
Etat actuel des techniques de collecte et de traitement des émissions de CO₂ en industrie

Grégoire Léonard

Produits, Environnement et procédés (PEPS)

Department of Chemical Engineering



Sommaire

1. Contexte CCS/CCUS
2. Capture du CO₂
3. Stockage du CO₂
4. Valorisation du CO₂
5. Défis et conclusion

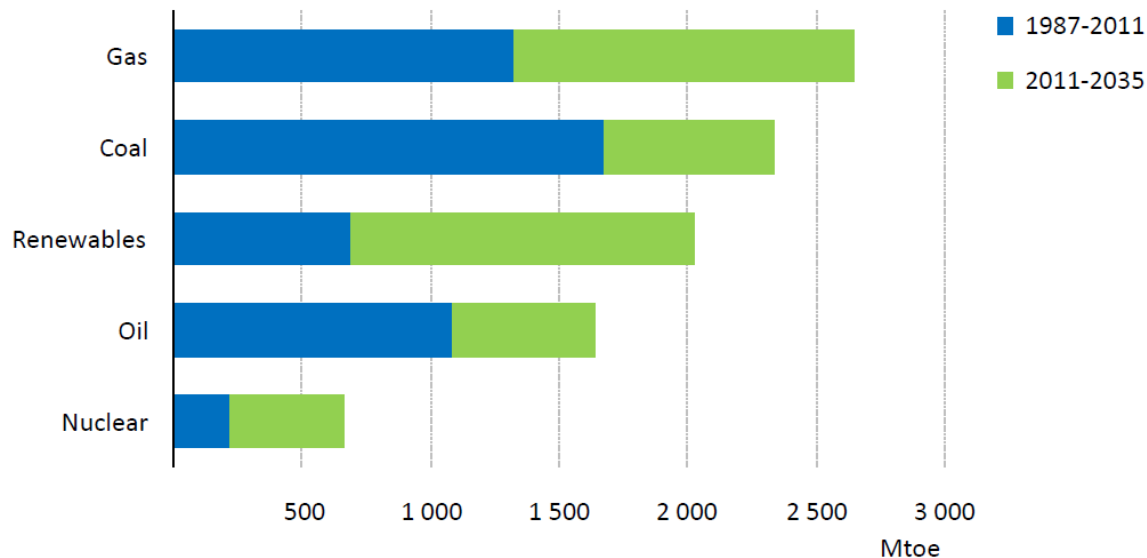
1. Contexte CCS/CCUS

1. Contexte

=> 2 Objectifs difficilement conciliables

- Limiter les émissions de gaz à effet de serre (principalement le CO₂)
- Assurer l'approvisionnement énergétique (croissance de 33% d'ici 2035!, surtout non-OCDE), provenant à 82% d'énergies fossiles (75% en 2035)

Growth in total primary energy demand



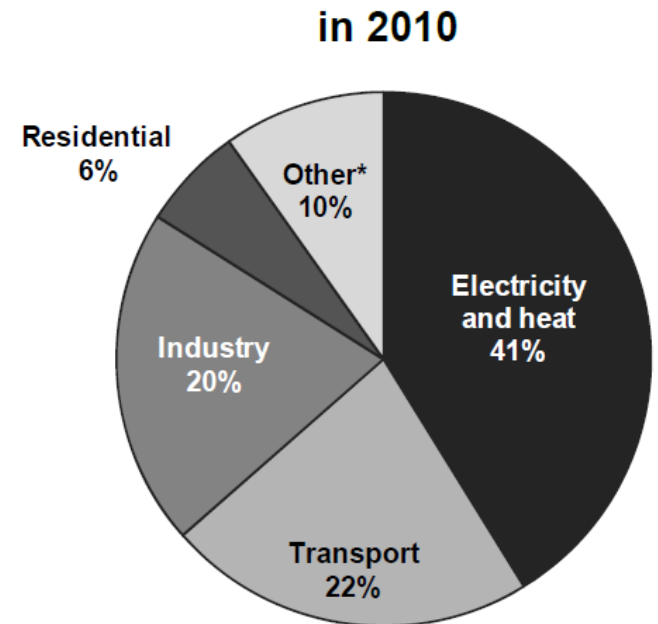
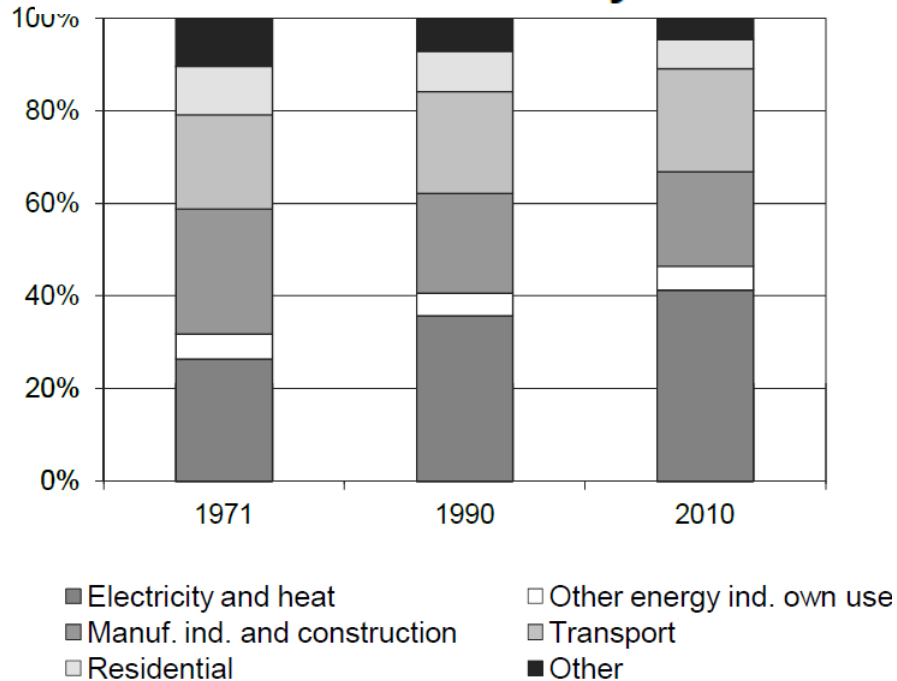
Source : IEA 2013, World energy outlook 2013

1. Contexte

=> Techniques CCS (CCUS) de captage, stockage et/ou ré-utilisation du CO₂.

=> Capter/capturer le CO₂... bonne idée. Mais lequel?

World CO₂ emissions by sector



Source : IEA 2012, CO₂ emissions from fossil fuels

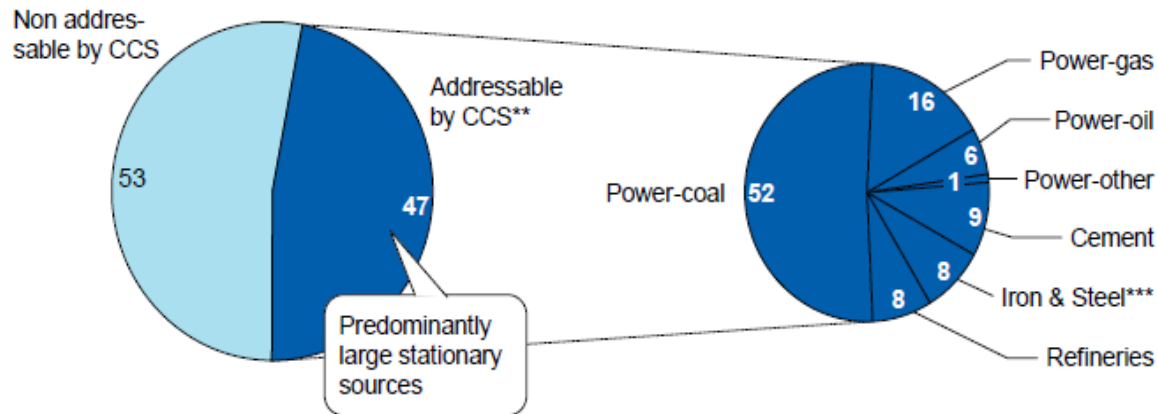
1. Contexte

=> Émissions stationnaires et à grande échelle de CO₂ : low-hanging fruit

European CO₂ emissions from fuel combustion and industrial processes

Total emissions*
100% = 4.2 GtCO₂, 2007

CCS addressable emissions
100% = 2 GtCO₂, 2007



* IEA estimates of CO₂ emissions from fuel combustion and industrial processes in 2007. Does not include miscellaneous small CO₂ emitters and non-CO₂ emissions such as methane (e.g. forestry, farming, etc.)

** Not including biomass, oil sands, paper mills, ammonia, ethanol, ethylene, hydrogen, and other industries

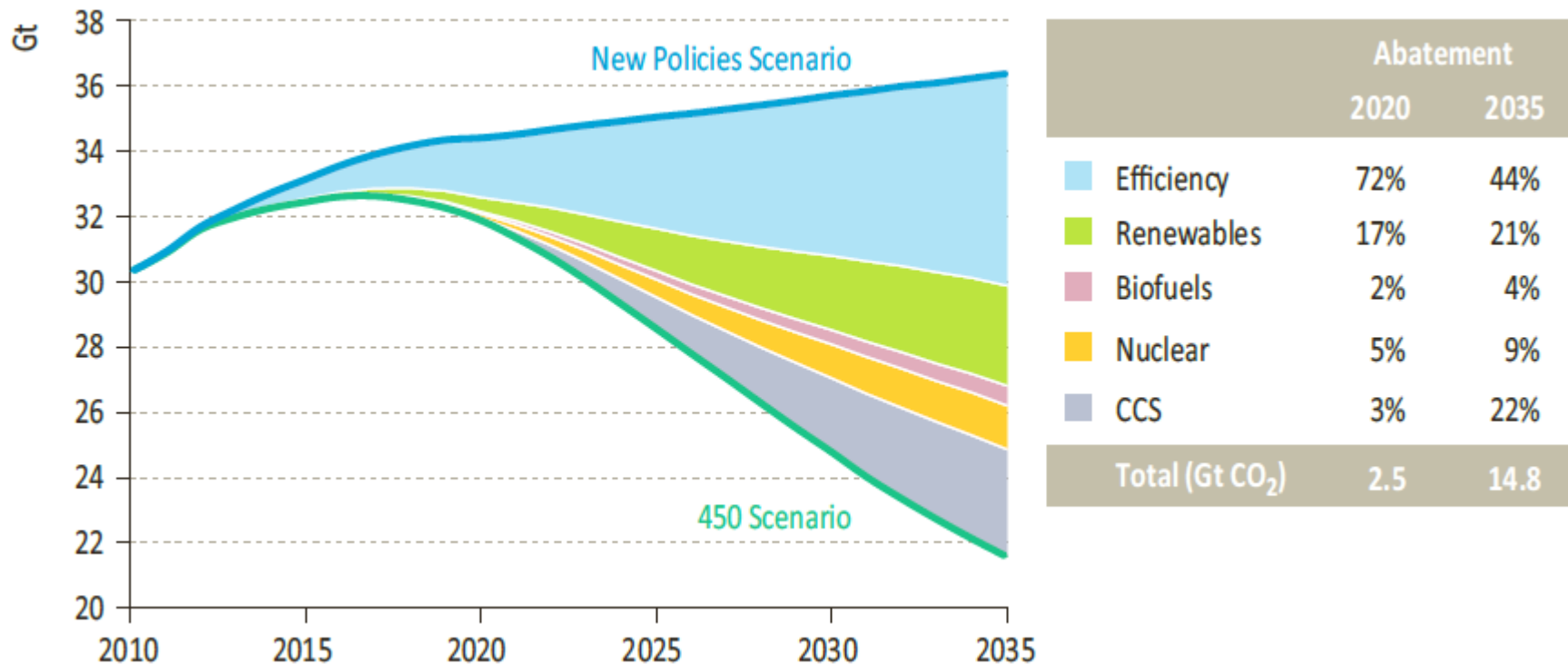
*** Includes metal ores processing

Source : Rapport McKinsey sur le CCS, 2008

=> Comment traiter les autres émissions?

1. Contexte

Quel impact potentiel du CCS dans l'avenir?



Objectif Scenario 450ppm : limiter le réchauffement à 2°C

=> 22% de la réduction des émissions de CO₂ proviendrait du CCS

Tendance actuelle: 1 à 9% de la génération d'électricité d'ici 2035

2. Capture du CO₂

<https://www.globalccsinstitute.com/projects/large-scale-ccs-projects>

2. Capture du CO₂

La capture du CO₂ = technologie exploitée depuis des décennies
=> Installations commerciales de capture du CO₂



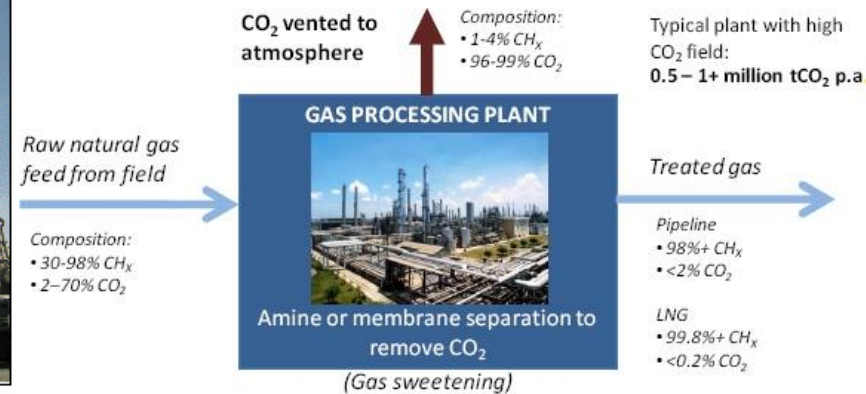
1999 Malaysia
(200 T/D Max)
Urea Production



2005 Japan
(330 T/D max)
General Use



2006 India (2 locations)
(450 T/D x 2 units)
Urea Production



Mais...

