.3 regroupe les différentes mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses d'amine utilisées récemment.

D'autre part, une bonne solubilité permet aussi de diminuer le débit de solvant en augmentant la capacité d'absorption. Mais, en contrepartie, la chaleur à fournir pour régénérer l'amine est plus importante. Il faut donc trouver un compromis entre taux de captage, taille des installations et consommation énergétique (Bouallou, 2010).

## Chapitre I : Etat de l'art

**Tableau I.3 : Revue bibliographique sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solvants aqueux à base d'amines**

Auteurs	Amines	Température	Pression
Asrina and Aroua (2011)	(MDEA+[gua][OTf])	333,2 K	369 – 2877KPa
Samanta and Bandyopadhyay (2011)	MDEA/PZ	298–313 K	1,69 - 14,24
Kumar et al (2011)	AMP+PZ	(298-328)K	(0,1-1450)KPa
Kumar et al. (2012)	MDEA/DEA	303 - 323 K	1-350 KPa
Zhang (2012)	DPA+H <sub>2</sub> O	40°C	(0- 100)KPa
Zhang (2012)	DMCA+H <sub>2</sub> O	40°C	(1 - 6,76)KPa
Zoghi et al (2012)	AEEA	(313,2-368,2)K	(100-4400)KPa
Mehdi Y. et Ali (2013)	MDEA/DIPA	313,2 – 358,2 K	85 – 3984 KPa
Zoghi and Feyzi(2013)	MDEA/AEEA	308,2 – 368,2 K	101 – 4445 KPa
Shojaeian and Haghtalab (2013)	MDEA/[bmim][acetate]	323,15 K	1- 39 Bar
Yamada et al (2013)	(PAE+H <sub>2</sub> O), (IPAE+H <sub>2</sub> O)	313 373 393 K	5KPa a 0,2MPa
Sutar et al (2013)	(DEEA+HMDA) (2,5+0,5)M	303K	5,8 KPa
Chang et al (2013)	DETA+PZ	20 30 40 °C	(0,8-920)KPa
Najibi et Maleki (2013)	MDEA+PZ	363–423 K	(32-204)KPa
A. Haghtalab, E. Ghahremani (2015)	MDEA+AMP+PZ	313,15 328,15 343,15 K	(0-38)KPa
Idris et al (2015)	(3A1P+H <sub>2</sub> O) (4A1B+H <sub>2</sub> O) (5A1P+H <sub>2</sub> O)	40°C	(0-4)KPa (0-2,5)KPa (0-2)KPa
Liang et al (2015)	1DMA2P	(298-333)K	(8-101)KPa
Najafloo et al(2015)	MDEA+AEEA	313,15 328,15 343,15 358,15K	(0-300)KPa
Weiliang et al (2016)	DETA+sulfolane +eau	(313,2 - 393,2 ) K	Jusqu'a 400 KPa

Il est clair que la solubilité des amines lipophiles étudiées par Zhang et al.2012 à savoir le dipropylamine (DPA) et le Diméthylcyclohexylamine(DMCA) est faible, cela est dû à la faible solubilité aqueuse de ces amines, d'autre part le mélange de méthyldiethanolamine (MDEA) et un activateur donne de meilleur solubilité car le MDEA peut absorber jusqu'à 1 mole de CO<sub>2</sub>/ mol d'amine.

La réaction d'absorption est une réaction exothermique, l'enthalpie de solution  $\Delta H_s$  représente la quantité de chaleur dégagée lors de la réaction chimique. Elle est caractéristique de l'énergie à fournir pour inverser la réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et l'amine pour le dégazage du CO<sub>2</sub> au niveau de la colonne de régénération. Elle dépend du taux de charge en

## Chapitre I : Etat de l'art

CO<sub>2</sub>, de la concentration en amine et dans une moindre mesure de la température (Feron et al.2005), elle est généralement évaluée grâce à la relation de Gibbs –Helmholtz :

$$\frac{\partial \ln(P_{CO_2})}{\partial (\frac{1}{T})} = \frac{\Delta H_{sCO_2}}{R} \quad (11)$$

Les recherches sur l'utilisation des mélanges d'amine lorsqu'on remplace quelques pourcents d'amine primaire ou secondaire par l'amine tertiaire ont prouvé que la cinétique d'absorption est améliorée, la capacité d'absorption a tendance à baisser ou à augmenter selon le taux de charge.

De même pour les amines lipophiles l'ajout d'une quantité d'amine primaire augmente la cinétique de réaction d'absorption du mélange MDEA+ amine primaire, d'autre part l'ajout d'une faible quantité de liquide ionique à une solution de MDEA active la réaction d'absorption.

L'enthalpie de réaction pour une amine primaire est beaucoup plus importante que l'enthalpie d'une amine tertiaire, cela est justifié par la cinétique de réaction, une amine primaire est plus réactive que l'amine tertiaire, l'ajout d'une amine tertiaire permet de diminuer l'enthalpie de réaction et donc un gain énergétique pour la régénération du solvant.

D'autre part l'enthalpie de réaction dépend du taux de charge en CO<sub>2</sub>, elle augmente lorsque le taux de charge diminue. Le tableau I.4 résume l'enthalpie de réaction de différentes amines.

**Tableau I.4: enthalpie de réaction de différentes amines**

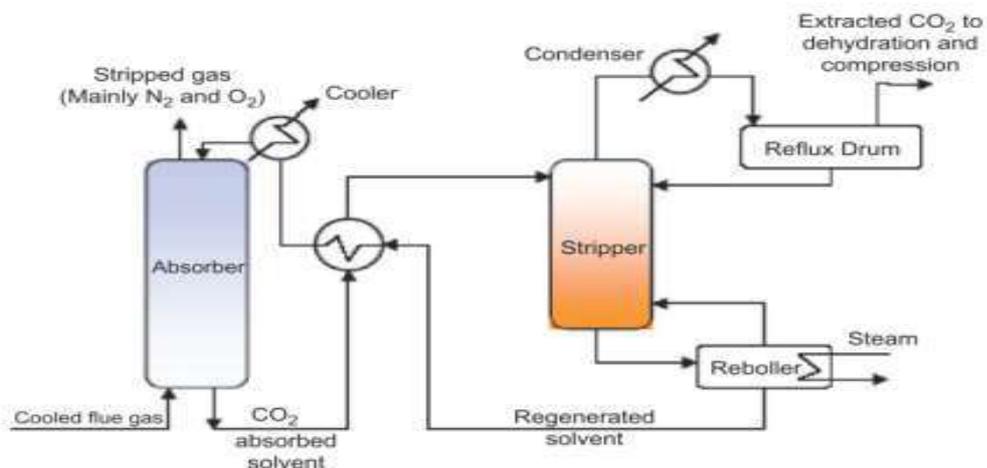
Amine	Enthalpie d'absorption (Kj/mol)	Référence
DPA	84,23	Tan (2010)
DMCA	68,997	Tan (2010)
IPAE	63,5	Chowdhury et al. (2011)
IBAE	62,8	
SBAE	67,4	
IPDEA	59,7	
1M-2PPE	56,4	
MEA	88,91	Kim et al. (2013)
DEA	70,44	
TEA	44,72	
AMP	63,95	
MAPA	87	Kim et al (2014)
BZA/MEA	85	
BZA/AMP	84	

BZA/N,N-DMEA	74	Conwy et al. (2014)
BZA/N,N-DEEA	78	
BZA/2,2-M-1-P	77	
BZA/3-QUIN	79	
6.0M MEA	72	
TETA	84,91	Liang et al. (2015)
TEPA	85,87	
DETA	89,48	
1DMA2P	35,5	

### I.2.1.3 Procédé de séparation du CO<sub>2</sub> par absorption chimique

Le procédé de séparation par absorption chimique se résume comme suit :

Les fumées sortant du four riche en dioxyde de carbone sont comprimées jusqu'à la pression de fonctionnement de la colonne d'absorption puis refroidies avant leur introduction dans l'absorbeur à contre-courant avec une solution aqueuse d'amines. Les fumées épurées sont récupérées en tête de colonne tandis que la solution aqueuse d'amines chargée en CO<sub>2</sub> passe par un échangeur de chaleur afin qu'elle soit préchauffée par le solvant sortant au pied de la colonne de régénération. La solution riche est ainsi introduite dans la colonne de régénération où elle subit une distillation. La chaleur nécessaire est fournie par la vapeur d'eau qui se condense au niveau du rebouilleur. Le solvant régénéré est récupéré en bas de la colonne, il sera refroidi puis pompé afin qu'il soit réutilisé. Quant au flux du CO<sub>2</sub> en tête de colonne, il sera déshydraté, le CO<sub>2</sub> est comprimé puis refroidi jusqu'aux conditions de transport et de stockage. La figure I.10 illustre le procédé.



**Figure I.10: Procédé de captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion par un solvant d'amines**

## Chapitre I : Etat de l'art

Les conditions opératoires de quelques amines, ainsi que leur capacité d'absorption, sont répertoriées dans le tableau I.5, bien que les amines primaires soient plus réactives elles ont une capacité d'absorption plus faible que les amines secondaires, en particulier la MEA pour laquelle une limite est imposée sur le taux de charge maximale et sur la concentration en amine afin de limiter les problèmes de corrosion.

**Tableau I.5 : conditions opératoires d'amine primaire et secondaires**

Type d'amine		Plage de concentration	Taux de charge en gaz acide (mol /mol)	Capacité de solution (m <sup>3</sup> gaz/m <sup>3</sup> solution)	Références
Amines Primaires	MEA	(10 – 20)% w	0,15 - 0,35	6,0 - 27,7	Amman, 2007
	DGA	(50 - 65)% w	0,15 - 0,35	16,5 - 52,4	
Amines secondaires	DEA	(20 - 40)% w	0,50 - 0,85	22,4 - 74,8	
	DIPA	(20 - 40)% w	0,50 - 0,85	18,0 - 60,6	
Amine secondaire	DPA	0,254M	0,21 - 0,91		Tan, 2010
Amine tertiaire	DMCA	80M	0,66 – 1		Tan, 2010
Mélange d'amine	BZA/MEA	3M+3M	0,5		Conway et al,2014
	BZA/AMP		0,51		
	BZA/N,N-DMEA		0,49		
	BZA/N,N-DEEA		0,51		
	BZA/2,2-M-1-P		0,52		
	BZA/3-QUIN		0,51		
	BZA/3-QUIN		0,51		

### I.2.1.4 Les procédés d'absorption chimiques commerciaux

Les principaux procédés chimiques commerciaux sont :

- Le procédé Kerr-MC Gee/ABB/Lummus Crest utilise une solution aqueuse contenant entre 15 et 20% masse de MEA. La régénération requiert entre 5 et 6,5 GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>
- Le procédé ECONAMINE de Fluor Daniel utilise une solution aqueuse contenant 30% de MEA avec un inhibiteur de corrosion qui permet l'utilisation d'un acier conventionnel dans le procédé ainsi que la présence d'oxygène dans les fumées. La régénération requiert 4,2GJ.t<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>.

## Chapitre I : Etat de l'art

---

-Le procédé Kansai Electric Power Co., Mitsubishi Heavy industries Ltd est basé sur les solvants KS-1, KS-2 et KS-3. Ce procédé permet de diminuer la quantité de vapeur requise lors de la régénération du solvant. Les pertes et la dégradation du solvant sont aussi plus faibles que pour la MEA, sans nécessiter l'ajout d'additifs. La régénération requiert 3,2 GJ. t<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>

-Le procédé Hi Capt (Rosenat) utilise le solvant MEA 30% masse.

- Le procédé de capture du CO<sub>2</sub>Cansolv INC est basé sur un système d'amines récemment développé en utilisant un solvant propriétaire nommé DC-103 et DC-103B. Ce solvant est basé sur des formulations de di-amine tertiaire et secondaire, activé avec de la pipérazine et / ou ses dérivés, pour donner des taux d'absorption suffisant et peut être utilisé pour les flux de gaz de combustion à basse pression, la régénération requiert 2,5 GJ/tCO<sub>2</sub>

- Le procédé PostCap<sup>TM</sup>, basé sur l'utilisation des sels d'acides aminés développé par Siemens, ce procédé permet de minimiser l'énergie de régénération à 2.7GJ/tCO<sub>2</sub>, il permet le captage de plus de 90% de CO<sub>2</sub>, d'autre part le solvant utilisé est plus stable, moins dégradé et moins corrosif.

- Le procédé KM CDR (Kansai Mitsubishi Carbon Dioxide Recovery Process) développé par Mitsubishi Heavy Industries (MHI), ce procédé utilise un solvant propriétaire nommé KS-1, ce procédé permet de minimiser l'énergie nécessaire pour la régénération par rapport au MonoEthanolAmine (MEA), il est moins corrosif, il permet de minimiser la consommation du solvant.

- Le procédé à l'amine réfrigéré développé par Alstom, ce procédé permet de minimiser l'énergie de régénération par rapport au MonoEthanolAmine (MEA), elle est estimée entre (2,22–3,88GJ/tCO<sub>2</sub>capturé).

- Le procédé à l'amine développé par Aker Clean Carbon, ce procédé nécessite une énergie de régénération entre 3, 3,-3,5 GJ/tCO<sub>2</sub>.

- Le procédé (AHPC) (activated hot potassium carbonate) utilise le carbonate de potassium et un activateur, ce procédé est utilisé dans le captage précombustion.

-HTC Purenergy Carbon Capture System : ce procédé utilise un mélange d'amines développé par l'université de Regina, centre internationale de test de captage de CO<sub>2</sub>, il a pour but la minimisation du cout de captage du CO<sub>2</sub>.

## Chapitre I : Etat de l'art

---

- Le procédé à base d'ammoniac (Powerspan Ammonia-Based ECO<sub>2</sub><sup>TM</sup> Process), ce procédé utilise des solvants propriétaires à base d'ammoniac il requiert une énergie de régénération inférieure à 2, 32GJ/t CO<sub>2</sub> capturé.

### 1.2.1.5 Dimensions du procédé de captage :

Le captage du CO<sub>2</sub> se fait par absorption /désorption par une solution d'amine, ce procédé requiert des investissements considérables notamment en raison des dimensions des colonnes ainsi que l'énergie de régénération.

Yokoyama (2004) a étudié la faisabilité d'un procédé de captage de CO<sub>2</sub> d'une centrale thermique de 600MW en utilisant le Monoethanolamine (MEA), le flux de captage est de 5800 tonne de CO<sub>2</sub> par jour, le procédé de captage comporte quatre train de colonne d'absorption et de régénération placés en parallèle, le diamètre de la colonne est de 4.7 m et la hauteur de l'absorbeur est de 44 m, celle de la colonne de régénération est de 25 m

### 1.2.1.6 Impact sur le rendement

Nsakala et al. (2001), ont fait une étude approfondie évaluant la faisabilité technique et économique de capture de CO<sub>2</sub> et séquestration appliquées à une centrale électrique existante des États-Unis fonctionnant au charbon, en utilisant deux procédés de captage à base d'amine. Le MEA et le mélange MEA/MDEA.

La séparation de CO<sub>2</sub> par le MEA est un processus impliquant les éléments suivants: le charbon est brûlé conventionnellement dans l'air, la désulfuration, est intégré dans la centrale pour éliminer le CO<sub>2</sub> du courant du flux de gaz (contenant environ 15% de CO<sub>2</sub> par volume). L'unité de désulfuration des fumées a été modifiée par l'addition d'un absorbeur secondaire pour réduire la teneur en SO<sub>2</sub>, l'efficacité de la chaudière était de 88,13%. Le taux de chaleur net, a augmenté de façon significative à 16 217 BTU / kWh en raison des changements du cycle de la vapeur et une puissance auxiliaire accrue. Par conséquent, l'efficacité thermique globale de l'usine était d'environ 21%. La puissance auxiliaire a été portée à 70 655 kW et la production nette de l'usine a été réduite à La valeur minimale que le client utilise. L'efficacité de la chaudière était de 88,13%, le taux net de chaleur de la centrale était de 9 749 Btu / kWh, Efficacité était d'environ 35%. La puissance auxiliaire et la puissance nette de la centrale étaient de 29 700 kW et de 433 778 kW, respectivement. L'émission de dioxyde de carbone était de 866,156 lbm / h ou environ 1,997 lbm / kWh.

## Chapitre I : Etat de l'art

Pour l'absorption du CO<sub>2</sub> par MEA / MDEA le charbon est brûlé conventionnellement dans l'air. Processus conçu par ABB comprenant un procédé optimisé de Mélange de Monoéthanolamine (MEA) et de Méthydiéthanolamine (MDEA), le tableau I.6 résume les caractéristiques de la centrale pour chaque type de procédé de captage utilisé.

**Tableau I.6 : captage post combustion sur une centrale CP (Nsalaka et al.2001)**

Quantité	Unités	MEA	MEA/MDEA
Rendement net (PCI)		22	24,2
Puissance turbine à vapeur	MW	296,341	357,196
Puissance net	MW	260,757	341,551
Auxiliaires	MW	70,665	89,738
Taux de captage du CO <sub>2</sub>	%	96	91
CO <sub>2</sub> évité	g,kWh <sup>-1</sup>	852	787

Davison (2007) a étudié la faisabilité de deux procédés de captage post combustion sur deux centrales thermiques l'une fonctionnant au charbon CP supercritique et l'autre au gaz naturel (NGCC), le premier est du type Econamine Fluor FG+, qui est une version améliorée du procédé Econamine de fluor Daniel, ce procédé est caractérisé par une faible chaleur de régénération, d'autre part le second procédé est commercialisé par Mitsubishi Heavy Industries (MHI) utilisant le solvant KS-1. Pour le premier procédé le rendement a baissé entre (8.7 et 9.2 % - points), celle du second procédé est entre (6.0 et 8.2% – points), il est connu que le charbon contient beaucoup plus de carbone par unité de masse que le gaz naturel, le tableau I.7 résume le rendement des centrales avec captage post combustion.

**Tableau I.7 : rendement des centrales avec captage postcombustion (Davison, 2007)**

	CP (Fluor)	CP (MHI)	NGCC (Fluor)	CP(MHI)
Rendement centrale avec captage (%PCI)	34,8	35,3	47,4	49,6
Baisse du rendement	9,2	8,7	8,2	6,0

### 1.2.1.7 axes de progrès :

Les recherches visent à identifier de nouveaux solvants nécessitant moins d'énergie de régénération, tout en étant économique à produire et compatibles avec les contraintes environnementales comme les solvants demixants élaborés par IFP énergie nouvelle, d'autres part pour augmenter l'efficacité des procédés de captage en postcombustion, des études cherchent à améliorer les garnissages des colonnes d'absorption et notamment par de nouvelles structures métalliques pour la fabrication des contacteurs gaz/liquide. Des tests ont été réalisés en 2012 avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse sur les garnissages IFPACC conçus par IFPEN, ce qui a permis d'affiner leur design. En parallèle, des études ont été menées avec un partenaire industriel pour valider la faisabilité d'une fabrication industrielle de ces internes, qui pourraient trouver une première application en traitement de gaz.

Les procédés de captage sont optimisés de façon à en améliorer les performances globales, en minimisant les coûts d'investissement et d'opération, et en assurer la fiabilité.

Karimi et al ( 2011) ont étudié l'absorption de CO<sub>2</sub> par solvant aminé à partir d'une centrale thermique au charbon en utilisant différentes configurations de procédé de captage (A,B,C,D), le flux gazeux contient 12 % en volume de CO<sub>2</sub>, la première configuration consiste à diviser le flux amine riche en deux courants, après son préchauffage avec de l'amine pauvre sortant du régénérateur, la deuxième configuration est l'utilisation de différents niveaux de pressions pour la colonne de régénération, la vapeur de la section inférieure est comprimée avant d'entrée dans la section supérieure, les niveaux de pressions prises sont de 2, 2,8 et 4 atm , le taux de charge pauvre de l'amine est de 0,215. La troisième configuration est la recompression de vapeur, une chute de pression de l'amine pauvre crée de la vapeur, cette dernière est recomprimée et renvoyée au régénérateur, la dernière configuration étudiée est l'intégration du compresseur, les résultats ont permis de dire que la configuration recompression de vapeur est la meilleure en terme de cout total de procédé de captage la figure I.11 illustre les différentes configurations étudiées.

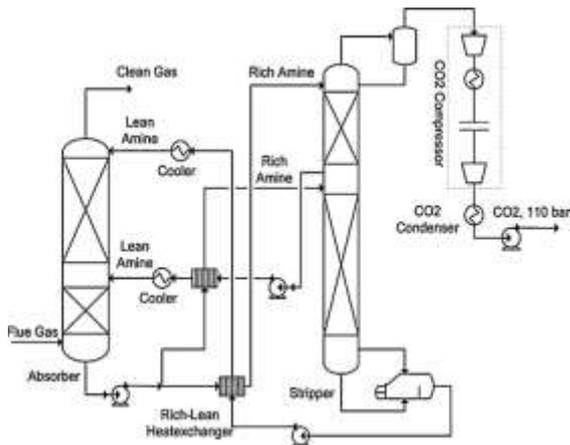


Figure A : configuration du courant divisé

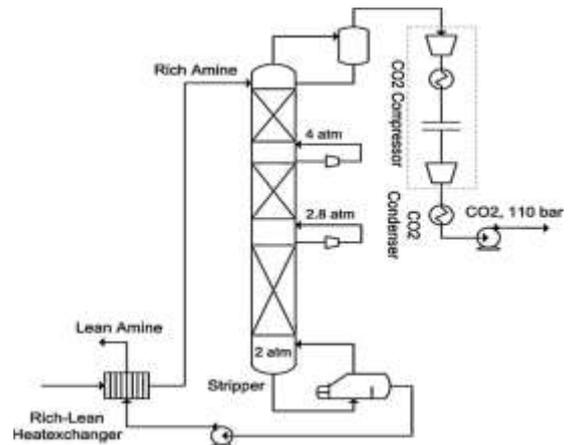


Figure B : configuration multi pression stripper

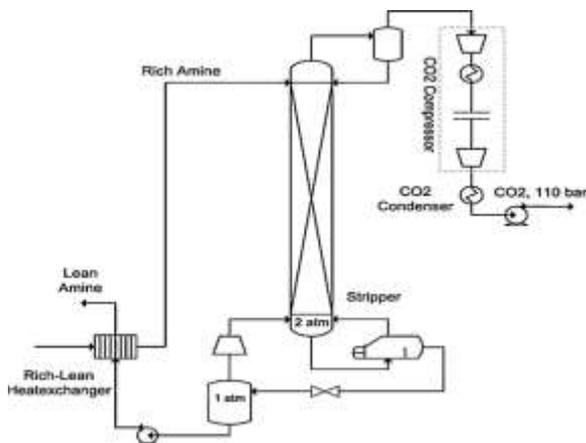


Figure C : configuration ré-compression de vapeur

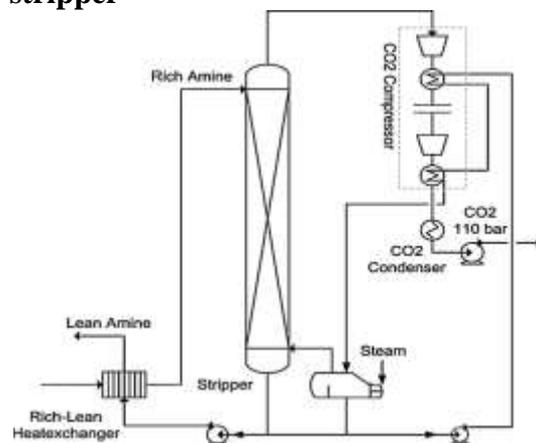


Figure D : intégration du compresseur

Figure I.11 : les différentes configurations étudiées (Karimi et al. 2011)

La comparaison entre les quatre configurations permet de dire que la configuration de recompression de vapeur est la meilleure configuration car elle a le plus faible coût total de capture. En outre, La complexité de la centrale n'augmente pas beaucoup par rapport au procédé de référence.

### 1.3 Caractéristiques du flux de CO<sub>2</sub> :

Les propriétés des fumées à traiter sont multiples :

- faible pression (proche de la pression atmosphérique),

## Chapitre I : Etat de l'art

---

- faible concentration en CO<sub>2</sub> par rapport aux autres gaz dans l'air de combustion : la pression partielle de CO<sub>2</sub> est toujours inférieure à 0.1 MPa,
- importants volumes à traiter (800 t / h),
- température relativement élevée (40-60°C),
- présence d'oxygène et autres espèces, en quantités plus faibles, telles que les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) et oxydes de soufre (SO<sub>x</sub>).

Liljedahl et al. 2006 rappellent la composition type avancé par Dakota Gasification company pour un flux de CO<sub>2</sub> destiné à une application EOR (tableau I.8)

**Tableau I.8 : spécification du flux de CO<sub>2</sub> destiné à une application EOR (Liljedahl et al., 2006)**

Composant	Unité	teneur
CO <sub>2</sub>	% Vol	96
H <sub>2</sub> S	% Vol	1
CH <sub>4</sub>	% Vol	0,3
C <sub>2</sub> +HC <sub>s</sub>	% Vol	2
CO	% Vol	-
N <sub>2</sub>	Ppm par vol	6000
H <sub>2</sub> O	Ppm par vol	2
O <sub>2</sub>	Ppm par vol	100
Mercaptans et autres sulfides	% Vol	0,03

### 1.4 Conclusion

Le captage du CO<sub>2</sub> en post combustion par un solvant aminé est très utilisé. L'utilisation d'amines conventionnelles (MEA, DEA, AMP) requiert une forte demande énergétique, le recourt à des solvants avec changement de phase (amines lipophiles, amines demixants) semble une solution pour réduire le cout énergétique de captage et limiter la taille des installations tout en gardant une cinétique rapide. Les recherches bibliographiques sur l'utilisation des mélanges bi phasiques montrent que ces derniers permettent une diminution considérable de l'énergie de régénération, ce point motive cette étude pour le développement d'un solvant qui est un mélange de methyldiethanolamine activé par une amine lipophile qui est l'hexylamine, dédié au captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion, pour minimiser la consommation énergétique lors de la régénération tout en conservant une cinétique rapide pour limiter la taille du procédé.

