



Les procédés de captage du dioxyde de carbone

Eric FAVRE

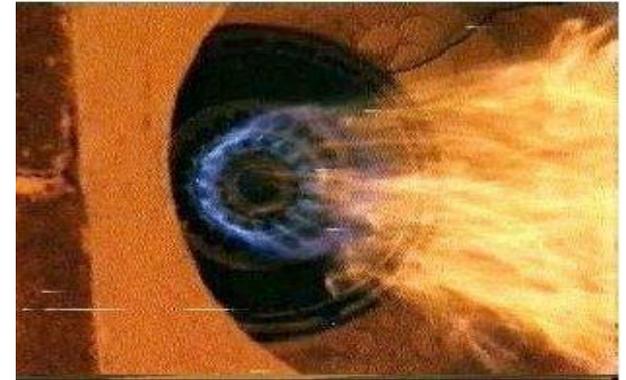


Laboratoire Réactions & Génie des Procédés (UPR CNRS 3349)

Université de Lorraine

Plan

i) *Introduction: Eléments de contexte*

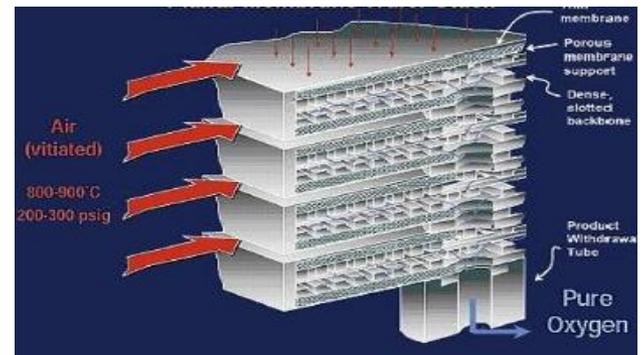


ii) *Panorama des procédés de captage*



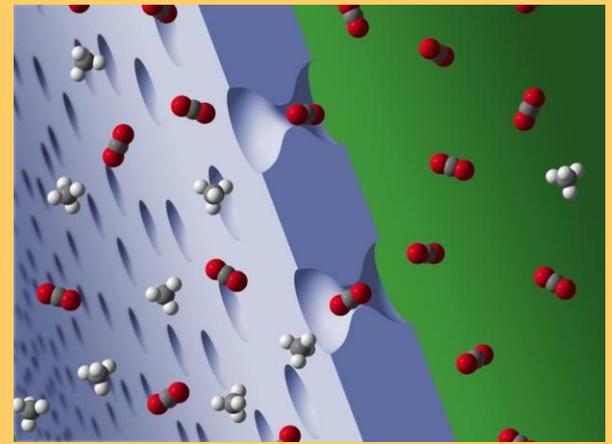
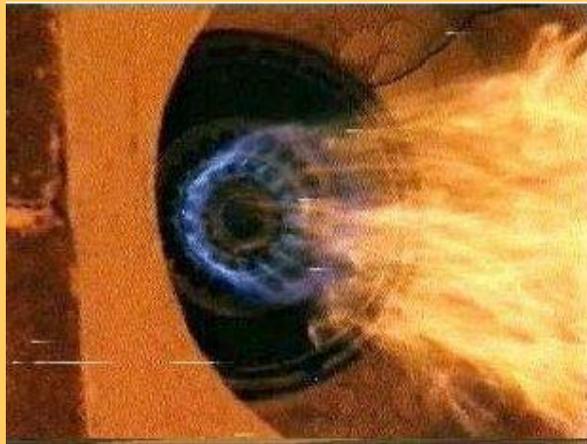
iii) *Etat de l'art*