- Relativement petite échelle, sauf natural gas sweetening (BD3 – 2700 T/D)
- Coût de capture très élevé! En centrale, le rendement perd 33%!

2. Capture du CO₂

3 principales technologies:

1. Capter le CO₂ formé lors de la combustion dans les fumées (séparation du CO₂ des gaz de combustion = surtout l'azote de l'air)

=> Décarbonisation des fumées = **Capture post-combustion**

2. Enlever le C du combustible (séparation du CO₂ de l'hydrogène après gazéification du combustible solide)

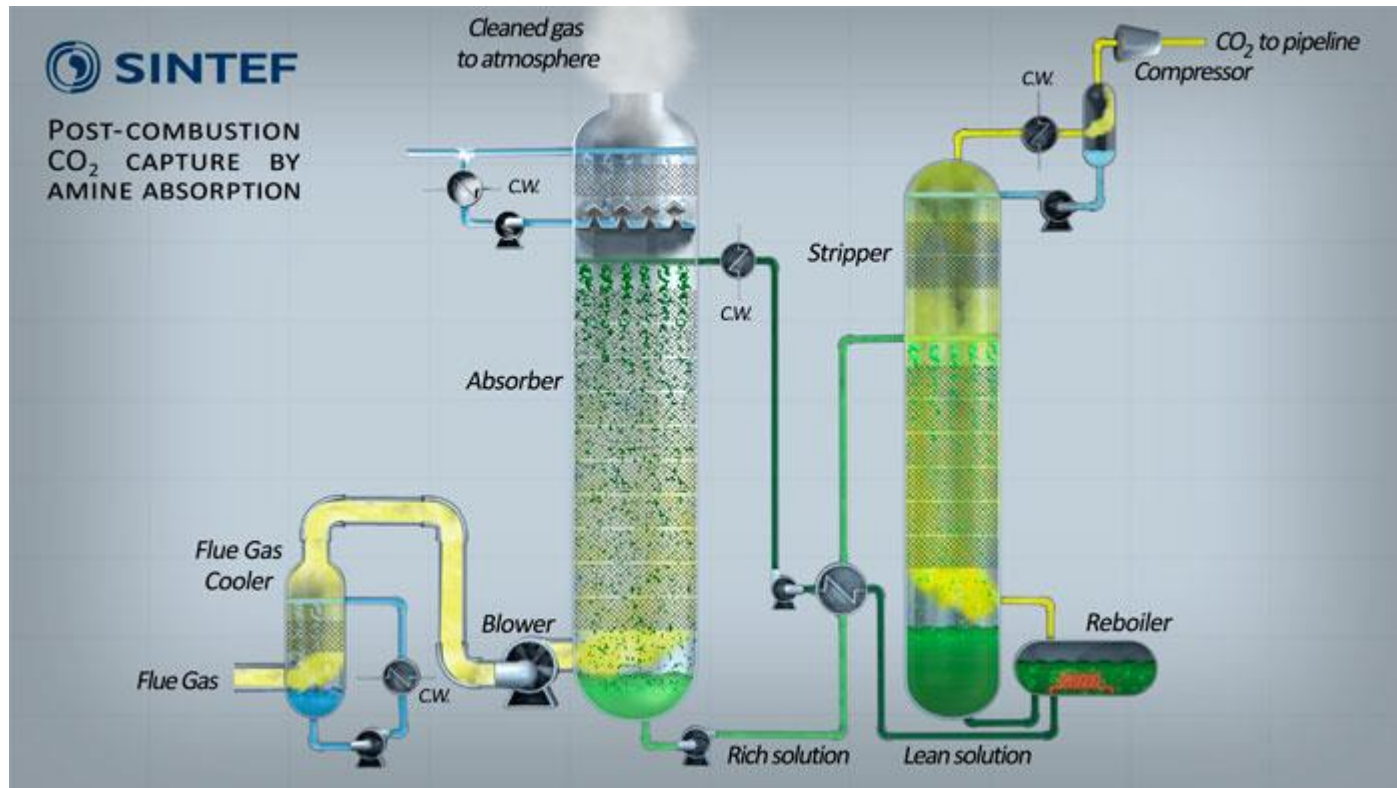
=> Décarbonisation du combustible = **Capture pré-combustion**

3. Brûler le combustible avec de l'oxygène pur (séparation du CO₂ de l'eau)

=> **Combustion Oxyfuel**

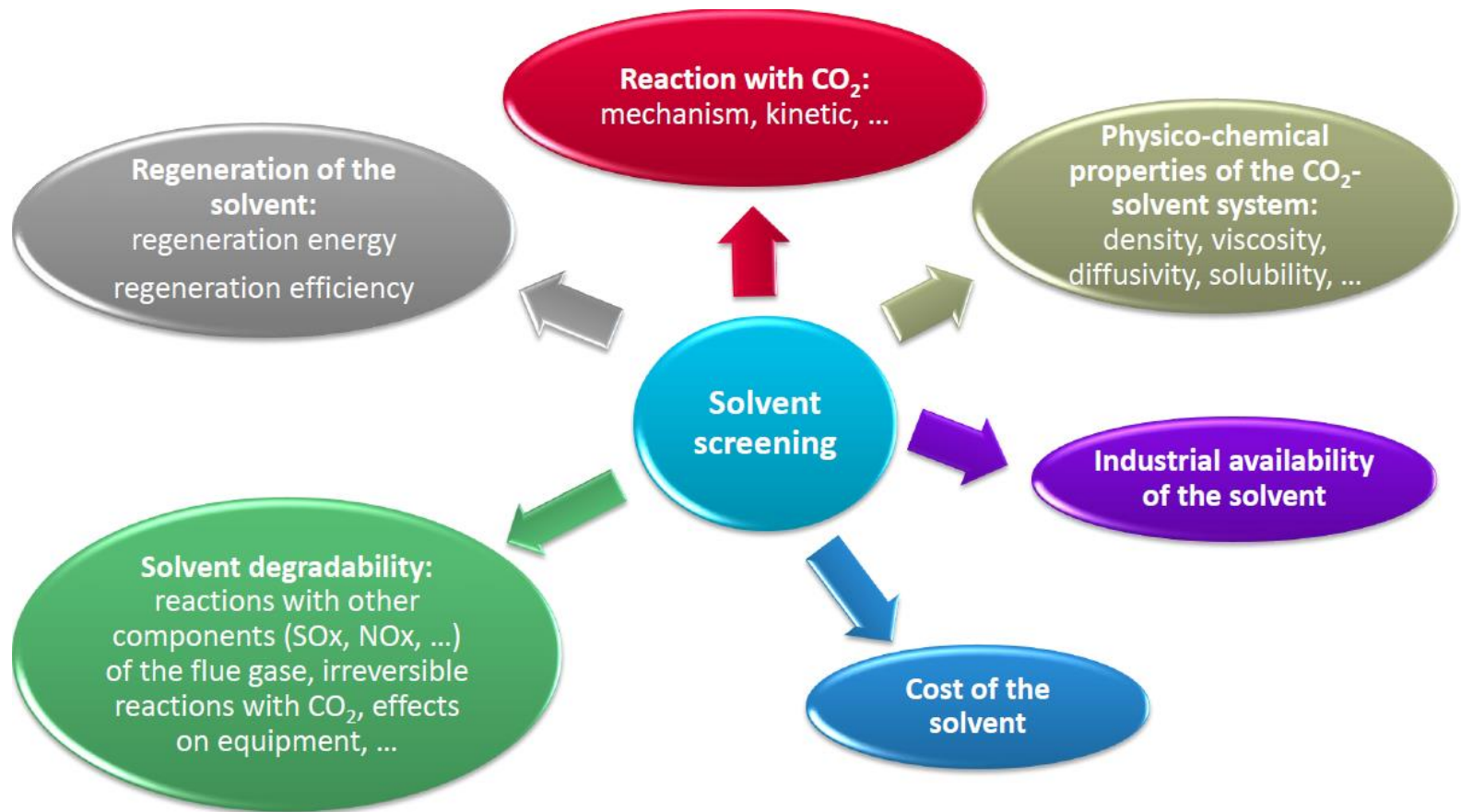
2. Capture du CO₂

Capture post-combustion



2. Capture du CO₂

Caractéristiques d'un solvant chimique



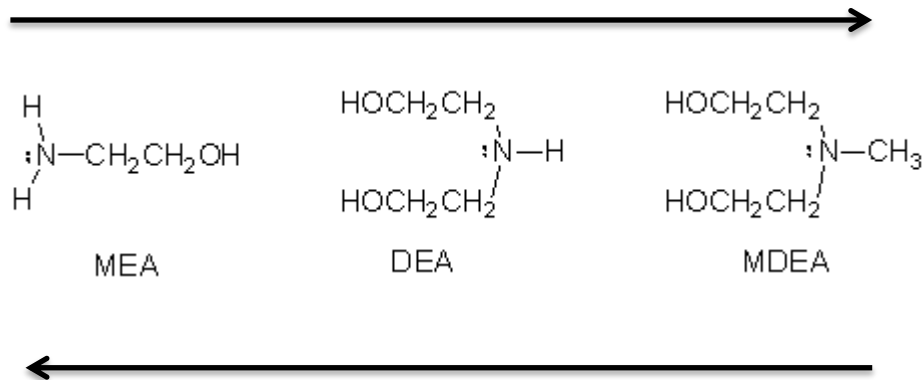
Source : Lionel Dubois, UMons, 2011

2. Capture du CO₂

Principaux solvants employés: Amines

=> primaires, secondaires ou tertiaires (MEA, DEA, MDEA)

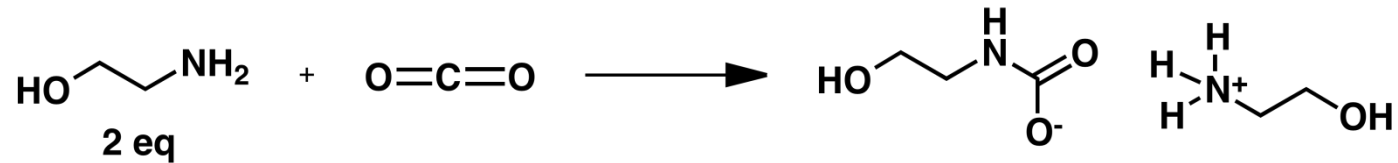
Meilleure énergie de régénération



Meilleure cinétique d'absorption

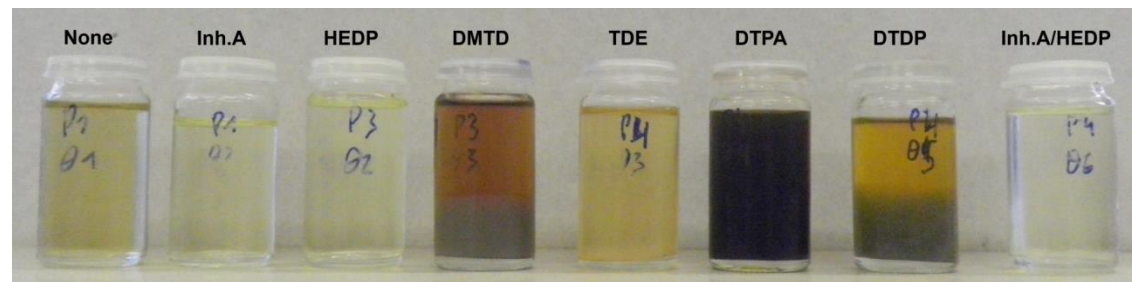
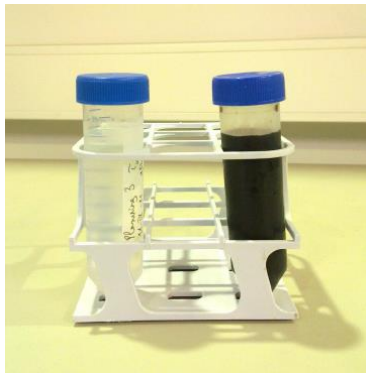
2. Capture du CO₂

Solvant de référence: Monoéthanolamine 30% en solution aqueuse



Avantages: cinétique d'absorption rapide, disponibilité, coût, maturité

Inconvénients: grande énergie de régénération, dégradation, corrosion

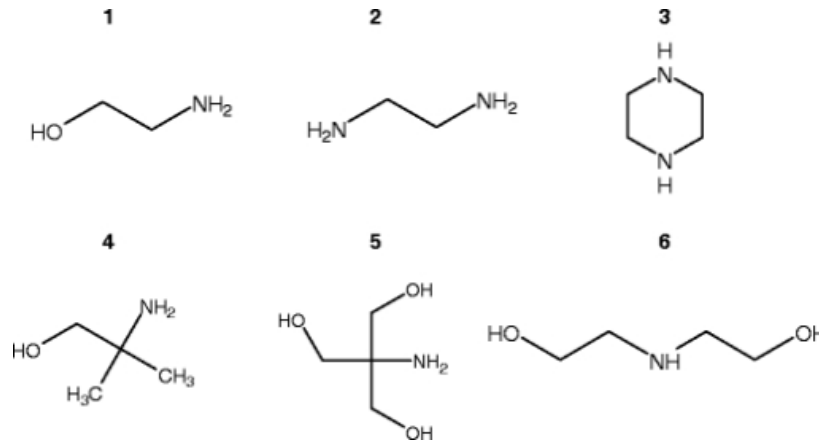


Source : Léonard et al. (2014). DOI:10.1021/ie5036572

2. Capture du CO₂

MEA, DEA et quelques solvants aminés alternatifs:

- 1 = ethanolamine, MEA
- 2 = ethylenediamine
- 3 = piperazine (PZ)
- 4 = 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP);
- 5 = 2-amino-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol (Tris);
- 6 = 2,2'-iminodiethanol (diethanolamine, DEA)
- ...