Chapitre II :

Mise en œuvre d'un nouveau  
solvant de captage du CO<sub>2</sub>

### II.1 Objectif de l'étude

Le captage du CO<sub>2</sub> est considéré comme l'opération la plus coûteuse pour la filière CSC, le procédé de captage post combustion par lavage dans un solvant chimique donne de bonnes performances. Aussi la recherche est essentiellement axée sur le développement de nouveaux solvants permettant d'économiser à plusieurs niveaux : l'aspect cinétique permettra de réduire les dimensions des appareillages et l'aspect énergétique qui est un souci majeur de nos jours. Evidemment l'impact sur le coût de l'opération sera important. Le but de ce travail est donc de développer un nouveau solvant chimique : de le tester expérimentalement pour atteindre les données cinétiques et par simulation pour évaluer l'énergie de régénération. Ce solvant est un mélange de MéthylDiethanolAmine (MDEA) activé par Hexylamine (HA). Nous testerons le mélange à différentes compositions et différentes températures.

### II.2 Développement d'un nouveau solvant

#### II.2.1 Choix de l'amine

L'Hexylamine est une amine primaire, sa solubilité dans l'eau varie en fonction du pourcentage massique et de la température (amine lipophile), elle a une température limite inférieure de solubilité autour de 20°C (Zhang 2012) (**figure I.4**), cette température représente le point à laquelle l'hexylamine et l'eau devient insoluble, et une cinétique très rapide avec le CO<sub>2</sub> (Tan 2010), (Zhang 2012)(**Figure II.1**). De plus le caractère lipophile rend l'Hexylamine très intéressant pour le captage de CO<sub>2</sub> (minimisation de l'énergie de régénération), c'est pour cette raison que nous avons choisi d'activer la MDEA par de l'HA.

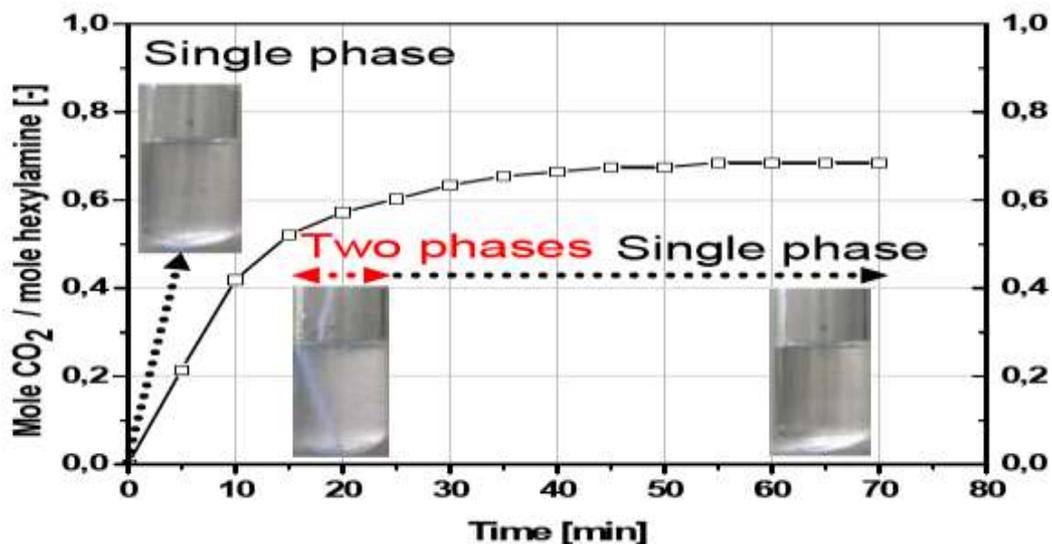


Figure II.1 : absorption de CO<sub>2</sub> par Hexylamine (Tan 2010 ; Zhang et al.2012)

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

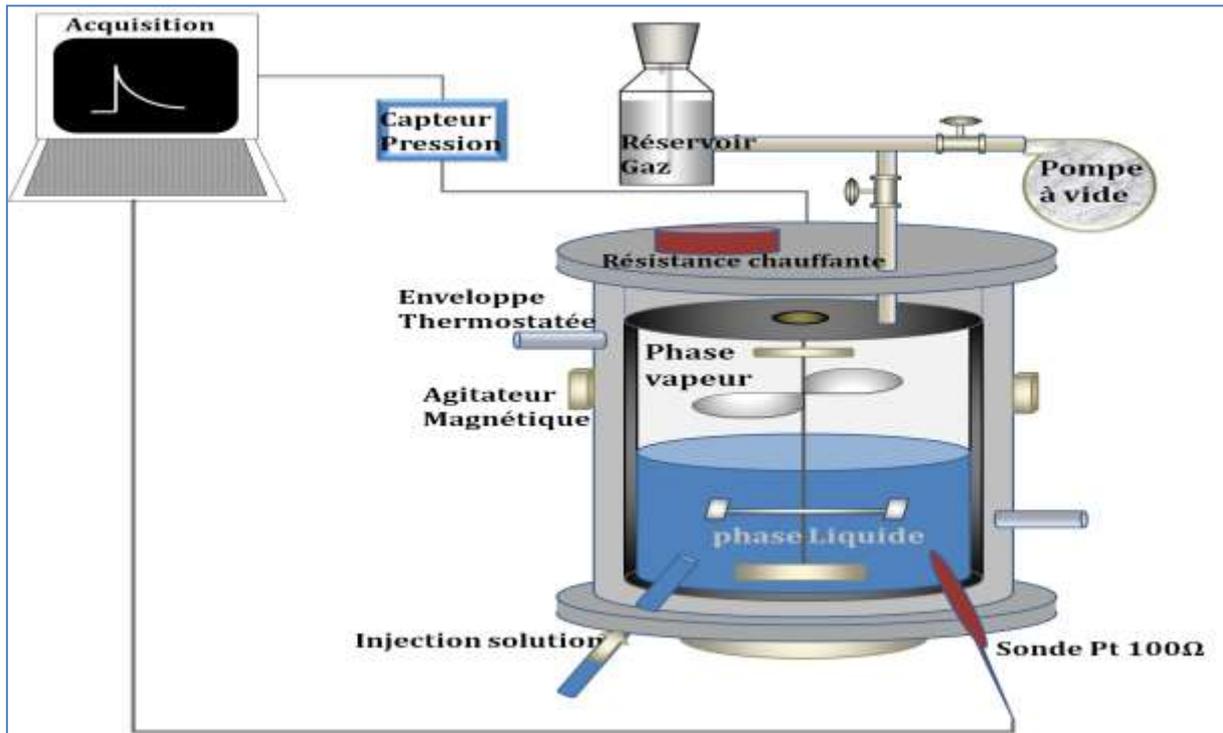
---

Des mesures d'absorption ont été réalisées sur un mélange d'amines composé de MDEA et d'Hexylamine à différentes compositions MDEA 37wt%+HA 3wt% , MDEA 35wt%+HA 5wt% et MDEA 33wt%+HA 7wt% pour voir l'influence de l'ajout de l'Hexylamine sur la cinétique d'absorption ainsi que l'énergie de régénération et à des températures de 298K, 313K et 333K au laboratoire de thermodynamique et des équilibres entre phase des mines de Paris à Palaiseau sous la direction du Pr BOUALLOU.

### II.2.2 Le système MDEA-HEXYLAMINE-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

#### II.2.2.1 Description du montage expérimental

L'appareil utilisé est un réacteur du type cellule de Lewis (Figure II.2), constitué d'une double enveloppe en verre pyrex qui permet la circulation d'un fluide régulateur de température. La pression et la température maximale que peut atteindre la cellule sont 3 bars et 423 K respectivement. Son diamètre intérieur est de  $63 \cdot 10^{-3}$  m. Le volume effectif de la cellule est de  $369,7 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>. Les extrémités de la cellule sont emmanchées sur deux brides métalliques et l'étanchéité est assurée par deux joints. La bride supérieure comporte un capteur de pression DRUCK (thermostaté à 373 K pour éviter tout problème de condensation) qui permet de suivre l'évolution de la pression au cours du temps dans la phase gazeuse et une vanne par laquelle se fait l'injection de gaz pour les mesures de cinétique. La bride inférieure comporte une sonde de platine qui permet de mesurer la température de la phase liquide à chaque instant et une vanne de chargement de la solution. L'agitation de la phase gazeuse est assurée par une hélice à quatre pales de  $40 \cdot 10^{-3}$  m de diamètre. Elle est entraînée par un barreau magnétique située à l'intérieur de la cellule et mis en mouvement par un agitateur magnétique situé hors de la cellule. L'agitation magnétique de la phase liquide est assurée par une turbine de Rushton à six pales de  $42,5 \cdot 10^{-3}$  m de diamètre. La vitesse d'agitation dans la phase liquide est mesurée par un tachymètre à photo réflexion de  $\pm 0,02$  % de précision. Quatre baffles en téflon sont situés à l'intérieur de la cellule pour éviter la formation de vortex et pour maintenir en place un anneau central permettant de stabiliser et donc de fixer l'aire interfaciale qui est de  $15,34 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>. L'acquisition de la pression permet de déterminer les flux d'absorption et de désorption.

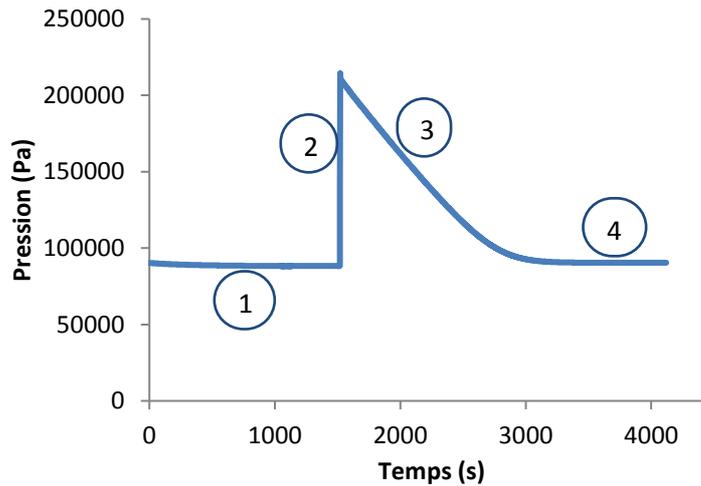


**Figure II.2. Appareillage expérimental pour les mesures d'absorption**

### II.2.2.2 Principe des mesures

L'objectif des expériences est d'observer plusieurs phénomènes à température constante au sein de la cellule. Au cours d'une acquisition de données, la pression dans la cellule est enregistrée comme le montre la Figure II.3, la pression au sein de la cellule peut se diviser en quatre périodes :

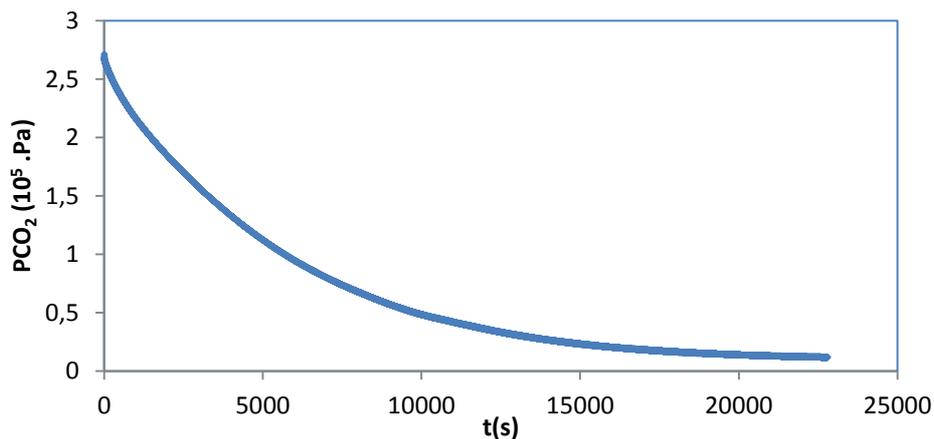
- 1- Tension de vapeur du solvant à l'équilibre,
- 2- Injection du gaz dans la cellule, ce qui se traduit par une augmentation de la pression,
- 3- Absorption du gaz par le solvant,
- 4- Retour à l'équilibre du système.



**Figure II.3. Exemple de courbe d'acquisition de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse**

La figure II.4 représente l'absorption du CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse de MDEA 37wt% +HA 3wt% à 298K et une pression partielle en CO<sub>2</sub> de 2,5 bars.

A l'instant t=0 la pression maximale de CO<sub>2</sub> est d'environ 2,5 bars, l'entrée du solvant en contact avec le gaz va absorber le CO<sub>2</sub> ce qui se traduit par la diminution de sa pression jusqu'à la saturation de solvant, dans ce cas on n'aura plus d'absorption et la pression de CO<sub>2</sub> reste constante.



**Figure II.4 : absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange de MDEA 37wt% + HA 3wt% à 298K**

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

### II.2.2.3 Hydrodynamique de la cellule

Afin d'estimer le coefficient de transfert de matière du côté liquide, il faut connaître les caractéristiques hydrodynamiques du système étudié. Le coefficient  $k_L$  est calculé grâce à la corrélation obtenue par Amararene et Bouallou (2004), à partir de mesures d'absorption physique de N<sub>2</sub>O dans des solutions aqueuses de MDEA, et qui fait intervenir le nombre de Reynolds  $Re$ , de Schmidt  $Sc$  et de Sherwood  $Sh$ . Le domaine de validité est donné comme suit :

$$150 < Re < 5460$$

$$200 < Sc < 40000$$

$$600 < Sh < 1500$$

$$Sh = 0.352 \times Re^{0.618} \times Sc^{0.434} \quad (12)$$

Avec

$$Re = \frac{\rho N_L d_{ag}^2}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{gaz}}$$

$$Sh = \frac{k_L d_{cel}}{D_{gaz}}$$

Tel que

$\mu$  : la viscosité dynamique du solvant (Pa.s)

$d_{ag}$  : diamètre de l'agitateur de la phase liquide (m)

$D_{gaz}$  : coefficient de diffusion de CO<sub>2</sub> (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$K_L$  : coefficient de transfert de matière coté liquide (m.s<sup>-1</sup>)

$d_{cel}$  : diamètre de la cellule (m)

$N_L$  : la vitesse d'agitation de la phase liquide

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

### II.2.2.4 les différents solvants étudiés

Les différentes mesures de flux d'absorption ont été effectuées à 298, 313 et 333K dans des solutions aqueuses de MDEA seule et de MDEA activé par l'Hexylamine (HA), avec différentes concentrations le tableau II.1 résume les différents solvants étudiés.

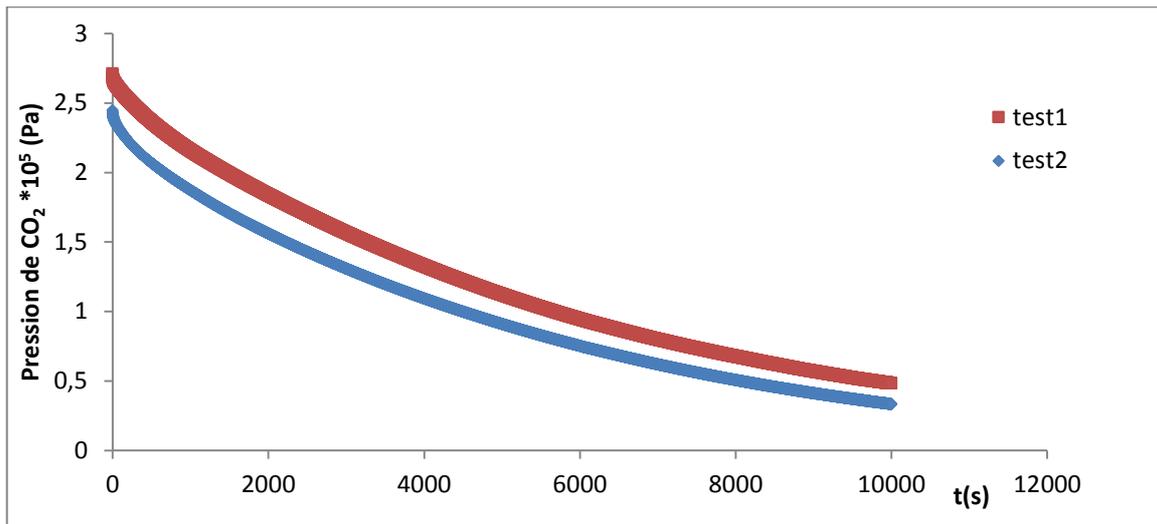
**Tableau II.1 : les différents solvants étudiés**

T(K)	MDEA ( wt% )	HA (wt%)
298	40	0
	33	7
	35	5
	37	3
313	40	0
	33	7
	35	5
	37	3
333	40	0
	33	7
	35	5
	37	3

### II.2.2.5 Tests de répétabilité et de reproductibilité

Le test de répétabilité consiste à faire deux essais d'absorption par le même solvant, après le premier essai la cellule doit être vidée et nettoyée pour faire le deuxième essai, l'erreur entre le premier essai et le deuxième doit être acceptable. Nous avons utilisé le solvant MDEA 37wt% +HA 3wt% à 298 K pour faire le test de répétabilité.

Le test de reproductibilité consiste à préparer séparément deux solvants identiques et ensuite faire des essais d'absorption pour les deux solvants, pour cela on a choisi le solvant MDEA33wt%+HA 7wt% à 313 K. Ces deux types de test sont nécessaires pour valider l'appareillage expérimental, les résultats sont montrés dans les figures II.5 et II.6.



**Figure II.5 : test de répétabilité MDEA 37wt%+HA 3wt% à 298 K**

Le calcul de l'erreur sur le test de répétabilité et de reproductibilité se fait selon l'équation suivante :

$$erreur = \frac{pente(test1) - pente(test2)}{pente(test1)} \quad (13)$$

Tel que

Pente : c'est la pente des courbes de test 1 et de test 2

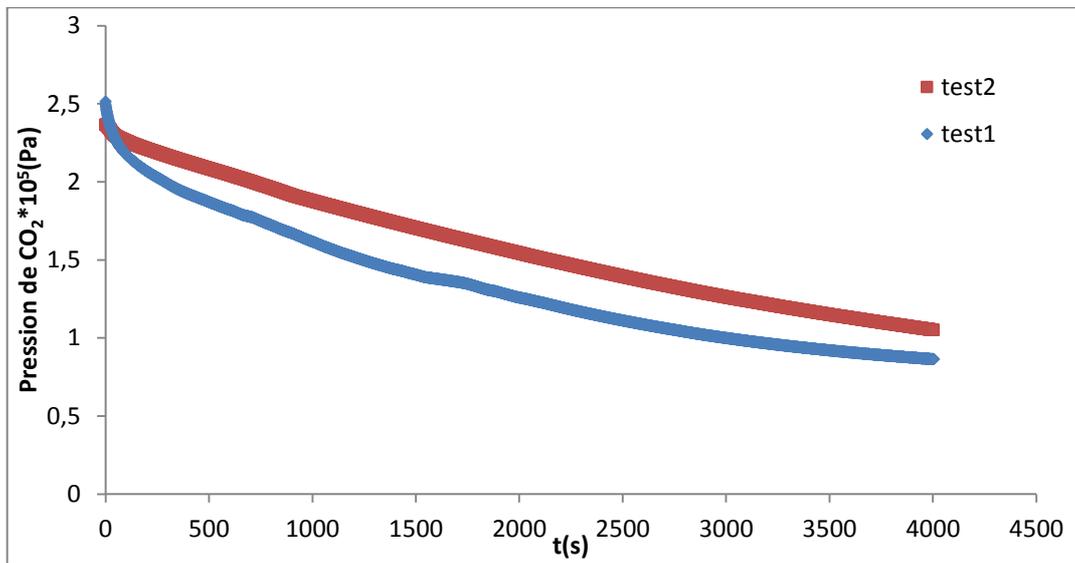
Les résultats des tests sont résumés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 : résultats des tests de reproductibilité et de répétabilité**

Test de répétabilité a 298 K	
Pente (test 1) (S <sup>-1</sup> )	4,618
Pente (test 2)(S <sup>-1</sup> )	5,166
Erreur (%)	10,6
Test de reproductibilité a 314 K	
Pente (test 1)(S <sup>-1</sup> )	4,594
Pente (test 2)(S <sup>-1</sup> )	4,1558
Erreur (%)	9,5

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

Une erreur de 10,6 % pour le test de répétabilité et de 9,5 % pour le test de reproductibilité est acceptable, donc on peut considérer que l'appareil est fiable.



**Figure II.6 : test de reproductibilité MDEA 33wt% +HA 7wt% à 313**

### II.2.2.6 Résultats expérimentaux

Les mesures d'absorption ont été faites à trois températures différentes 298, 313 et 333 K pour les trois solvants (MDEA 37wt% + HA 3wt%), (MDEA 35wt% + HA 5wt%) et (MDEA 33wt% + HA 7wt%)

Un bilan de matière sur le CO<sub>2</sub> en phase gazeuse du réacteur nous permet de déterminer directement le flux d'absorption  $\varphi$  :

$$\varphi_{CO_2} \cdot A_i = \frac{d(n_{CO_2})}{dt} = -\frac{V_g}{RT} \cdot \frac{d(P_{CO_2})}{dt} \quad (14)$$

L'influence de la cinétique d'absorption sur la réaction chimique entre le CO<sub>2</sub> et les réactifs en solutions est exprimée par le facteur d'accélération E selon la relation suivante :

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = \frac{RT}{V_G} \cdot k_L AEC_{CO_2i} \quad (15)$$

Où  $k_L$  est le coefficient de transfert de matière coté liquide, R est la constante des gaz parfait 8,3143 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>, T est la température absolue,  $V_G$  est le volume de gaz,

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

Le gaz est considéré parfait et la concentration de CO<sub>2</sub> dans le liquide est négligeable devant sa concentration  $C_{CO_2i}$  à l'interface.

À l'interface l'équilibre liquide –vapeur est atteint, la pression partielle  $P_{CO_2}$  est reliée à sa concentration dans la phase gaz selon la loi d'Henry :

$$P_{CO_2} = H.C_{CO_2i} \quad (16)$$

Où  $H$  est la constante d'Henry,  $P_{CO_2}$  est obtenu par

$$P_{CO_2} = P - P_1 \quad (17)$$

Où  $P$  est la pression totale,  $P_1$  est la pression de vapeur avant l'injection de CO<sub>2</sub>, elle est considérée constante durant l'expérience.

Le taux d'absorption initial est mesuré lorsque la pression de CO<sub>2</sub> est diminuée de 10 KPa, pour cette faible pression,  $k_L$ ,  $H$ , et  $E$  sont considérés constants, l'intégration de l'équation (15) donne :

$$\text{Ln}\left(\frac{P - P_1}{P_0 - P_1}\right) = -bt \quad (18)$$

$$b = \frac{RT}{V_G \cdot H} \cdot k_L \cdot E \cdot A \quad (19)$$

Le facteur d'accélération  $E$  est obtenu à partir de  $b$  en utilisant l'équation (19). La densité et la viscosité des solutions utilisées sont mesurées pour différentes températures, elles sont récapitulées dans l'annexe 1, elles permettent le calcul de  $k_L$ . Le coefficient de diffusion et la constante d'Henry sont obtenus en appliquant les corrélations données en annexe 1. La vitesse d'agitation de la phase liquide est  $N_L = 100$  tours. mn<sup>-1</sup>, elle est maintenue constante durant toute l'expérience.

