

Study of pathways to reduce the energy consumption of the CO₂ capture process by absorption-regeneration

Lionel DUBOIS, Alexis COSTA, Guy DE WEIRELD et Diane THOMAS

Services de Génie des Procédés Chimiques & Biochimiques et de Thermodynamique & Physique Mathématique, Faculté Polytechnique, Université de Mons, 20 Place du Parc, 7000 Mons, Belgique.

Abstract

Several industrial sectors, such as for example cement manufacturers and lime producers, produce so-called “unavoidable” CO₂ emissions because these ones are intrinsically linked to the industrial process itself (decarbonation of calcium carbonate). In order to reduce these emissions, it is necessary to implement a Carbon Capture, Utilization and/or Storage (CCUS) process chain, whose step of capture, although already technologically mature (especially the absorption-regeneration process using amine(s)-based solvents), leads to very high energy consumption. Three pathways to reduce this consumption have been investigated (experimentally and/or through the development of Aspen PlusTM simulations), namely: (i) upstream of the process thanks to the increase of the flue gas CO₂ content (by partial oxy-combustion and/or flue gas recirculation), (ii) within the process (using more efficient and innovative mixtures of solvents such as demixing solutions), and (iii) at the configurational level by using advanced configurations in the capture process. It emerged that the use of a demixing process such as the mixture composed of diethylethanolamine (DEEA) and methyl-amino-propylamine (MAPA), or the implementation of an advanced process configuration (Inter-Cooling Absorber + Rich Vapor Compression + Rich Solvent Splitting and Preheating, with methyl-diethanolamine (MDEA) + piperazine (PZ) as a solvent) are the most energy reducing pathways for the absorption-regeneration process, i.e. more than 40% in comparison with a conventional process using monoethanolamine (MEA). Moreover, from an economical point of view, and compared to a basic configuration with MEA, the demixing technology has the advantage of being able to achieve such energy performance with a more limited investment (CAPEX) (+1.6%) than with advanced process configurations (+8.8%).

Mots-clés

Capture du CO₂, Absorption-régénération, Solvants aminés, Simulations, Procédés innovants.

1. Introduction

Afin de limiter la hausse des températures à l'échelle mondiale, la réduction des émissions de gaz à effet de serre, et en particulier de CO₂, est véritablement devenue une priorité. Pour ce faire, parmi le portefeuille de solutions à disposition (énergies renouvelables, combustibles alternatifs, électrification de procédés et de moyens de transport, etc.), la chaîne de Capture, Utilisation et/ou Stockage du CO₂ (CCUS) se présente comme l'une des solutions à mettre en œuvre afin de réduire les émissions de CO₂ du secteur industriel. Plus particulièrement, l'implémentation du CCUS est l'unique moyen de décarbonation d'industries telles que les cimenteries ou unités de production de chaux où les émissions de CO₂ sont intrinsèquement liées au procédé industriel en tant que tel (décarbonation de la matière première, à savoir le carbonate de calcium). Dans ce contexte, bien que la technologie de capture du CO₂ par absorption-régénération utilisant des solvants aminés soit la plus mature, son coût reste un frein à son déploiement, et en particulier sa demande énergétique. La présente étude s'attache donc à investiguer et comparer différentes voies de réduction de cette

consommation énergétique, à la fois en agissant sur l'amont du procédé de capture (teneur en CO₂ des fumées à traiter) mais également au sein du procédé et au niveau de sa configuration.

2. Voies de réduction investiguées

La technique de capture du CO₂ par absorption-régénération (cf. Figure 1) comprend deux étapes :

- (i) les fumées à traiter sont envoyées au bas d'une colonne d'absorption dans laquelle, via un contact à contre-courant avec un solvant aminé (solution aqueuse généralement de 30 à 60% en poids en amine(s)), elles sont appauvries en CO₂ (jusqu'à plus de 90% de taux d'abattement) ;
- (ii) le solvant chargé de CO₂ est ensuite régénéré dans une seconde colonne où, par élévation de température, le CO₂ est libéré du solvant ; il peut dès lors être renvoyé dans la colonne d'absorption et récupéré à haute pureté (>98 % molaire). Cette seconde étape est la plus consommatrice d'énergie (typiquement de 3 à 4 GJ/t_{CO2} pour une solution conventionnelle à 30% en monoéthanolamine (MEA) (Van der Spek, 2017)).