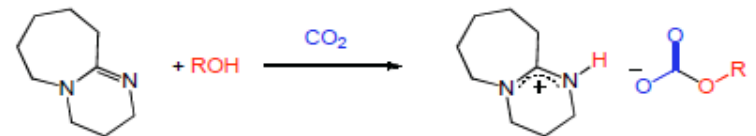


Source : Jackson P, Fisher KJ, Attalla MI - J. Am. Soc. Mass Spectrom. (2011)

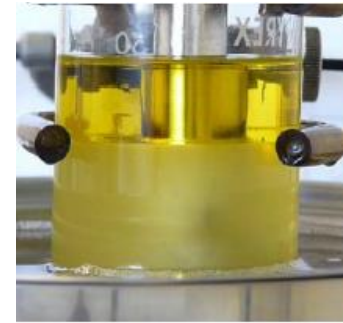
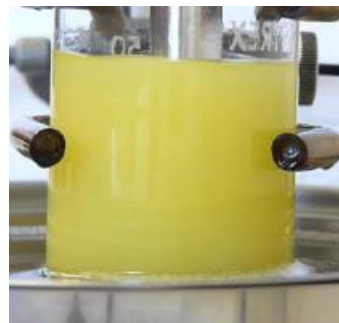
2. Capture du CO₂

D'autres alternatives qui ont fait/font l'objet d'études:

- Chilled Ammonia: NH₃ à basse température
- Régénération photo-thermique
- Acides aminés (non volatiles, insensibles à l'O₂)
- Liquides organiques (en absence d'eau)
- Solvants démixants



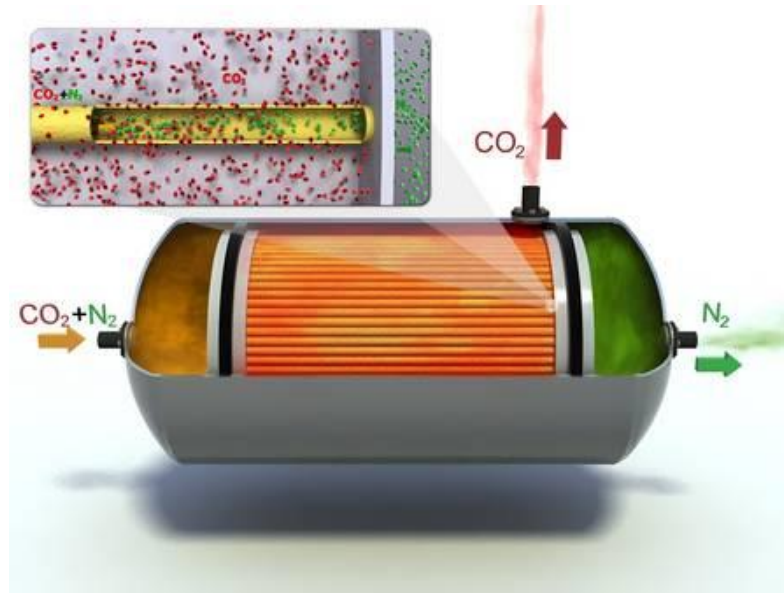
=> à la recherche du graal...



Source : Heldebrant et al., 2009; Raynal et al., IFP, 2011

2. Capture du CO₂

Technologies de 3^{ème} génération : Alternatives aux solvants chimiques
=> Les membranes



Défis: Coût, échelle, impuretés dans les fumées, ...

=> R&D en cours pour réduire le coût de la capture post-combustion du CO₂ à différentes échelles

2. Capture du CO₂

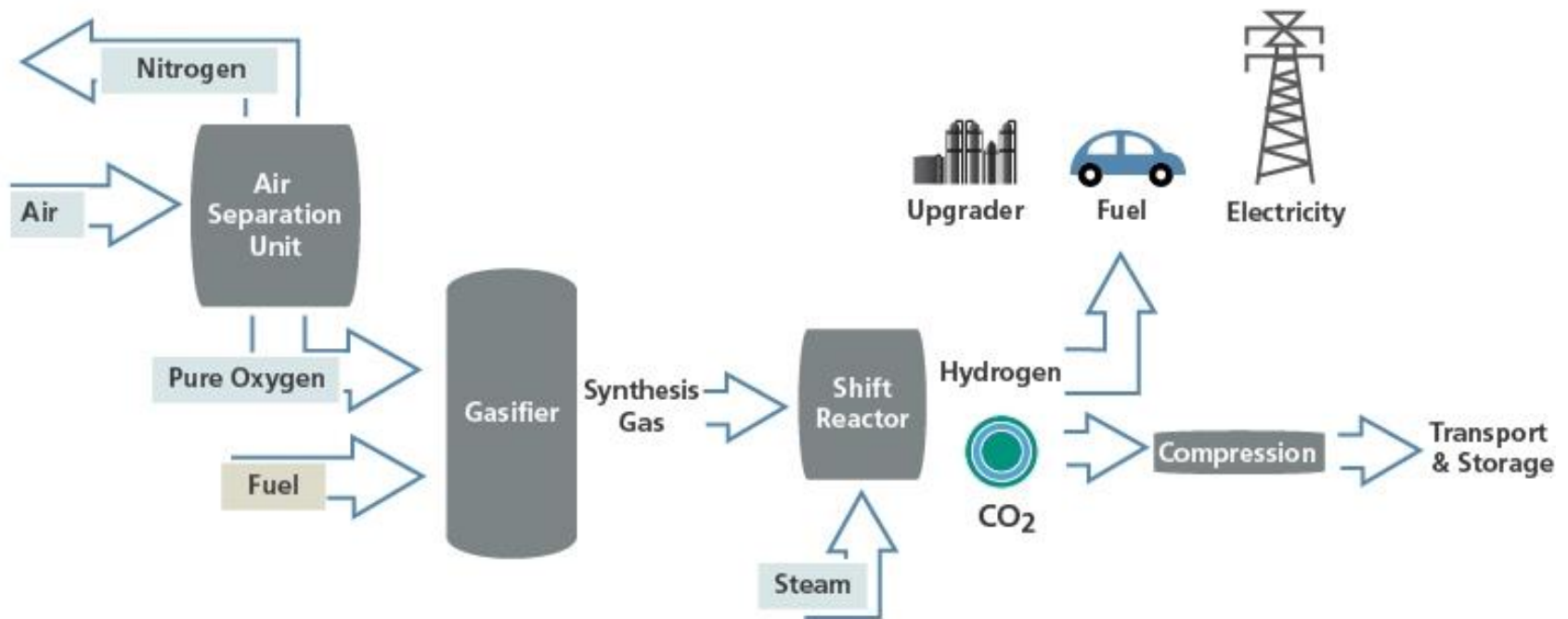
- Exemple: Boundary Dam
 - En opération depuis Octobre 2014 (2700 T/D), 400000 tonnes déjà capturées (EOR)
 - Première au monde (2^{ème} prévue 2016, Texas)



2. Capture du CO₂

Capture pré-combustion

Pre Combustion Capture

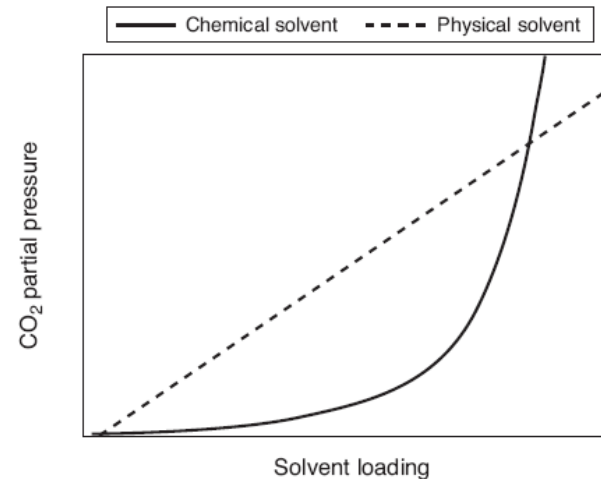


2. Capture du CO₂

Principales réactions en jeu:

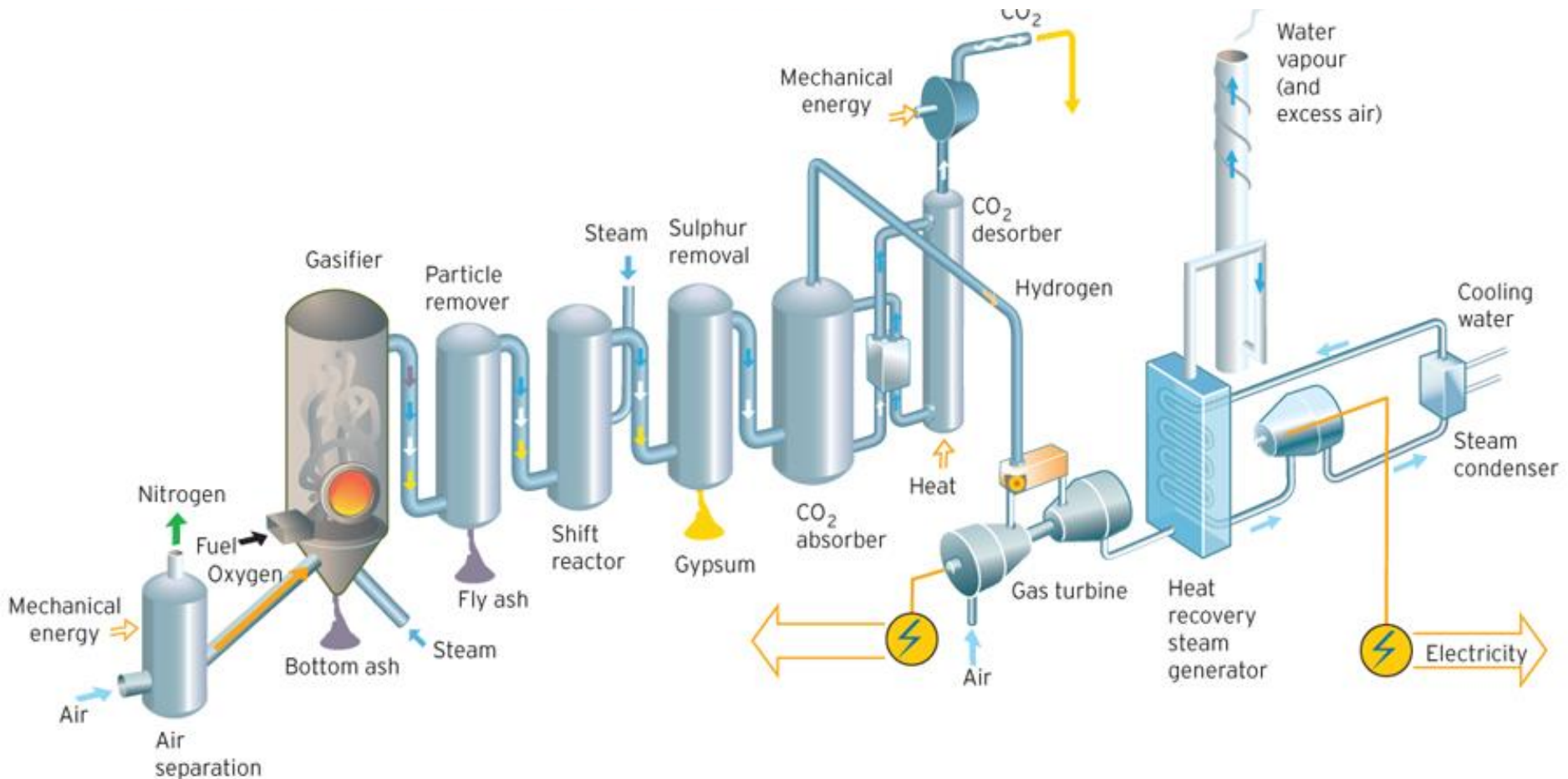
Reaction	Name	Equation	Reaction enthalpy (MJ/kmol CH ₄)
1	Steam reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206,2
2	Partial oxidation	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-35,7
3	Water-shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41

A noter: Si la teneur en CO₂ du gaz à traiter est élevée, la capture peut se faire à l'aide de solvants physiques



2. Capture du CO₂

Cas particulier: IGCC (integrated gasification combined cycle)



2. Capture du CO₂

Cas particulier: IGCC (integrated gasification combined cycle)

Exemple: Kemper County (Mississippi)