Il est possible de déterminer le régime de réaction grâce au critère de Hatta, noté  $Ha$ , Ce critère permet de différencier les phénomènes de transfert de masse, propres à une réaction chimique, entre le sein du liquide, l'interface et les couches limites. Pour une réaction d'ordre 1-1 avec pour constante cinétique  $k_2$ , le critère de Hatta se calcule avec l'équation (20) suivante,

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

$$Ha = \frac{1}{k_L} \sqrt{k_2 D_{CO_2} C_{a \min e}} \quad (20)$$

Ce nombre adimensionnel permet de situer le lieu de la réaction :

- $Ha < 0,3$  : au sein de la phase liquide
- $0,3 < Ha < 3$  : à la fois au sein de la phase liquide et dans le film diffusionnel
- $Ha > 3$  : dans le film diffusionnel

Dans la littérature (Amman et al.2009), la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange aqueux de MDEA est du deuxième ordre, la réaction du CO<sub>2</sub> avec MDEA est exprimée par :

$$r_{CO_2-MDEA} = k_2 [CO_2] [MDEA] \quad (21)$$

$k_2$  : est la constante cinétique de réaction d'ordre deux

la recherche bibliographique de la cinétique d'absorption de CO<sub>2</sub> par une solution aqueuse d'amine ou un mélange d'amine est du pseudo premier ordre donc pour notre cas, la réaction du premier ordre a été testée en supposant que le CO<sub>2</sub> réagit avec le MDEA et avec l'hexylamine d'autre part la constante cinétique est obtenue en supposant que la variation de la concentration en amine à l'interface est négligeable.

$$r_{CO_2-MDEA-HA} = k_{CO_2-MDEA} [CO_2] [MDEA] + k_{CO_2-HA} [CO_2] [HA] = k_{ov} [CO_2] \quad (22)$$

Tel que

$k_{ov}$  : est la constante cinétique globale de réaction de CO<sub>2</sub> avec le mélange aqueux de MDEA+HA

Pour une réaction rapide du pseudo premier ordre on a  $Ha=E$ , le facteur d'accélération E est exprimé comme suit :

$$E = \frac{1}{k_L} (k_{ov} D_{CO_2})^{1/2} \quad (23)$$

Le facteur d'accélération en régime instantané, noté  $E_i$ , est également déterminé selon l'équation (24).

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

$$E_i = 1 + \frac{D_{\text{reactif}} * C_{\text{reactif}}}{D_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2}} \quad (24)$$

Le calcul de différents paramètres d'absorption de CO<sub>2</sub> par les différents mélanges d'amines à différentes températures sont résumés dans le tableau II.3

**Tableau II.3: résultats des différents paramètres d'absorption**

Solvant (wt%)	T (K)	V <sub>G</sub> (cm <sup>3</sup> )	b *10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	D <sub>amine</sub> *10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup>	D <sub>CO2</sub> *10 <sup>9</sup> m <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup>	H <sub>CO2</sub> Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	k <sub>L</sub> *10 <sup>5</sup> m.s <sup>-1</sup>	E =Ha	E <sub>i</sub>
MDEA40	298	196,24	0,4	0,148	0,50	3663,72	0,772	9,80	19,81
MDEA37+HA3	298	192,27	0,3	0,14	0,48	3670,58	0,74	7,46	14,20
	313	184,01	0,6	0,24	0,80	4625,24	1,12	11,38	26,20
	333	188,69	0,78	0,46	1,45	6024,47	1,77	11,76	25,13
MDEA35+HA5	298	208,41	9	0,14	0,5	3677,41	0,76	236,92	25,11
	313	207,55	9,5	0,25	0,82	4629,39	1,14	200,32	32,31
	333	203,92	9,2	0,46	1,45	6020,08	1,78	148,87	19,87
MDEA33+HA7	298	185,48	5,9	0,14	0,48	3578,97	0,74	138,31	22,18
	313	197,85	5,42	0,24	0,8	4633,51	1,25	99,56	17,52
	333	184,72	4,6	0,46	1,46	5884,63	1,19	66,03	23,11

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que Ha>3 pour tous les mélanges étudiés, ce qui signifie que la réaction se fait dans le film diffusionnel. La condition de la réaction du pseudo premier ordre ( $3 < Ha < \frac{E_i}{2}$ ) est satisfaite uniquement pour les mélanges MDEA40wt% à 298 K et MDEA37wt%+HA3wt% à 298, 313 et 333 K.

La condition de la réaction du pseudo premier ordre n'est pas satisfaite pour les autres mélanges à savoir MDEA 35wt% + HA 5wt% et MDEA 33wt% + HA 7wt%, Cela est peut-être dû à plusieurs facteurs : les mélanges forment deux phases dans l'intervalle de température de travail. L'Hexylamine qui a une formule chimique linéaire, sa solubilité dans l'eau est très faible par rapport à une molécule de chaîne cyclique ou ramifiée, la solubilité aqueuse change avec la température et la concentration massique de l'amine. Phénomène déjà étudié par Bishnoi et Rochelle (2002) pour l'étude d'absorption de CO<sub>2</sub> par un mélange de MethyldiethanolAmine (MDEA) et de Piperazine (PZ), ce dernier qui a une faible

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO2

solubilité aqueuse peut former deux phases. D'autre part la présence de l'Hexylamine qui a une faible solubilité aqueuse peut entraîner des erreurs dans le calcul des propriétés des solutions qui ont été faites selon les systèmes ternaires et non quaternaires.

Le calcul de l'énergie d'activation pour le mélange CO<sub>2</sub> + MDEA 37wt% + HA 3wt% + H<sub>2</sub>O se fait en appliquant la loi d'Arrhenius (figure II.7).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

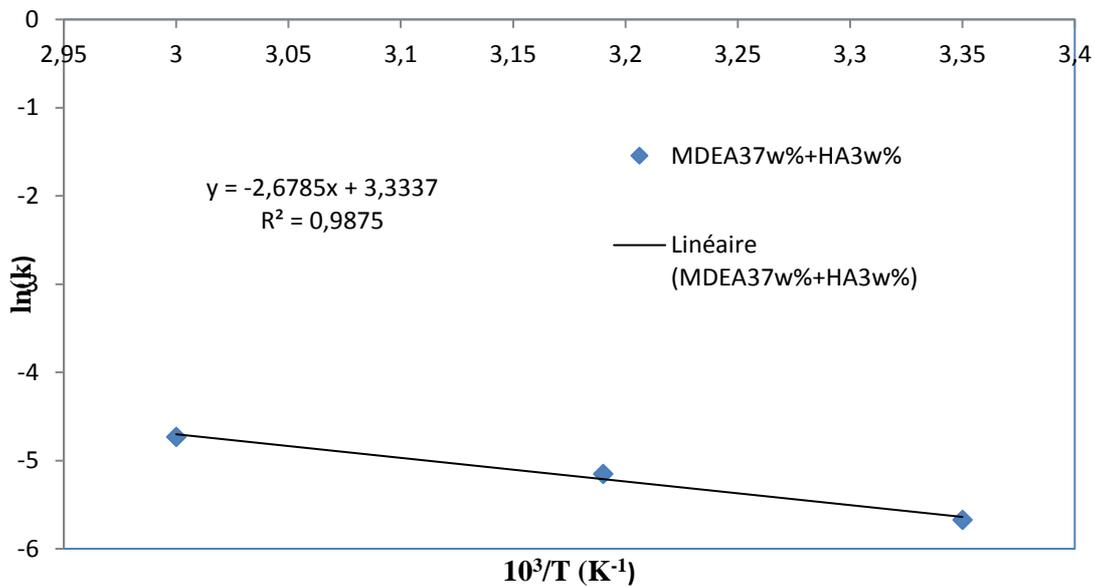


Figure II.7 : détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation calculée est de 22,25 KJ/mol

D'autre part la loi cinétique globale devient :

$$k = 26,78 * 10^2 * \exp\left(\frac{-2678,5}{T}\right) \quad (26)$$

La comparaison de l'énergie d'activation et de la constante cinétique avec la littérature est donnée dans le tableau II.4:

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

**Tableau II.4 : comparaison de l'énergie d'activation et de la constante cinétique avec la littérature**

références	Température (K)	mélange	Concentration	k (m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) à 298,15K	Ea(KJ.mol <sup>-1</sup> )
Amann, etBouallou (2009)	298,4 – 333,2	MDEA+TETA	(39,98 + 3,00) % mass	1,5	20,30
Notre étude	298,15	MDEA	40% mass	3,38*10 <sup>-3</sup>	
Cadours et Bouallou (1998)	296-343	MDEA	(10-50) mass	5,05*10 <sup>-3</sup>	44,30
Pani et al (1997)	(296-343)	MDEA	50% masse	4,55*10 <sup>-3</sup>	44,3
Toro Molina (2014)	278 -303	MEA	30% mass	1,53	37,73
Ahmady et al (2012)	298,15-333,15	MDEA+ [bmim][BF <sub>4</sub> ]	(4+2)M	10,83*10 <sup>-3</sup>	8,65
Sema et al (2012)	298-318	DEAB	(1-2)M	0,434	62,55
Notre étude	298 ,313 et 333 K	MDEA+HA	(37+3)% mass	3,44*10 <sup>-3</sup>	22,25

Nous remarquons que l'ajout d'une faible quantité de l'Hexylamine permet d'activer la réaction d'absorption, l'énergie d'activation diminue de 44,30 KJ/mol pour le MDEA(10-50)%mass à 22,25 KJ/mol pour le solvant étudié, d'autre part elle est du même ordre de grandeur par rapport au solvant (MDEA+TETA) de concentration massique (39,98+3.00)%, ce dernier est plus réactif que notre solvant cela est dû que le TETA à quatre groupements amine dans sa structure, on peut dire aussi que le 4-Diethylamino-2-butanol (DEAB) qui est une amine secondaire est plus réactif que notre solvant, d'autre part le MEA reste le solvant le plus réactif.

Ainsi le mélange MDEA+ [bmim][BF<sub>4</sub>] (amine et liquide ionique) est plus performant en terme d'énergie d'activation.

Aux premiers instants les mélanges MDEA 35wt% + HA 5wt% et MDEA 33wt% + HA 7wt% présente une meilleure solubilité que le solvant MDEA 37wt% + HA 3wt% (figure II.8) cela est dû qu'au début de la réaction d'absorption le CO<sub>2</sub> réagi en premier lieu avec l'Hexylamine grâce à sa réaction rapide (Tan, 2010).

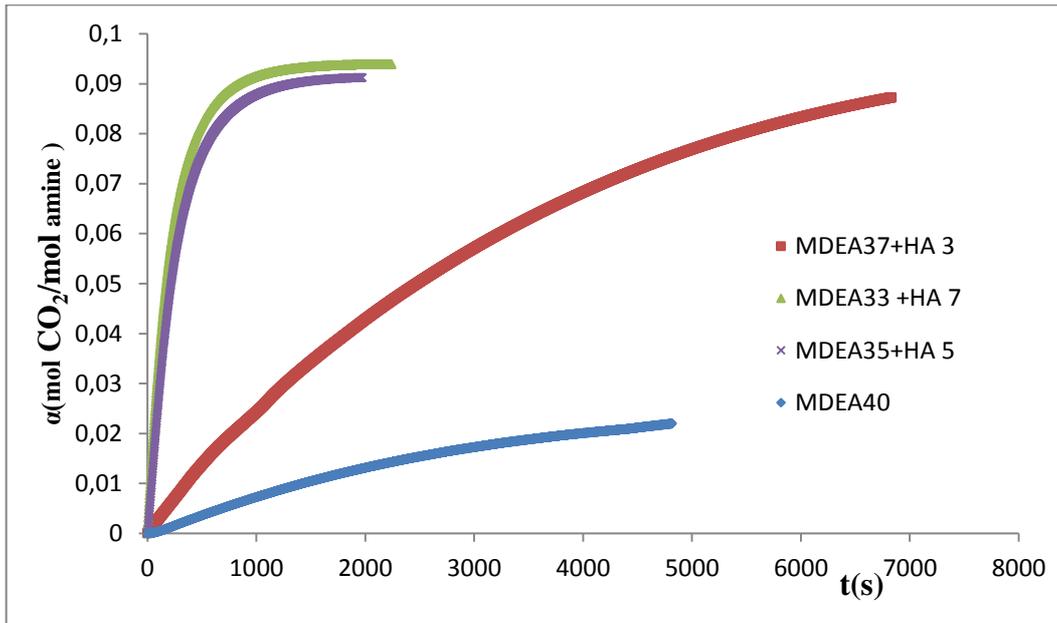


Figure II.8 : variation du taux de charge en fonction du temps pour les différents solvants à 298 K

On peut dire aussi que l'ajout d'une faible quantité d'Hexylamine augmente sensiblement la cinétique d'absorption pour une température donnée.

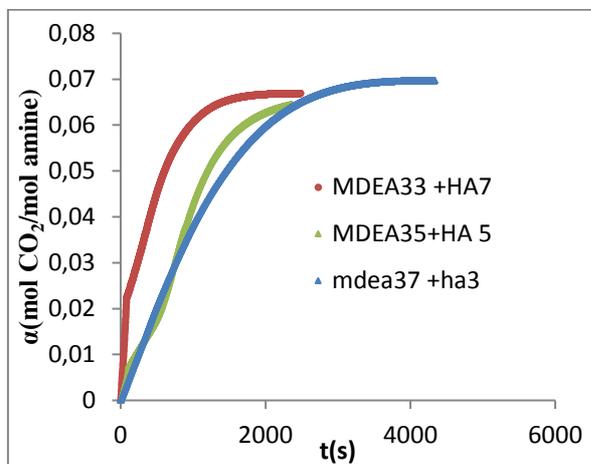


Figure II.9 : Taux de charge en fonction du temps à 333K

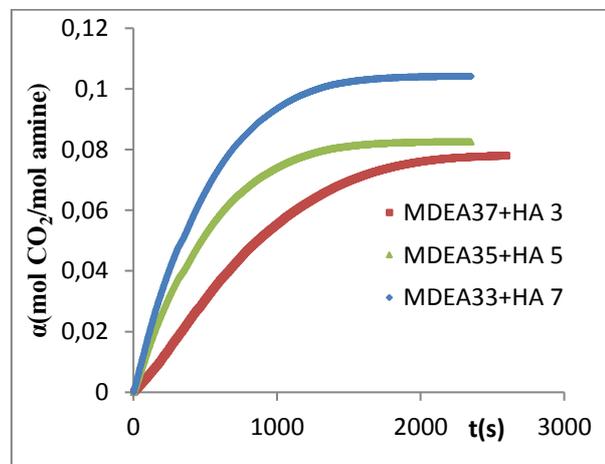


Figure II.10 : Taux de charge en fonction du temps à 313K

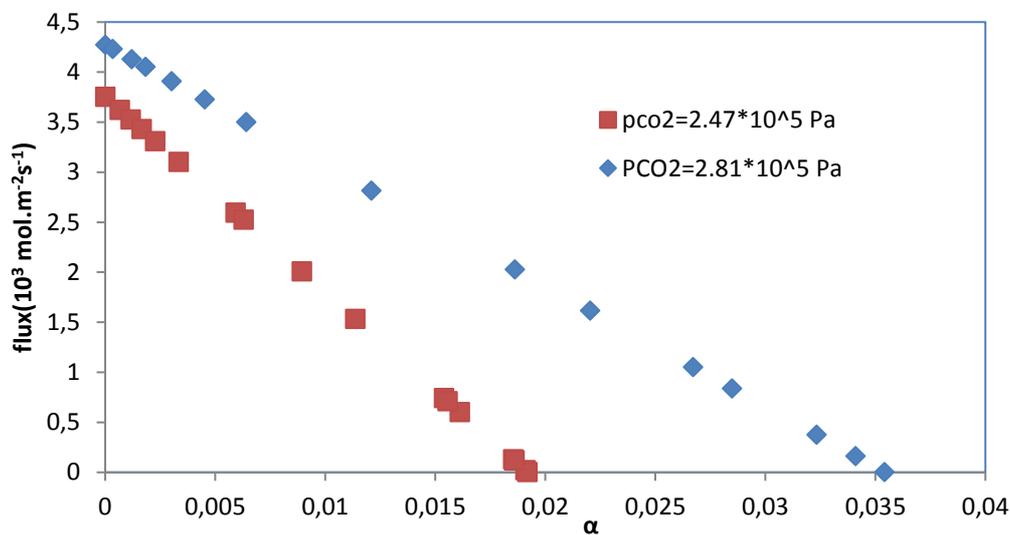
En ce qui concerne la MDEA 40wt%, nous avons trouvé une constante cinétique de même ordre de grandeur que la littérature, ce qui nous a permis de valider nos données de test d'absorption par l'appareillage utilisé.

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

### II. 2. 2. 6.1 Influence de la pression partielle du CO<sub>2</sub>

Il est clair que d'après la figure II.11, la réaction d'absorption est beaucoup plus élevée pour les faibles pressions de CO<sub>2</sub>, à titre d'exemple si on fixe un flux d'absorption de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , la pression  $P_{\text{CO}_2} = 2.47 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , nous donne un taux de charge d'environ  $\alpha = 0.01$  par contre pour le même flux avec une pression  $P_{\text{CO}_2} = 2.81 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , le taux de charge est d'environ  $\alpha = 0.02$ , le facteur d'accélération instantanée est d'autant plus élevé que la pression en CO<sub>2</sub> est faible, selon la relation .

$$E_i = 1 + \frac{D_{\text{reactif}} * C_{\text{reactif}}}{D_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2}} = 1 + \frac{D_{\text{reactif}} * C_{\text{reactif}} * H_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2} * C_{\text{CO}_2} * P_{\text{CO}_2}} \quad (27)$$



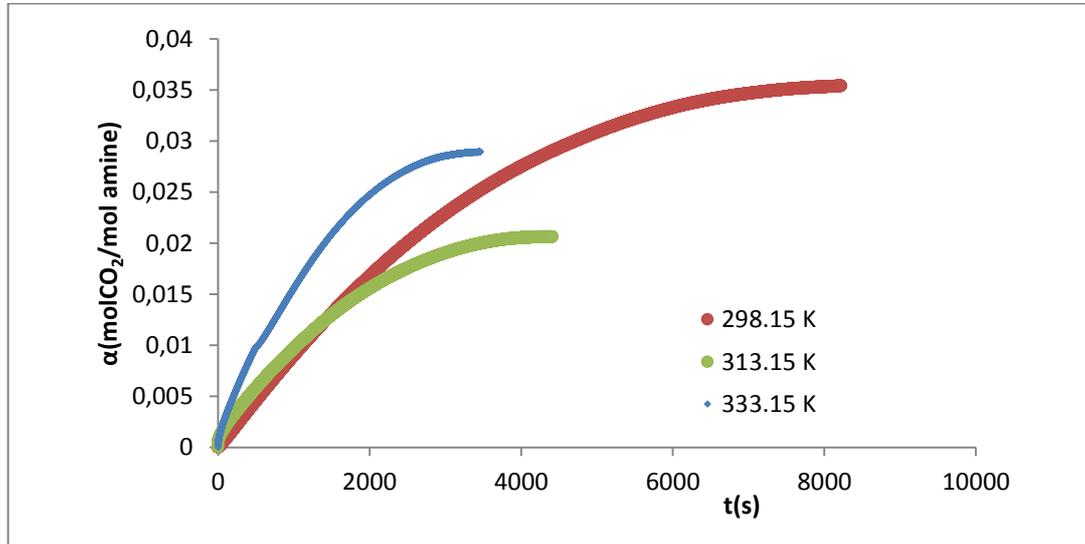
**Figure II.11 : variation du flux en fonction du taux de charge et de  $P_{\text{CO}_2}$ , solvant MDEA37wt%+HA 3wt% à 298 K**

### II. 2. 2. 6.2 Influence de la température

Il est clair que d'après la figure II.12, l'augmentation de la température pour le mélange sélectionné MDEA37wt% +HA3wt%, permet d'activer la réaction d'absorption pour un temps d'absorption inférieur à environ 2000s, cela est dû au fait qu'au début d'absorption le mélange est homogène, le contact entre le CO<sub>2</sub> + MDEA + HA + eau est parfait, par contre lorsque le temps d'absorption dépasse 2000 s on aura deux phases entre l'Hexylamine et le CO<sub>2</sub> et eau,

## Chapitre II : Mise en œuvre d'un nouveau solvant de captage du CO<sub>2</sub>

ce qui minimise le contact est donc une chute de la cinétique . On peut dire aussi que le mélange présente une meilleure solubilité à 298 K.



**Figure II.12: variation du taux de charge en fonction de la température, MDEA37wt% +HA3wt%**

### II.3 Conclusion

Les tests d'absorption de CO<sub>2</sub> par les différents mélanges MDEA 40wt%, MDEA 37wt% + HA 3wt%, MDEA 35wt% + HA 5wt% et MDEA 33wt% + HA 7wt% et à différentes températures 298, 313,1 et 333K ont montré que l'ajout de faible quantité de l'Hexylamine permet d'activer la réaction d'absorption, ainsi la réaction d'absorption de CO<sub>2</sub> par le mélange MDEA37wt%+HA3wt% est du pseudo premier ordre, l'énergie d'activation est de l'ordre de 22 KJ/mol, très faible par rapport à celle du MDEA 40wt% qui est de l'ordre de 45KJ/mol, ce qui signifie une réduction de l'énergie de régénération et donc le cout totale de captage .

## Chapitre III :

État de l'art en capture de CO<sub>2</sub>  
dans l'industrie du ciment

# Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

## III.1 Introduction

L'industrie du ciment est considérée parmi les industries les plus émettrices de CO<sub>2</sub>, les principales sources de CO<sub>2</sub> dans la fabrication du ciment proviennent de la formation du clinker et de la combustion du carburant.

Une caractéristique particulière de l'industrie du ciment, est le fait que dans une cimenterie moderne, 60% du CO<sub>2</sub> émis par une usine de ciment résulte de la calcination de calcaire, 30% à partir de la combustion de combustibles dans le four et les 10% restants des autres opérations en aval de l'usine (Barker, 2013).

## III.2. Description du procédé de fabrication du ciment portland

Ils existent trois procédés de fabrication utilisés à l'échelle industrielle :

Voie humide :

Le cru est transformé en une pâte fluide par adjonction d'eau (entre 30 et 40% d'eau) avant d'entrer dans le four.

Voie semi-sèche :

Le cru est aggloméré en granules par humidification avant la cuisson.

Voie sèche :

Le cru entre dans le four sous forme de poudre, cette technique est aujourd'hui utilisée quasiment tout le temps car plus économique.

Nous allons détailler uniquement le procédé de fabrication de ciment par voie sèche qui est le plus utilisé et le plus répandu car le moins cher.

Extraction et concassage des matières premières

Les matières premières sont extraites de carrières généralement à ciel ouvert, les blocs obtenus sont réduits en éléments d'une dimension maximale de 150 mm dans des concasseurs

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

situés, en principe, sur les lieux mêmes de l'extraction. Les matières premières sont acheminées vers des halls de stockage.

### Préparation de la matière première

Les grains de calcaire et d'argile sont intimement mélangés par broyage, dans des proportions définies en un mélange très fin, le « cru », à ce niveau, des corrections de composition peuvent être effectuées en incorporant, en faible proportion, de la bauxite, de l'oxyde de fer, etc. Le mélange cru est préparé automatiquement en fonction de la technique de fabrication utilisée.

### Homogénéisation

Cette opération peut être réalisée soit dans un hall où un mélange homogène est obtenu en disposant la matière en couches horizontales juxtaposées, puis en la reprenant verticalement avec une roue-pelle ; soit dans un silo vertical par brassage par air comprimé.

### Cuisson du cru

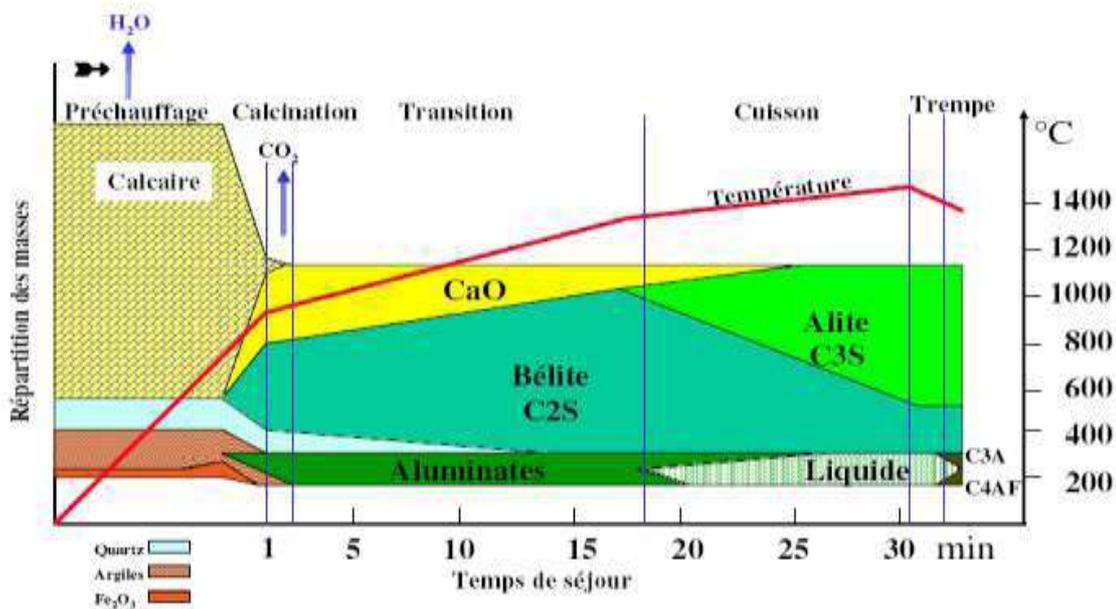
Les fours utilisés pour l'obtention du clinker sont de forme cylindrique, ils tournent lentement à 1 à 3 tours par minute, leur longueur est d'environ 100 mètres et leur diamètre environ 5 mètres. Ils sont légèrement inclinés par rapport à l'horizontale de telle sorte que le cru entre par la partie la plus haute du four. Le brûleur est situé au fond du four et produit une flamme à environ 2000°C. Il s'établit un gradient thermique entre l'entrée du four et la sortie de celui-ci de 800°C à 1500°C environ, avant d'entrer dans le four, le cru sous forme de poudre traverse un échangeur de chaleur dans lequel circulent en sens inverse les gaz très chauds qui s'échappent du four. Le cru est donc préchauffé à une température d'environ 800°C quand il atteint le début du four. La durée de séjour dans le four est d'environ une demi-heure (Abdo, 2014).