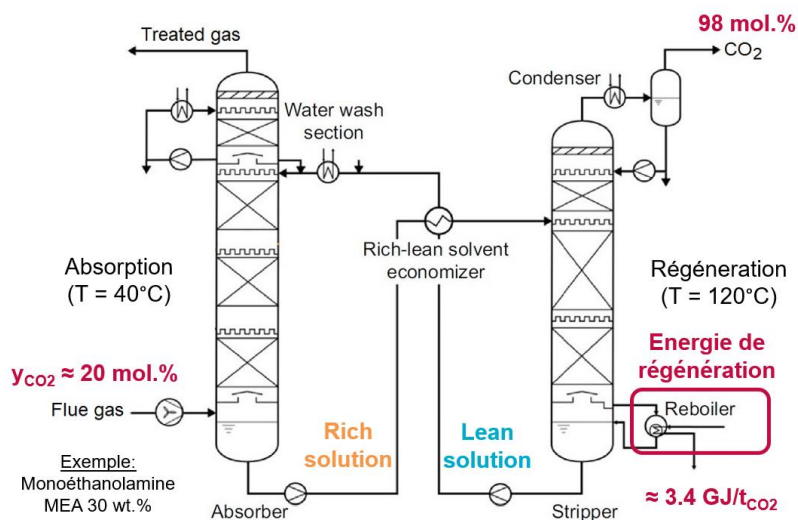


Figure 1 : Configuration de base du procédé de capture du CO₂ par absorption-régénération avec la monoéthanolamine (MEA) 30%

Afin de réduire significativement ce coût énergétique, différentes solutions (cf. Figure 2) sont investiguées au sein de la Chaire ECRA (European Cement Research Academy) à l'UMONS, en particulier pour une application aux fumées issues de cimenterie (avec combustion conventionnelle), dont la teneur en CO₂ est de ± 20 % dans le gaz à traiter.

La première solution étudiée (illustrée à la Figure 3) consisterait à appliquer une oxy-combustion partielle, par enrichissement en oxygène de l'air de combustion, ce qui a pour avantage d'augmenter la teneur en CO₂ des fumées à traiter jusqu'à ± 45 %. Ce mode de combustion peut également s'accompagner d'une recirculation des fumées. Des teneurs plus élevées jusqu'à 60% ont également été investiguées par (Laribi et al., 2019). La Figure 3 illustre l'évolution du travail minimum à accomplir (W_{min}) pour séparer le CO₂ d'un mélange gazeux en fonction de la teneur en CO₂ dans le gaz à traiter, la méthodologie de calcul de cet indicateur thermodynamique, se basant sur une différence en termes d'enthalpie libre de Gibbs, étant fournie dans (Chauvy & Dubois, 2022). L'augmentation de la teneur en CO₂ dans les fumées à traiter, par exemple de 20% à 40%, permet de diminuer W_{min} de 35%. En combinaison avec l'utilisation d'un solvant plus performant que la MEA (tel que la pipérazine (PZ) 40% en poids, seule ou en mélange (15%) avec la diéthanolamine (DEA) 30%) au niveau de l'étape de capture du CO₂, la mise en œuvre d'une oxy-combustion partielle permet, via une fumée plus riche en CO₂, de réduire l'énergie de régénération du solvant.

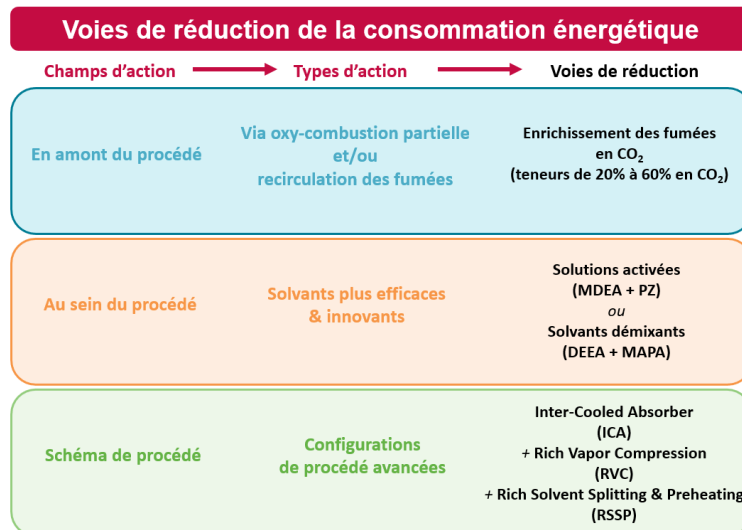


Figure 2 : Résumé des voies de réduction envisagées pour la réduction de la consommation énergétique du procédé de capture du CO₂ par absorption-régénération