iv) *Défis & enjeux*

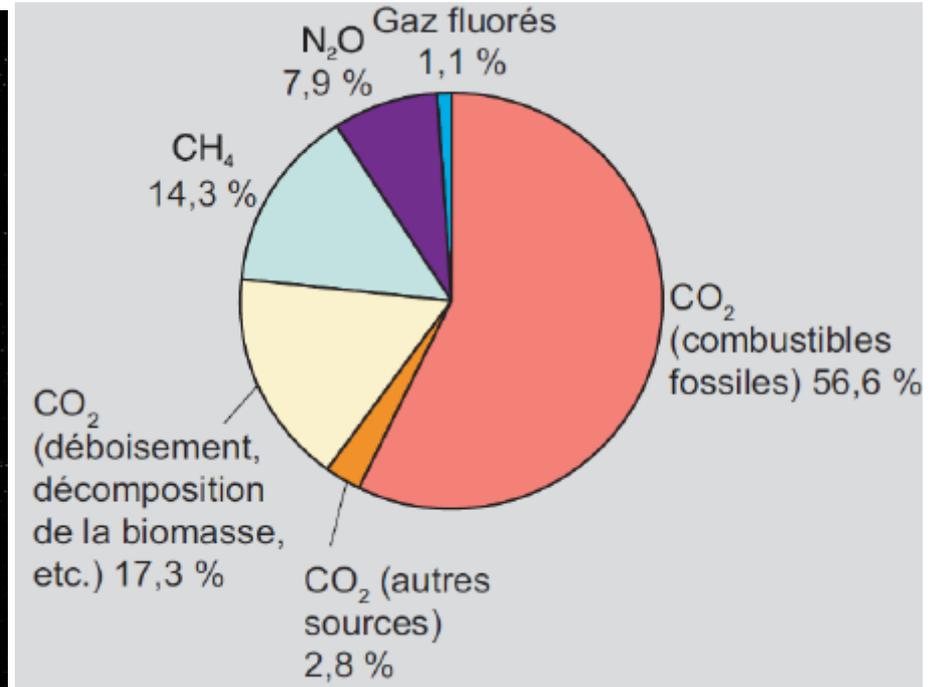


v) *Conclusion*

Introduction

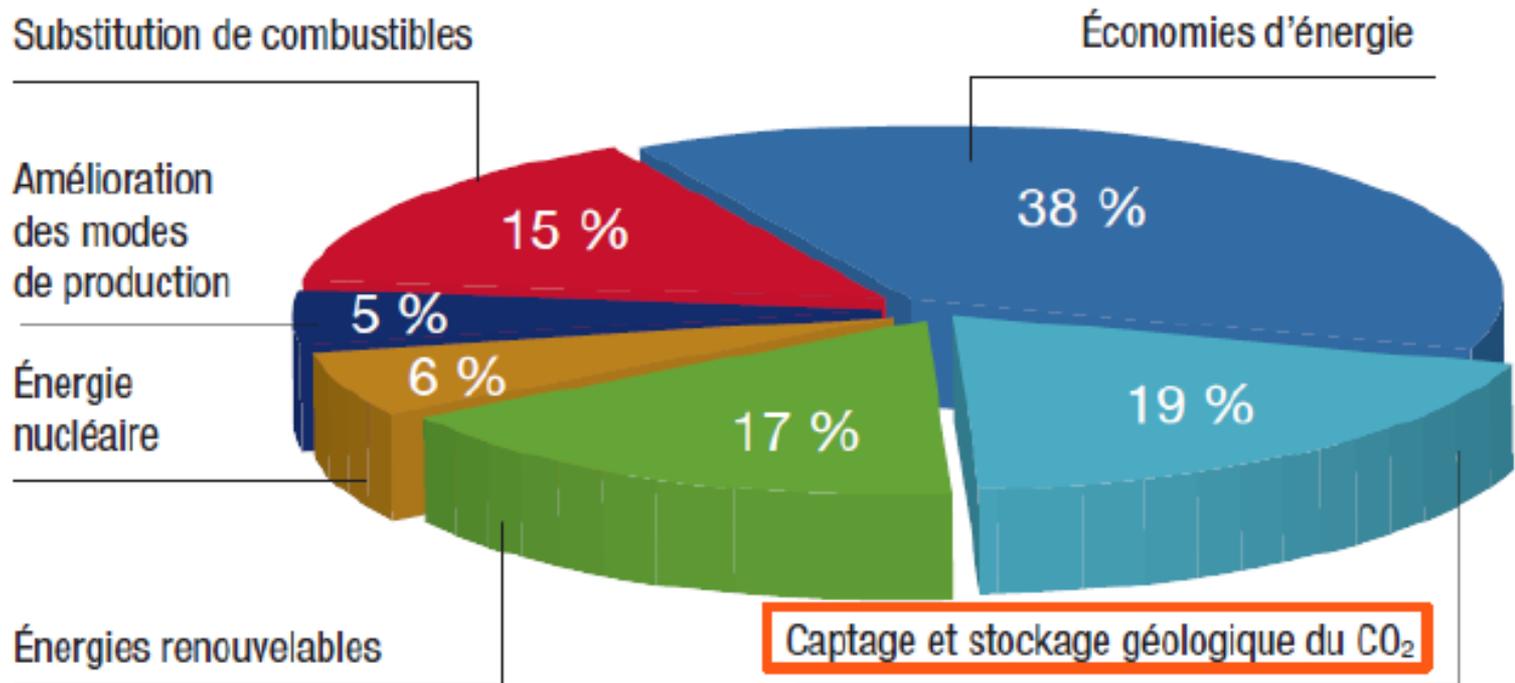


Emissions de gaz à effet de serre: contexte planétaire



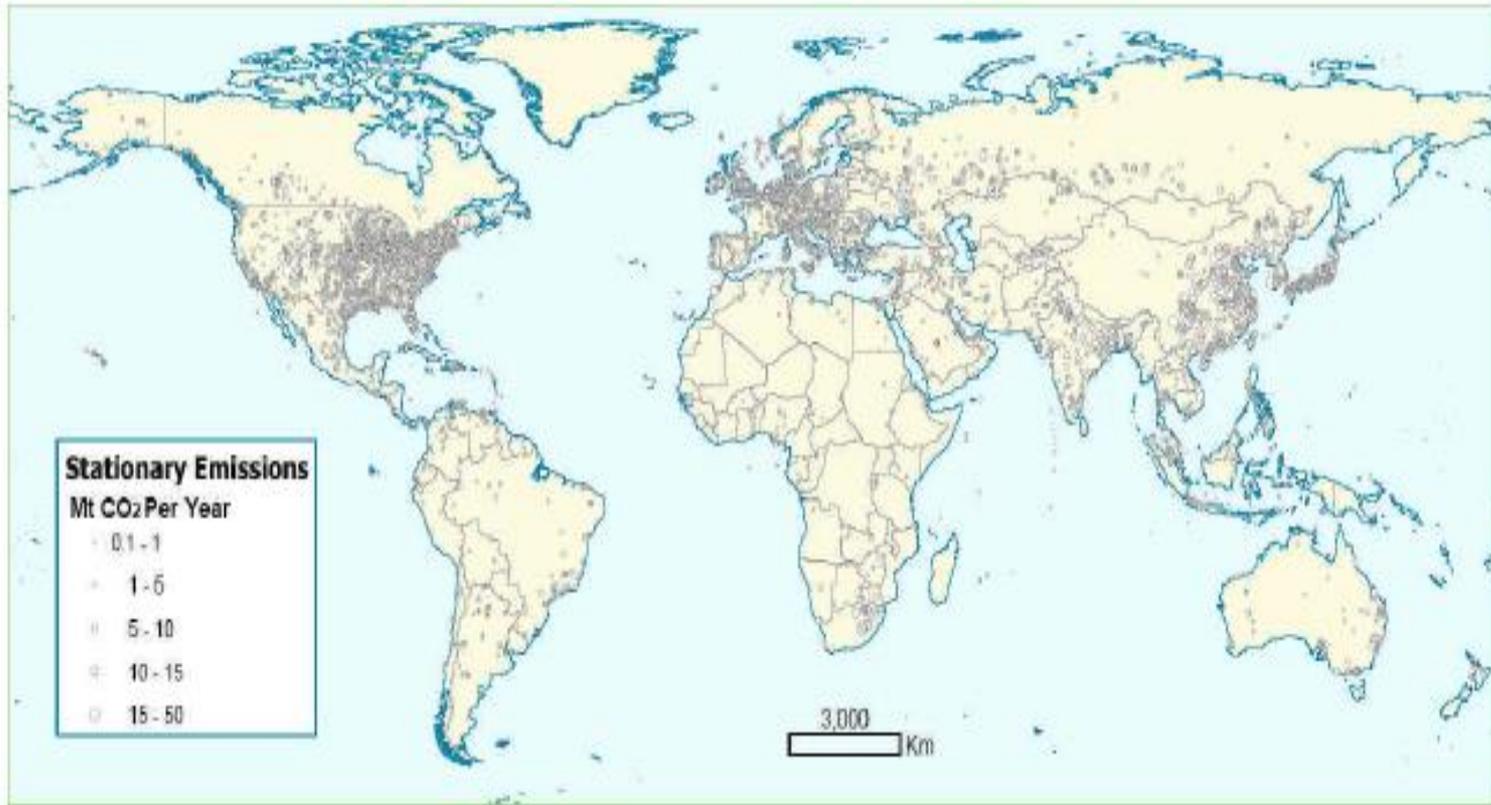
**Emissions de dioxyde de carbone au niveau mondial:
≈ 35 Gt CO₂ par an**

Stratégies de réduction des émissions de GES



Solutions de réduction des émissions mondiales de CO₂ à l'horizon 2050
(d'après Agence internationale de l'énergie, 2010)