A partir de 700°C environ, la première réaction de transformation de clinkérisation commence à se produire. Le carbonate de calcium issu du calcaire subit une réaction de décarbonatation selon la réaction suivante :



## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

On obtient alors de la chaux vive (CaO) accompagnée d'un important dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>, sous l'effet de la chaleur, on observe une scission de l'argile en silice (SiO<sub>2</sub>), en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et en oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A partir d'environ 1300°C les réactions de clinkérisation se poursuivent. La figure III.1 représente la répartition de la masse du cru le long du four en fonction de la température et du temps de séjour.



**Figure III.1 : Répartition de la masse du cru le long du four en fonction de la température et du temps de séjour (Abdo, 2014).**

### Broyage du clinker

On ajoute du gypse (minéral de formule CaSO<sub>4</sub> 2(H<sub>2</sub>O)) (3 à 5 %) au clinker refroidi afin d'apporter des sulfates qui permettent de ralentir la prise du ciment puis le tout est broyé en une fine poudre (grains de 40 microns environ), la poudre obtenue est du ciment Portland.

Pour obtenir d'autres types de ciments, on mélange avant broyage d'autres composés comme les résidus de la sidérurgie (laitier de hauts fourneaux), des cendres volantes de centrales électriques, etc.

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO2 dans l'industrie du ciment

### Stockage et expédition

Le ciment est stocké dans des silos puis expédié soit dans des sacs de 50 kg ou bien en vrac par les camions et les wagons.

La figure III.2 résume les différentes étapes de fabrication du ciment par voie sèche de la matière première à l'expédition.

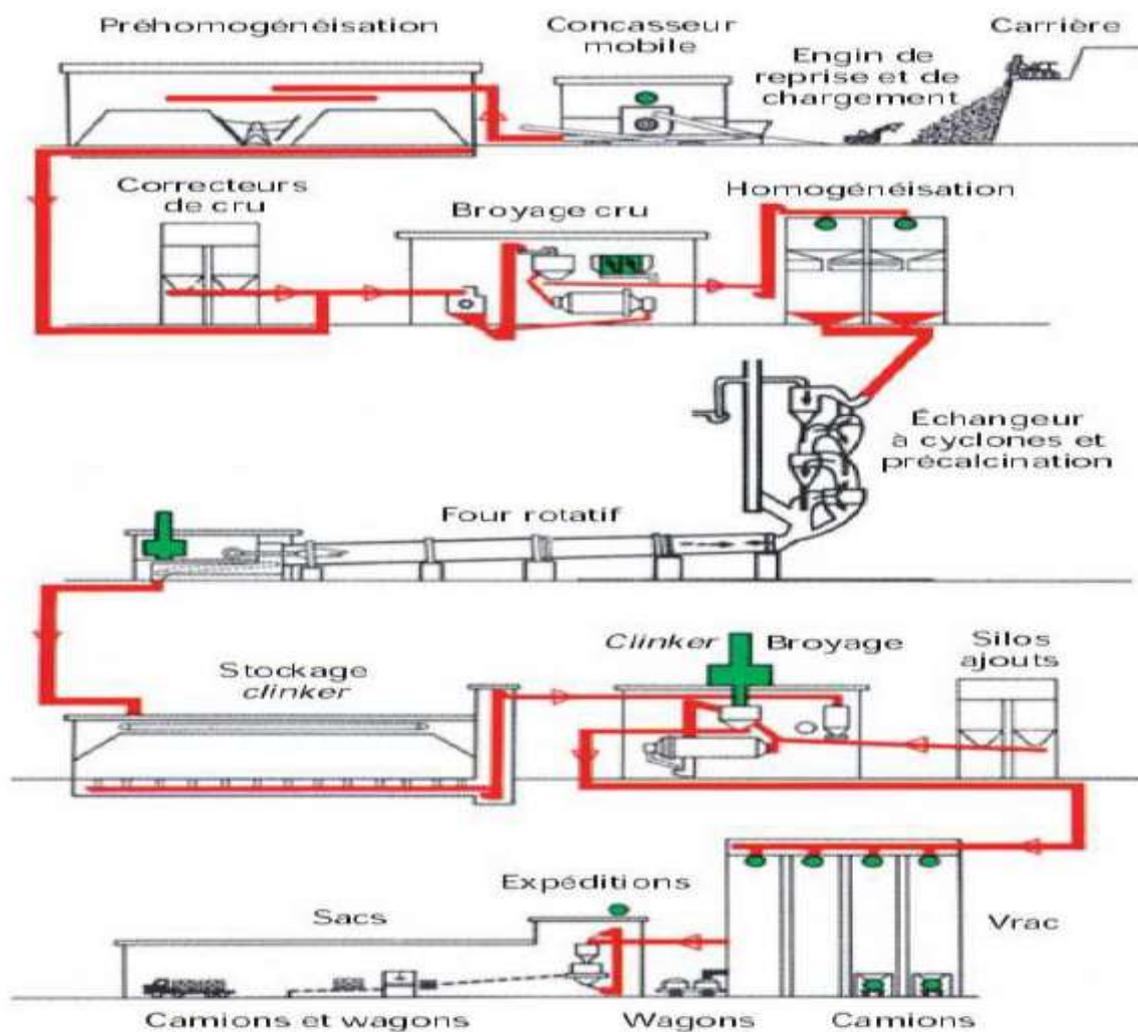


Figure III.2 : Etapes de fabrication du ciment par voie sèche(Abdo, 2014)

# Chapitre III : État de l'art en capture de CO2 dans l'industrie du ciment

## III.3 Production et consommation du ciment

### III.3.1 la Production et la consommation mondiale de ciment

La production mondiale de ciment a augmenté régulièrement au cours de nombreuses années, atteignant environ 2.500 millions de tonnes en 2006. Le taux de croissance moyen a été de 5,5% par an au cours de la période de 1990 à 2006 et le taux moyen a accéléré à 8,7% par an depuis 2002. La Chine représente désormais près de la moitié de toute la production mondiale de ciment (IEA 2008) (figure III.3).

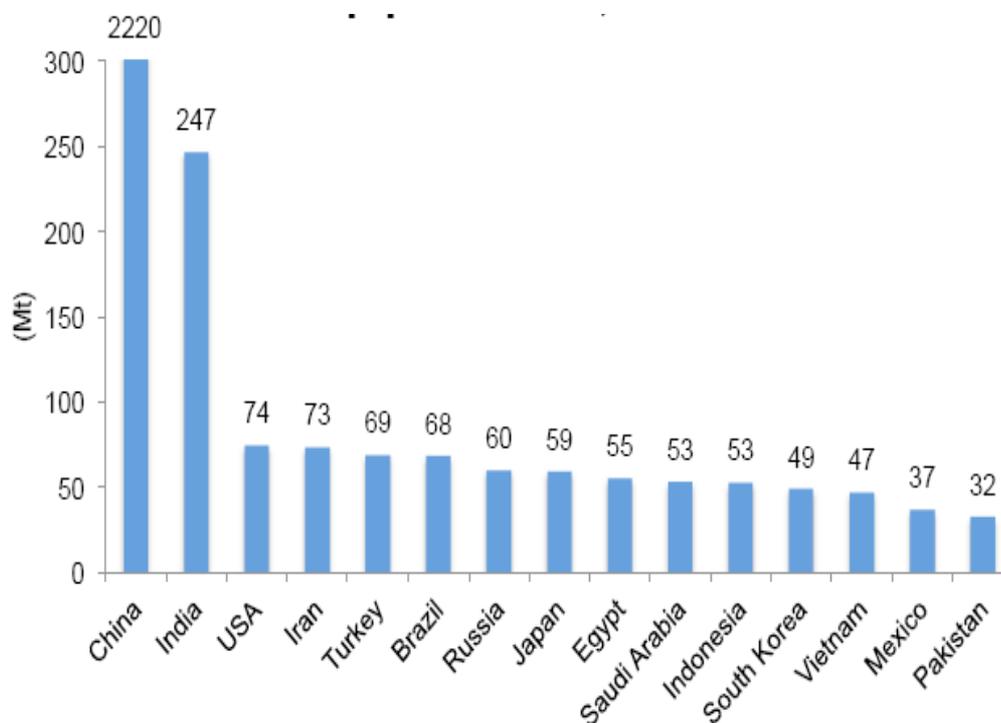


Figure III.3 : les 15 pays producteurs de ciment dans le monde en 2012 (IEA ,2008)

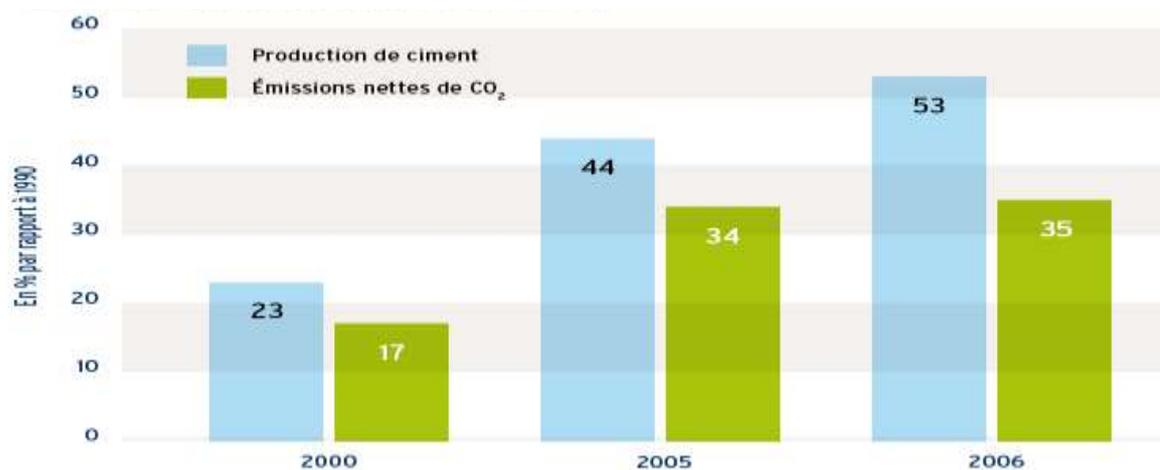
La chine demeure le premier producteur de ciment dans le monde, elle représente 59% de la production mondiale de ciment en 2014, suivis par l'Inde (7%) et les États-Unis (2%) (Voir tableau III.1). L'UE-28 représentait 4%. Dans l'UE, la production de ciment a diminué de 1,6% (Olivier et al. 2015).

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

**Tableau III.1: Les tendances récentes de la production de ciment dans les 10 premiers pays producteurs et dans l'UE-28 se situent à 2014 (en millions de tonnes)(Olivier et al. 2015).**

country	2010	2011	2012	2013	2014	Changement en 2014(%)	Part dans le total mondial en 2014%
La chine	1.88	2100	2210	2315	2365	2.3	58.5
L'inde	220	250	270	280	280	0.0	6.9
U.E	188	193	169	165	163	-1.6	4.0
U.S.A	66	68	74	77	83	7.7	2.0
Iran	61	66	70	72	75	4.2	1.9
Turkey	63	63	64	71	75	5.1	1.9
Brazil	59	64	69	70	72	2.9	1.8
Russie	50	56	62	66	69	3.9	1.7
Arabie saoudite	48	51	56	57	63	10.5	1.6
Indonésie	39	45	51	56	60	7.1	1.5
Vietnam	56	58	56	58	60	3.4	1.5
Total	3350	3650	3835	3975	4045	1.8	100

L'augmentation de la production du ciment a augmenté aussi les émissions de CO<sub>2</sub>, la figure III.4 et le tableau III.2 illustre cette relation.



**Figure III.4: évolution de la production de ciment et des émissions de CO<sub>2</sub> dans le monde (IEA, 2008).**

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

**Tableau III.2 : Tendances récentes des émissions de CO<sub>2</sub> provenant de la production de clinker de ciment dans les 10 premiers pays producteurs et dans l'UE-28, classées en 2014 (unité: Mt CO<sub>2</sub>)(Olivier et al. 2015).**

contry	2010	2011	2012	2013	2014	Changement en 2014(%)	Part dans le total mondial en 2014%
La chine	604	684	712	745	762	2.3	52.7
L'inde	83	92	99	102	102	0.0	7.1
U.E	78	76	65	64	63	-1.6	4.4
U.S.A	31	32	35	36	39	7.7	2.7
Iran	29	28	30	34	36	5.1	2.5
Turkey	27	28	30	31	32	4.2	2.2
Brazil	22	25	26	28	29	3.9	2.0
Russie	25	25	26	27	27	1.0	1.9
Arabie saoudite	21	21	24	24	27	10.5	1.9
Indonésie	25	26	24	25	26	3.4	1.8
Vietnam	18	20	22	24	26	7.1	1.8
Total	1220	1315	1370	1420	1445	1.9	100

### III.3 .2 Production du ciment en Algérie

L'Algérie a connu une croissance économique significative, qui a été marquée par un développement important de l'industrie. En conséquence, un grand nombre d'industries s'est établi dans le nord du pays, près des grandes zones urbaines et le développement durable n'a pratiquement pas été pris en compte.

Les technologies ont été choisies exclusivement en fonction du critère de productivité et très souvent aux dépens de la pollution. L'Algérie doit donc faire face aujourd'hui à un grave problème de pollution. L'industrie, et plus concrètement le secteur des mines et des industries pétrochimiques, chimiques et métallurgiques, est le principal responsable de la pollution du pays.

L'industrie est concentrée dans les zones littorales (moins de 2 % de la surface totale du pays), où il existe également une plus grande densité de population (autour des grandes zones urbaines industrialisées et des villes, principalement à Alger, Oran, Constantine, Annaba et Skikda). Le secteur industriel privé est composé dans sa grande majorité de petites et

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

moyennes entreprises(PME), dont le nombre oscille entre 25 000 et 35 000. 93 % d'entre elles sont des micro-entreprises avec moins de 10 travailleurs. Ces PME se retrouvent dans toutes les branches d'activité, surtout dans les secteurs du textile et de la confection, du tannage et de la cordonnerie, des matériaux de construction, de l'agroalimentaire ainsi que dans les industries de transformation, et elle génère une grande quantité de déchets et d'eaux résiduaires. Les principaux impacts de l'industrie sur l'environnement en Algérie sont :

- La dégradation de la qualité de l'air (émissions de polluants atmosphériques, tels que les gaz de combustion, les fumées et la poussière, les vapeurs de métaux lourds, etc.).
- La pollution des ressources hydriques (rivières, nappes phréatiques, barrages, eaux du littoral, etc.).
- La génération de déchets industriels.
- Les principales zones d'activités industrielles du pays s'étendent le long du littoral.

Le secteur du ciment, comme beaucoup d'autres de l'économie algérienne, est de plus en plus Privatisé. Le pays réalise des efforts pour attirer des investisseurs potentiels, ce qui améliorera les opportunités dans le secteur. La consommation de ciment en Algérie a augmenté de 6,1 % en moyenne entre 1997 et 2003, suite à un important développement du secteur de la construction du pays. La construction de nouveaux logements et d'un plus grand nombre d'infrastructures contribue à une augmentation de la demande nationale en ciment.

La production du ciment en Algérie est dominée par le Groupe Industriel des Ciments d'Algérie (GICA) qui regroupe douze cimenteries du pays, la production de ciment en 2017 de l'entreprise publique GICA atteint 13.950.660 tonnes soit une augmentation de 1.346.615 tonnes supplémentaires (11%) sur la production de 2016. L'augmentation de la production est consécutive aux investissements du GICA pour augmenter ses capacités de production notamment la cimenterie de Aïn El Kebira (Sétif) qui en 2017 a produit 2,9 millions de tonnes de ciment soit 1,4 millions de tonnes supplémentaires par rapport à l'année 2016.

Enfin la production de ciment de GICA en 2017 représente approximativement plus de 70% de la production totale au niveau national, le ciment des sociétés privées étrangères (Ciments Lafarge notamment) et locales, produisant le reste, soit 30%.

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO2 dans l'industrie du ciment

---

L'augmentation de la production de GICA en 2017, permet à l'Algérie de baisser la facture des achats de ciment à l'étranger dont le montant en 2016 est de 260 millions de dollars alors qu'il était de 448 millions de dollars en 2015.

A l'horizon 2019, GICA compte augmenter sa production à près de 23 millions de tonnes. Pour atteindre cet objectif, le groupe prévoit l'extension des capacités de production de quatre de ses cimenteries en exploitation et la réalisation prochaine de deux nouvelles usines de ciment. En outre, les projets d'installation de nouvelles lignes de production dans les cimenteries de Zahana (Mascara) et de Béni Saf (AïnTémouchent) devraient générer une capacité additionnelle de 3,5 millions de tonnes/an.

GICA compte 23 filiales dont 12 cimenteries, trois sociétés de production de granulats, un centre de formation de l'industrie des ciments (Cfic) et un centre d'études et de services technologiques de l'industrie des matériaux de construction (Cetim).

En 2014, l'Algérie a importé 5,72 millions de tonnes de ciment, en hausse de près de 30% par rapport à 2013 (4,43 millions de tonnes), selon le centre national de l'informatique et des statistiques des douanes (Cnis).

En 2018, l'Algérie lance la première opération d'exportation de ciment. C'est vers le Niger que la cimenterie d'Aoulef, dans la wilaya d'Adrar, a acheminé par voie terrestre quelque 950 tonnes de ciment gris, selon un communiqué du ministère de l'Industrie et des Mines.

La cimenterie, qui appartient au groupe privé El-Hamel, entrée en production en décembre dernier, compte poursuivre ses exportations de manière régulière dans le futur, avec des quantités encore plus importantes.

D'une capacité de production de 1,5 million de tonnes par an, la cimenterie d'Aoulef prévoit de consacrer une grande partie de sa production à l'exportation pour atteindre environ un (01) million de tonnes par an dans un futur proche

Avec ces opérations d'exportation, l'Algérie est ainsi passée d'un grand importateur de ciment à un pays exportateur grâce à la politique tracée par les pouvoirs publics qui a permis

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

l'émergence d'une véritable industrie cimentière avec une production qui a dépassé les 25 millions de tonnes/an .

L'industrie du ciment est l'une des plus grandes sources industrielles mondiale d'émissions de CO<sub>2</sub>, elles sont estimées à 1,8 Gt/an en 2005(IEA 2008), elles représentent 6% des émissions mondiales de l'utilisation des combustibles fossiles, l'industrie du ciment représente une bonne opportunité pour le captage du CO<sub>2</sub> à cause de la concentration élevée de CO<sub>2</sub> dans les fumées (environ 25% mole pour le procédé voie sèche, IEA 2008).

### **III.4. Capture du CO<sub>2</sub> au niveau des cimenteries**

#### **III.4.1. Choix de la technique de capture du CO<sub>2</sub> à appliquer au niveau de cimenteries**

Deux voies de captage de CO<sub>2</sub> dans une cimenterie sont utilisées post combustion et oxycombustion. La précombustion permet uniquement d'éliminer le CO<sub>2</sub> issu de la réaction de combustion, alors que la source principale d'émission de CO<sub>2</sub> est la réaction de calcination. Une troisième voie est actuellement testée c'est Ca-Looping Cycle.

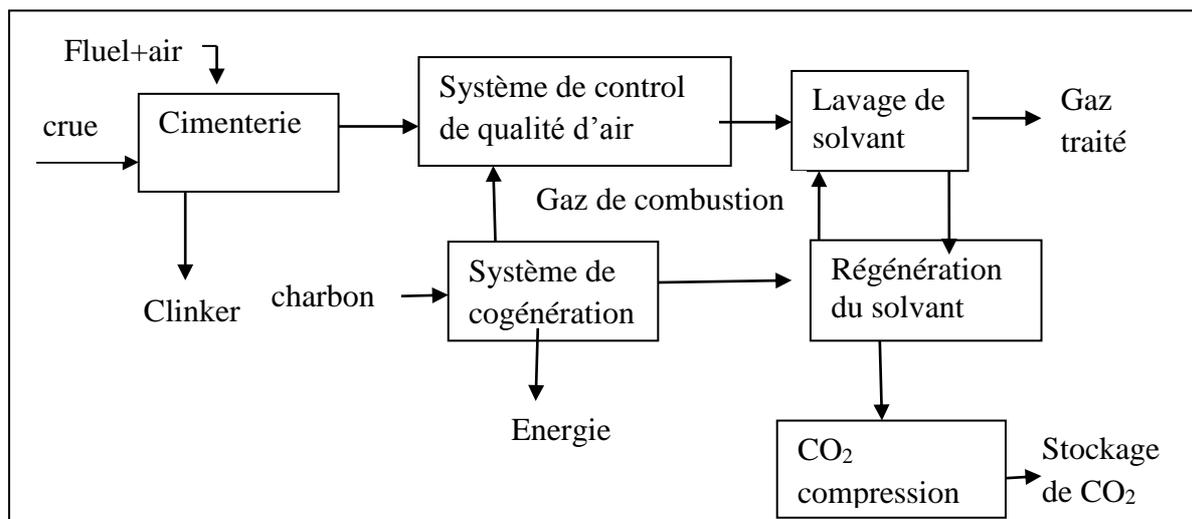
#### Procédé Post combustion

Le procédé post combustion : est un procédé en aval, il n' affecte pas le cœur du processus de production de ciment, l'ajout principal à l'usine serait une colonne d'absorption de CO<sub>2</sub>, une colonne de régénération et un compresseur pour augmenter la pression de CO<sub>2</sub> produit selon son utilisation, ainsi qu'une source d'approvisionnement en vapeur nécessaire à la régénération du solvant .

Le flux de gaz issu d'une cimenterie à une concentration relativement élevée de CO<sub>2</sub>(entre 15 et 30% en volume), plus élevée que pour la centrale à charbon(3-15% en volume), donc principalement les technologies de captage en post combustion dans le cas de centrales thermiques sont applicables pour l'industrie du ciment. Les solvants utilisés dans le lavage postcombustion qui sont en cours de développement pour la capture dans une centrale à charbon serait en principe adapté en cimenterie.

Un enjeu majeur pour la capture postcombustion est la fourniture de vapeur à basse pression pour la régénération de solvant (figure III.5).

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment



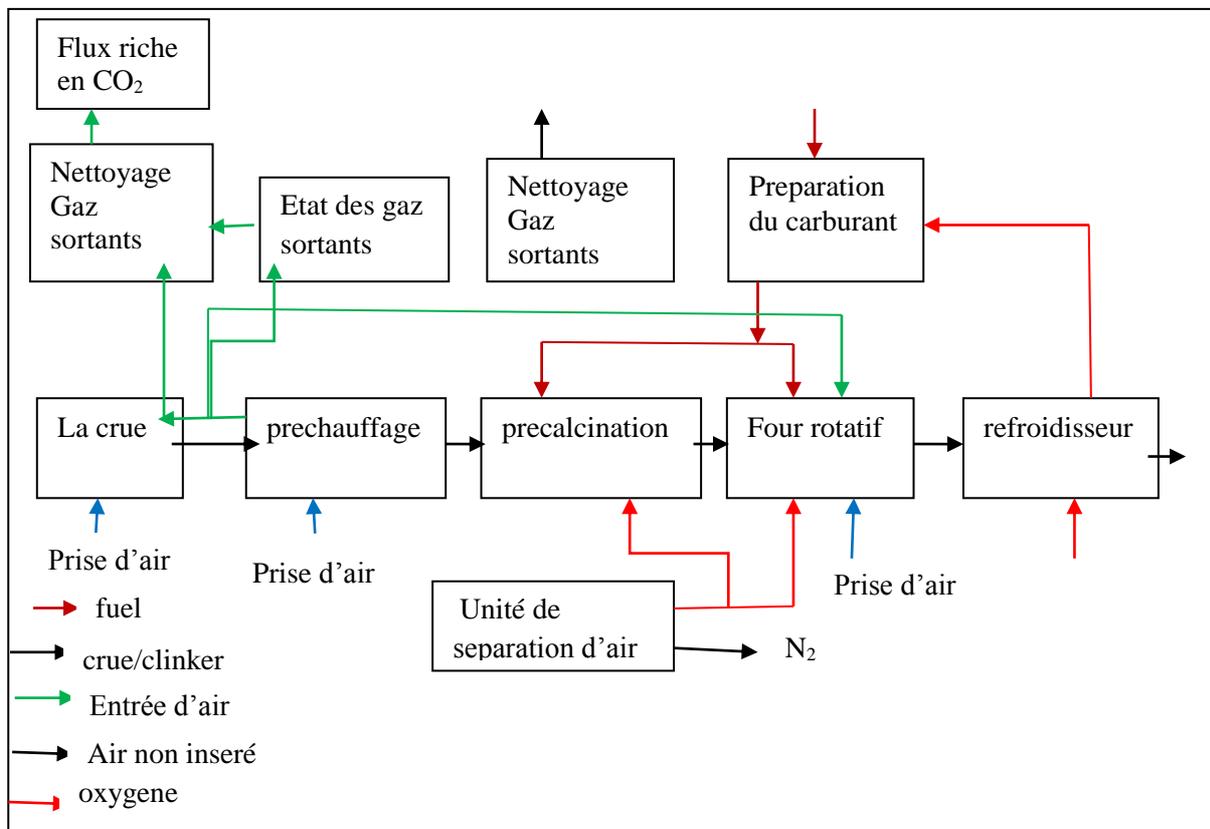
**Figure III.5: unité de captage post combustion d'une cimenterie (Barker,2013).**

Selon le rapport (IEA, 2008), la vapeur basse pression nécessaire pour la régénération du solvant peut être fournie par l'installation d'un système de cogénération qui produit de la chaleur et de l'électricité, l'électricité produite par les centrales de cogénération peut satisfaire tous les besoins en électricité de l'usine de ciment et de capture du CO<sub>2</sub>.