Capture de ~ 9500 TCO₂/jour, démarrage prévu en 2016

Estimation des coûts: 5.6 milliards USD



2. Capture du CO₂

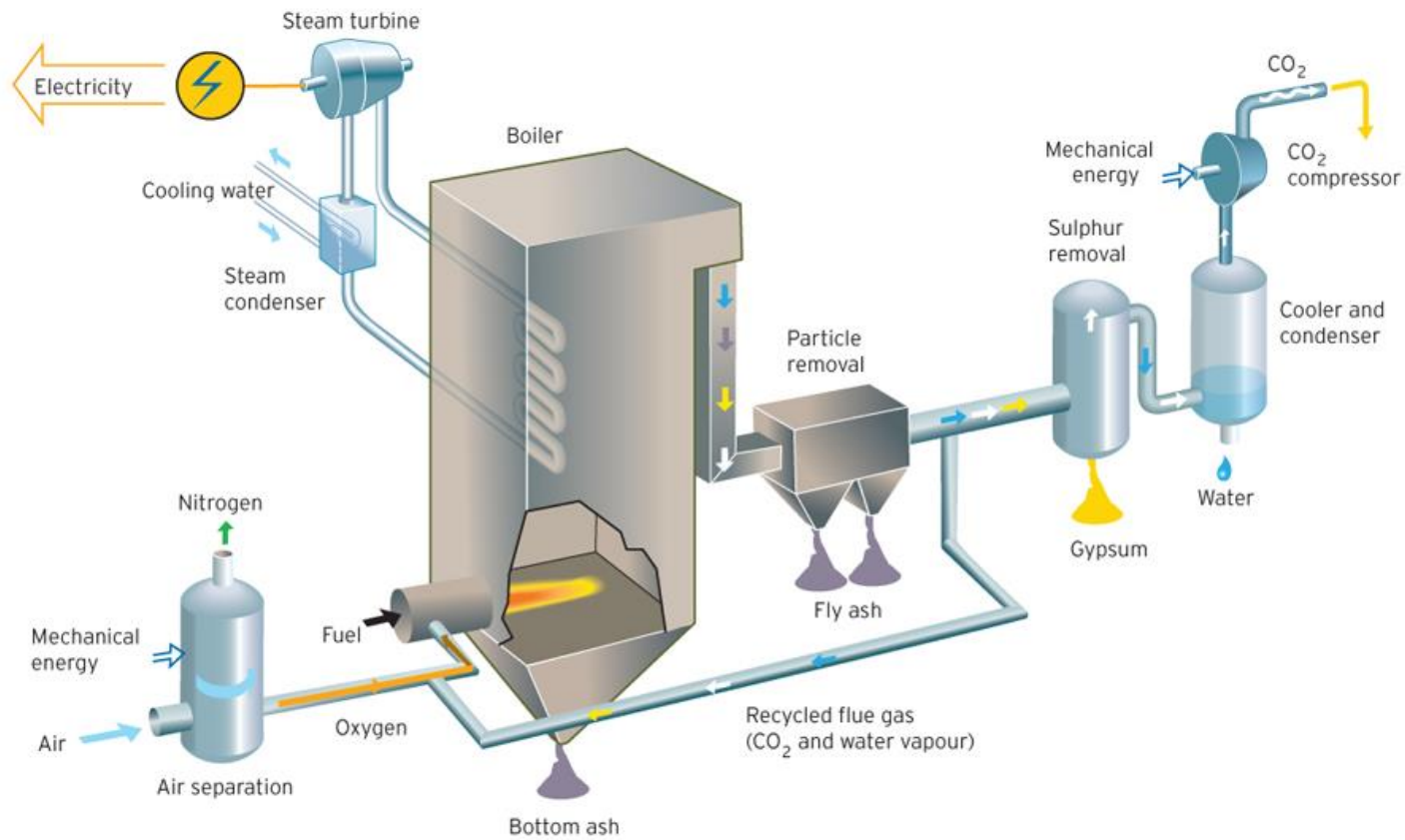
Capture pré-combustion

- Technologie en développement, assez proche de la maturité
- Combustion partielle entraîne la présence d'oxydes d'azote dans les fumées
- Hydrogène comme vecteur énergétique
- Turbines à gaz sous hydrogène doivent être améliorées



2. Capture du CO₂

Oxy-combustion / Combustion Oxy-fuel



2. Capture du CO₂

Oxy-combustion: défis

- Séparation de l'air: Coût et débits (14Mt/j – 3.6Mt/j actuellement)
- Environnement enrichi en oxygène => matériaux spécifiques à développer!
- Température et caractéristiques de flamme
- ...



Combustion à l'air



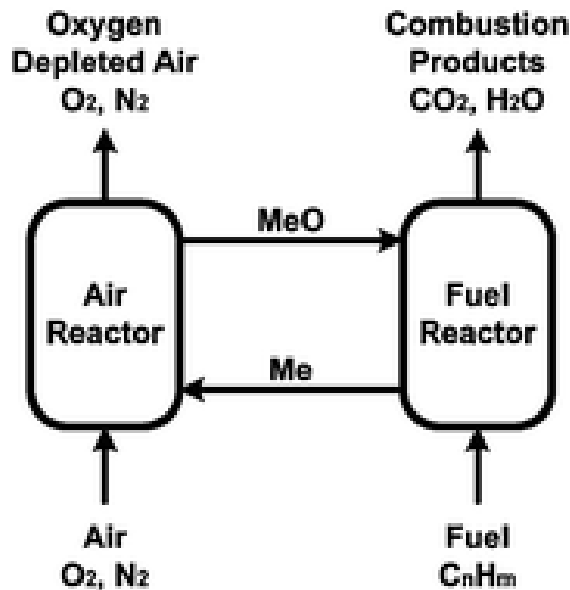
Combustion oxyfuel

=> Implémentation à grande échelle (~5000 T/D) prévue pour 2020-21 (White Rose, UK)

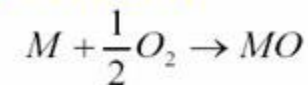
2. Capture du CO₂

Cas particulier: chemical looping

- Pas d'installation de séparation d'air au sens classique
- La combustion n'implique que de l'oxygène



- **Oxidation** : exothermic



- **Reduction** : endothermic

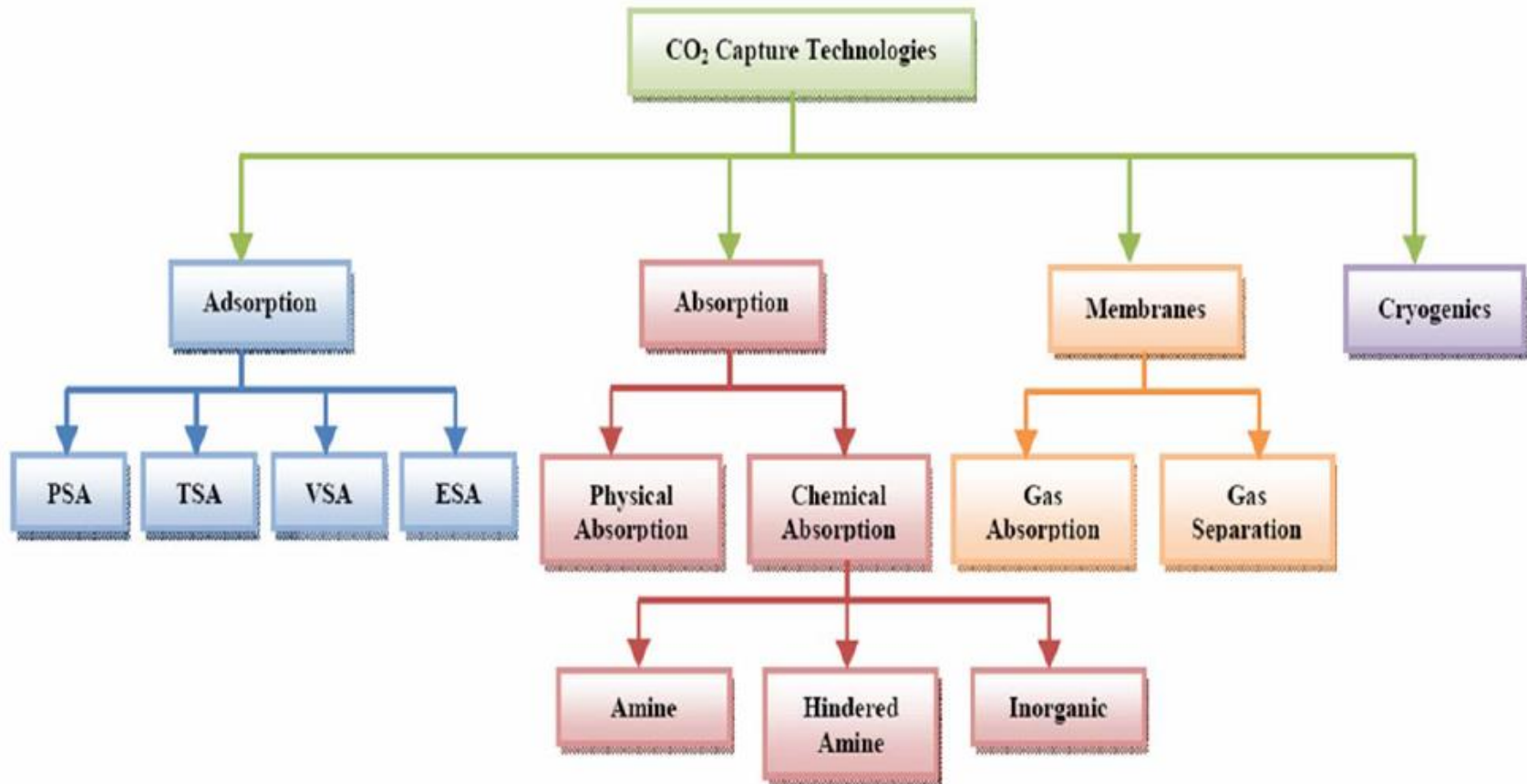


M : metal, **MO** : metal oxide

2. Capture du CO₂

Méthode	Avantages	Défis
Post-combustion	<ul style="list-style-type: none">• Maturité• Rétrofit	<ul style="list-style-type: none">• Coût énergétique• Emissions secondaires
Pré-combustion	<ul style="list-style-type: none">• H₂• Coût intéressant	<ul style="list-style-type: none">• Pas de rétrofit• NO_x• Turbines à gaz H₂
Oxycombustion	<ul style="list-style-type: none">• Coût intéressant• Simplicité du procédé• Qualité de la combustion• 100% de capture	<ul style="list-style-type: none">• Séparation de l'air• Rétrofit difficile• Milieu oxygène (matériaux)
Chemical looping	<ul style="list-style-type: none">• Avantage énergétique	<ul style="list-style-type: none">• Choix du métal (cinétique de réaction)• Cendres• Maturité
Autres techniques	<ul style="list-style-type: none">• Coûts réduits?	<ul style="list-style-type: none">• Maturité

2. Capture du CO₂

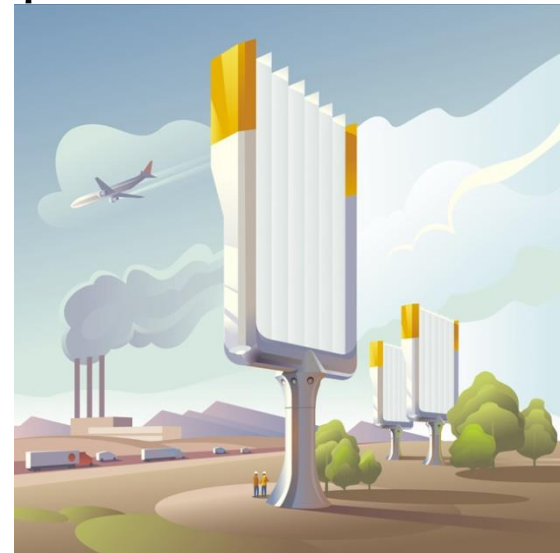
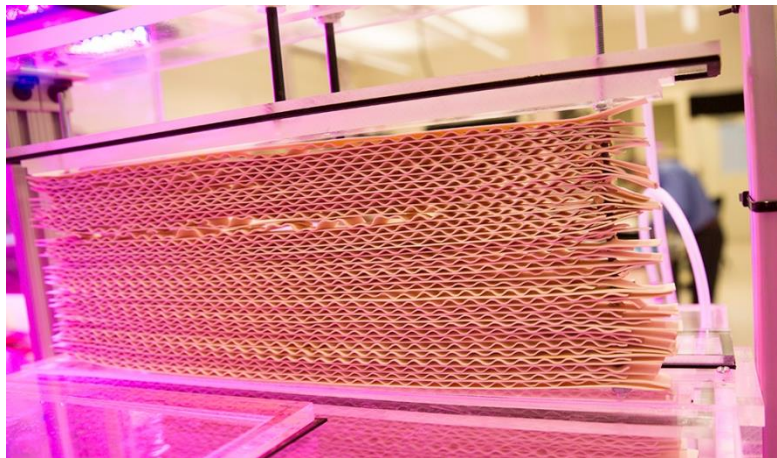


+ biotechnologies: algues, micro-organismes, ...

2. Capture du CO₂

Capture du CO₂ dans l'air (400 ppm)

- Humidity-swing adsorption
- Capte les émissions distribuées (transport, petits émetteurs fixes...)
- Plus petite échelle, mais disponible partout!