Comme indiqué dans (Laribi et al., 2019), il est néanmoins important de signaler qu'une telle opération nécessite la production d'une certaine quantité d'oxygène pur, dont l'importance du coût peut varier en fonction d'énormément de paramètres tels que le coût de l'électricité.

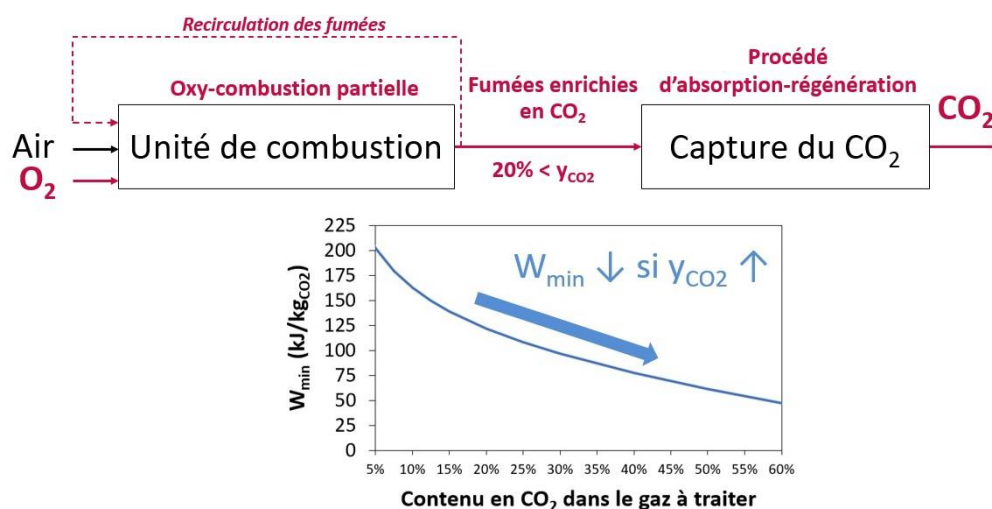


Figure 3 : Illustration de l'enrichissement des fumées en CO₂ et de son intérêt thermodynamique

La seconde solution envisagée consiste à utiliser des solvants plus performants que la MEA telles que par exemple les solutions aqueuses de méthyldiéthanolamine (MDEA) 10% activées par la PZ 30%, ou encore des solvants démixants composés de diéthyléthanolamine (DEEA) 60% et de méthyl-amino-propylamine (MAPA) 18%, comme représenté à la Figure 4. En effet, moyennant un certain niveau de température et de charge en CO₂, de tels solvants conduisent à la formation de deux phases liquides : l'une pauvre en CO₂ (pouvant être recirculée vers l'absorbeur sans régénération) et l'autre riche en CO₂ devant être régénérée, ces deux phases pouvant être séparées dans un décanteur. Grâce à la réduction du débit de solvant à régénérer, et le fait que ce solvant dispose d'une charge plus grande en CO₂, la consommation énergétique du procédé est ainsi réduite.