### L'oxy-combustion

En ce qui concerne l'oxy-combustion, le combustible est brûlé avec de l'oxygène produit dans l'unité de séparation cryogénique de l'air, certains gaz riches de combustion de CO<sub>2</sub> est recyclé pour contrôler la température de la flamme, les gaz de combustion avec la concentration de CO<sub>2</sub> d'environ 80% mol (base sèche) est purifié à 95% par simple unité de séparation cryogénique pendant la compression, des puretés élevées peuvent être obtenue en employant le cas échéant la distillation cryogénique (figure III.6).

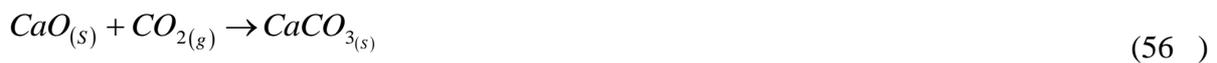
## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment



**Figure III.6 : unité de captage oxy-combustion de CO<sub>2</sub> issue d'une cimenterie (Barker ,2013).**

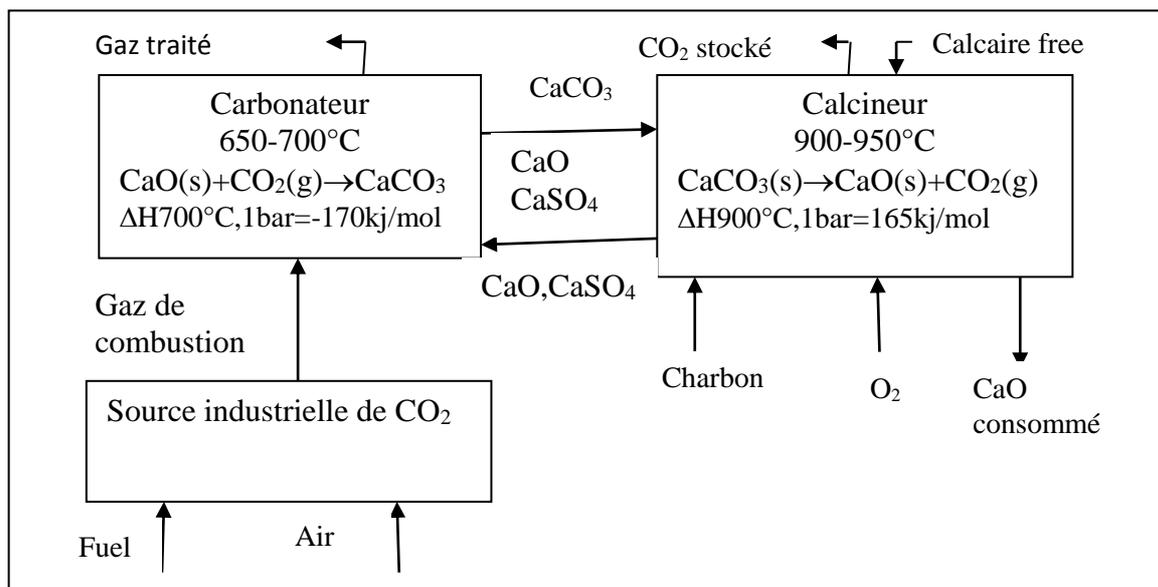
### Ca-Looping Cycle

L'utilisation **du calcaire** (« Ca-Looping Cycle »), ce procédé est basé sur la réaction réversible suivante se déroulant à haute température (supérieure à 650°C) :



Il consiste à envoyer le flux gazeux à traiter issu d'une unité industrielle (la technique étant applicable de façon générale à toute installation industrielle) vers un four (carbonateur) riche en CaO, et en chauffant jusqu'à une température de 650°C à 700°C, la réaction inverse de la calcination se déroule et permet d'obtenir du carbonate de calcium. Comme montré dans la figure III.7.

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

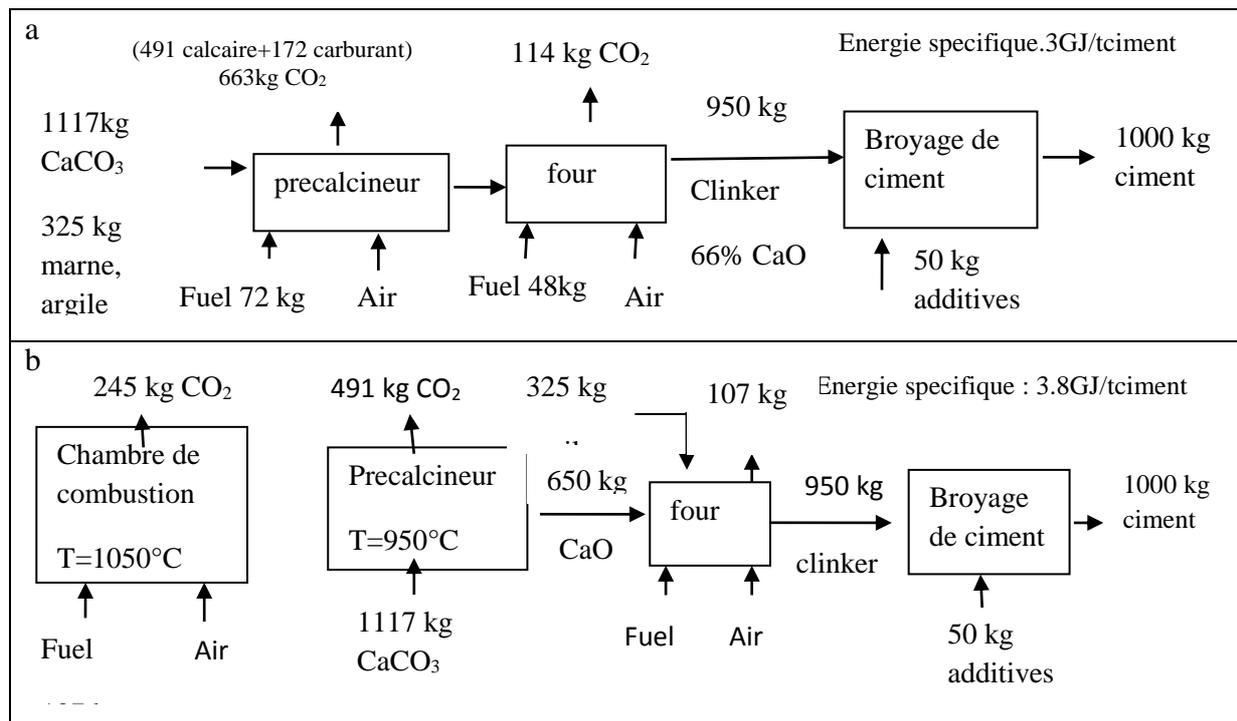


**Figure III.7 : Schéma de principe général de la technique de capture du CO<sub>2</sub> par utilisation du calcaire (Dean et al. 2010)**

Ce dernier est ensuite dirigé vers un calcinateur où la température peut atteindre 900 à 950 °C, on injecte de l'oxygène, le CO<sub>2</sub> est régénéré et peut être recyclé dans le premier four, ce qui permet d'avoir un flux concentré de CO<sub>2</sub>, nécessitant ensuite une phase de refroidissement et d'épuration éventuelle.

Une étude de Dean et al. (2010) sur l'intérêt d'une intégration de cette technique dans une cimenterie et sa comparaison avec une autre cimenterie ne disposant pas de cette technique en termes de bilan de CO<sub>2</sub> (figure III.8) permet de conclure :

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment



**Figure III.8 : comparaison de cimenterie sans (a) et avec intégration de la capture du CO<sub>2</sub> par utilisation du calcaire (b) (Dean et al. ,2010)**

-En se basant sur une production d'une tonne de ciment, la cimenterie non équipée d'un système de capture du CO<sub>2</sub> conduit à des émissions de CO<sub>2</sub> s'élevant à 663 kg au niveau du précalcineur et 114 kg au niveau du four de clinkérisation, ces émissions de CO<sub>2</sub> étant accompagnées d'émissions d'autres composées de type SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.

-Dans le cas de cimenterie équipée d'une technique de captage par utilisation du CaO, près de 60% des émissions de CO<sub>2</sub> obtenues en sortie du précalcineur (soit 491 kg) correspondent à un flux riche en CO<sub>2</sub> et potentiellement utilisable en vue du stockage géologique. L'auteur indique également qu'un système de récupération énergétique Devrait être prévu afin de récupérer l'énergie provenant de ce procédé.

Notons que l'intégration de la capture du CO<sub>2</sub> par utilisation de CaO conduit à une augmentation de la consommation énergétique de 25%, elle passe de 3 GJ/t<sub>ciment</sub> à

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

3,8GJ/t<sub>ciment</sub>, utilisée pour la cimenterie elle-même, pour la phase de production d'oxygène (ASU) et la phase de purification et /ou compression du CO<sub>2</sub>.

Notre étude s'intéresse sur le captage du CO<sub>2</sub> post combustion en utilisant un solvant aminé, ce procédé est simple à mettre en œuvre dans nos cimenteries. Toutefois une série de mesures est nécessaire pour la mise en œuvre que nous citons dans ce qui suit.

### III.4.1.1 Traitement des fumées

Des traitements préalables sont exigés pour minimiser certains gaz qui ont une influence majeure sur le procédé de captage Postcombustion comme :

#### **-Dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).**

La concentration de SO<sub>2</sub> dans le gaz de combustion du processus de ciment est importante pour la capture postcombustion avec des amines. Les amines réagissent avec les composés acides pour former des sels qui ne sont pas dissociables. Il est rapporté que la concentration en SO<sub>2</sub> à l'entrée du processus d'absorption par l'amine devrait être limitée à environ 10 ppm. La concentration en SO<sub>2</sub> dans le gaz de fumée d'une usine de ciment est très dépendante de la concentration de sulfure dans la farine crue utilisée.

#### **- dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>).**

Les émissions de NO<sub>x</sub> dans les gaz de combustion à un effet négatif pour les systèmes d'absorption par amine, cela est dû à la dégradation du solvant. En particulier, NO<sub>2</sub> réagit avec le solvant pour former des sels stables à la chaleur. Les émissions de NO<sub>x</sub> associées à des fours à ciment varient généralement entre 200 et 3000 mg / Nm<sup>3</sup>.

#### **-poussière.**

Le processus produit des quantités importantes, autour de 3000 mg / Nm<sup>3</sup>, de poussière dans les gaz de fumée. La poussière est généralement éliminée par précipitateurs électrostatiques (ESP) ou des filtres à manches. La présence de poussière réduit l'efficacité du processus

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

d'absorption d'amine. D'autre part pour que le procédé post combustion soit efficace économiquement le niveau de poussière doit être inférieure à 15 mg / Nm<sup>3</sup>.

### **- Exigences de la vapeur supplémentaire.**

Un des problèmes majeurs de la capture de CO<sub>2</sub> en post combustion dans une cimenterie est la grande exigence de vapeur. Les conditions de vapeur requises sont environ 3,5 bars et 140-150°C (Barker et al. 2009).

### **-conditions réductrices.**

Il est reconnu que le clinker ne doit pas être généré dans des conditions réductrices et qu'un excès d'O<sub>2</sub> est maintenue dans le processus. La concentration en O<sub>2</sub> doit être supérieure a 2% masse dans le préchauffage, pré calcination et le four. La teneur en O<sub>2</sub> nécessaire à l'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'amine est supérieure à 1,5% volume.

### **-réduction de la chaleur pour la colonne d'absorption.**

Le gaz de combustion sort du processus de ciment de brut à environ 110 ° C, il doit être refroidi à environ 50 ° C pour répondre à la température idéale pour l'absorption de CO<sub>2</sub> par l'amine. Ce refroidissement peut prendre place dans le système de désulfuration des gaz de combustion (DGC).

### **-autres gaz.**

L'acide chlorhydrique peut être présent en petites quantités dans les gaz de combustion du ciment, les concentrations sont environ 8 mg / Nm<sup>3</sup>. La présence de composants acides va réduire l'efficacité du processus d'absorption.

Le flux de gaz à partir de la fabrication du ciment est favorable pour la capture du CO<sub>2</sub>, la concentration de CO<sub>2</sub> est grande, ce résultat exige de petites tailles pour la colonne d'absorption et de régénération la taille nécessaire des colonnes d'absorption sera d'environ 12 m de hauteur et 10m de diamètre, les colonnes de régénération ont le même diamètre, mais une hauteur de seulement 8 m (IEA rapport 2008).

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

### III.4.2 Revue bibliographique de captage de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

En ce qui concerne les recherches bibliographiques dans le domaine de captage dans l'industrie du ciment, ils existent peu de travaux, on peut citer :

Nazmul (2005) a fait une étude de simulation par le logiciel de simulation Aspen Plus<sup>TM</sup> pour le captage de CO<sub>2</sub> issue d'une cimenterie du CANADA en utilisant le solvant Monoethanolamine (MEA) à 30% masse avec différents taux de charge (0,05-0,3) et un taux de captage de CO<sub>2</sub> variant de 55-95% avec une production de CO<sub>2</sub> de 98 % mole, l'auteur a fait une étude de sensibilité pour voir l'influence de différents paramètres sur le cout de captage, d'autre part l'auteur a étudié trois cas différents, lorsque la cimenterie travaille à pleine capacité, à moyenne capacité et à faible capacité. La chaleur de régénération est estimée à 3,68GJ/t<sub>CO2</sub>

### III.4.3 La performances et le cout de captage de CO<sub>2</sub> dans une cimenterie

Ces performances sont résumées dans le tableau III.3

**Tableau III.3 : performance d'une cimenterie avec et sans captage du CO<sub>2</sub> (IEA, 2008)**

	unité	Sans captage	Captage postcombustion	Captage oxycombustion
<b>Carburant et energie</b>				
Alimentation en charbon	kt/an	63.3	291.6	72.1
Alimentation en coke	kt/h	32.9	32.9	27.1
Consommation total du carburant	MW	96.8	304.0	97.8
Consommation moyenne d'energie	MW	10.2	42.1	22.7
Production d'energie dans le site	MW	-	45.0	0.7
Consommation moyenne net d'energie	MW	10.2	-2.9	22
<b>CO<sub>2</sub> emis et capturé</b>				
CO <sub>2</sub> capturé	kt/h	-	1067.7	465
CO <sub>2</sub> emis dans le site	kt/h	728.4	188.4	282.9
CO <sub>2</sub> évité	kt/h	-	540	445.6
cimenterie	%	-	74	61
CO <sub>2</sub> associé à l'importation / exportation d'énergie	kt/h	42.0	-11.8	90.8
émission nette totale de CO <sub>2</sub>	kt/h	770.4	176.6	373.7
émission de CO <sub>2</sub> évitée, y compris la puissance	kt/h	-	593.8	396.8
Import et export	%	-	77.0	52

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

Les coûts des unités avec et sans capture sont résumés dans le tableau III.4

**Tableau III.4: résumé des coûts d'une cimenterie avec et sans captage du CO<sub>2</sub> (IEA, 2008)**

	unité	Sans captage	Captage postcombustion	Captage oxycombustion
<b>Coût d'exploitation</b>		263	558	327
carburant	€M	6.7	21.5	6.9
Energie	€M/an	4.0	-1.1	8.7
autre coût d'exploitation variable	€M/an	6.1	10.6	6.4
coût de fonctionnement fixe	€M/an	19.1	35.3	22.8
Charge en capital	€M/an	29.7	63.1	36.9
Coût total	€M/an	65.6	129.4	81.6
<b>coût de production de ciment</b>		65.6	129.4	81.6
<b>Coût de réduction de CO<sub>2</sub></b>				
Coût /tonne de ciment produit	€/t	-	63.8	16
Coût /tonne de CO <sub>2</sub> capturé	€/t	-	59.6	34.3
Coût /tonne de CO <sub>2</sub> évité	€/t	-	107.4	40.2

La capture des émissions de CO<sub>2</sub> sur le site de l'usine de ciment est de 74%, mais en tenant compte de CO<sub>2</sub> dû à la production d'électricité, les émissions augmentent à 77%. Ceci a pu être porté à 93% si le pourcentage de capture a été augmenté à 95%. Le coût de captage des émissions de CO<sub>2</sub> est élevé à € 107 / t<sub>CO2</sub>(IEA, 2008).

Une étude de modélisation pour l'évaluation du coût du captage post combustion de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie a été faite par l'université de Regina Canada pour un taux de captage de 95% en utilisant le solvant MEA (IEA, 2008), la modélisation a été basé sur les premières données fournies par Mott Macdonald, les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau III.5. Deux options pour atteindre le taux de capture de 95%, le taux de charge de CO<sub>2</sub> et les débits de liquides ont été prises en considération.

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

**Tableau III.5 : données de modélisation du captage de CO<sub>2</sub> par MEA, taux de captage 95%**

Paramètre	Option 1	Option 2
Débit d'alimentation du flux gazeux	4680	4680
<b>Absorption par MEA</b>		
Concentration massique (w/w)	30	30
Taux de charge pauvre (mol CO <sub>2</sub> /mol amine)	0,22	0,18
Taux de charge riche (mol CO <sub>2</sub> /mol amine)	0,45	0,43
Le débit du liquide (t/h)	3,823	3,485
<b>La régénération du solvant</b>		
Demande d'énergie (kJ/kg CO <sub>2</sub> )	3,384	4,832
Pression de vapeur (MPa)	0,35	0,35
CO <sub>2</sub> capté (t/jour)	4,429	4,429

Gervasi et al.(2014) ont fait une simulation de captage de CO<sub>2</sub> issue d'une cimenterie par le logiciel Aspen Hysys en utilisant le modèle thermodynamique Kent-Eisenberg, le solvant utilisé est le MonoEthanolAmine (MEA) , la concentration de CO<sub>2</sub> dans le flux gazeux varie de 20 à 30% masse, la chaleur de régénération du solvant estimé est de 3,71 GJ/tco<sub>2</sub> pour un taux de captage de 85% et une pureté de CO<sub>2</sub> de 98%, les auteurs ont testé trois configurations différentes du procédé de captage afin de minimiser le cout de captage, ces configurations sont :

- le diviseur du flux (striper split feed SSF) : cette configuration consiste à diviser le flux sortant de la colonne d'absorption (solvant riche en CO<sub>2</sub>) après pompage en deux flux l'un est chauffé par le flux sortant du régénérateur et l'autre passe directement vers le régénérateur sans chauffage.

- Compression de vapeur d'amine pauvre sortant du régénérateur (Lean vaporcompressor LVC) : dans cette configuration l'amine régénérée sortant de la colonne de régénération est entrée dans un flash pour éliminer la vapeur, et ensuite la recycler dans la colonne de régénération.

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

- la troisième configuration est de prendre les deux configurations précédentes en même temps.

Les résultats de cette étude sont montrés dans le tableau III.6, nous remarquons une diminution de l'énergie de régénération par rapport au procédé standard avec le MEA 30 % mass.

**Tableau III.6 : comparaison des résultats de simulation pour les différentes configurations du procédé** (Gervasi et al. 2014)

données	Cas de base	SSF	LVC	SSF+LVC
(L/G)vol dans la colonne d'absorption	$9.91 \cdot 10^{-3}$	$9.75 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$9.71 \cdot 10^{-3}$
Composition de gaz a traiter(fraction mol)				
CO <sub>2</sub>	0.044	0.044	0.043	0.044
N <sub>2</sub>	0.865	0.866	0.866	0.864
O <sub>2</sub>	0.03	0.029	0.029	0.03
H <sub>2</sub> O	0.061	0.068	0.062	0.062
MEA	$1.97 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^{-4}$	$1.87 \cdot 10^{-4}$
Composition de CO <sub>2</sub> produit (fraction mol)				
CO <sub>2</sub>	0.98	0.98	0.98	0.98
N <sub>2</sub>	$2.92 \cdot 10^{-4}$	$3.06 \cdot 10^{-4}$	$3.18 \cdot 10^{-4}$	$2.98 \cdot 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> O	0.019	0.02	0.02	0.02
MEA	$2.03 \cdot 10^{-7}$	$2.21 \cdot 10^{-6}$	$1.67 \cdot 10^{-7}$	$2.03 \cdot 10^{-6}$
Solvant rich sortant de l'absorbeur				
C <sub>MEA,rich</sub> (%mass)	28.3	27.1	26.5	27.1
$\alpha_{rich}$ (molCO <sub>2</sub> /mol MEA)	0.496	0.498	0.498	0.496
T <sub>rich</sub> =	55.5	54.74	54.74	55.6
Solvant pauvre sortant de l'absorbeur				
C <sub>MEA, pauvre</sub> (%mass)	29.4	28.2	27	27.7
$\alpha_{pauvre}$ (molCO <sub>2</sub> /mol MEA)	0.307	0.304	0.324	0.316
T <sub>pauvre</sub> =	116.8	116.8	115.7	116.2
Energie de compression	-	-	0.05	0.06
Energie de condensation	1.19	0.54	0.91	0.72
Energie de regeneration	3.71	3.46	2.83	2.81
energie sauvée /cas de base%		-6.74	-23.72	-24.26

## Chapitre III : État de l'art en capture de CO<sub>2</sub> dans l'industrie du ciment

---

### Conclusion

L'industrie du ciment est l'une des plus grandes sources d'émissions de CO<sub>2</sub>, à cause de la concentration élevée de CO<sub>2</sub> dans les fumées. Deux procédés de captage de CO<sub>2</sub> sont utilisés : le procédé postcombustion et le procédé oxycombustion, la plupart des travaux dans la littérature ont utilisé le MonoethanolAmine (MEA) pour le captage du CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie.

Nous allons simuler le captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie en utilisant le mélange d'amine MDEA 37wt% +HA 3wt% et sa comparaison avec un solvant a base de MethylDiethanolAmine (MDEA 40wt%).

Chapitre IV :

Simulation du captage de CO<sub>2</sub>  
issu d'une cimenterie

## **Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie**

---

### IV.1 Introduction

Les résultats des tests d'absorption ont montré que l'énergie d'activation de la réaction d'absorption de CO<sub>2</sub> par la solution aqueuse MDEA 37wt% +HA 3wt% est faible par rapport à celle de MDEA 40 wt%, ce qui signifie une diminution du coût de captage, nous allons simuler le captage du CO<sub>2</sub> par le mélange MDEA 37wt% +HA 3wt% en utilisant le logiciel de simulation Aspen Plus<sup>TM</sup> afin d'estimer l'énergie de régénération. Une étude de sensibilité doit être faite pour choisir les meilleurs paramètres.

### **IV.2 Description de l'outil de simulation de procédés Aspen Plus<sup>TM</sup> :**

Aspen Plus<sup>TM</sup> est un logiciel de simulation statique et dynamique des procédés (colonne de distillation, échangeur de chaleur, réacteur, colonne d'absorption...). Ce logiciel est très utilisé dans l'industrie pour le dimensionnement, la simulation et l'évaluation économique des procédés.

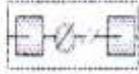
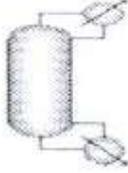
Aspen Plus<sup>TM</sup> est construit autour d'une architecture séquentielle-modulaire, une opération unitaire est représentée par un sous-programme auquel on fournit les variables des débits d'entrée et les paramètres de fonctionnement. et qui renvoie les variables des débits de sortie, un débit est représenté par un vecteur contenant :

- les débits partiels de chaque constituant,
- la pression, la température,
- l'enthalpie massique, la fraction de vapeur, celle de liquide l'entropie massique, et la densité.

Il est possible de décomposer un débit en sous-débits, ayant chacun cette structure générale. Les sous-débits peuvent être du type MIXED (mélange de liquide, vapeur et solide), CISOLID (solide conventionnel inerte vis à vis des équilibres entre phases) ou NC (solide non- conventionnel), c'est à dire auquel on ne peut pas attribuer de formule chimique précise, le tableau IV.1 suivant résume les différents modules utilisés dans Aspen Plus<sup>TM</sup>

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO2 issu d'une cimenterie

**Tableau IV.1 : les différents modules les plus utilisés dans Aspen plus™**

Machines tournantes			
Pompe	Le module pompe calcule la puissance à fournir pour pomper un courant liquide jusqu'à une pression de refoulement spécifiée.	Pression de refoulement ou puissance, – Rendements isentropiques ou volumétriques,	
Compresseur	Compresseur mono ou multi-étagé avec ou sans refroidisseurs intermédiaires : calcule, pour chaque étage de compression, la puissance à fournir pour comprimer un courant vapeur jusqu'à une pression de refoulement spécifiée	Nombre d'étages, – Pressions de refoulement ou puissances des étages, – Températures des refroidissements intermédiaires, – Rendements isentropiques	 mono
			 multi
Échangeurs de chaleur			
Echangeur de chaleur	Échangeur de chaleur simple : calcule l'état physique et la température d'un courant	– Quantité de chaleur,	
Distillation <i>Shortcut</i>	les quantités suivantes sont estimées : – taux minimum de reflux, nombre minimum d'étages théoriques	Taux de récupération du constituant distillat, – Type du condenseur : total ou partiel,	
Colonne d'absorption	Simulation d'une colonne d'absorption de configuration donnée, Le modèle mathématique est basé sur le concept d'étage théorique	Nombre d'étages théoriques	

### IV.3 Description du procédé de captage

Les fumées à traiter dont la composition avant son entrée dans la colonne d'absorption est donnée dans le tableau IV.4, entrent dans la colonne d'absorption et subissent un lavage à contre-courant par une solution aqueuse d'amine, pendant l'absorption le taux de charge en CO<sub>2</sub> dans l'amine passe de sa valeur minimale  $\alpha_{\text{pauv}}$  en tête de colonne vers sa valeur la plus élevée  $\alpha_{\text{rich}}$  au pied de la colonne. A la sortie de la colonne d'absorption, les fumées riches seront pompées et préchauffées avant leur introduction dans la colonne de régénération par le solvant pauvre sortant de la colonne de régénération dans un échangeur de chaleur.