Une cible d'implantation privilégiée: les points d'émission à fort tonnage

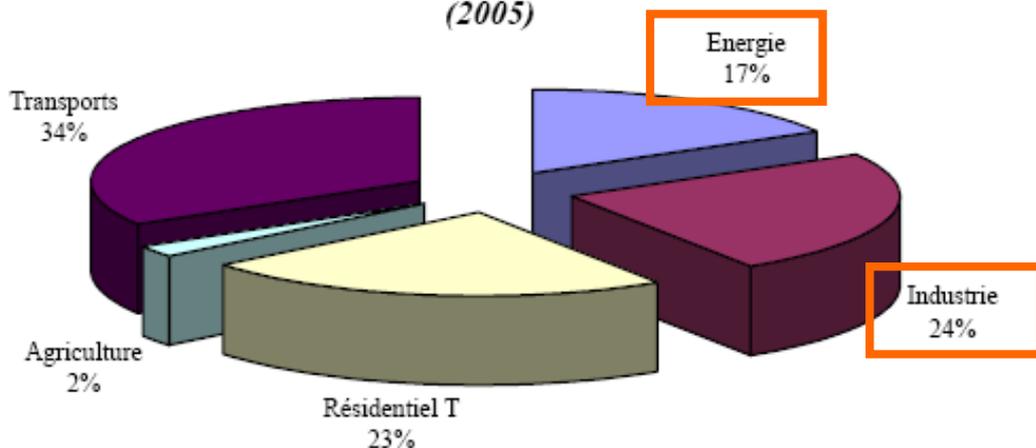


*Répartition mondiale des sources d'émission > 0.1 Mt CO₂ par an
(source: IPCC, 2005)*

Total : \approx 13 Gt CO₂ par an (dont 10 Gt centrales thermiques)

Points d'émission à fort tonnage: contexte national

Poids des différents secteurs dans les émissions de CO₂
(2005)



Source: CITEPA (2005)

Secteur industriel	Mt CO ₂ / an
Sidérurgie	28.3
Chaux ciment	13.3
Chauffage urbain	6.0
Electricité	30.6
Raffinage	18.2
Divers (papier, verre...)	13.1

Contexte national: PNAQ
(source: Ministère industrie, 2005)

Total : ≈ 110 Mt CO₂ par an

CCS: *Éléments de contexte*

- 1. Un potentiel d'application de premier plan:
20 à 40 % des émissions de CO₂ à l'horizon 2050 (10 Gt/an)**

- 2. Une feuille de route ambitieuse:
100 projets en 2020, 850 en 2030, 3400 en 2050**

- 3. Deux freins économiques:**
 - **investissement 4000 Milliards €**
 - **coût de la tonne capturée (≈ 80 €/t) \gg coût des droits d'émission (≈ 20 €/t)***

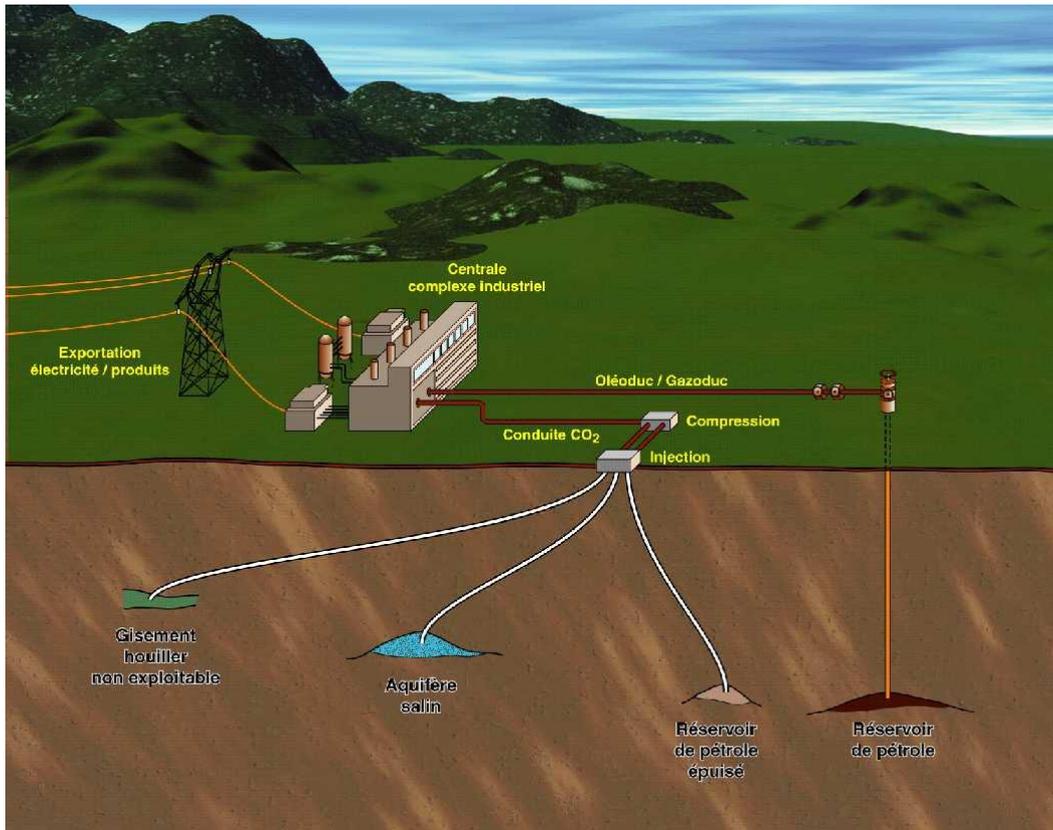
- 4. Un défi environnemental: fiabilité des sites de stockage**

- 5. Une incertitude: acceptabilité sociétale**

***: Un impératif: diminuer le coût d'un facteur trois (captage principalement)
Une estimation: un coût de droit d'émission à 100 €/t en 2030**