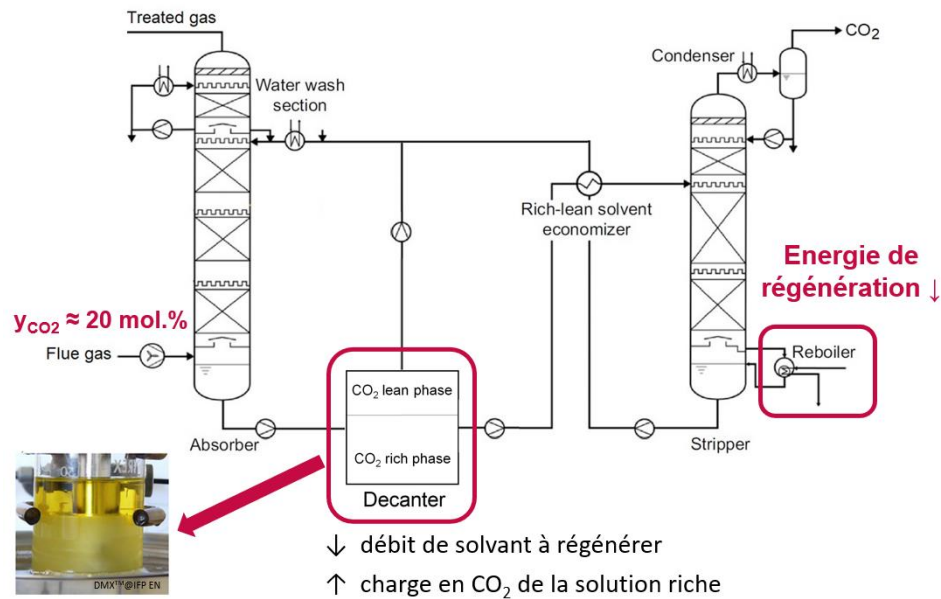


Figure 4 : Procédé de capture du CO₂ par absorption-régénération avec solvant démixant

Enfin, tout en utilisant un solvant plus efficace que la MEA tel que MDEA+PZ, il est possible d'implémenter des configurations avancées de procédé, comme étudié par (Dubois et Thomas, 2018) pour le cas des fumées de cimenteries. Dans le cas présent (cf. Figure 5), une configuration de procédé combinant différentes modifications a été étudiée. Cette configuration intègre tout d'abord un refroidissement intermédiaire au sein de l'absorbeur (Inter-Cooling Absorber (ICA)) afin d'y ajuster le profil de température pour maximiser les performances d'absorption, l'absorption avec réaction chimique étant fortement exothermique.

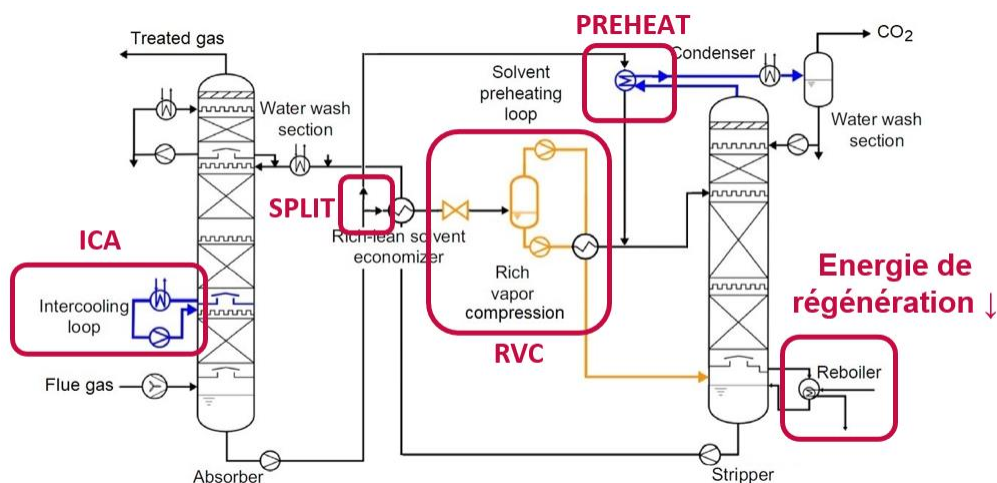


Figure 5 : Configuration avancée du procédé de capture du CO₂ par absorption-régénération : combinaison d'Inter-Cooling Absorber (ICA), de Rich Vapor Compression (RVC) et Rich Solvent Splitting and Preheating (RSSP)) (Dubois et Thomas, 2021)

Une partie de la solution riche à régénérer est préchauffée à l'aide de la phase vapeur en tête de colonne de régénération, énergie généralement communiquée entièrement à de l'eau de refroidissement du condenseur de cette colonne (Rich Solvent Splitting and Preheating (RSSP)). Enfin, la solution riche est détendue, ce qui génère une phase vapeur pouvant être recomprimée et

injectée au bas du stripper après avoir contribué à un dernier préchauffage de la solution liquide à régénérer (Rich Vapor Compression (RVC)).