Source: engineering.asu.edu/cnce

2. Capture du CO₂

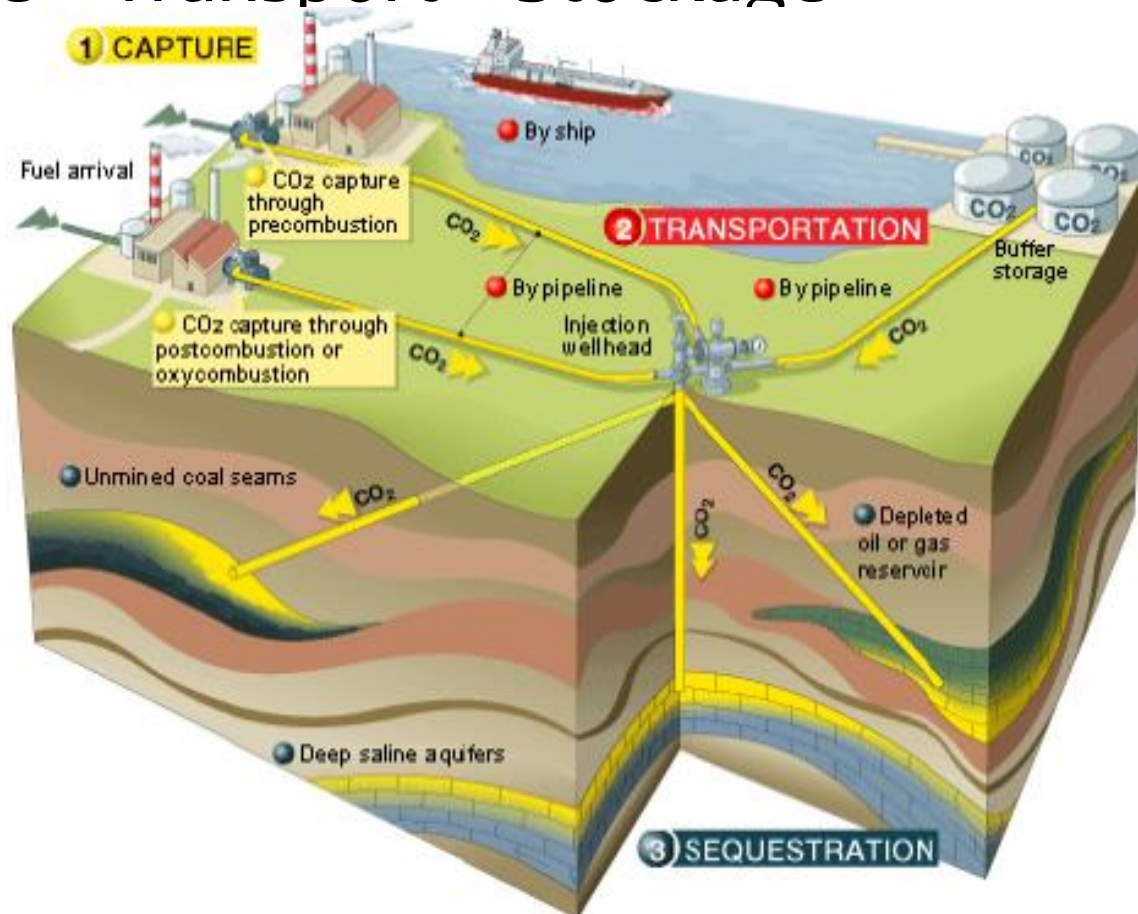


Source: Isabelle Léouffre, Paris Match, 2015

3. Stockage du CO₂

3. Stockage du CO₂

Capture – Transport – Stockage



3. Stockage du CO₂

Transport du CO₂

■ Par bateau:

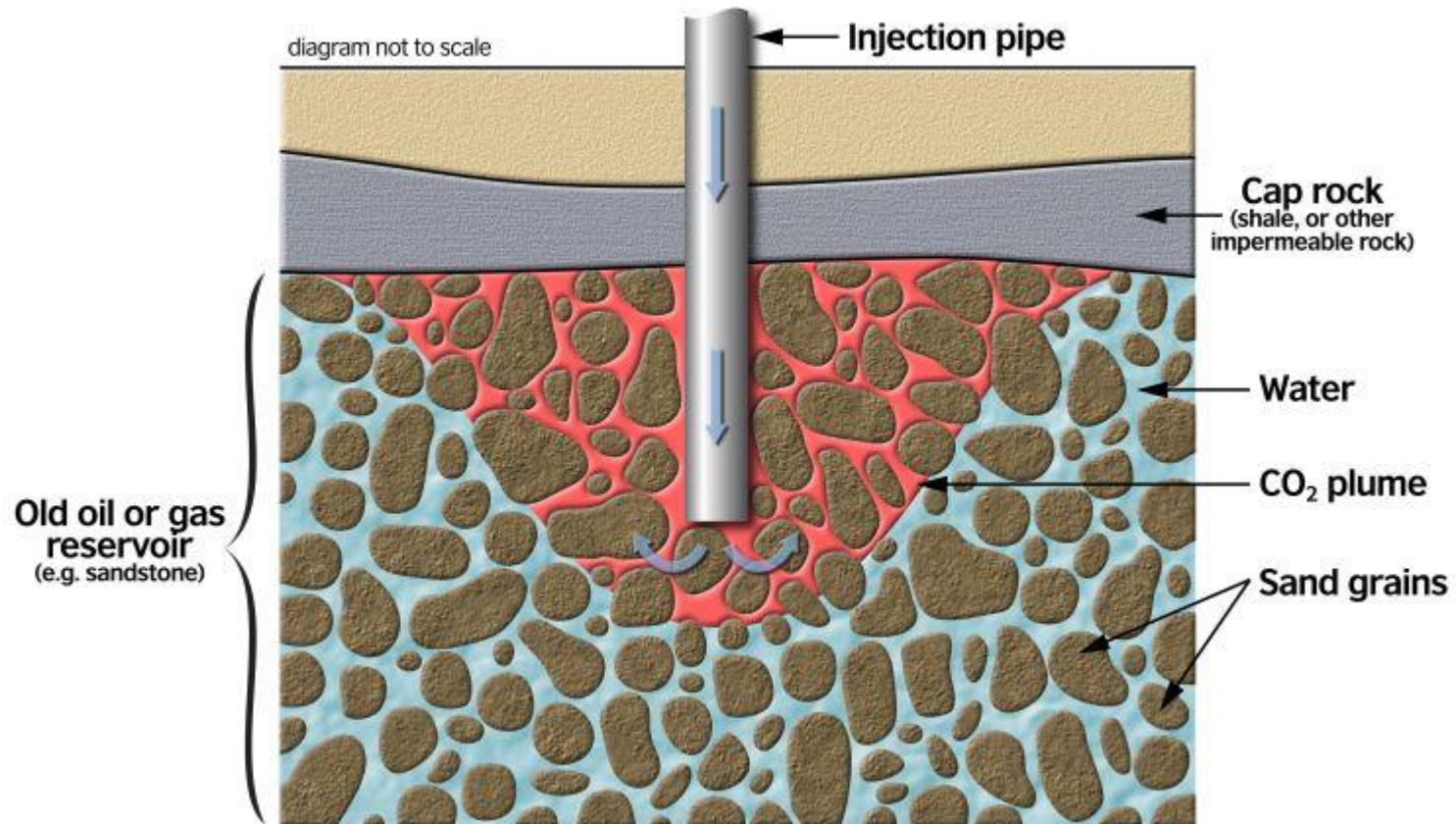
- ❑ 100 000 tonnes transportées/an (~1000 tCO₂/bateau)
- ❑ Technologie similaire au LPG, mais à améliorer
- ❑ CO₂ liquéfié (-30°C, 15 bar)

■ Par pipeline:

- ❑ CO₂ supercritique (100bar)
- ❑ 3000 km de pipeline aux USA depuis les années 1970 pour EOR

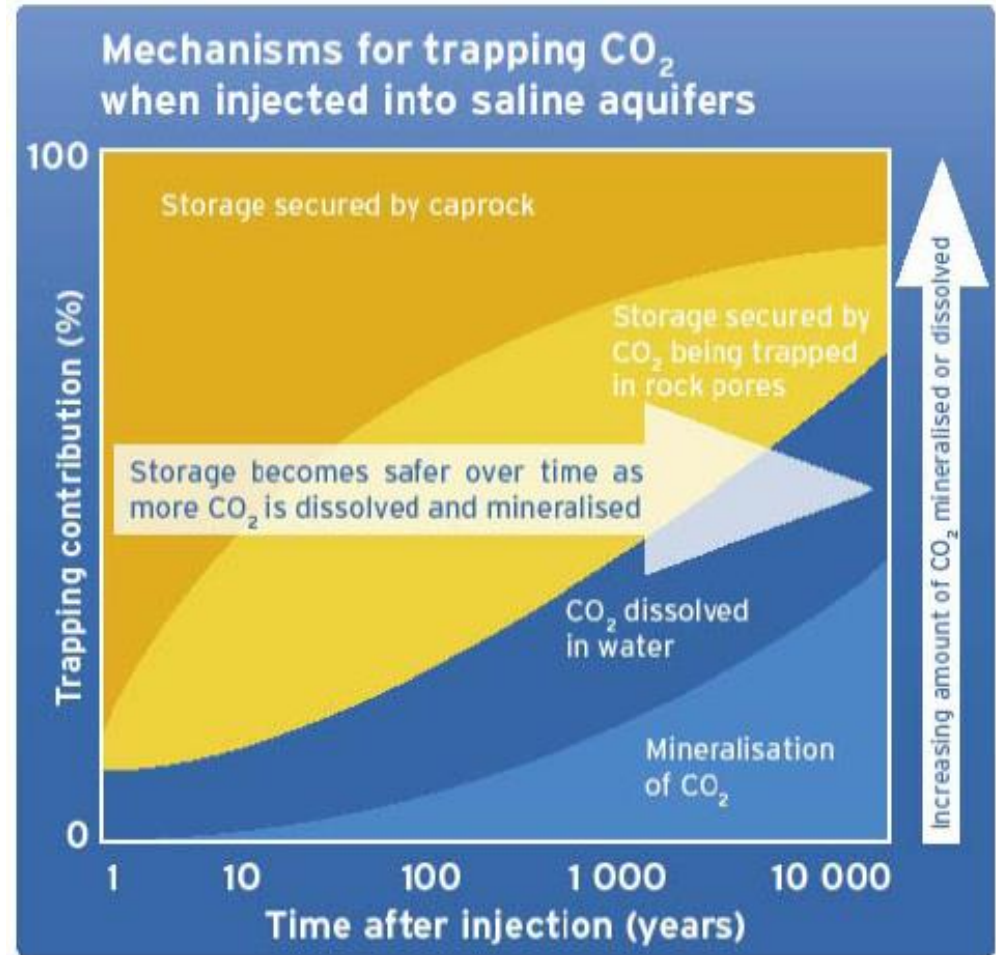


3. Stockage du CO₂



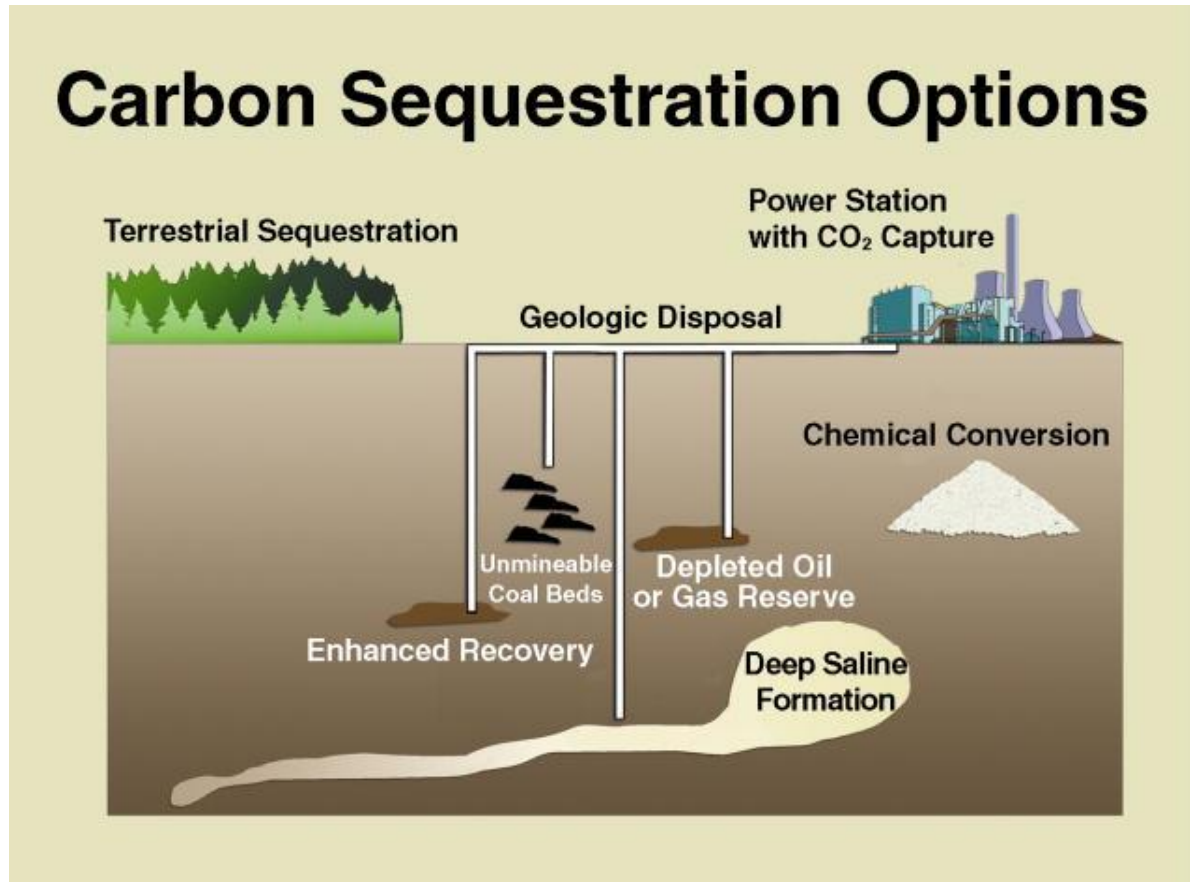
3. Stockage du CO₂

- Au début, le CO₂ diffuse jusqu'aux parois et est piégé par le couvercle
- Puis le CO₂ est de plus en plus piégé dans les porosités
- Enfin il est dissout et minéralisé
- Échelle de temps très longue!