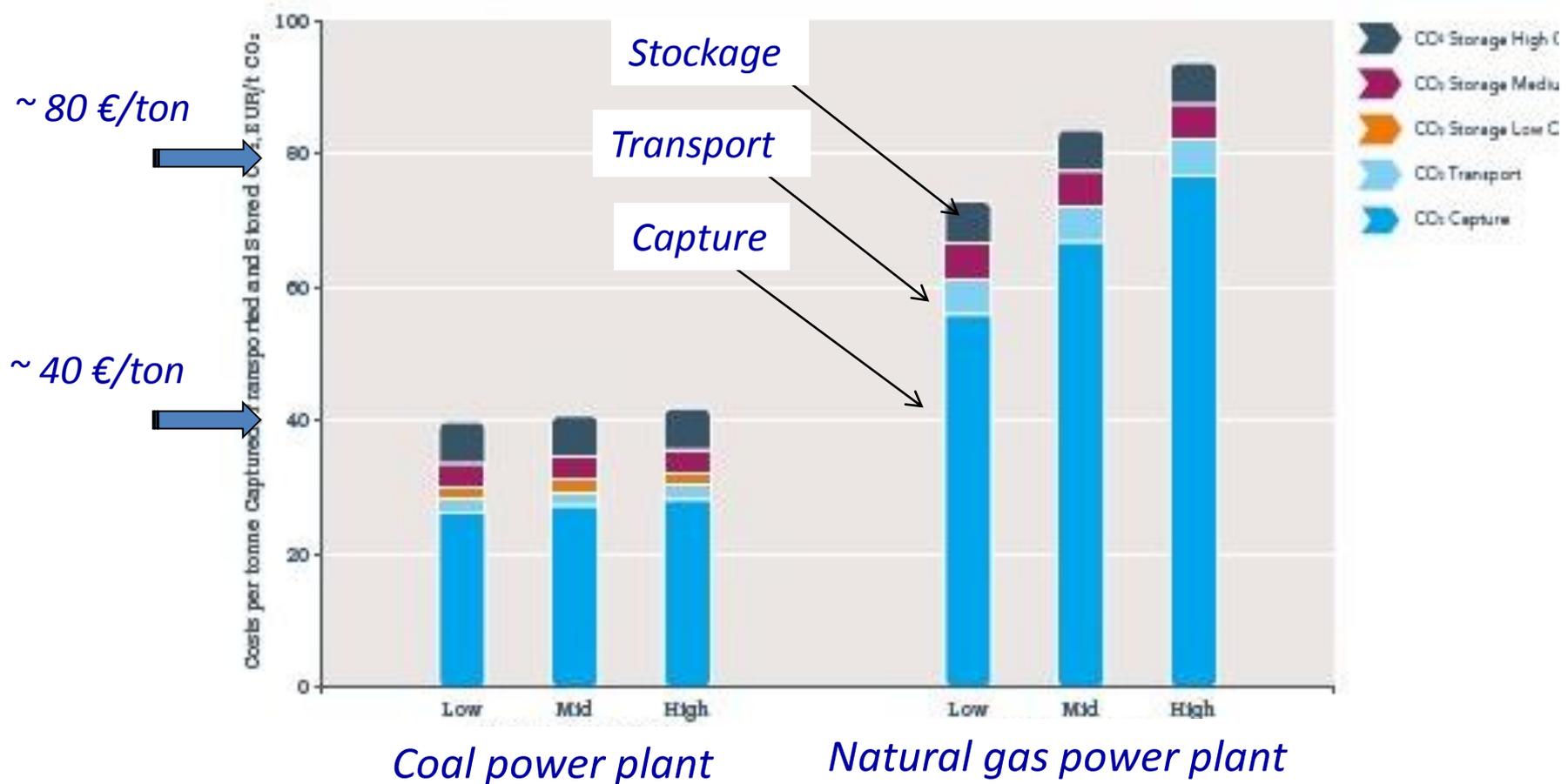
(d'après World Energy Outlook, IEA, 10/11/2009)

Captage et stockage du CO₂: Synoptique



- *Point d'émission*
- *Captage (concentration, purification, séchage)*
- *Compression*
- *Transport*
- *Injection/ stockage*

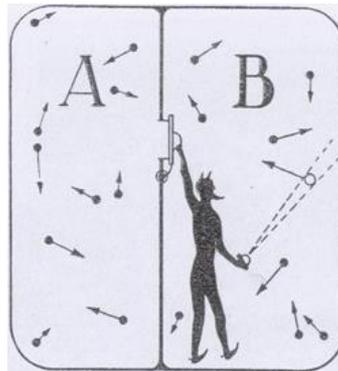
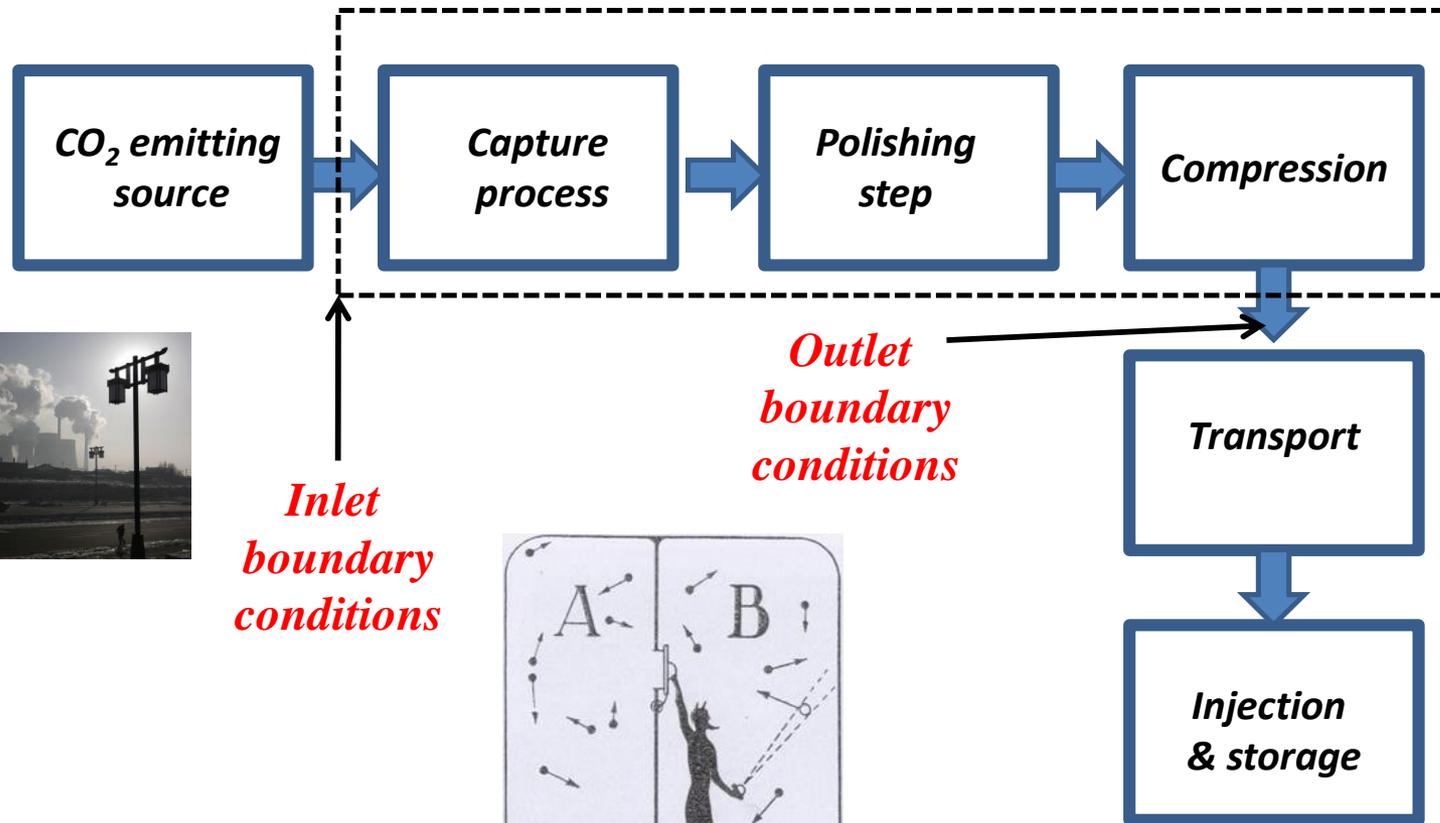
Captage : Etape à coût prédominant de la filière