Ces solutions ont été étudiées à la fois expérimentalement (flux enrichi en CO₂ simulant une fumée issue d'oxy-combustion partielle, et solvants plus performants), à travers notamment la réalisation d'essais sur micro-pilote d'absorption-régénération (cf. Figure 6 (gauche)), mais également à travers le développement de modèles de simulation au moyen du logiciel Aspen Plus™ (cf. Figure 6 (droite)), validés à l'aide des résultats expérimentaux, mais également pour investiguer les voies non étudiées expérimentalement comme les configurations avancées de procédé.

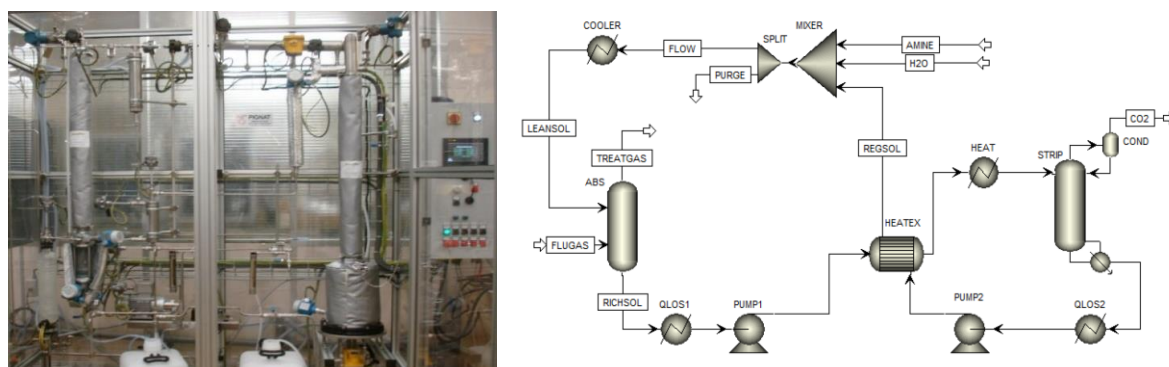


Figure 6 : Unité micro-pilote d'absorption-régénération (gauche) et flow sheet de simulation Aspen Plus™ associé (droite)

Les différents outils de simulation développés et validés à l'aide d'essais sur micro-pilote, ont également été exploités afin de réaliser des analyses technico-économiques (TEA) et de cycle de vie (ACV) (Chauvy et al., 2021) permettant de quantifier précisément les intérêts tant économiques qu'environnementaux des solutions technologiques étudiées, combinées notamment à des procédés de conversion du CO₂ en produits hydrogène-carbonés tels que le méthanol ou le méthane.

Dans le cadre de la présente étude, les énergies de régénération obtenues pour les différentes solutions technologiques sont comparées en considérant comme cas d'étude au niveau des simulations une unité industrielle basée sur une installation utilisée dans le cadre des projets européens CASTOR/CESAR (Knudsen et al., 2009) traitant un débit de 4000 m³/h à l'entrée de la colonne d'absorption (après conditionnement). Les différentes données dimensionnelles de l'installation, ainsi que les paramètres opératoires relatifs à différents solvants et configurations, sont fournis dans (Laribi et al., 2018) et (Dubois et Thomas, 2021), les simulations Aspen Hysys™ v11.0 ayant été transposées dans Aspen Plus™ v12.0 pour permettre une comparaison des résultats sur une base identique.

3. Résultats de simulations

Comme détaillé dans différentes études, telles que par exemple (Dubois et Thomas, 2018) sur les configurations alternatives du procédé de capture du CO₂, il est important de signaler qu'une étude préliminaire est systématiquement réalisée de façon à identifier le débit liquide circulant permettant une minimisation de l'énergie de régénération, et ce pour un taux d'abattement du CO₂ fixé classiquement à 90%.

Les résultats de simulations obtenus pour les différentes voies technologiques investiguées sont résumés dans le Tableau 1. Comme on peut le voir, les différents résultats ont été obtenus pour une pression au sein de la colonne d'absorption de 1.2 bar, et pour différents niveaux de pression au sein de la colonne de régénération (entre 2 bar et 6 bar selon les cas). Au niveau des rapports volumiques entre le débit liquide et le débit gazeux minimisant l'énergie de régénération ((L/G)_{vol.}), ils sont situés entre 3.13 10⁻³ (pour le cas du mélange DEA 30% + PZ 15% pour les fumées enrichies en CO₂ (44%)) et 8.34 10⁻³ (pour le mélange démixant DEEA 60% + MAPA 18%).