Nous avons choisi une température de sortie de 45°C pour le solvant riche avant son introduction dans la colonne de régénération pour éviter sa vaporisation, d'autre part la régénération de solvant est assurée par la vapeur basse pression, l'amine pauvre sortant de la colonne de régénération est pompée et refroidie pour être recyclée dans la colonne d'absorption.

Le CO<sub>2</sub> après sa sortie de la colonne de régénération est comprimé à 150 bars, d'une part à cette pression qui est supérieure à la pression critique de CO<sub>2</sub> qui est de 74 bars, le CO<sub>2</sub> est liquide, d'autre part cette valeur de pression est prise dans beaucoup de travaux de simulation à savoir Nazmul (2005) et Cadours et Bouallou (2009), dans ces conditions, le CO<sub>2</sub> peut être transporté et stocké, la figure IV.1 résume le procédé de captage simulé.

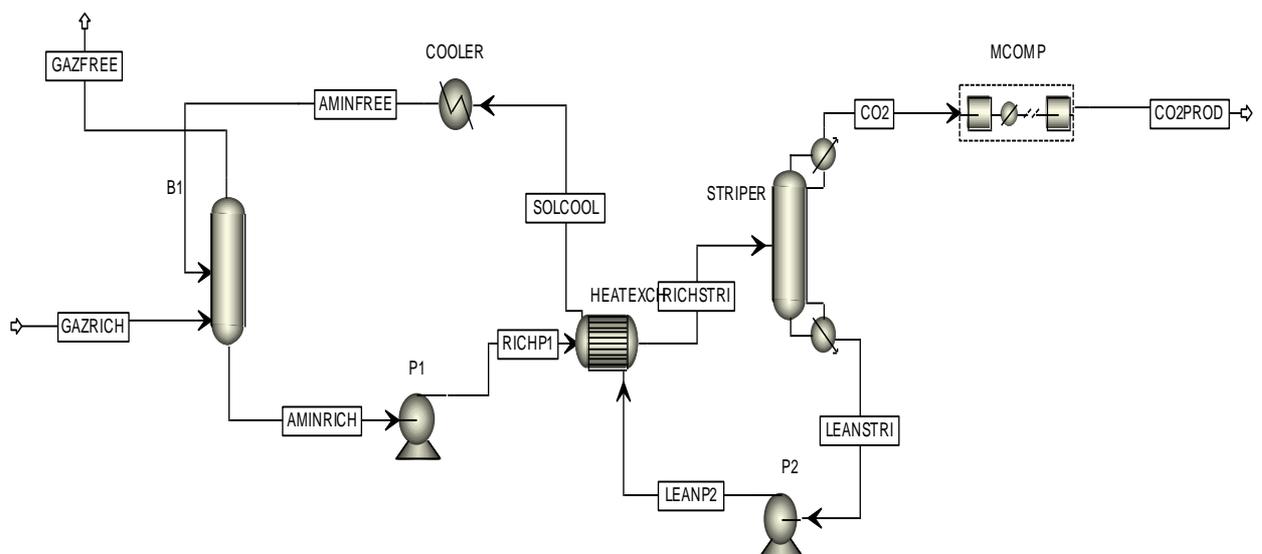


Figure IV.1 : Flowsheet du procédé de captage du CO<sub>2</sub>

### **IV.3.1 Disponibilité de la vapeur d'eau basse pression (BP)**

Il est possible de soustraire de la vapeur d'eau basse pression pour les deux procédés de fabrication de ciments par voie sèche ou par voie humide, la vapeur d'eau basse pression est utilisée pour faire la régénération de la solution aqueuse d'amine pour cela il faut que la température de rosée de la vapeur d'eau basse pression soit supérieure à la température du rebouilleur .

Selon Barker et al. (2009), il est possible de soustraire de la vapeur d'eau basse pression dans la section de refroidissement du clinker à pression de 0,35 MPa et température variant entre 140 et 150°C, on peut aussi soustraire la vapeur d'eau basse pression dans le système de préchauffage.

D'autre part, il est possible de faire une installation de cogénération qui produit de l'électricité et de la chaleur et donc une possibilité de soustraire de la vapeur basse pression dans le système de production de l'électricité pour la réutiliser dans la régénération du solvant.

### **IV.3.2 Choix du modèles thermodynamiques**

Le modèle thermodynamique utilisé pour représenter les équilibres de phases pour le captage de CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses d'amine, est le modèle thermodynamique NRTL électrolyte ainsi que d'autres modèles qui peuvent appliqués à savoir Redlich-Kwong-Soave et PSRK-UNIQUAC (voir annexe 2). Néanmoins Aspen Plus<sup>TM</sup> disposent des inserts pour certains mélanges d'amines, ces inserts comprennent :

- les réactions chimiques avec les constantes d'équilibre
- Les paramètres d'interactions entre les composants.
- La constante diélectrique pour les amines.

#### **IV.3.2.1 Solution aqueuse de MDEA**

Pour la simulation du captage de CO<sub>2</sub> par la solution aqueuse de MDEA, on peut utiliser l'insert EMDEA, et MDEA, ces inserts utilisent le modèle thermodynamique NRTL électrolyte, par contre l'insert PMDEA utilise le modèle thermodynamique SYSOP15, les réactions chimiques mises en jeu sont :

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie



La solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA calculée par le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup> a été comparée aux données de Jou et al. (1982) et Austgen et Rochelle(1991). La figure IV.2 représente la solubilité de CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA à 25% en masse à 313 K et 393 K calculée par le logiciel Aspen Plus ainsi que les données de Jou et al. (1982) et les données de Austen et Rochelle (1991). Il est clair que les inserts représentent bien les données de solubilité.

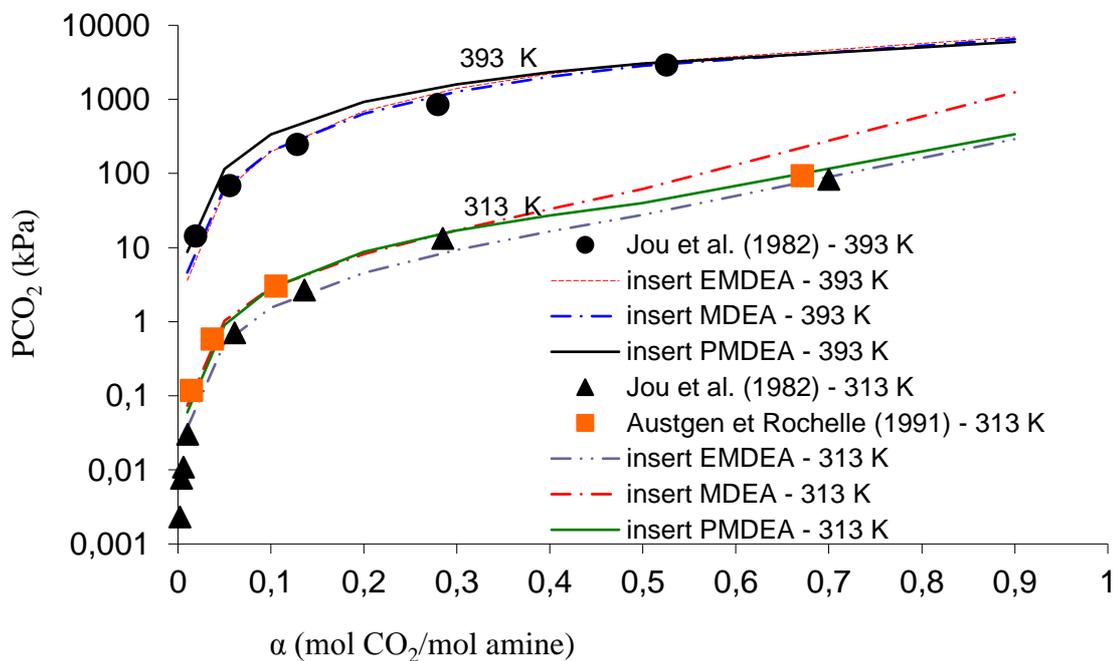


Figure IV.2 : solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA (25% mass) à 313K et 393K

### IV.3.2.2 Solution aqueuse de MDEA+HA :

A cause de l'ajout de faible quantité de l'Hexylamine (HA) dans la solution de MDEA, l'insert utilisé pour la simulation du captage du CO<sub>2</sub> par des solutions aqueuses de MDEA constitue la base thermodynamique de ce mélange d'amine, donc nous avons considéré le même insert utilisé pour le mélange MDEA seule c'est-à-dire EMDEA auquel nous avons rajouté les équations de la réaction de CO<sub>2</sub> avec l'Hexylamine (HA), d'autre part Aspen Plus<sup>TM</sup> permet d'ajuster les paramètres de ce modèle connaissant les données d'équilibre via un module de régression DRS : (data regression system).

#### IV.3.2.2.1. Le système réactionnel

Pour le mélange MDEA 37wt%+HA 3wt%, les réactions mises en jeu sont celles de la réaction du CO<sub>2</sub> avec le MDEA citées précédemment et les réactions du CO<sub>2</sub> avec l'hexylamine (HA) suivantes :

La réaction globale est comme suit



#### IV.3.2.2.2 La fonction objective :

La fonction objective consiste à faire ajuster le modèle thermodynamique choisie sur les données expérimentales pour le solvant MDEA37wt% +HA 3wt%.La méthode de régression par défaut à Aspen Plus<sup>TM</sup> est le maximum de vraisemblance. Dans ce procédé, la fonction objective est donnée par :

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

Avec F<sub>obj</sub> la fonction objectif, NGR le nombre de groupes de données, PG<sub>n</sub> le poids du groupe n, ND<sub>n</sub> le nombre de points expérimentaux dans le groupe de données n, NC<sub>n</sub> le nombre de

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

composés présents dans le groupe de données  $n$  et  $\sigma_{z,i}$  la déviation standard au point  $i$  pour la variable  $z$ .

Les données expérimentales d'absorption de CO<sub>2</sub> par le mélange MDEA37wt%+HA3wt% que nous avons obtenus, sont rentrées sous Aspen Plus<sup>TM</sup> sous forme de groupe de données. Une déviation standard peut être spécifiée pour chaque point expérimental. La pression partielle du CO<sub>2</sub> à l'équilibre a été utilisée à la place de la pression totale.

Une fraction molaire du CO<sub>2</sub> en phase gazeuse de 1 a donc été spécifiée, et celle en phase liquide sont calculées connaissant les données expérimentales. La déviation standard pour chaque variable est la même. Les déviations standards peuvent être données en valeur absolue ou relative. Une déviation suffisamment grande pour la pression a été choisie pour améliorer l'estimation de la température, variable pour laquelle les incertitudes sont bien moindres que pour la pression. Le tableau IV.2 suivant représente la déviation standard pour chaque variable. Ces paramètres sont pris par défaut par le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup>.

**Tableau IV.2 : Déviation standard pour chaque variable**

$\sigma_T$ (K)	$\sigma_p$ (%)	$\sigma_x$ (%)	$\sigma_y$ (-)
0.2	10%	0.1%	0.0001

La régression des données est effectuée en ne considérant que la composition apparente c'est-à-dire l'eau, la MDEA et la HA.

Deux groupes de paramètres ont été régressés, le groupe des paramètres des constantes d'équilibre et le groupe des paramètres d'interaction binaires entre le MDEA et l'Hexylamine (HA), ainsi que les paramètres des paires d'électrolytes entre une molécule et des espèces ioniques.

Dans le modèle d'équilibre ENRTL, les constantes d'équilibres sont reliées à la température par la relation suivante:

$$k = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right) \quad (68)$$

D'autre part les interactions binaires sont reliées à la température selon la relation

$$\tau = a + \frac{b}{T} \quad (69)$$

Nous avons estimé les paramètres des constantes cinétiques des réactions (66) et (67).

Les paramètres  $A$  et  $B$  ainsi que  $a$  et  $b$  sont estimés par le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup>

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

### IV.3.2.2.3 Résultats :

La régression des différents paramètres est regroupée dans le tableau IV.3 suivant :

**Tableau IV.3 : paramètres ajustés**

Paramètres	A	B
k <sub>66</sub>	0,00018	-1000
k <sub>67</sub>	0,00018	-1000
τ <sub>HA,CO2</sub>	1,60	9416,64
τ <sub>MDEA, HA</sub>	1,79	542,67
τ <sub>H2O,HA+,HCO3-</sub>	8,0009	1.12*10 <sup>-7</sup>
τ <sub>HA+,HCO3-,H2O</sub>	-3,99	1.12*10 <sup>-7</sup>
τ <sub>CO2,HA+,HCO3-</sub>	8,0009	1.12*10 <sup>-7</sup>
τ <sub>HA+,HCO3-,CO2</sub>	-3,99	1.12*10 <sup>-7</sup>
τ <sub>MDEA,HA+,HCO3-</sub>	8,0009	0,000112
τ <sub>HA+,HCO3-,MDEA</sub>	-3,99	0,000112
τ <sub>MDEA+,HCO3-,HA+,HCO3-</sub>	3,35*10 <sup>-5</sup>	3,35*10 <sup>-5</sup>
τ <sub>HA+,HCO3-,MDEA+,HCO3-</sub>	3,35*10 <sup>-5</sup>	3,35*10 <sup>-5</sup>

Les paramètres d'interaction sont ajustés de manière à minimiser l'erreur entre les données expérimentales et les données du modèle, plus la déviation est faible plus le modèle permet de bien représenter les données expérimentales, et donc les résultats de simulation par le modèle ajusté seront plus précis.

Dans le cas de la fraction molaire, la déviation entre les données expérimentales et du modèle s'écrit comme suit :

$$DEV(P) = \frac{100 \cdot \sum_{i=1}^{ND} \frac{|P_{cal,i} - P_{exp,i}|}{P_{exp,i}}}{ND} (\%) \quad (70)$$

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

Pour notre cas, la déviation entre les données expérimentales et du modèle est de l'ordre de 17%. Dans la littérature, Pinto et al. (2013) a trouvé une erreur de 16.9%, donc on peut considérer que nos résultats sont acceptables.

La figure IV.3 suivante représente la déviation entre la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans la phase liquide calculée et expérimentale à différentes températures de travail 298 K, 313K et 333K.

D'après la figure IV.3, on peut dire que le modèle représente bien les données expérimentales.

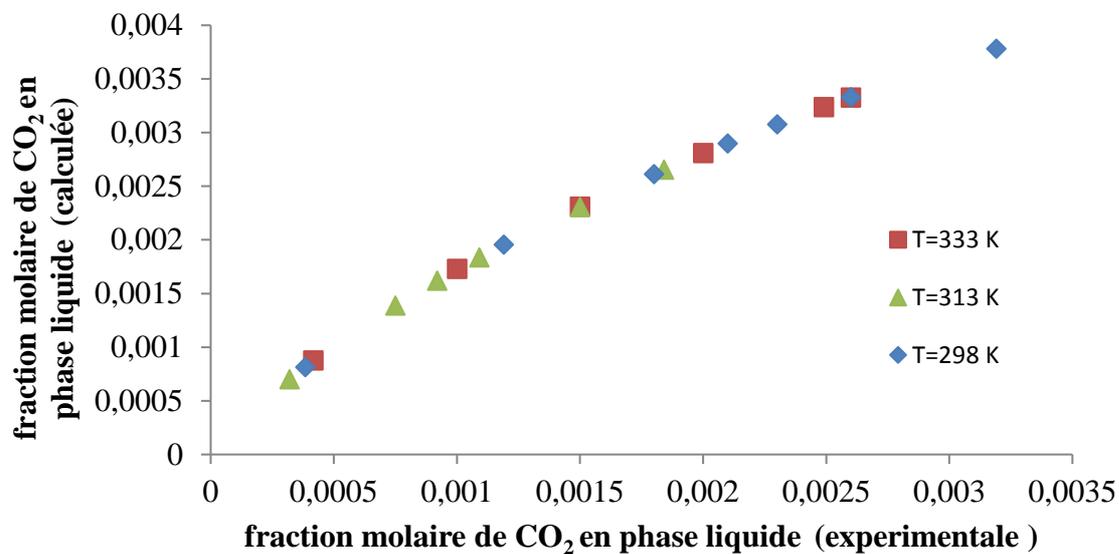


Figure IV.3 : Comparaison entre la fraction de CO<sub>2</sub> en phase liquide expérimentale et Calculée

### IV.3.3 Caractéristiques des fumées

Le débit des gaz issus d'une cimenterie choisie est de 8817,3062 kmol. h<sup>-1</sup>, et leur composition après traitement et à l'entrée de l'absorbeur est donnée dans le tableau IV.4 :

Tableau IV.4 : composition du flux de gaz avant l'introduction dans l'absorbeur

Composition	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
% molaire	36,3	2,8	59,5	1,3
Débit molaire (kmol.h <sup>-1</sup> )	3204,014	249,5783	5248,308	115,4059

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

### IV.3.4 Résultats des simulations

Dans le but de faire une comparaison du cout de captage de CO<sub>2</sub> avec différents types d'amine, deux solvants différents sont utilisés pour faire la simulation du captage de CO<sub>2</sub> issue d'une cimenterie, ces solvants sont le Methyldiethanolamine (MDEA 40wt%) et le mélange (MDEA 37wt%+HA 3wt%), pour se faire nous avons considéré les hypothèses suivantes :

-pour la solution aqueuse MDEA 40wt%, nous avons pris un taux de charge pauvre  $\alpha_{pauv}$  de 0,08 mol CO<sub>2</sub>/mol avec une concentration massique de 40 wt%

- pour la solution aqueuse MDEA 37wt% + HA 3wt%, nous avons pris un taux de charge pauvre  $\alpha_{pauv}$  de 0,08 mol CO<sub>2</sub>/mol amine.

Le débit nécessaire de la solution aqueuse pour chaque solvant étudié est donné dans le tableau IV.5:

**Tableau IV.5 : débit de la solution aqueuse nécessaire pour chaque solvant**

Type du solvant (wt%)	Propriété caractéristique	Valeur
MDEA 40% $\alpha_{pauv}=0,08$	Température (K)	313
	Pression (bar)	1,2
	Débit massique (kg/h)	11930947,1325
	Fraction massique	
	MDEA	0,4
	H <sub>2</sub> O	0,588
	CO <sub>2</sub>	0,011
MDEA37%+HA3% $\alpha_{pauv}=0,08$	Température (K)	313
	Pression (bar)	1,2
	Débit massique (kg/h)	11775591,71
	Fraction massique	
	MDEA	0,37
	HA	0,03
	H <sub>2</sub> O	0,588
	CO <sub>2</sub>	0,011

Nous avons pris au début un nombre d'étage théorique de 10 pour la colonne d'absorption et 12 pour la colonne de régénération.

La colonne d'absorption fonctionne à une température de 313 K et une pression de 1,20 bar. C'est bien connu que le taux d'absorption dans l'absorbeur augmente avec la pression partielle de CO<sub>2</sub>. Le courant riche en amine sort du bas de l'absorbeur, est comprimé en utilisant la pompe P1, sa pression est augmentée à 2,1 bars. En raison de la très faible pression de flux solvant –riche. Ce dernier est chauffé avant son introduction dans la colonne de régénération

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

par le solvant régénéré qui est pompé par la pompe P2, d'autre part la température du solvant froid a baissé jusqu'à la température de la colonne d'absorption qui est de 40°C en utilisant un système de refroidissement (COOLER).

La pression de la colonne de régénération est de 0,9 bar, le condenseur fonctionne à une température de -13 °C, après captage, le CO<sub>2</sub> est comprimé dans un compresseur multi-étage jusqu'à une pression de 150 bars et une température de 35°C.

Les différentes caractéristiques des différents blocs utilisés dans la simulation sont résumées dans le tableau IV.6

**Tableau IV.6: les différentes caractéristiques des blocs utilisées pour l'absorption de CO<sub>2</sub>**

Nom du bloc	Spécification	Valeur
Colonne de régénération	Nombre d'étages	12
	Pression (bar)	0.9
	Perte de charge	0
	Entrée de la charge, étage N°	3
	Taux de reflux	1,9
HEATEXCH	Température de l'amine chaude (°C)	45
COOLER	Température (°C)	40
	Pression (bar)	2,1
Pompe1, pompe 2	Type	Isentropique
	Pression (bar)	2,1
M COMPR	Type	poly tropique
	Nombre d'étages	4
	Pression (bar)	150
	Température (°C)	35

### IV.3.4.1 Optimisation du procédé de captage

#### IV.3.4.1.1 Colonne d'absorption

##### IV.3.4.1.1.1 Nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption

Une étude de sensibilité a été effectuée sur le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption, pour le solvant MDEA40wt % avec taux de charge  $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$  mol/mol ainsi que pour le solvant MDEA37wt%+HA3wt%, l'énergie de régénération reste constante quel que soit le nombre d'étages théoriques de la colonne d'absorption, donc, nous avons considéré le minimum d'étages qui est de quatre pour le solvant MDEA 40wt% avec  $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$  mol/mol, ainsi que pour le solvant MDEA37wt%+HA3wt%.

#### IV.3.4.1.2. Colonne de régénération

##### IV.3.4.1.2.1. Pression de la colonne de régénération

La pression de la colonne de régénération a un effet sur le cout énergétique nécessaire à la régénération du solvant, pour le solvant MDEA 40wt% avec taux de charge pauvre  $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$  mol/mol, l'étude a montré que l'augmentation de la pression a un effet négatif sur l'énergie de régénération, l'augmentation de la pression de la colonne de régénération demande une énergie beaucoup plus élevée pour le dégazage du CO<sub>2</sub>, pour un taux de captage de CO<sub>2</sub> fixe de 85% , les résultats sont données dans le tableau IV.7, de même pour le solvant MDEA 37wt%+HA3wt% avec un taux de charge pauvre de  $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$  mol/mol.

**Tableau IV.7 : variation de l'énergie de régénération en fonction de la pression de la colonne de régénération**

Pression de la colonne de régénération (bar)	Energie de régénération (GJ/tCO <sub>2</sub> )	
	MDEA37wt%+HA3wt% $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$ mol/mol	MDEA 40wt% $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$ molCO <sub>2</sub> /mol amine
0,9	4,43	3,57
0,95	5,18	4,5
1	7,25	9,37

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

### IV.3.4.1.2.2 Nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération

Une étude de sensibilité sur le nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération a été effectuée pour voir son influence sur l'énergie de régénération. Pour le solvant MDEA 40wt% avec  $\alpha_{\text{pauv}}=0,08$  mol/mol, la variation de la chaleur de régénération en fonction du nombre d'étages théoriques de la colonne de régénération est presque insignifiante de l'ordre de 1% pour cela nous avons pris un nombre de quatre plateaux théoriques, de même pour le solvant MDEA37wt%+HA 3wt%, nous avons pris un nombre de quatre plateaux théoriques.

### IV.3.4.2 Influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre

#### MDEA

Une étude de sensibilité sur l'influence de la concentration en amine et du taux de charge pauvre sur le cout énergétique du captage a été faite. Les résultats ont montrés que l'augmentation du taux de charge pauvre diminue l'énergie nécessaire à la régénération, l'augmentation du taux de charge pauvre diminue la fraction de l'amine free.

Pour le cas de la solution MDEA nous pouvons conclure d'après les résultats du tableau IV.8 que la plus faible énergie de régénération est enregistrée pour une concentration en amine plus grande (50 wt%).