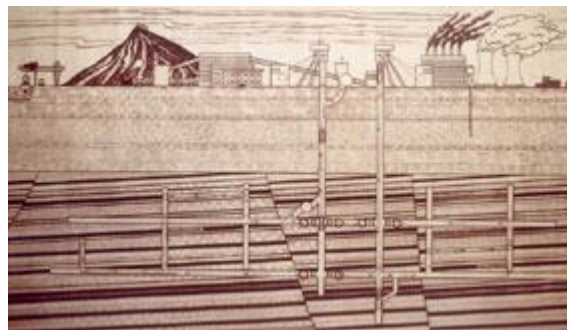
3. Stockage du CO₂

Différentes méthodes de stockage du CO₂



3. Stockage du CO₂

- Aquifères salins: grande capacité, mais géologie encore peu connue et donc incertitudes sur les propriétés de tels réservoirs
- Champs de gaz et de pétrole: Capacité limitée, mais géologie connue, et efficacité du stockage démontrée
- Mines de charbon: capacité très limitée, perméabilité faible, mais possibilité de récupération de méthane

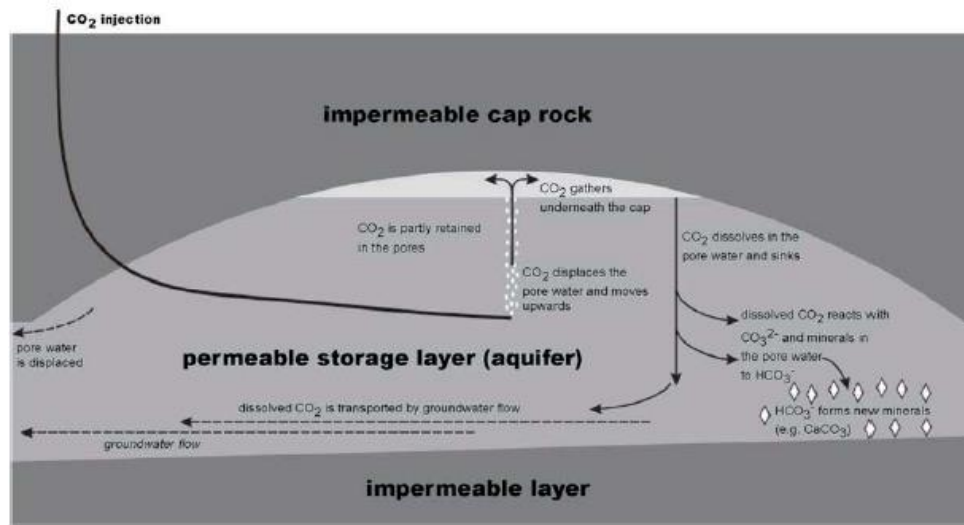


Ancien charbonnage d'Eisden

3. Stockage du CO₂

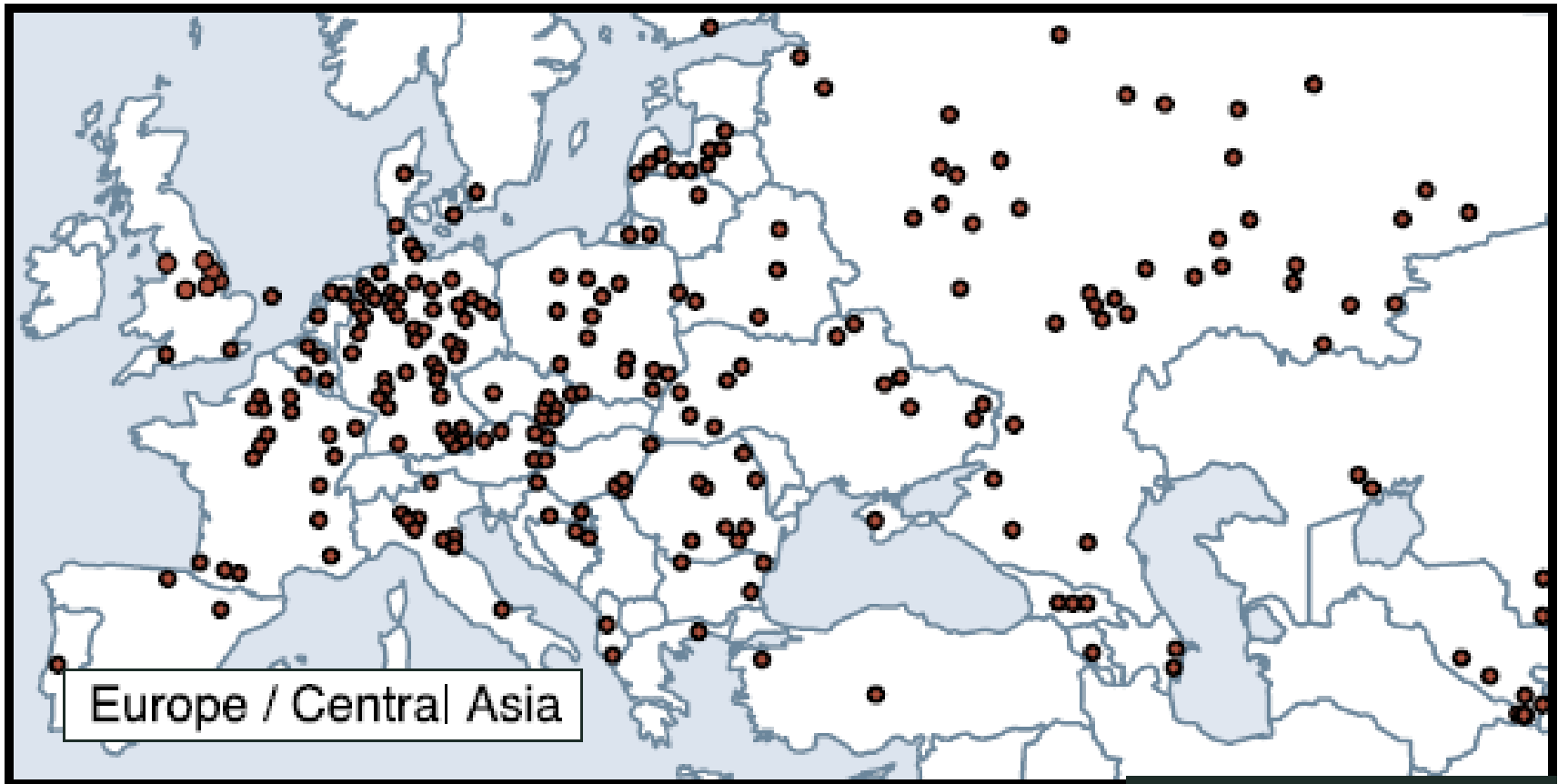
Paramètres pour le choix du lieu de stockage:

- Capacité: liée à la taille de la formation géologique, et surtout à sa porosité
- Injectabilité: liée à la perméabilité des roches
- Stabilité: il est nécessaire qu'il y ait une formation imperméable située au-dessus du réservoir de CO₂



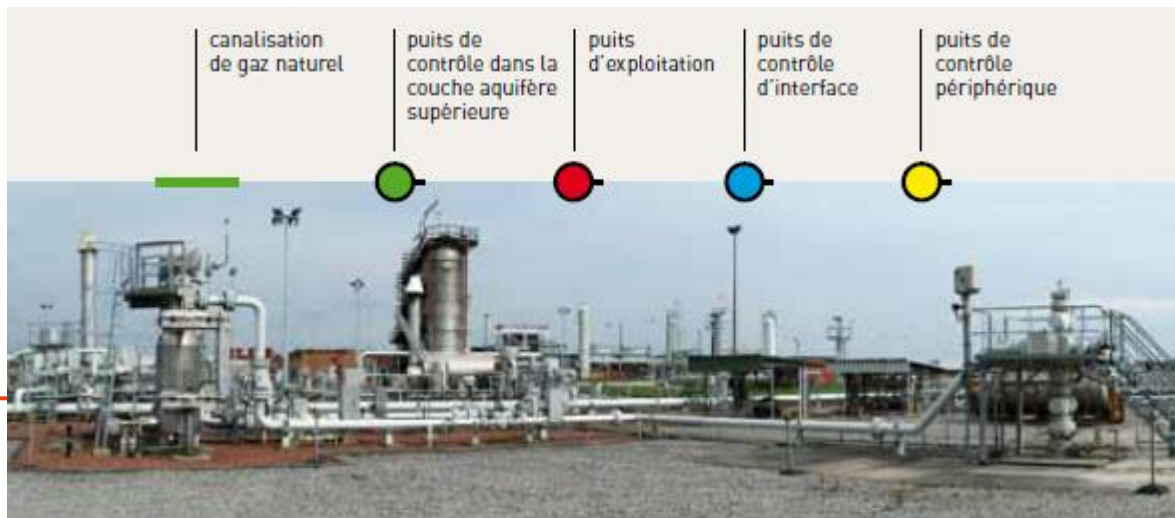
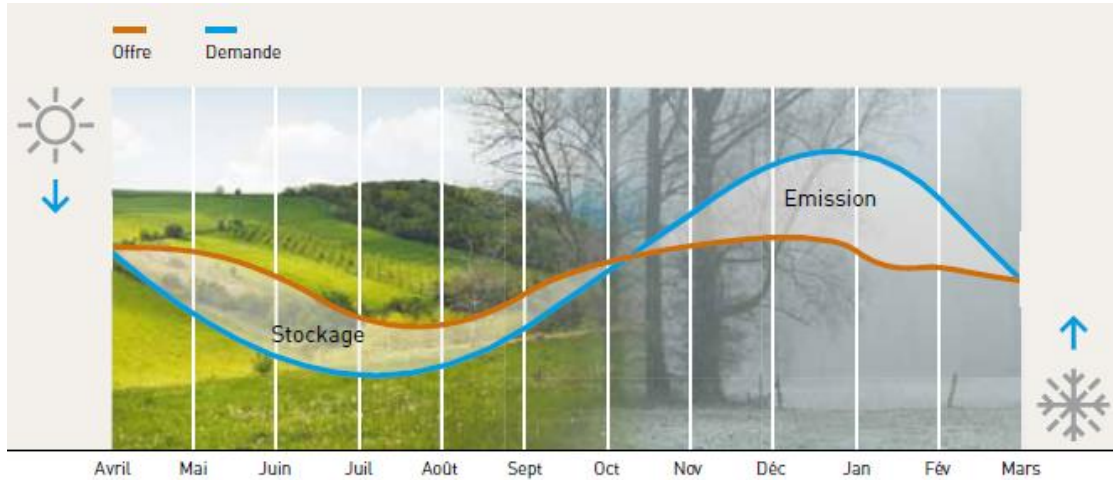
3. Stockage du CO₂

Le principe n'est pas neuf : stockage saisonnier du gaz naturel



3. Stockage du CO₂

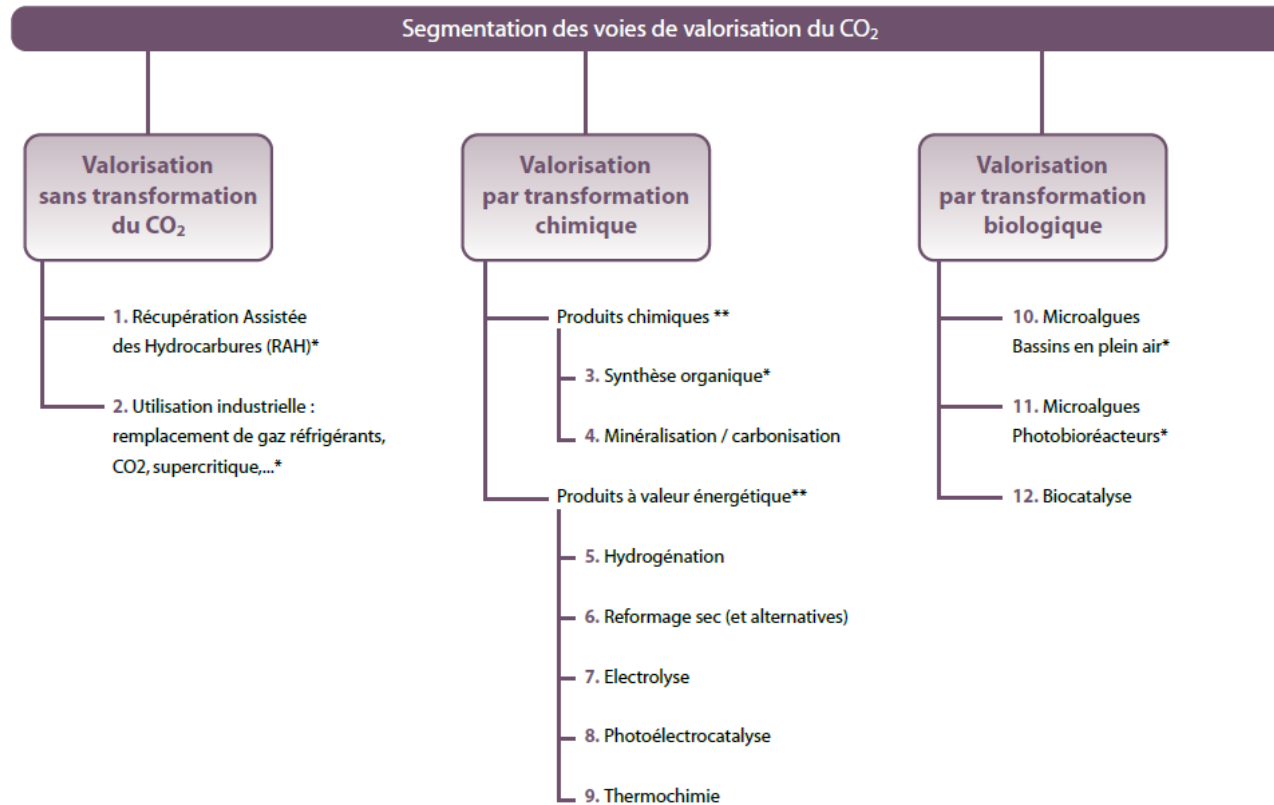
Site de stockage saisonnier de Loenhout (Anvers)



4. Valorisation du CO₂

4. Valorisation du CO₂

Le CO₂, un déchet ou une matière première?