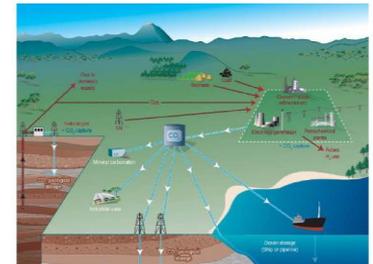
European Technology Platform for Zero Emission Fossil Fuel Power Plants (ZEP)
The cost of CO₂ Capture, Transport and Storage Report, April 2011

Etape de capture: 60 à 80% du coût global (investissement et fonctionnement)

Filière captage et stockage du CO₂



Captage CO₂ :
Pureté > 0.9 Taux de captage R > 0.8



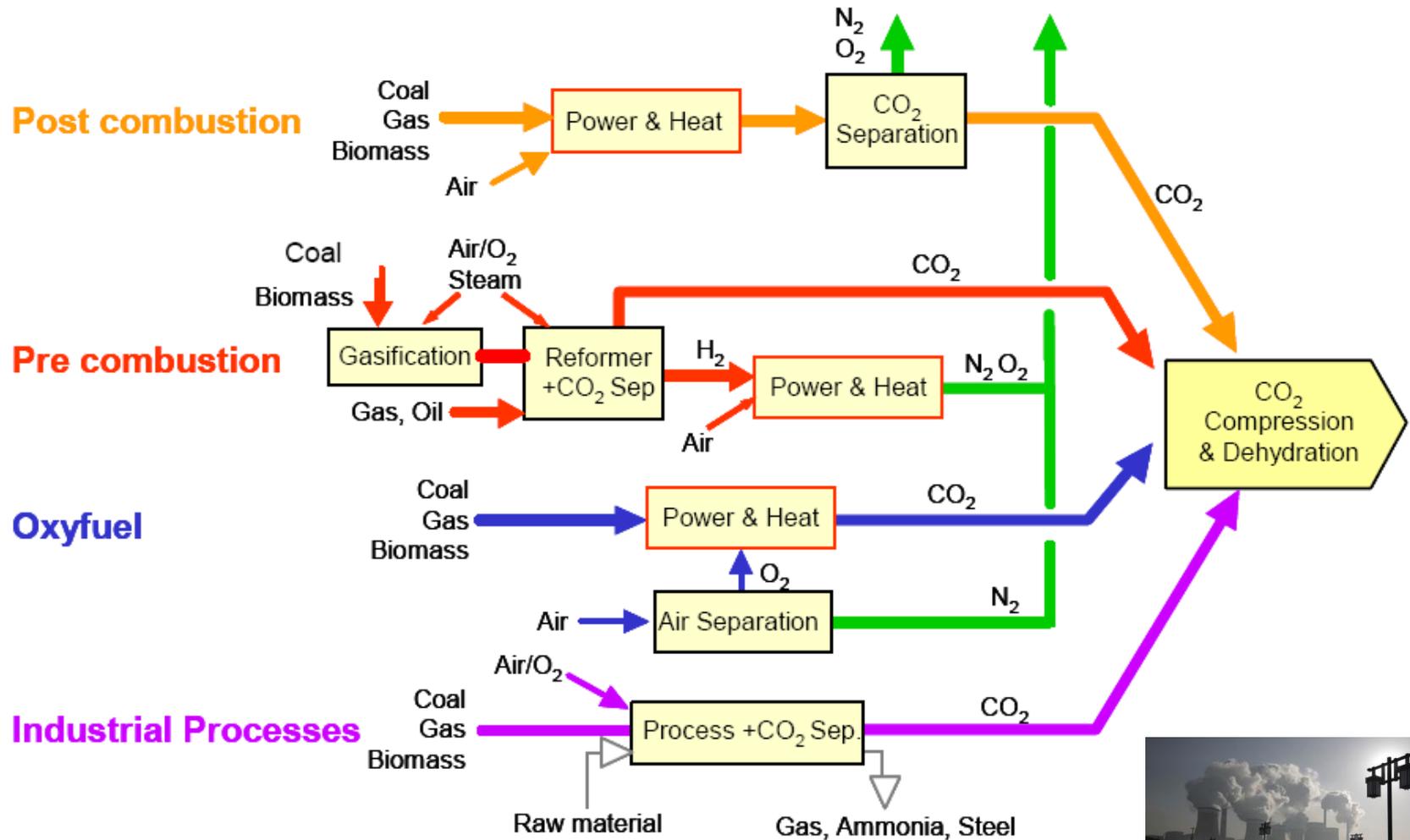
Composition des points d'émission

	<i>Power plant Gas</i>	<i>Power plant Coal</i>	<i>Blast furnace (steel production)</i>	<i>Cement production</i>
<i>Flue gas flowrate (Nm³.h⁻¹)</i>	~ 10 ⁶	~ 10 ⁶	~ 5.10 ⁵	~ 10 ⁵
<i>Pressure (Bar)</i>	~ 1	~ 1	~ 3	~ 0.8
<i>O₂ (%)</i>	~8	~6	-	3-10
<i>CO₂ (%)</i>	~3-5	~14	19-30	14-25
<i>N₂ (%)</i>	75	71-75	9-40	65
<i>H₂O (%)</i>	~7	~7	15	5-11
<i>Other compounds</i>	-	SO _x , NO _x	Ar, NO, H ₂ S, COS, HCN	Ar, SO _x , NO _x

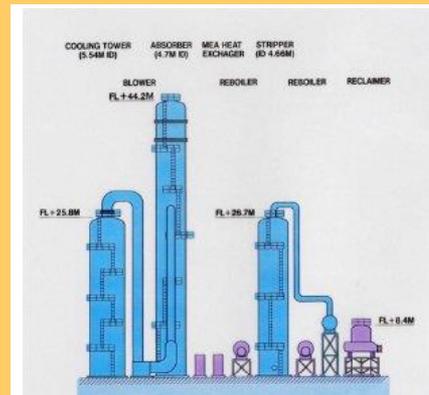
Contraintes de purification (transport)