Tableau 1 : Résultats de simulations pour les différentes voies technologiques investiguées

N°	Solvant	Y _{CO2} (%)	Configuration	P _{abs} (bar)	P _{régén} (bar)	(L/G) _{vol.}	α _{CO2,riche} (mol/mol)*	α _{CO2,pauvre} (mol/mol)*	E _{régén} (GJ/t _{CO2})
1	MEA 30%	20	Base	1.2 bar	2 bar	5.56 10 ⁻³	0.51	0.21	3.36
2	PZ 40%	20	Base	1.2 bar	6 bar	3.16 10 ⁻³	0.73	0.18	3.14
3	PZ 40%	44	Base	1.2 bar	6 bar	3.14 10 ⁻³	0.82	0.27	2.86
4	DEA 30% + PZ 15%	44	Base	1.2 bar	6 bar	3.13 10 ⁻³	0.67	0.12	2.73
5	DEEA 60% + MAPA 18%	20	Démixant + ICA	1.2 bar	2 bar	8.34 10 ⁻³	0.72	0.17	2.65
6	MDEA 10% + PZ 30%	20	RVC+ICA	1.2 bar	6 bar	4.57 10 ⁻³	0.72	0.36	2.19
7	DEEA 60% + MAPA 18%	20	Démixant + ICA	1.2 bar	4 bar	8.34 10 ⁻³	0.74	0.17	2.00
8	MDEA 10% + PZ 30%	20	RVC + ICA + RSSP	1.2 bar	6 bar	5.49 10 ⁻³	0.69	0.40	1.97

* Pour le solvant démixant, les charges en CO₂ sont relatives aux solutions en entrée (après séparation de phase) et en sortie de colonne de régénération.

Au niveau des charges en CO₂, l'observation principale à formuler sur base du Tableau 1 est le fait que, comme attendu, les autres solvants que la MEA (dont α_{CO2,riche} = 0.51 mol CO₂/mol amine), disposent d'une capacité d'absorption plus importante et permettent dès lors d'atteindre des charges en CO₂ pour les solutions riches plus élevées (entre 0.67 mol CO₂/mol amines pour la DEA 30% + PZ 15% et 0.82 mol CO₂/mol amine pour la PZ 40%).

Enfin, le Tableau 1 et la Figure 7 résument les énergies de régénération obtenues pour les différentes voies technologiques investiguées.

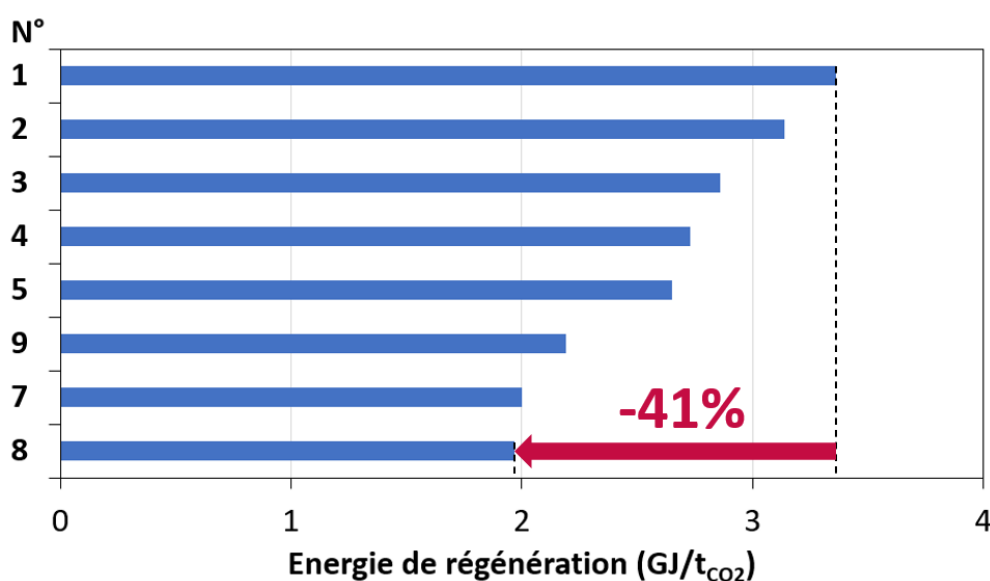


Figure 7 : Energies de régénération pour les différentes voies technologiques investiguées (les cas d'étude correspondant aux N° sont repris dans le Tableau 1)