**Tableau IV.8 : chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA**

C <sub>MDEA</sub> (%)	Taux de charge pauvre	Chaleur de régénération (Gj/tCO <sub>2</sub> )
40	$\alpha_{\text{pauv}}=0,05$	7,05
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,07$	4,66
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,08$	4,6
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,09$	4,08
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,1$	3,83
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,11$	3,67
	$\alpha_{\text{pauv}}=0,115$	3,45

## Chapitre IV : Simulation du captage de CO<sub>2</sub> issu d'une cimenterie

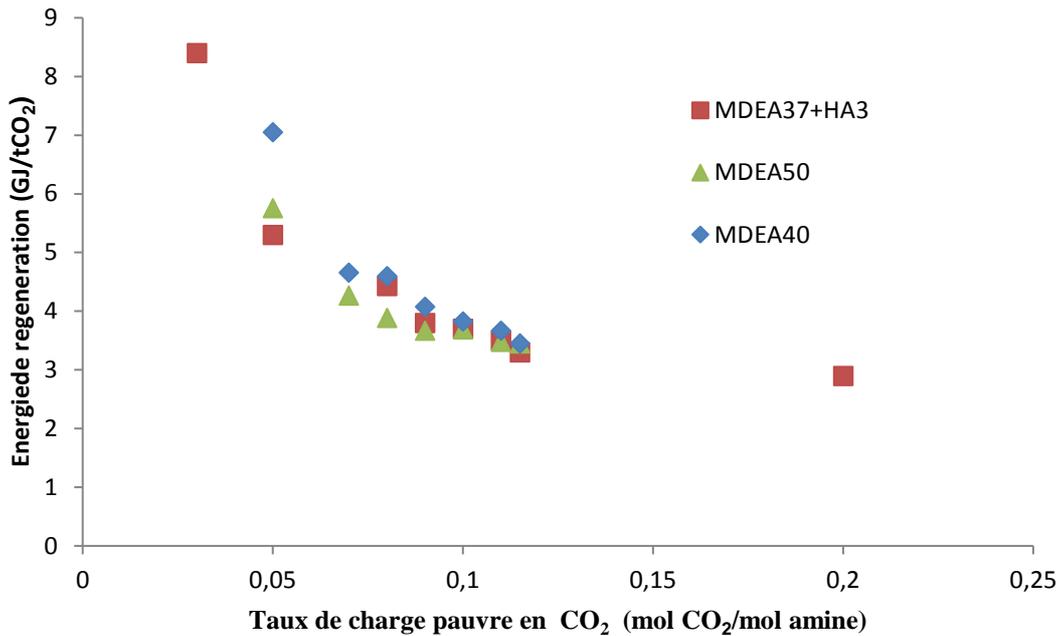
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,2$	-
50	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,05$	5,76
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,07$	4,27
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$	3,89
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,09$	3,67
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,1$	3,69
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,11$	3,48
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,115$	3,45

### MDEA 37% +HA 3 %

L'étude de sensibilité pour le solvant MDEA 37wt% +HA 3wt% montre que lorsque le taux de charge pauvre est trop faible l'énergie de régénération est grande cela signifie peut être que lorsque le solvant est pauvre en CO<sub>2</sub>, il devient très réactif, le tableau IV.9 regroupe l'énergie de régénération du solvant en fonction du taux de charge.

**Tableau IV.9 : chaleur de régénération pour les différents solvants à base de MDEA37%+HA3%**

C <sub>MDEA+HA</sub> (wt%)	Taux de charge pauvre	Chaleur de régénération (GJ/tCO <sub>2</sub> )
MDEA 37 +HA 3	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,03$	8,40
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,05$	5,30
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,08$	4,43
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,09$	3,80
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,1$	3,70
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,11$	3,50
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,115$	3,30
	$\alpha_{\text{pauv}} = 0,2$	2,9



**Figure IV.4 : variation de l'énergie de régénération en fonction du taux de charge pauvre en CO<sub>2</sub> pour les différents solvants étudiés**

### Conclusion :

L'étude de la simulation du captage de CO<sub>2</sub> par les deux solvants aqueux MDEA 40wt% et le mélange MDEA 37wt% + HA 3wt% nous a permis de dire que le mélange d'amine MDEA 37wt% + HA 3wt% donne une faible énergie de régénération par rapport à celle de MDEA 40wt%, l'étude de sensibilité en terme du taux de charge pauvre a permis de conclure que l'augmentation du taux de charge pauvre provoque une diminution de l'énergie de régénération pour les deux solvants étudiés.

## Conclusion générale et perspectives

La lutte contre le changement climatique passera par le captage de  $\text{CO}_2$  dans les grandes industries émettrices de  $\text{CO}_2$  comme les cimenteries et les centrales thermiques.

Le problème majeur de la chaîne captage stockage du  $\text{CO}_2$  est le coût de captage élevé donc, il faut proposer des procédés qui permettent de capter le  $\text{CO}_2$  à moindre coût.

Notre étude entre dans cette vision. Nous avons donc proposé une solution aqueuse d'amine, cette solution est un mélange de Méthyl-diéthanolamine (MDEA) et de l'Hexylamine (HA), des mesures d'absorption de  $\text{CO}_2$  ont été faites à différentes concentrations et à différentes températures, HA est une amine lipophile, sa solubilité aqueuse varie en fonction de la concentration massique et de la température, il est très réactif avec le  $\text{CO}_2$ , il est proposé comme activateur de la solution aqueuse de MDEA 40wt%. L'addition d'une faible quantité de HA a permis une augmentation significative du taux d'absorption de  $\text{CO}_2$  par rapport à celle de la solution aqueuse de MDEA 40 wt%. Les résultats ont montré que la cinétique de réaction de  $\text{CO}_2$  avec le mélange MDEA 37 wt%+HA 3 wt% est du premier ordre.

Nous avons aussi mis en évidence que la cinétique de réaction de  $\text{CO}_2$  avec les mélanges aqueux MDEA35wt% +HA5wt% et MDEA33wt% +HA7wt% est altérée, cela est peut-être dû au fait que les mélanges présentent deux phases dans l'intervalle de température de travail.

Les données d'équilibres du système MDEA 37 wt%+HA 3 wt% + $\text{CO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$  ont été modélisées avec le logiciel Aspen Plus<sup>TM</sup>. Cette modélisation permet d'évaluer la consommation énergétique d'un procédé de captage post combustion sur un flux de  $\text{CO}_2$  issue d'une cimenterie.

Cependant il reste de nombreux points à améliorer, il faudra en outre améliorer la compréhension du chemin réactionnel, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire peut être utilisée pour l'analyse des espèces ioniques en solution, cette analyse permet d'identifier le type des espèces en solution est donc de développer un schéma réactionnel.

Déterminer expérimentalement l'équilibre de phases pour les mélanges étudiés pour déterminer le point minimal de solubilité de chaque solvant.

# Annexe 1

## Les propriétés physicochimiques des solvants étudiés

Tableau 1 : mesures expérimentales de densité et de viscosité des solvants aqueux à base de MDEA et de l'Hexylamine (HA)

Solvant % wt	T=298°K		T=313°K		T=333°K	
	d(g/cm <sup>3</sup> )	μ(mm <sup>2</sup> /s)	d(g/cm <sup>3</sup> )	μ(mm <sup>2</sup> /s)	d(g/cm <sup>3</sup> )	μ(mm <sup>2</sup> /s)
MDEA37% + HA3%	1,0225	4,9315	1,0137	2,9594	1,0000	1,7278
MDEA35% + HA5%	1,0149	4,7679	1,0059	2,8975	0,9931	1,7312
MDEA33% + HA7%	1,0116	4,9864	1,0028	3,0202	0,9895	1,7754

La densité :

Nous avons établi une corrélation permettant de calculer la densité des solvants étudiés à partir des mesures expérimentales dans l'intervalle de température allant de 298 à 333K et une concentration massique de 40 w%.

$$d = (A_1 + A_2T + A_3T^2) * 1000$$

Tel que les paramètres  $A_1$   $A_2$   $A_3$  sont fonctions de la concentration en MDEA

$$A_1 = -2665w_{MDEA}^2 + 1817w_{MDEA} - 308,6$$

$$A_2 = w_{MDEA}^2 - 0,675w_{MDEA} + 0,113$$

$$A_3 = -0,003w_{MDEA}^2 + 0,002w_{MDEA}$$

La corrélation représente parfaitement les données expérimentales avec une erreur de moins de  $10^{-5}$

La viscosité

Une corrélation permettant de calculer la viscosité du mélange étudié a été établie à partir des données expérimentales de mesure de viscosité dans l'intervalle de température de 298 à 333K et pour une concentration massique globale de 40 w%

$$\mu_{sol-ag,\alpha=0} = A * \exp(B_1 T) * 10^{-3} \text{ avec une erreur de } 10^{-2} (R^2 = 0.995)$$

Les paramètres A et B sont fonction des concentrations massiques de MDEA, ils sont donnés comme suit :

$$B_1 = -12.5w_{MDEA}^2 + 8.5w_{MDEA} - 1.463$$

$$A = 3062 * 10^3$$

La constante de la loi d'Henry

La constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de MDEA est déterminée par analogie avec le N<sub>2</sub>O en appliquant les corrélations de Versteeg et Van Swaaij (1988b)

$$(H_{CO_2})_{sol-MDEA} = (H_{N_2O})_{sol-MDEA} \left( \frac{H_{CO_2}}{H_{N_2O}} \right)_{water}$$

$$\ln(H_{N_2O})_{sol-MDEA} = HE_{water-MDEA} + x_{water} \ln(H_{N_2O})_{water} + x_{MDEA} \ln(H_{N_2O})_{MDEA} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$HE_{water-MDEA} = x_{water} x_{MDEA} (23.378 - 0.0659T - 2.427x_{MDEA}) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$(H_{N_2O})_{water} = 8.7407 \times 10^6 \exp(-2284/T) \quad (\text{Pa. m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$(H_{N_2O})_{MDEA} = 1.524 \times 10^5 \exp(-1312.7/T) \quad (\text{Pa. m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$(H_{CO_2})_{water} = 2.82 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{2044}{T}\right) \quad (\text{Pa. m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 5})$$

En ce qui concerne les solutions de MDEA-HA, la concentration en HA reste faible par rapport à celle de MDEA, la constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub> dans ce type de solvant est

approchée par celle dans une solution aqueuse ayant la même concentration massique en MDEA, l'HA est négligé pour le calcul de la constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub>. Pour prendre en compte l'effet de la HA, on aurait pu considérer que la concentration massique en MDEA était égale à la somme des concentrations en MDEA et en HA, cependant cela ne faisait varier que très légèrement la constante de la loi d'Henry du CO<sub>2</sub>.

#### Coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub>

Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans la solution aqueuse d'amine est estimé en s'appuyant sur l'analogie N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> et en utilisant la relation de Stokes – Einstein modifiée. Ce coefficient est considéré indépendant du taux de charge en CO<sub>2</sub>.

$$(D_{CO_2})_{sol} = (D_{N_2O})_{sol} \cdot \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{N_2O}} \right)_{eau} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{(D_{N_2O})_{eau}}{(D_{N_2O})_{sol}} = \left( \frac{\mu_{sol}}{\mu_{eau}} \right)^{0,8} \quad (\text{Eq.7})$$

Les coefficients de diffusion de N<sub>2</sub>O et du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure sont donnés par :

$$(D_{N_2O})_{eau} = 5,07 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{2371}{T}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$(D_{CO_2})_{eau} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{2119}{T}\right) \quad (\text{Eq.9})$$

#### Coefficient de diffusion des amines

Le coefficient de diffusion de la MDEA est donnée par :

$$(D_{MDEA})_{sol} = (D_{CO_2})_{sol} \cdot \left( \frac{D_{CO_2}}{D_{MDEA}} \right)_{eau} \cdot \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}} \right)^{0,2} \quad (\text{Eq.10})$$

Le rapport des coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> et de la MDEA dans l'eau est déterminé à partir des volumes molaires du CO<sub>2</sub> et de la MDEA à leur point d'ébullition :

$$\left(\frac{D_{CO_2}}{D_{MDEA}}\right)_{eau} = \left(\frac{\nu_{MDEA}}{\nu_{CO_2}}\right)^{0,6} \quad (\text{Eq.11})$$

Le coefficient de diffusion de la MDEA dans la solution aqueuse est alors donné par :

$$(D_{MDEA})_{sol} = \frac{(D_{CO_2})_{sol}}{2,43} \left(\frac{\mu_{eau}}{\mu_{sol}}\right)^{0,2} \quad (\text{Eq.12})$$

## Annexe 2 : Modèles thermodynamiques

### PSRK-UNIQUAC

Le modèle PSRK (Prédictive Soave –Redlich –Kwong) est recommandé pour le calcul des équilibres thermodynamique relatifs au lavage des gaz acides par du méthanol (Aspen Tech 2003a) il se base sur l'équation d'état de Redlich-Kwong-Soave, La règle de mélange est celle de Holderbaum-Gmehling qui est une modification de la règle de mélange de Huron-Vidal, Cette modification permet de prédire la non idéalité d'un système à basse pression comme à haute pression.

Le modèle UNIQUAC calcule le coefficient d'activité en phase liquide. Le coefficient d'activité est fonction de paramètres d'interaction binaire :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} - q_i \ln t_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{t_j} + l_i + q_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{Eq.13})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (\text{Eq.14})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (\text{Eq.15})$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (\text{Eq.16})$$

Le nombre de coordination, Z, c'est-à-dire le nombre de molécules proches interagissant autour d'une molécule centrale, est fréquemment fixé à 10. Il peut être considéré comme une valeur moyenne comprise entre cubes (Z = 6) et hexagonaux (Z = 12) des molécules qui sont simplifiées par des sphères.

$$t_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (\text{Eq.17})$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln(T) + d_{ij}T\right) \quad (\text{Eq.18})$$

$$\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$$

## ELECNRTL (NRTL électrolyte)

Ce modèle est adapté au calcul des coefficients d'activité de système électrolytique en utilisant des paramètres d'interaction entre les différentes espèces, le coefficient d'activité en phase liquide de chaque constituant est calculé à partir de l'énergie d'excès de Gibbs,

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial(n_i g^{ex})}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (\text{Eq.19})$$

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

$$g^{ex} = g^{ex,LR} + g^{ex,lc} \quad (\text{Eq.20})$$

$$g^{ex,LR} = - \left( \sum_k x_k \right) \left( \frac{1000}{M_B} \right)^{1/2} \left( \frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln \left( 1 + \rho I_x^{1/2} \right) + \frac{Q_e^2}{2kT} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w} \right) \left( \frac{\sum_i x_i z_i^2}{r_i} \right) 10^{-2} \quad (\text{Eq.21})$$

Cette dernière équation tient compte du terme de Pitzer- Debye-Huckel provenant du modèle NRTL et du terme de Born.

$$g^{ex,LC} = \left( \sum_B x_B \right) \left( \frac{\sum_J x_J * G_{JB} * \tau_{JB}}{\sum_k x_k * G_{kB}} \right) + \sum_C x_c \sum_{a'} \left( \frac{x_{a'}}{\sum_{a''} x_{a''}} \right) \frac{\sum_J x_J * G_{JC, a' C}}{\sum_k x_k * G_{kC, a' C}} + \sum_a x_a \sum_{c''} \left( \frac{x_{c''}}{\sum_{c'''} x_{c'''}} \right) \frac{\sum_J x_J G_{Ja, c'' a}}{\sum_k x_k G_{ka, c'' a}} \quad (\text{Eq.22})$$

Avec l'indice B représentant les molécules, les indices c, c' et c'' les cations et les indices a, a' et a'' les anions.

Cette équation tient compte des interactions locales entre les molécules, les anions et les cations.

$$G_{CB} = \frac{\sum_a X_a G_{Ca,B}}{\sum_a X_a} \quad (\text{Eq.23})$$

$$G_{aB} = \frac{\sum_c X_c G_{Ca,B}}{\sum_c X_c} \quad (\text{Eq.24})$$

$$\alpha_{BC} = \alpha_{CB} = \frac{\sum_a X_a \alpha_{Ca,B}}{\sum_a X_a} \quad (\text{Eq.25})$$

$$\alpha_{Ba} = \alpha_{aB} = \frac{\sum_c X_c \alpha_{B,ca}}{\sum_c X_c} \quad (\text{Eq.26})$$

$$\tau_{JB} = -\frac{\ln G_{JB}}{\alpha_{JB}} \quad (\text{Eq.27})$$

$$\tau_{JC,aC} = -\frac{\ln G_{JC,aC}}{\alpha_{JC,aC}} \quad (\text{Eq.28})$$

$$\tau_{Ja,Ca} = -\frac{\ln G_{Ja,Ca}}{\alpha_{Ja,Ca}} \quad (\text{Eq.29})$$

$$\tau_{Bc,aC} = \tau_{CB} - \tau_{Ca,B} + \tau_{B,Ca} \quad (\text{Eq.30})$$

$$\tau_{Ba,Ca} = \tau_{aB} - \tau_{Ca,B} + \tau_{B,Ca} \quad (\text{Eq.31})$$

Les paramètres d'interactions peuvent être régressés sur des données expérimentales.

$$\tau = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT \quad (\text{Eq.32})$$

$$\text{Avec } \tau = \tau_{BB}, \tau_{Ca,B}, \tau_{B,Ca}, \tau_{Ca,Ca} \text{ et } \tau_{Ca,Ca} \quad (\text{Eq.33})$$

## Références bibliographiques

**Abdo J.** : Ciments, Tech. Ing., Réf. C920, 2008

**ADEM, IFP, BRGM** : Les projets de captage et stockage du CO<sub>2</sub> dans le monde, Poster, octobre 2009. Valable sur le site :

<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Actualites/Dossiers/Captage-et-stockage-geologique-du-CO2-Accelerer-le-deploiement>.

**Afshin A., Mohd. A. H., Aroua K. M.**: Kinetics of Carbon Dioxide absorption into aqueous MDEA+ [bmim][BF<sub>4</sub>] solutions from 303 to 333 K, Chemical Engineering Journal 200–202, 317–328,2012.

**Aleixo M., Prigent M., Gibert A., Porcheron F., Mokbel I., Joseb J., Jacquin M.**: Physical and Chemical Properties of DMX<sup>TM</sup> Solvents , Energy Procedia 4, 148–155,2011.

**Amann J. M., Bouallou C.**: Kinetics of the Absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous Solution of N-Methyldiethanolamine +TriethyleneTetramine, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 3761-3770,2009.

**AMANN, J.M.** : Etude de procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales Thermiques, Thèse de doctorat en génie des procédés, Paris: Ecole des Mines de Paris, 2007.

**AMARARENE F.** : Absorption de composés soufrés par des solvants à base d'alcanolamines, PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2003.

**APRUE** : Consommation énergétique finale de l'Algérie, chiffres clés année 2012, Agence Nationale pour la promotion et la rationalisation de l'utilisation de l'énergie, édition 2014.

**Arachchige U.S.P.R., Kawan D., Tokheim L.A., Melaen M.C.**: Model Development for CO<sub>2</sub> Capture in The Cement Industry, international journal of modeling and optimization, vol, 3, N°, 6, Decembre 2013.

**Aronu U.E., Gondal S., Hessen E.T., Warberg T.H., Hartono A., Hoff K.A., Svendsen H.F.** : Solubility of CO<sub>2</sub> in 15, 30, 45 and 60 mass % From 40 to 120°C and model representation using the extended UNIQUAC Framework , Chemical Engineering Science 66, 6393-6406, 2011.

**Arshad M.W., von Solms N., Thomsen K., Svendsen H.F.:** Heat of Absorption of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of DEEA, MAPA and their Mixture, Energy Procedia 37, 1532 – 1542, 2013.

**AspenTech**, Aspen physical Property system - Physical Property data 12.1, juin 2003b.

**AspenTech** , Aspen physical Property system - Physical Property methods and models 12. 1 ,juin 2003a.

**Austgen D. M., Rochelle G.T.:** Model of vapor – liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems.2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA , Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.30(3),pp.543-555,1991.

**Aziz N., Yusoff R., Aroua M.K.:** Absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous mixtures of N-methyldiethanolamine and guanidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid at high-pressure , Fluid Phase Equilibria 322– 323,120– 125,2012.

**Barker D.:** Costs for CO<sub>2</sub> Capture in Cement Manufacture, CCS Cost Workshop, Paris, 6 November 2013.

**Barker D.J., Turner S.A., Napier-Moore P.A., Clark M. and Davison J. E.:** CO<sub>2</sub> Capture in the Cement Industry, Energy Procedia 1, 87-94, 2009.

**Bishnoit S. and Rochelle G.T.:** Thermodynamics of piperazine / methyldiethanolamine /Water /Carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res. 41,604-612, 2002.

**Blauwhoff, P. M. M.; Versteeg, G. F.; van Swaaij, W. P. M.** A study on the reaction between CO<sub>2</sub> and alkanolamines in aqueous solutions. Chem. Eng. Sci. 38, 1411-1429,1983.

**Bosoga A., Masek O., Oakey J. E.:** CO<sub>2</sub> Capture Technologies for Cement Industry, Energy Procedia 1, 133- 140, 2009.

**Bouallou C. :** CO<sub>2</sub> capture processes in power plants, le captage du CO<sub>2</sub> dans les centrales thermiques, Studii și Cercetări Științifice, Chimie și Inginerie Chimică, Biotehnologii, Industrie Alimentară , 11 (1), pp, 183 – 212 , 2010.

**Bruder P., Owrang F., Svendsen H.F.:** Pilot Study CO<sub>2</sub> capture into aqueous solutions of 3-methylaminopropylamine (MAPA) activated dimethyl- monoethanolamine (DMMEA ) , international journal of greenhouse Gas Control 11, 98- 109, 2012.

**Brúder P., Svendsen H.F.:** Capacity and kinetics of solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> Capture, Energy Procedia 23, 45 – 54, 2012.

**Broutin P., Kvamsdal H., La Marca C., van Os P., Robinson L. :** OCTAVIUS: A FP7 Project Demonstrating CO<sub>2</sub> Capture Technologies, Energy Procedia 63, 6194-6206, 2014.

**Broutin P. , Harbuzaru B. , Pirngruber G. , Daniel C. , Farruseng D. , Harle V. , Marques R. , le mercier T. , Clauss M. , Guilhamasse F. :** Projet ACACIA 31, appel a projet CO<sub>2</sub> , Agence Nationale de recherche (ANR),2008.

**Bashipour F., Rahimi A., NouriKhorasani S., Naderinik A. :** Experimental Optimization and Modeling of Sodium Sulfide Production from H<sub>2</sub>S-Rich Off-Gas via Response Surface Methodology and Artificial Neural Network, Oil Gas Sci. Technol– Rev. IFP 72, 9, 2017.

**Cadours R. :** Absorption-desorption de gaz acides par des solutions aqueuses d'amines, Thèse doctorat a l'école de mine de paris 1998.

**Cadours R., Roquet D., Perdu G. :** Compétitive Absorption – Desorption of Acid Gas into Water – DEA Solutions, Ind. Eng. Chem. Res. 46, 233-241,2007.

**CHABOT, N, DUMERGUES, L., :** CO<sub>2</sub>: Réduction – Stockage – Réutilisation, Centre Technologique en Environnement et Maîtrise des Risques, 2005. Disponible sur : [http://www.apesa.fr/iso\\_album/co2\\_reduc-\\_stockage-\\_reutilisation\\_1.pdf](http://www.apesa.fr/iso_album/co2_reduc-_stockage-_reutilisation_1.pdf)

**Chang Y.C., Leron R.B., Li M.H.:** Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of (diethylenetriamine + piperazine), *J. Chem. Thermodynamics* 64, 106–113,2013.

**Chowdhury F. A., Okabe H., Yamada H., Onoda M., Fujioka Y. :** Synthesis and selection of hindered new amine absorbents for CO<sub>2</sub> capture, *Energy Procedia* 4, 201–208,2011.

**Ciftja A.F., Hartono A., Svendsen H.F.:** Experimental study on phase change solvents in CO<sub>2</sub> capture by NMR spectroscopy, *Chemical Engineering Science* 102, 378–386,2013.

**Conway W. , Bruggink S. , Beyad Y. , Luo W. , Cabrera I.M. , Puxty G. , Feron P. :** CO<sub>2</sub> absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA),N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethyl ethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes , *Chemical Engineering Science* 126, 446–454, 2015.

**Conway W., Beyad Y., Richner G., Puxty G., Feron P.:** Rapid CO<sub>2</sub> absorption into aqueous benzylamine (BZA) solutions and its formulations with monoethanolamine (MEA), and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) as components for post combustion capture processes, *Chemical Engineering Journal* 264, 954–961,2015.

**Conway W., Beyad Y., Feron P., Richner G., Puxty G. :** CO<sub>2</sub> Absorption into Aqueous Amine Blends containing Benzylamine (BZA), Monoethanolamine (MEA), and Sterically Hindered / Tertiary Amines , *Energy Procedia* 63, 1835 – 1841, 2014.

**Coulier Y. :** étude thermodynamique de solutions aqueuses d'amines demixantes pour le captage du dioxyde de carbone", Thèse de doctorat en chimie physique, université Blaise Pascal 2011.

**Danckwerts P. V.,** *Chem. Eng. Sci.* 34, 443–446, 1979.

**Dash S.K., Samanta A.N., Bandyopadhyay S.S.:** Solubility of carbon dioxide in aqueous solution of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine, *Fluid Phase Equilibria*, 307, 166-174, 2011.

**Davison J.:** Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>, *Energy*, 32, pp. 1163-1176, 2007.

**Descamps C. :** Etude de la capture du CO<sub>2</sub> par absorption physique dans les systèmes de production d'électricité basés sur la gazéification du charbon intégrée à un cycle combiné, thèse doctorat à l'école de mine de paris 2004.

**Dean C.C., Blamey J., Florin N.H., Al-Jeboori M.J. et Fennell P.S. :** The calcium looping cycle for CO<sub>2</sub> capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (6), pp. 836-855, 2010.

**Donaldson T.L., Nguyen Y.N.:** Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 19, 260–266, 1980.

**Dubois L. :** Etude de la capture du CO<sub>2</sub> en postcombustion par absorption dans des solvants aminés : application aux fumées issues de cimenteries, thèse de doctorat, Université de Mons, Belgique, 2013.