	<i>IPCC (2005)</i>	<i>Barry (1985)</i>	<i>Johnson (1985)</i>	<i>de Visser (2006)</i>
<i>CO₂</i>	> 95 %	> 95 %	97-99 %	>95.5%
<i>O₂</i>	< 10 ppm	-	-	0.1 – 4 ppm
<i>N₂</i>	< 4 %	< 4 %	< 3%	< 4 %
<i>H₂O</i>	< 600 ppm	< 600 ppm	< 600 ppm	< 500 ppm
<i>Other compounds</i>	Total HC < 5%	Total HC < 5% H ₂ S < 20 ppm	Total HC < 3%	NO _x < 100 ppm SO ₂ < 100 ppm CH ₄ 2-4 % Ar < 4%

Stratégies d'implantation

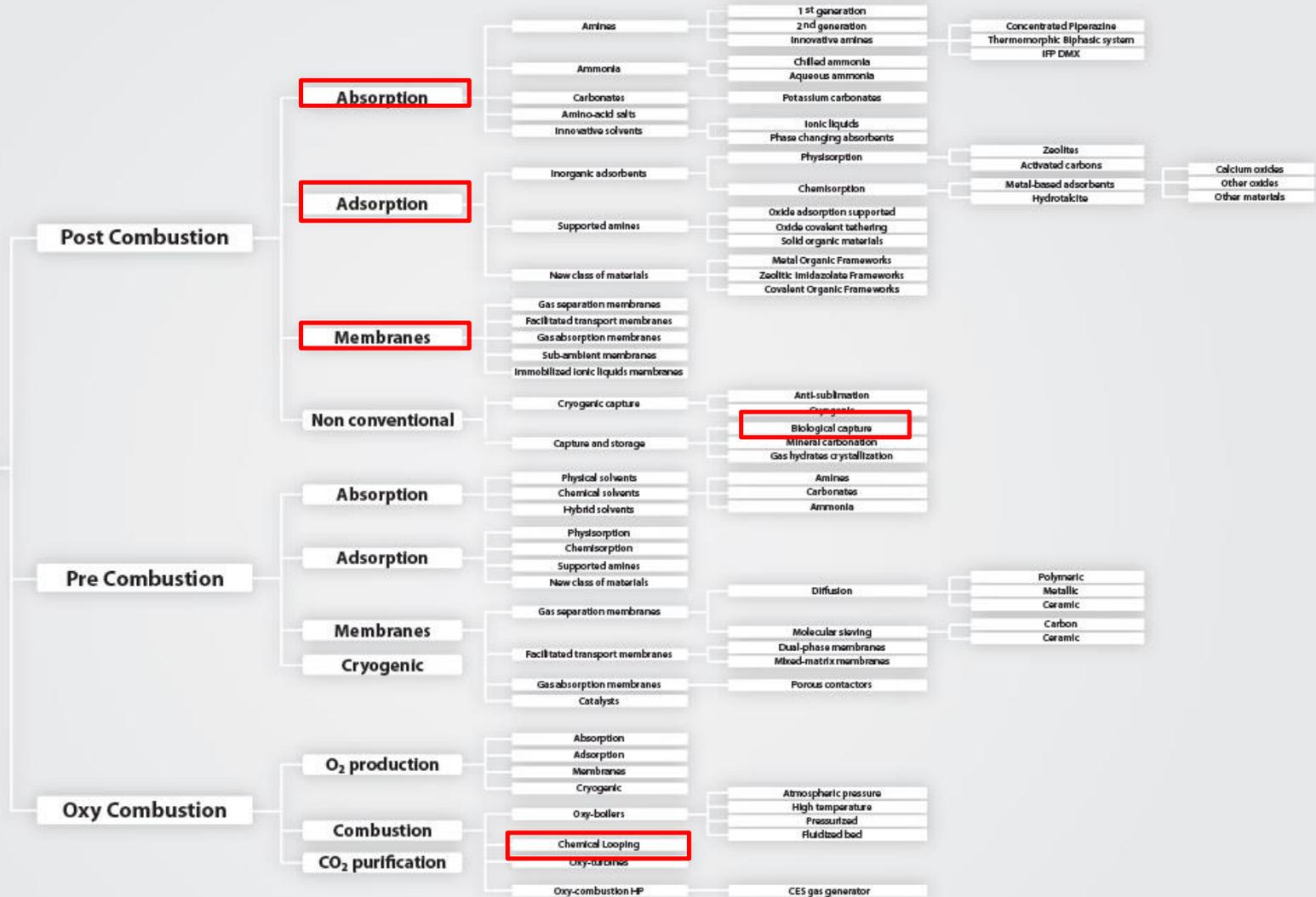


Panorama des procédés de captage

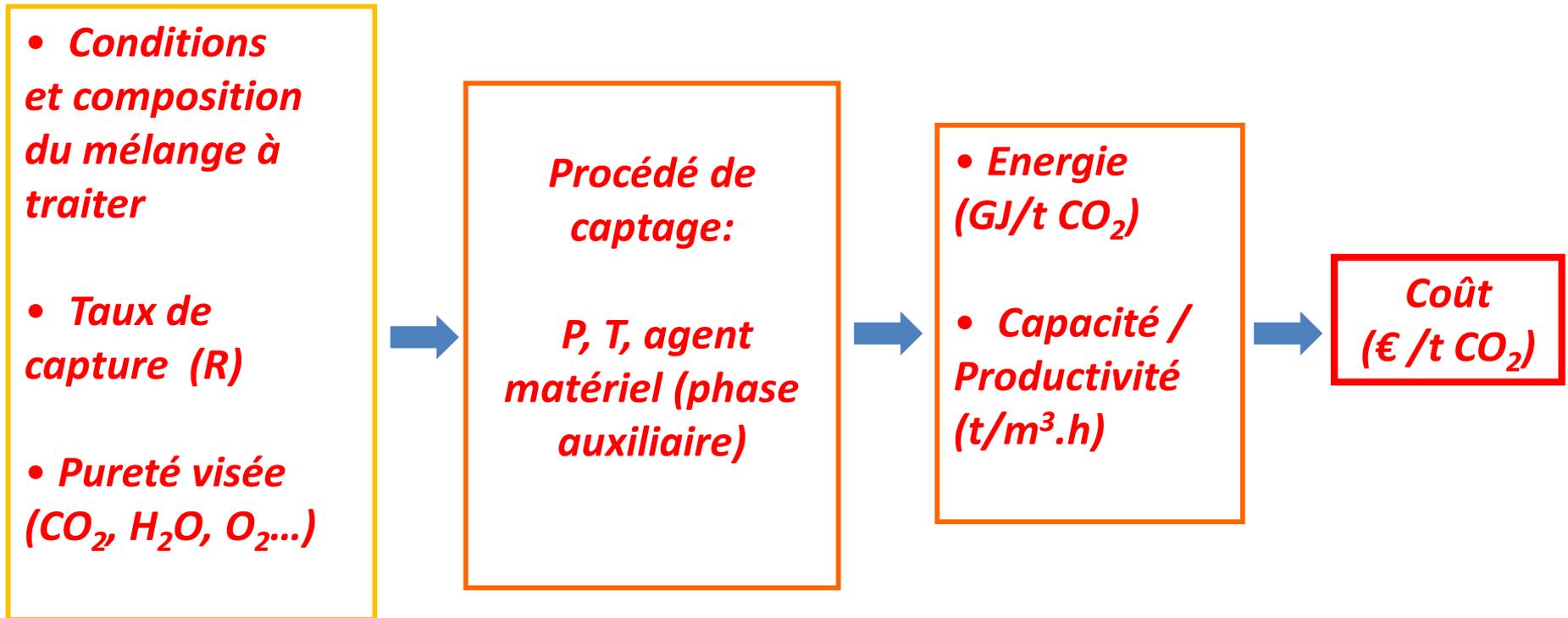


Technologies de captage

CO₂ capture



Procédé de captage: critères de sélection



1. Sélectivité (facteur de séparation)

2. Capacité

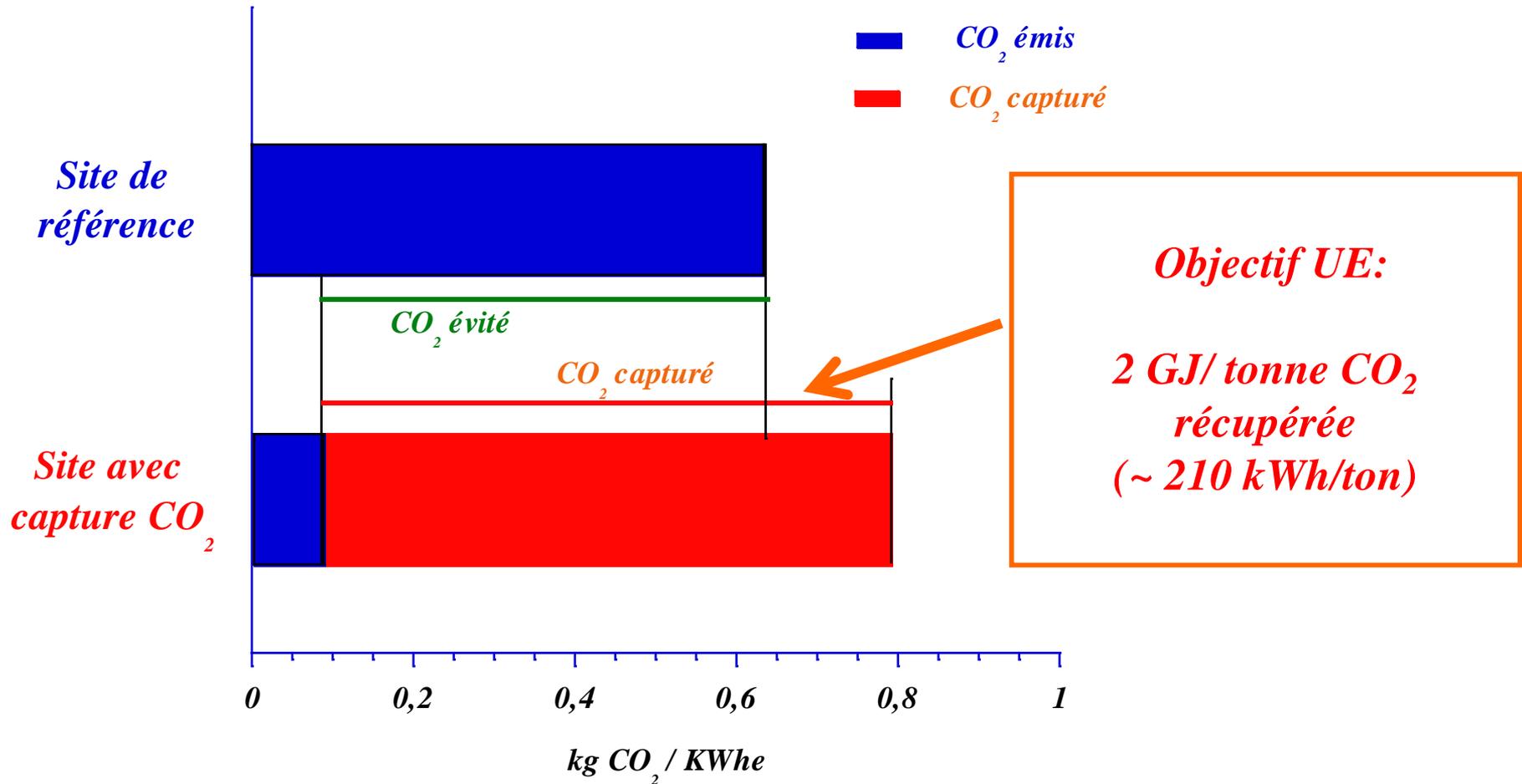
3. Cinétique

4. Efficacité énergétique (GJ ou kWh)