Comme on peut le voir, l'utilisation d'un solvant plus performant que la MEA 30%, combinée aux conditions de flux enrichi en CO₂ (oxy-combustion partielle et/ou recirculation), permet de diminuer l'énergie de régénération de 3.36 GJ/t_{CO2} (MEA 30%, configuration de base) à des valeurs inférieures à 3 GJ/t_{CO2} (par exemple 2.73 GJ/t_{CO2} pour la DEA 30% + PZ 15% avec une teneur en CO₂ dans le gaz à traiter de 44%). D'autres résultats pour les conditions simulant les fumées issues d'oxy-combustion partielle sont également fournis dans (Laribi et al., 2019) pour des teneurs en CO₂ supérieures (jusque 60%). Néanmoins, le gain énergétique résultant (pas nettement supérieur au cas à 44%), combiné à la nécessité de disposer d'une plus grande quantité d'oxygène de haute pureté, tendent à limiter les conditions d'oxy-combustion partielle à un enrichissement en CO₂ de 44%. Des gains énergétiques plus importants peuvent être obtenus avec l'utilisation de solvants démixants (2 GJ/t_{CO2}

pour la DEEA 60% + MAPA 18%) ou des configurations avancées de procédé (1.97 GJ/t_{CO2} pour la MDEA 10% + PZ 30% avec une configuration RVC+ICA+RSSP), soit un gain énergétique relatif de plus de 40% par rapport à la MEA 30% avec une configuration du procédé de base.

4. Comparaisons technico-économiques

Les deux solutions conduisant aux gains énergétiques les plus importants ont été comparées d'un point de vue technico-économique à un cas de référence (procédé MEA 30% avec configuration de base), et en particulier pour leurs coûts matériels (CAPEX – CAPital EXpenditures). Le cas d'étude considéré est une cimenterie, générant un débit de fumées de 250 000 m³/h (après conditionnement à 50°C et 1.2 bar), avec une teneur en CO₂ de 20%. Le taux de capture du CO₂ a été fixé à 90%, permettant de récupérer 2227.5 t_{CO2}/jour à 98% de pureté. L'étude inclut également la compression du CO₂ à 110 bar (40°C) en vue de son transport. L'installation dimensionnée comporte des colonnes de 8.7 m de diamètre, et de respectivement 17 m (absorbeur), 8 m (colonne de refroidissement des fumées – Direct Contact Cooler (DCC)) et 10 m (régénérateur) de hauteur. Les coûts ont été obtenus à l'aide du module Aspen EconomicsTM et sont comparés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison des CAPEX pour les différentes solutions technologiques (les cas d'étude correspondant aux N° sont repris dans le Tableau 1)

Poste de coût / Cas d'étude	Cas N°1	Cas N°7	Cas N°8
Achat d'équipement	20.46	20.78	22.25
Frais d'installation	0.20	0.21	0.22
Tuyauterie	4.18	4.25	4.55
Génie civil	0.86	0.87	0.93
Acier	0.27	0.28	0.29
Autres (instrumentation, électricité, isolation et peinture)	4.77	4.85	5.19
TOTAL CAPEX (M€)	30.74	31.23	33.43
/MEA 30% Configuration de base		+1.6%	+8.8%

Comme on peut le remarquer dans le Tableau 2, l'augmentation du CAPEX dans le cas de la technologie démixante (solution DEEA 60% + MAPA 18%, un refroidissement (ICA) étant inclus, cas N°7), à savoir +1.6% par rapport à la configuration de base avec la MEA 30%, est plus limitée que dans le cas d'un procédé MDEA 10% + PZ 30% avec une configuration avancée (RVC+ICA+RSSP, cas N°8). Cette différence s'explique surtout par le surcoût assez limité lié à l'ajout d'un décanteur pour le cas du solvant démixant (cf. Figure 4), au contraire de la configuration avancée nécessitant l'ajout, notamment, d'un compresseur (cf. Figure 5). Signalons néanmoins que ce surcoût est, en partie, compensé par le fait que le procédé avancé génère un flux de CO₂ à 6 bar (au lieu de 2 bar pour la MEA 30% et 4 bar pour le cas démixant), ce qui permet de réduire les coûts de compression.