* Voies pour lesquelles il existe déjà certaines applications à un stade industriel

** Certains produits comme le méthanol sont utilisés comme produits énergétiques ou comme produits intermédiaires de l'industrie chimique

4. Valorisation du CO₂

Panorama des voies de valorisation du CO₂, Rapport ADEME, France, 2010

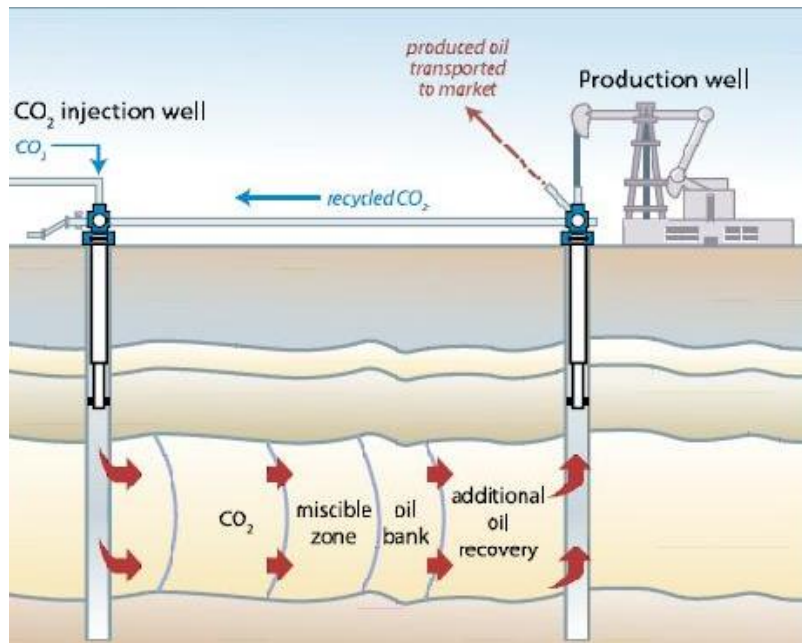
	Déjà industrialisé			Court-terme		Moyen-terme		Long-terme				
	RAH	Utilisation industrielle	Synth. Org. (polycarb.)	Hydrogénation	Algues-Bassins	Reformage sec	Algues-Réacteurs	Minéralisation	Thermo chimie	Electrolyse	Photo Electro catalyse	Biocatalyse
Potentiel d'émergence	4	4	4	3	3	2	2	1	1	1	1	1
Perspectives économiques	4	4	3	3	3	Non noté	2	1	2	Non noté	Non noté	Non noté
Consommation énergétique externe	3	3	2	2	4	1	4	1	4	2	4	4
Volume potentiel de CO ₂	2	2	3	4	4	4	4	3	4	4	4	4
Durée de séquestration du CO ₂	4	1.5	3	2	2	2	2	4	2	2	2	2
Autres impacts environnementaux	4	4	3	3	4	1	4	3	3	2	2	3

Source : www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&id=72052&m=3&p1=30&ref=12441

4. Valorisation du CO₂

Récupération assistée d'hydrocarbures:

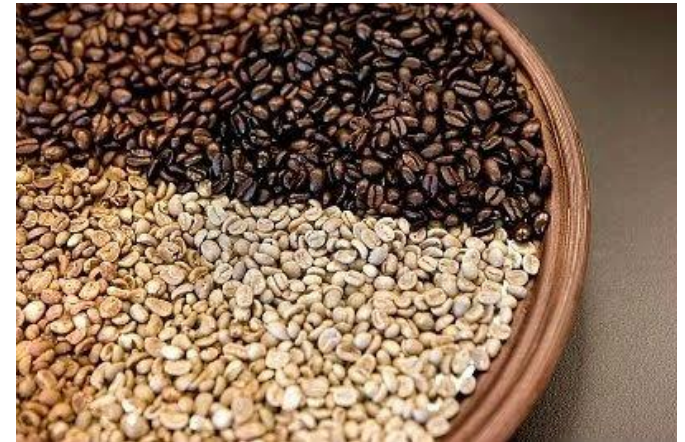
- 40 MtCO₂/an (2008)
- Consommation énergétique pour la compression et l'injection du CO₂



	RAH
Potentiel d'émergence	4
Perspectives économiques	4
Consommation énergétique externe	3
Volume potentiel de CO ₂	2
Durée de séquestration du CO ₂	4
Autres impacts environnementaux	4

4. Valorisation du CO₂

Utilisations industrielles du CO₂



4. Valorisation du CO₂

Utilisations industrielles du CO₂:

- Haut niveau de pureté exigé (99,99%)
- Potentiel de croissance de cette filière moins important (20 MtCO₂/an)
- Le CO₂ n'est pas stocké durablement

	Utilisation industrielle
Potentiel d'émergence	4
Perspectives économiques	4
Consommation énergétique externe	3
Volume potentiel de CO ₂	2
Durée de séquestration du CO ₂	1.5
Autres impacts environnementaux	4

4. Valorisation du CO₂

Culture de microalgues
=> Photosynthèse



	Algues-bassins
Potentiel d'émergence	3
Perspectives économiques	3
Consommation énergétique externe	4
Volume potentiel de CO ₂	4
Durée de séquestration du CO ₂	2
Autres impacts environnementaux	4

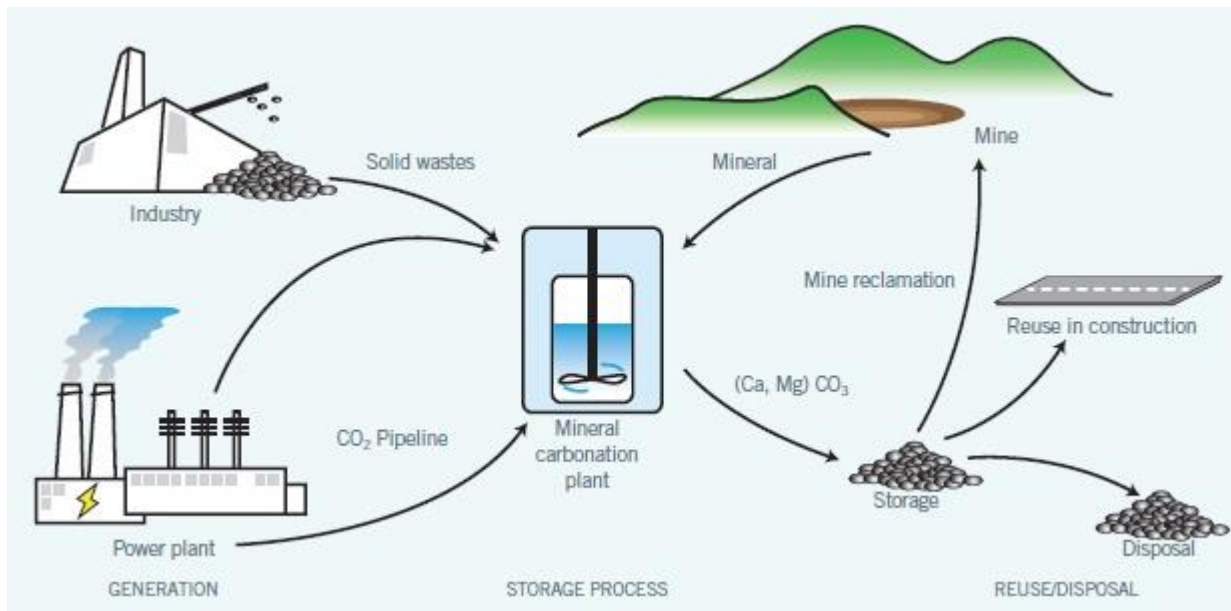
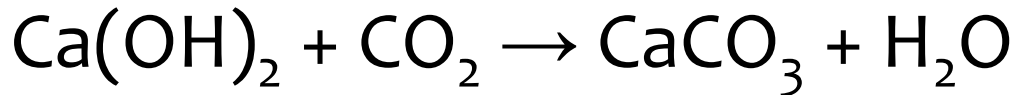
4. Valorisation du CO₂

Culture de microalgues
=> Applications diverses



4. Valorisation du CO₂

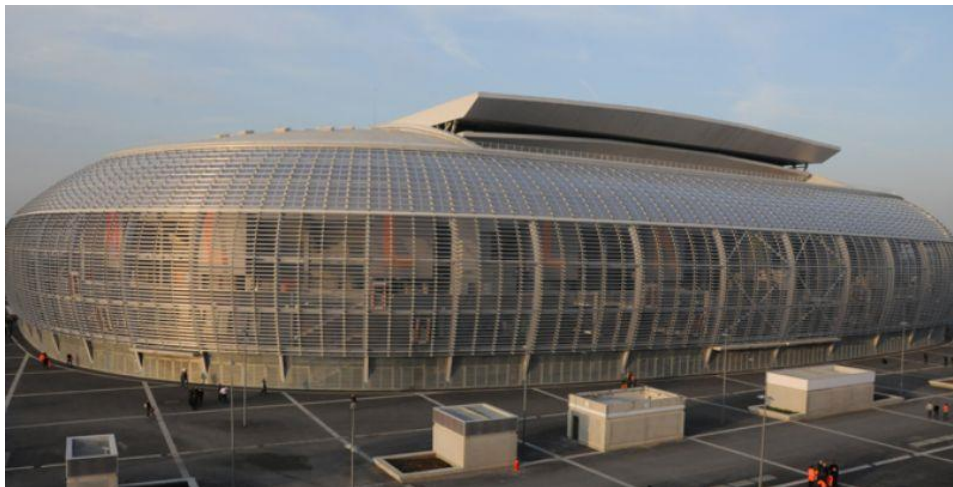
■ Minéralisation du CO₂



Source: Hemcrete, 2015

4. Valorisation du CO₂

Synthèse organique:



4. Valorisation du CO₂

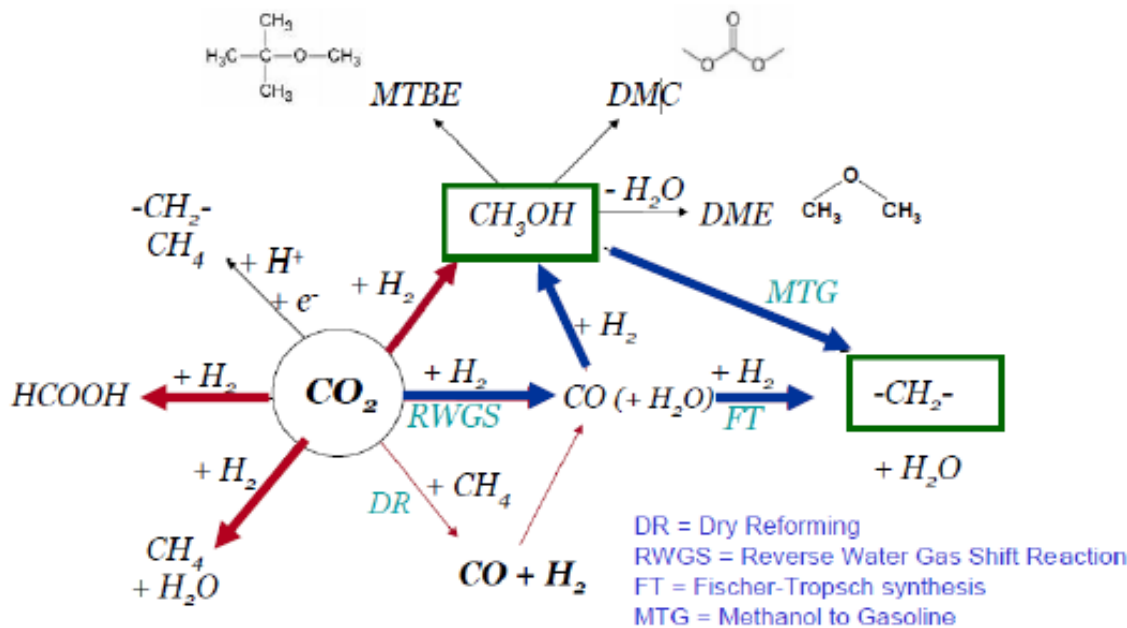
Synthèse organique:

- Déjà largement utilisée pour la production d'urée (100 MtCO₂/an)
- Potentiel présent, mais limité: actuellement, seulement 6-7% du pétrole est utilisé pour la pétrochimie
- Energie nécessaire aux synthèses constitue un frein

	Synthèse organique
Potentiel d'émergence	4
Perspectives économiques	3
Consommation énergétique externe	2
Volume potentiel de CO ₂	3
Durée de séquestration du CO ₂	3
Autres impacts environnementaux	3

4. Valorisation du CO₂

Autres cas où le CO₂ est revalorisé chimiquement:

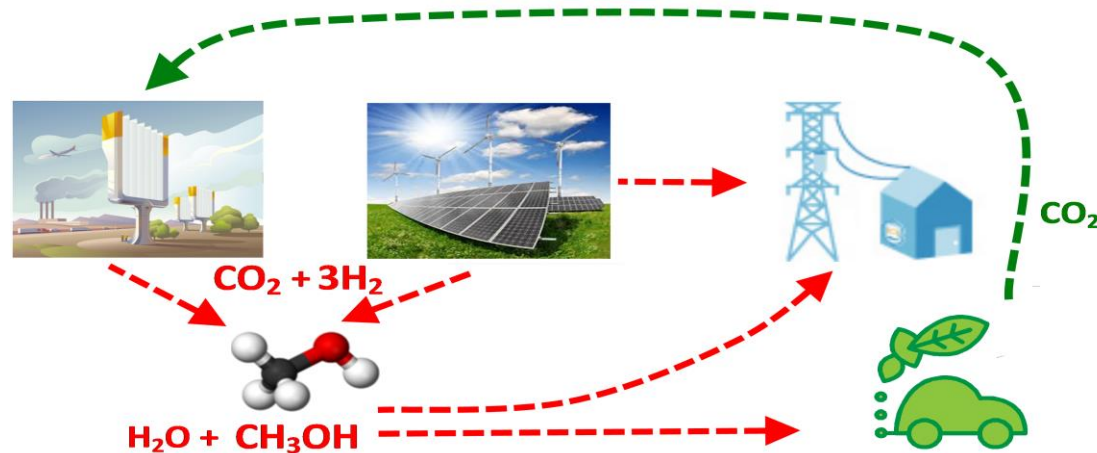


Si production de carburant, ouvre accès à un potentiel de réduction des émissions bien plus large que la seule pétrochimie!