**Dubois L., Thomas D.:** Post combustion CO<sub>2</sub> capture by chemical absorption: Screening of aqueous amine(s)-based solvents, *Energy Procedia* 37, 1648 – 1657, 2013.

**ECRA – European Cement Research Academy,** bulletin 2012

**Edali M., Aboudheir A., Idem R.:** Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Mixed Aqueous Solutions of MDEA and MEA using Laminar Jet Apparatus and Numerically Solved Absorption Rate / Kinetic Model , the COMSOL conference, Boston, 2007.

**Edali M., Idem R., Aboudheir A.:** 1D and 2D absorption-rate/kinetic modeling and simulation of carbon dioxide absorption into mixed aqueous solutions of MDEA and PZ in a laminar jet apparatus, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 143–151, 2010.

**Esmaili H., Roozbehani B. :** Pilot-scale experiments for post-combustion CO<sub>2</sub> capture from gas fired power plants with a novel solvent, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 30, 212–215, 2014.

**Feng Z., Yuan G., Kun W.X., Wen M.J., Ting W.Y., Bing Z.Z. :** Regeneration Performance of Amino Acid Ionic Liquid (AAIL) activated MDEA solutions for CO<sub>2</sub> capture, *Chemical Engineering Journal* 223, 371-378, 2013.

**Fernandez E.S., Heffernan K., Ham L.V.D., Linders M.J.G., Goetheer E.L.V., Vlugt T.J.H.:** Precipitating amino acid Solvents for CO<sub>2</sub> capture, Opportunities to reduce costs in Post combustion capture, *Energy Procedia* 63, 727-738, 2014.

**Fernandez E.S., Mercader F.D.M., Misiak K., Ham L.V.D., Linders M., Goetheer E.:** New process concepts for CO<sub>2</sub> capture based on precipitating amino acids: *Energy Procedia* 37, 1160-1171, 2013.

**Feron P. H.M., Hendriks C. A.:** CO<sub>2</sub> Capture process principles and costs, *Oil & Gas Science and Technology - Rev, IFP*, Vol, 60, 3, pp, 451-459, 2005.

**Figuroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R.D.:** Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol, 2, 1, pp, 9-20, 2008.

**Gao Y., Zhang F., Huang K., Ma J.W., Wu Y.T., Zhang Z.B. :** Absorption of CO<sub>2</sub> in amino acid ionic liquid (AAIL) activated MDEA solutions , *International Journal of Greenhouse Gas Control* 19, 379–386, 2013.

**Gaspar J., Arshad M.W., Blaker E.A. , Langseth B., Hansen T. , Thomsen K. , von Solms N. , Fosbol P.L. :** A low energy aqueous ammonia CO<sub>2</sub> capture process , Energy Procedia 63, 614-623, 2014.

**Gervasi J., Dubois L. and Thomas D.:** Simulation of the post-combustion CO<sub>2</sub> capture with Aspen Hysys<sup>TM</sup> software: study of different configurations of an absorption regeneration process for the application to cement flue gas, Energy Procedia 63, 1018 – 1028, 2014.

**GIEC :** Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, rapport 2013.

**GIRES J. M. :** Le captage et le stockage géologique de CO<sub>2</sub> : une des solutions pour lutter contre le changement climatique, Annales des mines Réalités industrielles, 2008/4.

**Gupta M., da Silva E.F., Svendsen H.F.:** Computational study of thermodynamics of polyamines with regard to CO<sub>2</sub> capture, Energy Procedia 23, 140 – 150, 2012.

**Gusano D. G., Garrain D., Herrera I., Cabal H., Lechon Y.:** Life Cycle Assessment of applying CO<sub>2</sub> post-combustion capture to the Spanish cement production, Journal of Cleaner Production 104, 328-338, 2015.

**Haghtalab A., Ghahremani E. :** The solubility measurement and modeling of CO<sub>2</sub> in aqueous solution of N-methyldiethanolaminen+ 2-amino-2-methyl-1- propanol + piperazine at high pressures , Fluid Phase Equilibria 400, 62–75, 2015.

**Hartono A., Saleem F. , Arshad M.W. , Usman M. , Svendsen H.F. :** Binary and ternary VLE Of the 2- ( diethylamino ) –ethanol (DEEA ) / 3- (methylamino )- propylamine ( MAPA ) / water system , chemical engineering science 101, 401- 411, 2013.

**Harun N.:** Dynamic Simulation of MEA Absorption Process for CO<sub>2</sub> Capture from Power Plants. These à l'université de waterloo, Canada, 2012.

**Hassan S. M. N.:** Techno-Economic Study of CO<sub>2</sub> Capture Process for Cement Plants, PHD Thesis, Université de Waterloo, Canada, 2005.

**Hsu Y.H.B. R., Leron, Li M.H.:** Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of (reline + monoethanolamine) at T= (313, 2 to 353, 2) K, J. Chem. Thermodynamics 72, 94–99, 2014.

**Huang Y.M., Soriano A.N., Caparanga A. R. ,Li M.H. :** Kinetics of absorption of carbon dioxide in 2-amino-2-methyl-1-propanol + N-methyldiethanolamine + water , Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42, 76–85, 2011.

**Idem R. , Edali M., Aboudheir A. :** Kinetics, Modeling, and Simulation of the Experimental Kinetics Data of Carbon Dioxide Absorption into Mixed Aqueous Solutions of MDEA and PZ using Laminar Jet Apparatus with a Numerically Solved Absorption-Rate/Kinetic Model ,Energy Procedia 1, 1343 -1350, 2009.

**Idem R., SupapT., Shi H., Gelowitz D., Ball M., Campbell C.,Tontiwachwuthikul P. :** Practical experience in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using reactive solvents in large pilot and demonstration plants , International Journal of Greenhouse Gas Control 40, 6–25, 2015.

**Idris Z., Peresunko N., Jens K.J., Eimer D.A.:** Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol and 5-amino-1-pentanol at low partial pressures, Fluid Phase Equilibria 387, 81–87, 2015.

**IEA:** CO<sub>2</sub> capture in cement industry: Green House Gas R.ET D., rapport 2008.

**Jonassen Ø., Kim I., Svendsen H.F.:** Heat of absorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) into aqueous N-methyldiethanolamine (MDEA) and N,N-dimethylmonoethanolamine (DMMEA) , Energy Procedia 63,1890 – 1902, 2014.

**Jou F-Y, Otto F., Mather A.:** Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in aqueous methyldiethanolamine solutions, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, 21, 539-544, 1982.

**Khurana S., Banerjee R., Gaitonde U.:** Energy balance and cogeneration For a cement plant, Applied Thermal Engineering 22, 485- 494, 2002.

**Kim Y.E., Choi G.H., Nam S.C., Yoon Y.I.:** CO<sub>2</sub> absorption capacity using aqueous potassium carbonate with 2-methylpiperazine and piperazine, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 105–110, 2012.

**Kim Y.E., Moon S.J., Yoon Y.I., Jeong S.K., Park K.T., Bae S.T., Nam S.C.:** Heat of absorption and absorption capacity of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of amine containing multiple amino groups, *separation and purification technology* 122, 112-118, 2014.

**Kim Y.E., Lim J., Jeong S. K., Yoon Y.I., Bae S.T., Nam S.C. :** Comparison of Carbon Dioxide Absorption in Aqueous MEA, DEA, TEA, And AMP Solutions, *Bull, Korean Chem. Soc.* 34, No, 3 783, 2013.

**Kumar G. :** Vapour-liquid Equilibrium of Carbon Dioxide in Newly Proposed Blends of Alkanolamines, *These de doctorat, institut national de technologie département de génie chimique*, inde 2013.

**Knuutila H.K., Nannestad A. :** Effect of the concentration of MAPA on the heat of absorption of CO<sub>2</sub> and on the cyclic capacity in DEEA-MAPA blends, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 61, 94–103, 2017.

**Karimi M., Hillestad M., Svendsen H.F. :** Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO<sub>2</sub> capture, *chemical engineering research and design* 8 9, 1229–1236, 2011.

**Lecomte F., Broutin P., Lebas E. :** le captage du CO<sub>2</sub> des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, édition technip, IFP publication 2009.

**Li H., Frailie P.T., Rochelle G.T., Chen J.:** Thermodynamic modeling of piperazine / 2-aminomethyl propanol/CO<sub>2</sub>/Water, *Chemical Engineering Science* 117, 331-341, 2014.

**Li H., LeMoullec Y., Lu J., Chen J., Marcos J.C.V., Chen J., Chopin F. :** CO<sub>2</sub> solubility measurement and thermodynamic modeling for 1-methylpiperazine/water/CO<sub>2</sub>, *Fluid Phase Equilibria*, 394, 118-128, 2015.

**Liang Y., Liu H., Rongwong W., Liang Z., Idem R., Tontiwachwuthikul P.:** Solubility, absorption heat and mass transfer studies of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous solution of 1-dimethylamino-2-propanol, *Fuel* 144, 121–129, 2015.

**Liao C.P., Leron R.B., Li M.H.:** Mutual diffusion coefficients, density, and viscosity of aqueous solutions of new polyamine CO<sub>2</sub> absorbents, *Fluid Phase Equilibria* 363, 180– 188, 2014.

**Liebenthal U., Pinto D.D.D., Monteiro J.G.M.S., Svendsen H.F., Kather A. :** Overall Process Analysis and Optimization for CO<sub>2</sub> Capture from Coal Fired Power Plants based on Phase Change Solvents Forming Two Liquid Phases , *Energy Procedia* 37, 1844 – 1854, 2013.

**Liljedahl G.N., Fout T.E. :**Alstom's oxygen-fired CFB technology development status for CO<sub>2</sub> mitigation, Paper Presented at the 31<sup>st</sup> International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems May 21-25, Clearwater, Florida, USA, 2006.

**Luo W., Guo D., Zheng J., Gao S., Chen J. :** CO<sub>2</sub> absorption using biphasic solvent: Blends of diethylenetriamine, sulfolane, and water, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 53, 141–148, 2016.

**Mam'un S., Nilsen R., Svendsen H.F. :** solubility of carbon dioxide in 30 mass% Monoethanolamine and 50 mass % Methyldiethanolaminesolutions , *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2) , 630–634, 2005.

**Mandal B.P., Guha M., Biswas A.K., S. S. Bandyopadhyay:** Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modeling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions, *Chemical Engineering Science* 56, 6217–6224, 2001.

**Marniesse S., Filipiak E. :** Lutte contre l'effet de serre, *Enjeux & Débats*, Agence Française de Développement, MAGELLAN & Cie, 2003.

**Mehassouel A., Derriche R., Bouallou C.** : développement d'un nouveau solvant pour le captage du CO<sub>2</sub>, 1<sup>er</sup> colloque International sur Hydrocarbures, Energies et Environnement (HCEE), Ouargla les 23 et 24 Novembre 2014.

**Mehassouel A., Derriche R., Bouallou C.** : A new CO<sub>2</sub> absorption data for aqueous solutions of N-methyldiethanolamine + hexylamine, Chemical Engineering Transactions, 52, 595-600, 2016. DOI:10.3303/CET1652100.

**Mehassouel A., Derriche R., Bouallou C.** : Kinetics study and simulation of CO<sub>2</sub> absorption into mixed aqueous solutions of methyldiethanolamine and hexylamine, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles 73, 19, 2018.

**Monteiro J.G.M.S., Majeed H., Knuutila H., Svendsen H.F.** : Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption in aqueous blends of N,N-diethylethanolamine (DEEA) and N-methyl-1,3-propanediamine(MAPA) , Chemical Engineering Science 129,145–155, 2015.

**Machida H., Esaki T., Oba K., Tomikawa T., Yamaguchi T., Horizoe H.** : Phase Séparation Solvent for CO<sub>2</sub> Capture, 13<sup>th</sup> International Conférence on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland, Energy Procedia 114, 823 – 826, 2017.

**Mukherjee S., Bandyopadhyay S.S, Samanta A.N.** : Kinetic Study of CO<sub>2</sub> Absorption in Aqueous Benzylamine Solvent Using à Stirred Cell Reaction Calorimeter, Energy Fuels, 32, 3668–3680, 2018.

**Najafloo A., Feyzi F., Zoghi A.T.:** modeling solubility of CO<sub>2</sub> in aqueous MDEA solution using electrolyte SAFT-HR EOS, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 000, 1-10, 2015.

**Najafloo A., Zoghi A.T., Feyzi F.:** Measuring solubility of carbon dioxide in aqueous blends of N-methyldiethanolamine and 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol at low CO<sub>2</sub> loadings and modelling by electrolyte SAFT-HR EoS , J, Chem, Thermodynamics 82, 143–155, 2015.

**Najibi H., Maleki N.** : Equilibrium solubility of carbon dioxide in N- methyldiethanolamine + piperazine aqueous solution: Experimental measurement and prediction, Fluid Phase Equilibria 354, 298– 303, 2013.

**Nsakala N.Y. , Marion J., Bozzuto C. , Liljedahl G. , Palkes M. ,Vogel D. , Gupta J.C. , Guha M. , Johnson H. , Plasynski S.** : Engineering feasibility of CO<sub>2</sub> capture on an existing us Coal fired Power plant, First National Conference on Carbon Sequestration May 15-17, Washington DC, 2001.

**Olivier J.G.J., Maenhout G.J., Muntean M., Peters J.A.H.W.** : trends in global CO<sub>2</sub> emissions, the Hague : PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Ispra : European commission, joint Research Centre, rapport 2015.

**Pani F., Gaunand A., Cadours R., Bouallou C., Richon D.:**Kinetics of Absorption of CO<sub>2</sub> in Concentrated Aqueous Methyldiethanolamine Solution in the Range 296 K to 343 K, J. Chem. Eng. Data 42, 353-359, 1997.

**Passalacqua R., Centi G., Perathoner S.:** Solar Production of Fuels from Water and CO<sub>2</sub>: Perspectives and Opportunities for a Sustainable Use of Renewable Energy, Oil Gas Sci. Technol– Rev. IFP 70, 799-815, 2015.

**Paul S.,Ghoshal A.K., Mandal B.:** Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-(1-piperazinyl)-ethylamine and N-methyldiethanolamine, Chemical Engineering Science 64, 1618 – 1622, 2009.

**Pinto D.D.D. Knuutila H., Fytianos G., Haugen G., Mejdell T., Svendsen H.F:** CO<sub>2</sub> post combustion capture with a phase change solvent, pilot plant campaign, International Journal of Greenhouse Gas Control 31,153-164, 2014.

**Putta K.R., Knuutila H., Svendsen H.F.:** Activity based kinetics and mass transfer of CO<sub>2</sub> absorption into MEA using penetration theory, Energy Procedia 63, 1196-1205, 2014.

**Raksajati A., Ho M.T., Wiley D.E.:** Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using phase change solvent absorption, Energy Procedia 63, 2280 – 2288, 2014.

**Raynal L., Alix P., Bouillon P.A., Gomez A., deNailly M.L.F., Jacquin M., Kittel J., di Lella A., Mouglin P., Trapy J.:** The DMX™ process: an original solution for lowering the cost of post-combustion carbon capture, *Energy Procedia* 4, 779–786, 2011.

**Raynal L., Bouillon P.A., Gomez A., Broutin P. :** From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture, *Chemical Engineering Journal* 171, 742– 752, 2011.

**Richner G.:** Promoting CO<sub>2</sub> absorption in aqueous amines with benzylamine, *Energy Procedia* 37, 423 – 430, 2013.

**Roizard C., Wild G., Charpentier J-C. :** Absorption avec réaction chimique, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés*, J 1079, Paris, 2003.

**Sairi N.A., Yusoff R., Alias Y., Aroua M.K. :** Solubilities of CO<sub>2</sub> in aqueous N-methyldiethanolamine and guanidiniumtrifluoromethanesulfonate ionic liquid systems at elevated pressures, *Fluid Phase Equilibria* 300, 89–94, 2011.

**Sakwattanapong R., Aroonwilas A., Veawab A.:** Reaction rate of CO<sub>2</sub> in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling, *Energy Procedia* 1,217-224, 2009.

**Samanta A., Bandyopadhyay S.S.:** Absorption of carbon dioxide into piperazine activated aqueous N-methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Journal* 171, 734– 741, 2011.

**Sema T., Naami A., Liang Z., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Shi H., Wattanaphan P., Henni A. :** Analysis of reaction kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into a novel reactive 4-diethylamino-2-butanol solvent, *Chemical Engineering Science* 81, 251–259, 2012.

**Shao R., Stangeland A.:** Amines Used in CO<sub>2</sub> Capture - Health and Environmental Impacts, The Bellona Foundation, Bellona Report, Oslo, Norway, September 2009.

**Shojaeian A., Haghtalab A. :** Solubility and density of carbon dioxide in different aqueous alkanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid at high pressure. *Journal of Molecular Liquids*, 187, 218–225, 2013.

**Sharifi A., Omidbakhsh Amiri E.:** Effect of the Tower Type on the Gas Sweetening Process, *Oil Gas Sci. Technol– Rev. IFP* 72, 24, 2017.

**Si Ali B., Aroua M.K.:** Effect of Piperazine on CO<sub>2</sub> Loading in Aqueous Solutions of MDEA at Low Pressure, *International Journal of Thermophysics*, Vol, 25, No, 6, November 2004.

**Singh P., Brilman D. W. F., Michiel J., Groeneveld :** Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solution of Newly Developed Absorbents, *Energy Procedia* 1, 1257–1264, 2009.

**Singh P., Brilman D.W.F., Groeneveld M.J.:** Evaluation of CO<sub>2</sub> solubility in potential aqueous amine-based solvents at low CO<sub>2</sub> partial pressure, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 61–68, 2011.

**Singh P.:** Amine based solvent for CO<sub>2</sub> absorption “From molecular structure to process”, Thesis, University of Twente, the Netherlands 2011.

**Singh P., Versteeg G. F.,** Structure and activity relationships for CO<sub>2</sub> regeneration from aqueous amine based absorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 86, pp 347-359.2008.

**Singh P., Niederer J. P. M., Versteeg G. F.,** Structure and activity relationships for amine based CO<sub>2</sub> absorbents – I. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 1, pp 5-10. 2007.

**Sutar P.N., Jha A., Vaidya P.D., Kenig E.Y.:** Secondary amines for CO<sub>2</sub> capture: A kinetic investigation using N-ethylmonoethanolamine, *Chemical Engineering Journal* 207–208, 718–724, 2012.

**Sutar P.N., Vaidya P.D., Kenig E.Y.:** Activated DEEA solutions for CO<sub>2</sub> capture: A study of equilibrium and kinetic characteristics, *Chemical Engineering Science* 100, 234–241, 2013.

**Svensson H., Hulteberg C., Karlsson H.T.:** Heat of absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and piperazine, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17, 89–98, 2013.

**Sorensen J.M., Arlt W.:** Liquid Liquid Equilibrium data collection, Dechema, 1980.

**Tagliavini G., Arich G.** *Rice Science*, (1958), 28, p.1902.

**Tan M. Sc:** Study of CO<sub>2</sub>-Absorption into Thermomorphic Lipophilic Amine Solvents, Ph.D dissertation , University of Dortmund Germany 2010.

**Toro M. C. :** Comparaison du captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion par des solutions d'ammoniaque et d'amines organiques : Evaluation en contacteurs direct et indirect, par des approches cinétiques, thermodynamiques et par modélisation, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2013.

**Tursunov O., Kustov L., Kustov A.:** A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Copper and Iron Based Catalysts, *Oil Gas Sci. Technol– Rev. IFP* 72, 30, 2017.

**Vahidi M., Zoghi A. T., Moshtari B., Nonahal B.:** Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in an Aqueous Mixture of N-Methyldiethanolamine and Diisopropanolamine: An Experimental and Modeling Study , *Journal of Chemical & Engineering Data* 7, 1963-1968, 2013.

**Vatopoulos K., Tzimas E. :** Assessment of CO<sub>2</sub> capture technologies in cement manufacturing process, *journal of cleaner production* 32, 251-261, 2012.

**Voice A.K., Solrun J. Vevelstad, Chen X., Nguyen T., Rochelle G.T. :** Aqueous 3-(methylamino)propylamine for CO<sub>2</sub> capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 15, 70–77, 2013.

**Wang L., An S., Li Q., Yu S., Wu S.** : Phase change behavior and kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into DMBA/DEEA solution in a wetted-wall column , International Journal of Greenhouse Gas Control 60,172–185, 2017.

**Xu Z., Shujuan W., Bo Z., Changhe C.**:Study on potential biphasic solvents: Absorption capacity, CO<sub>2</sub> loading and reaction rate, Energy Procedia 37, 494– 498, 2013.

**Xu Z., Wang S., Qi G., Liu J., Zhao B. and Chen C.** : CO<sub>2</sub> Absorption by Biphasic Solvents: Comparison with Lower Phase Alone Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, 69 , No. 5, pp. 851–864, 2014.

**Xu Z., Wang S., Liu S. and Chen C.** : Solvent with low critical solution temperature for CO<sub>2</sub> capture , energy procedia 23, 64 -71, 2012.

**Yamada H., Chowdhury F.A., Matsuzaki Y., Goto K., Higashii T.**: CO<sub>2</sub> solubility and species distribution in aqueous solutions of 2-(isopropylamino)ethanol and its structural isomers , International Journal of Greenhouse Gas Control 17, 99–105, 2013.

**Yamada H., Chowdhury F.A., Matsuzaki Y., Goto K., Higashii T., Kazama S.**: Effect of alcohol chain length on carbon dioxide absorption into aqueous solutions of alkanolamines, Energy Procedia 37, 499 – 504, 2013.

**Ye Q., Wang X., Lu Y.**: Screening and evaluation of novel biphasic solvents for energy-efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture, International Journal of Greenhouse Gas Control, 39, 205-214, 2015.

**Ye Q., Zhu L., Wang X., Lu Y.** : On the mechanisms of CO<sub>2</sub> absorption and desorption with phase transitional solvents , International Journal of Greenhouse Gas Control 56,278–288, 2017.

**Yokoyama T.:** Japanese R&D on Large-Scale CO<sub>2</sub> Capture, conference on separations technology VI: New perspectives on Very Large-Scale Operations, King fisher Resort, Fraser Island, Queensland, Australia, 2-8 October, 2004.

**Zhang Feng, Fang Cheng-Gang, Wu You-Ting, Wang Yuan-Tao, Li Ai-Min, Zhang Zhi-Bing:** Absorption of CO<sub>2</sub> in the aqueous solutions of functionalized ionic liquids and MDEA, Chemical Engineering Journal 160, 691–697, 2010.

**Zhang J., Agar D.W., Zhang X., Geuzebroek F.:** CO<sub>2</sub> Absorption in biphasic solvents with enhanced low temperature solvent regeneration, Energy Procedia 4, 67–74, 2011.

**Zhang J., Chen J., Misch R., Agar D. W. :** Carbon dioxide absorption in biphasic amine solvents with enhanced low temperature solvent regeneration, chemical engineering transactions, 21, 169-174, 2010.

**Zhang J., Nwani O., Tan Y., Agar D.W. :** Carbon dioxide absorption into biphasic amine solvent with solvent loss reduction, chemical engineering research and design 89, 1190–1196, 2011.

**Zhang J., Qiao Y., Agar D. W. :** Improvement of lipophilic-amine-based thermomorphic biphasic solvent for energy-efficient carbon capture, energy procedia 23, 92- 101, 2012.

**Zhang J., Qiao Y., Agar D.W.:** Intensification of low temperature Thermomorphic biphasic amine solvent regeneration for CO<sub>2</sub> capture, chemical engineering research and design 90, 743–749, 2012.

**Zhang J., Qiao Y., Wang W., Misch R., Hussain K., Agar D. W. :** Development of an energy –efficient CO<sub>2</sub> capture process using thermomorphic biphasic solvents, energy procedia 37, 1254 – 1261, 2013.

**Zhang Y., Que H., Chen C.C. :** Thermodynamic modeling for CO<sub>2</sub> absorption in aqueous MEA solution with electrolyte NRTL model, Fluid Phase Equilibria 311, 67-75, 2011.

**Zheng Y., Guo D., Dong L., Chen J.:** Simulation and pilot plant measurement for CO<sub>2</sub> absorption with mixed amines, *Energy Procedia* 4, 299–306, 2011.

**Zhuang Q., Clements B., Dai J., Carrigan L. :** Ten years of research on phase separation absorbents for carbon capture: Achievements and next steps, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 52, 449–460, 2016.

**Zoghi A.T., Feyzi F., Zarrinpashneh S.:** Equilibrium solubility of carbon dioxide in a 30 wt% aqueous solution of 2-((2-aminoethyl) amino)ethanol at pressures between atmospheric and 4400 kPa: An experimental and modelling study. *J. Chem, Thermodynamics* 44, 66–74, 2012.

**Zoghi A.T., Feyzi F., Zarrinpashneh S.:** Experimental investigation on the effect of addition of amine activators to aqueous solutions of N-methyldiethanolamine on the rate of carbon dioxide absorption, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 7, 12–19, 2012.

**Zoghi A.T., Feyzi F.:** Equilibrium solubility of carbon dioxide in aqueous 2-((2-aminoethyl)amino)ethanol and N-methyldiethanolamine solution and modeling by electrolyte mPR-CPA EoS, *J. Chem, Thermodynamics* 67, 153–162, 2013.