5. Conclusions

La réduction des émissions de CO₂ de secteurs industriels tels que les cimenteries passe inéluctablement par la mise en œuvre d'une chaîne de Capture, Utilisation et/ou Stockage du CO₂ (CCUS), dont l'étape de capture est, encore à l'heure actuelle, trop consommatrice d'énergie. En effet, le procédé le plus mature actuellement est basé sur l'absorption-régénération avec des solvants aminés dont l'étape de régénération du solvant est particulièrement énergivore. Afin de réduire cette consommation énergétique, trois voies ont été investiguées : l'enrichissement en CO₂ des fumées à traiter (par ex. par intégration d'une oxy-combustion partielle et/ou recirculation des

fumées), l'utilisation de solvants plus performants et innovants tels que les solvants démixants, et enfin l'implémentation de configurations avancées du procédé (telles que la combinaison ICA+RVC+RSSP). Ces solutions technologiques ont été comparées à l'aide de modèles de simulation Aspen PlusTM appliqués à un cas d'étude industriel, ainsi que d'un point de vue technico-économique (pour les deux cas énergétiquement les plus intéressants).

Il a été montré que bien que les trois voies technologiques investiguées permettent des gains significatifs en termes de demande énergétique, les voies utilisant des solvants innovants comme le procédé démixant (mélange DEEA+MAPA investigué), ainsi que les configurations avancées de procédé (RVC+ICA+RSSP), permettent d'atteindre les gains énergétiques les plus importants (supérieurs à 40% par rapport à un procédé de base utilisant la MEA). Le procédé utilisant un solvant démixant a l'avantage de demander un moindre investissement matériel (augmentation de CAPEX de seulement 1.6% par rapport à une configuration de base avec la MEA 30%) que la configuration avancée étudiée (augmentation de CAPEX de 8.8%).

Les investigations se poursuivent avec d'autres solvants innovants et plus performants que la MEA 30%, ainsi que l'intégration énergétique entre ces procédés de capture de CO₂ avancés et des procédés, exothermiques, de conversion du CO₂ en molécules hydrogène-carbonées telles que le méthanol ou le méthane.

6. Références bibliographiques

Chauvy R., Verdonck D., Dubois L., Thomas D., De Weireld G., Techno-economic feasibility and sustainability of an integrated carbon capture and conversion process to synthetic natural gas, *Journal of CO₂ Utilization*, 47, 101488, 2021.

Chauvy R., Dubois L., Life cycle and techno-economic assessments of direct air capture processes: An integrated review, *Int. J. Energy Res.*, 2022;46:10320–10344.

Dubois L., Thomas D., Comparison of various configurations of the absorption-regeneration process using different solvents for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 69, 20-35.

Dubois L., Thomas D., Investigation of process configurations for the post-combustion CO₂ capture applied to cement plant flue gases, *GHGT-15 Conference Proceedings*, available on ssrn.com, 2021, 3811331.

Knudsen J.N., Jensen J.N., Vilhelmsen P.-J., Biede O., Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia*, 2009, 1, 783-790.

Laribi S., Dubois L. De Weireld G. Thomas D., Study of the post-combustion CO₂ capture process by absorption-regeneration using amine solvents applied to cement plant flue gases with high CO₂ contents, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 90, 102799.

Mouhoubi S., Dubois L., Fosbol P.L., G. De Weireld, Thomas D., Thermodynamic modeling of CO₂ absorption in aqueous solutions of N,N-diethylethanolamine (DEEA) and N-methyl-1,3-propanediamine (MAPA) and their mixtures for carbon capture process simulation, *Chemical Engineering Research & Design*, 2020, 158, 46-63.

Van der Spek W., Methodological improvements to ex-ante techno-economic modelling and uncertainty analysis of emerging CO₂ capture technologies, *PhD Thesis*, Utrecht University, 2017.

Remerciements

Nous remercions sincèrement l'ECRA (European Cement Research Academy) pour le support technique et financier accordé à la Chaire Académique ECRA à l'UMONS. Nous tenons également à remercier le SPF Economie pour le financement accordé au projet DRIVER dans le cadre du Fonds de Transition Énergétique belge.