4. Valorisation du CO₂

■ Power-to-gas / Power-to-fuel

- Stockage d'énergie à long-terme
- Carburants liquides: haute densité énergétique aux conditions ambiantes
 - 22.4 MJ/kg (Méthanol) vs. < 1 MJ/kg (batteries, PHS)
 - 17.8 MJ/L vs. 0.01 – 0.03 MJ/L (H₂, CH₄)
- Neutre en CO₂, réduit les besoins en énergies fossiles (et donc les émissions)



4. Valorisation du CO₂

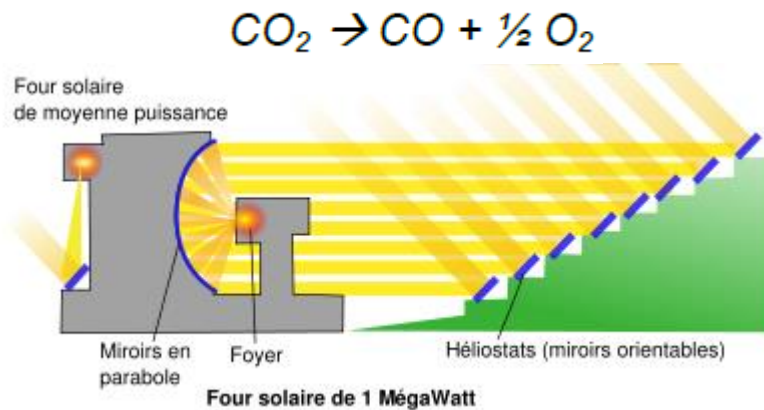
- Applications pour le transport
 - Ferries (Méthanol, Stena, 24 MW)
 - Camions (DME, Volvo)
 - Voitures (GEM fuels)



4. Valorisation du CO₂

Autres voies en exploration:

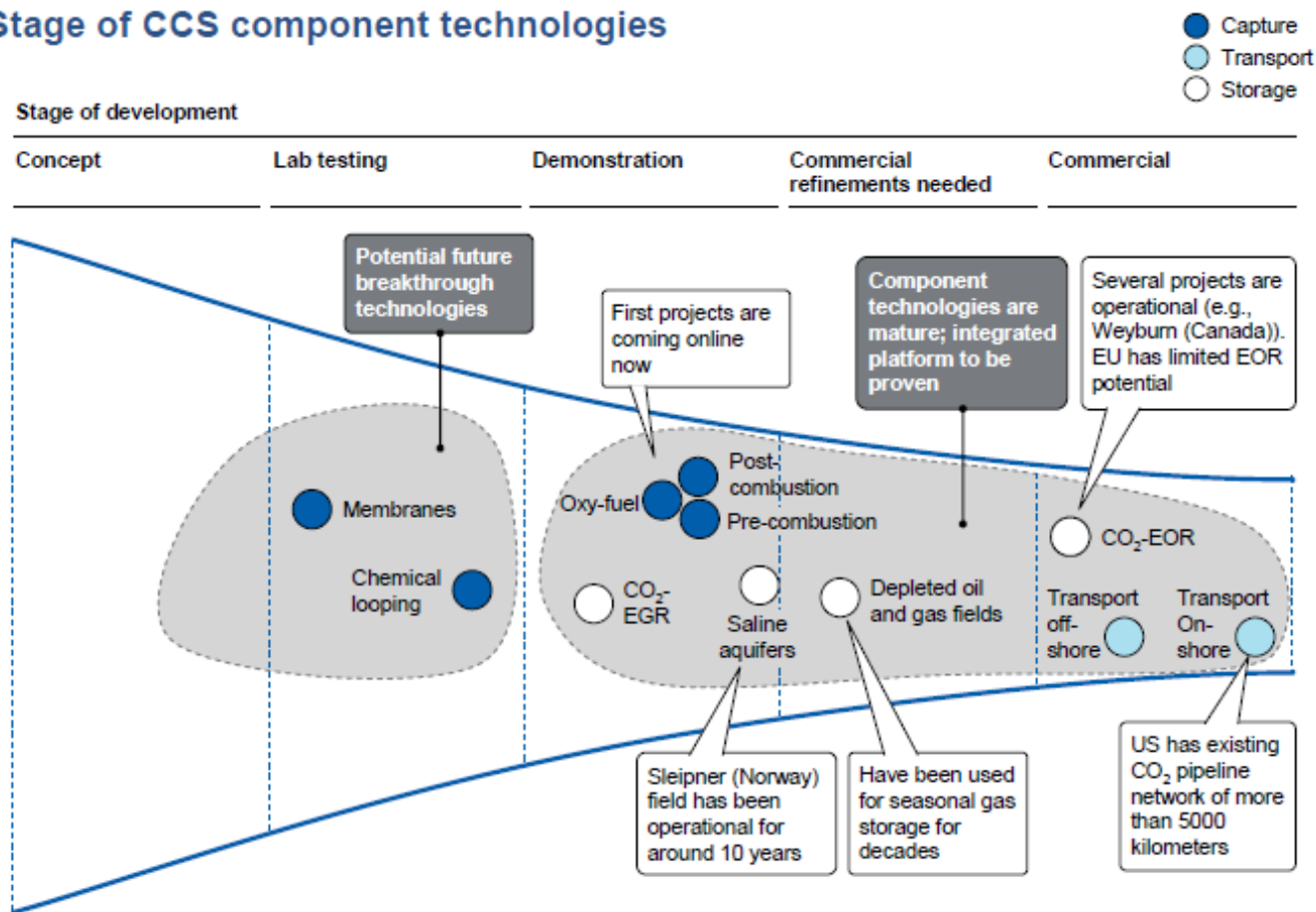
- Thermochimie
- Biocatalyse
- Reformage sec
- ...



5. Défis et conclusions

5. Défis scientifiques

Stage of CCS component technologies

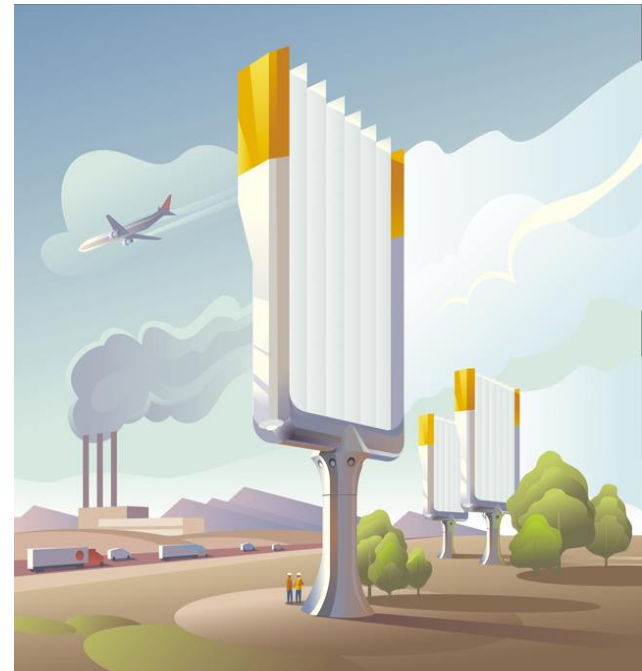


Source : Rapport McKinsey sur le CCS, 2008

5. Défis techniques

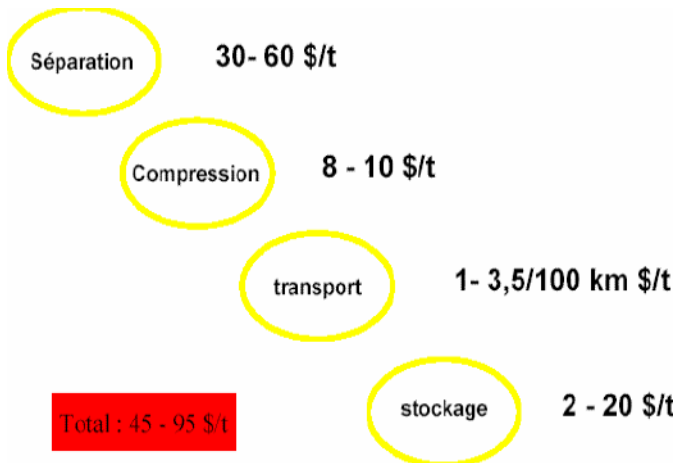
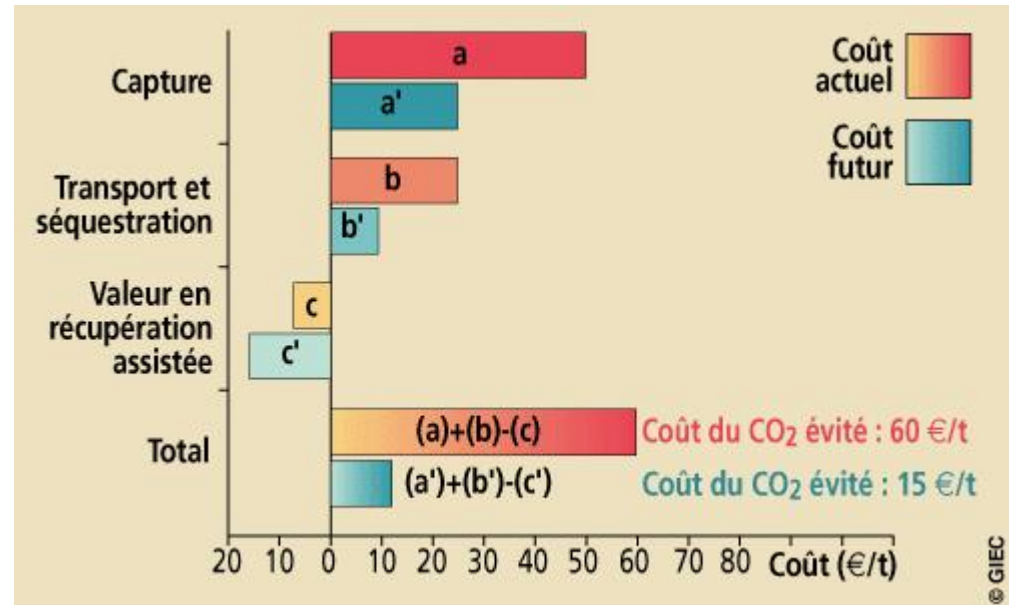
De nombreux défis technologiques à relever, ne fut-ce qu'en fonction des quantités de CO₂ émises quotidiennement!

=> ~ 3 Mtonnes CO₂ sur le temps de cette présentation (36 Gt/a)



5. Défis économiques

- Implémentation des technologies CCS prévue au départ à partir de 2020
- Technologie transitoire
- Coût actuel :
 - 40-50\$/tCO₂
 - => 20\$/tCO₂



Sources: Feron, 2009; Mathieu, 2011

5. Défis sociétaux

Perception des techniques de capture du CO₂ par le public:

- Giving a definition of CCS: Non-responses : 55%
Incorrect responses: 27%
- After detailed technical information:
 - Without opinion : 20%
 - Good opinion concerning capture : 62,2%
 - Good opinion concerning transport : 58,3%
 - Less favourable opinion for storage : 48%

=> with « Nimby » effect
- => Importance de la communication

5. Défis politiques et réglementaires

- 2008: Appel UE à la construction de 12 demo-plants CCS pour 2015
- Cadre législatif à créer
 - Directive européenne (2009) : stockage de CO₂, transposée dans différents pays

Mais :

- Investissements sont trop lourds pour le secteur privé seul
- Soutien demandé aux états
- Revenus censés provenir en partie de l'ETS
- **Prix de la tonne de CO₂ trop bas (si existant)!**

5. Défis politiques et réglementaires

- Methanol: carburant ou produit chimique?
- Renewable Energy Directive (2009/30) & Fuel Quality Directive (2009/28)

The emission intensity of needed power is emission intensity of the national grid
=> Then PtX is not a sustainable product and is not a recognized product

Or

Power is supplied by a renewable energy production with no grid connection
=> Then PtX is not in sufficient production

In contradiction to Annex IX is Article 15 RED, where the energy supplier is allowed to supply renewable power with guarantees of origin.

=> Décisions et défis aussi politiques!

Merci pour votre attention!