5. Stabilité (dégradation O₂, SO_x, H₂O)

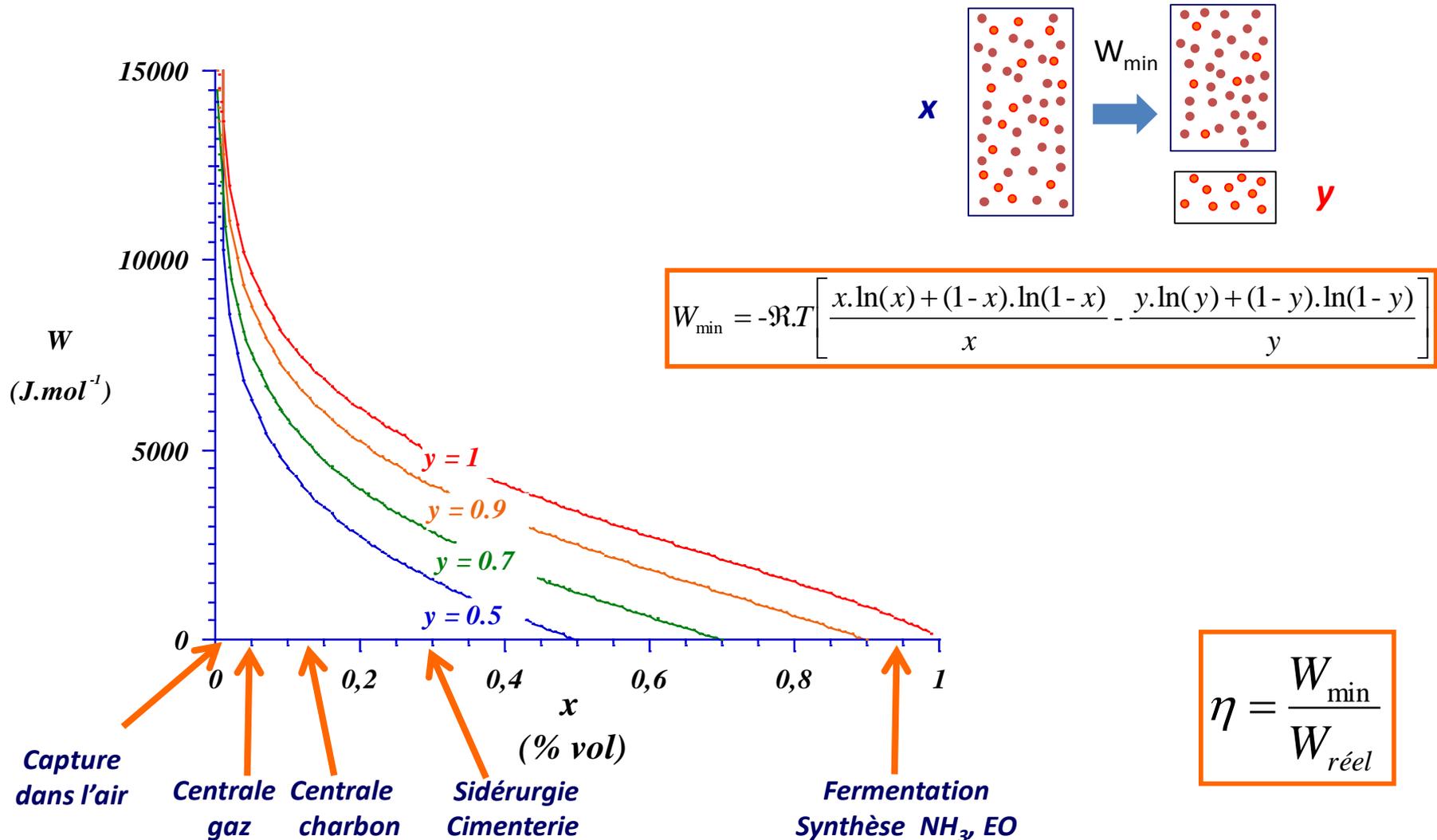
6. Impact environnemental

Une priorité: l'efficacité énergétique des procédés

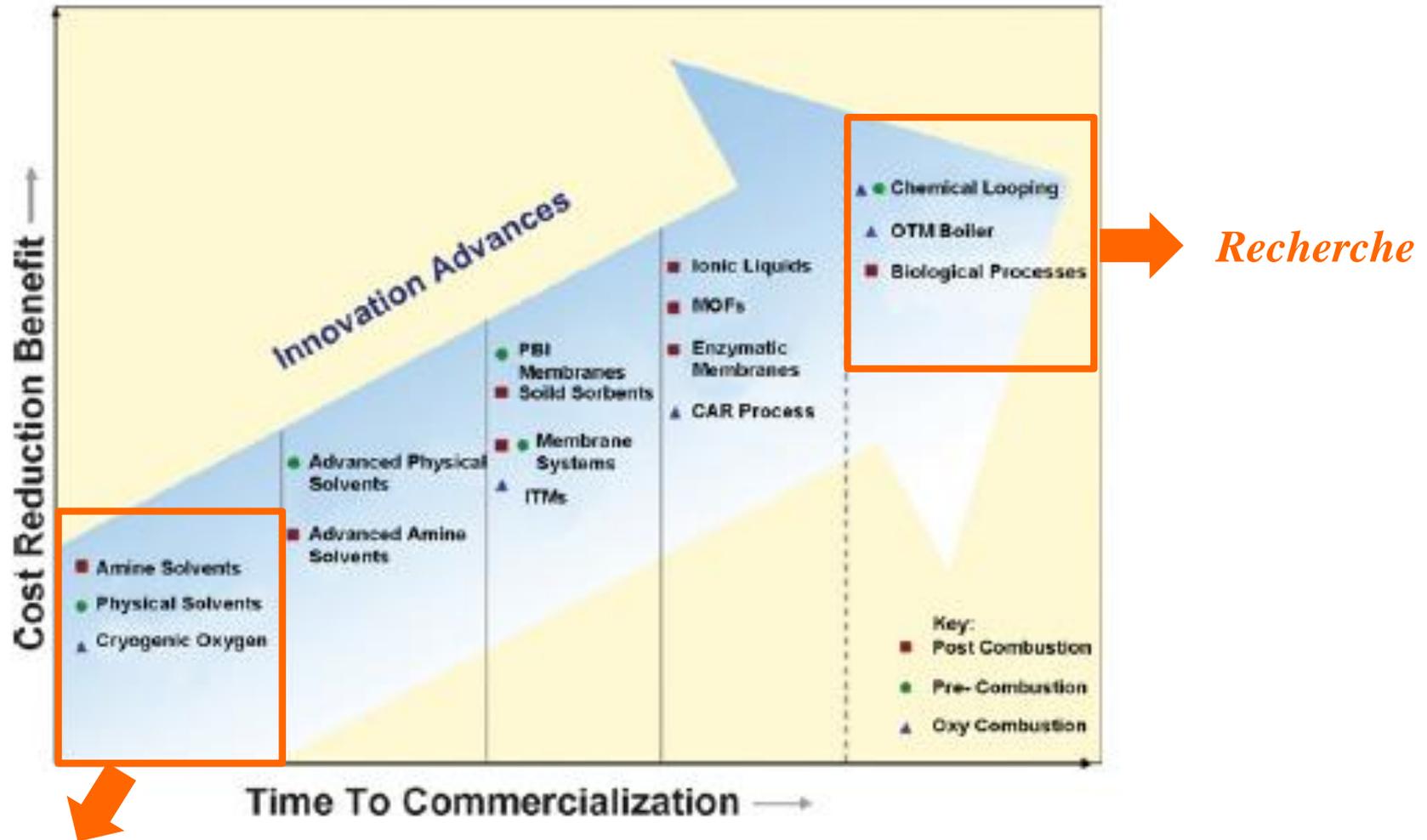


Notion de CO_2 évité

Notion de travail minimal théorique de séparation



Un exemple de feuille de route...



Démonstrateurs

Source: Figueirao J. et al. DOE(2007) Int. J. Greenhouse Gas Control

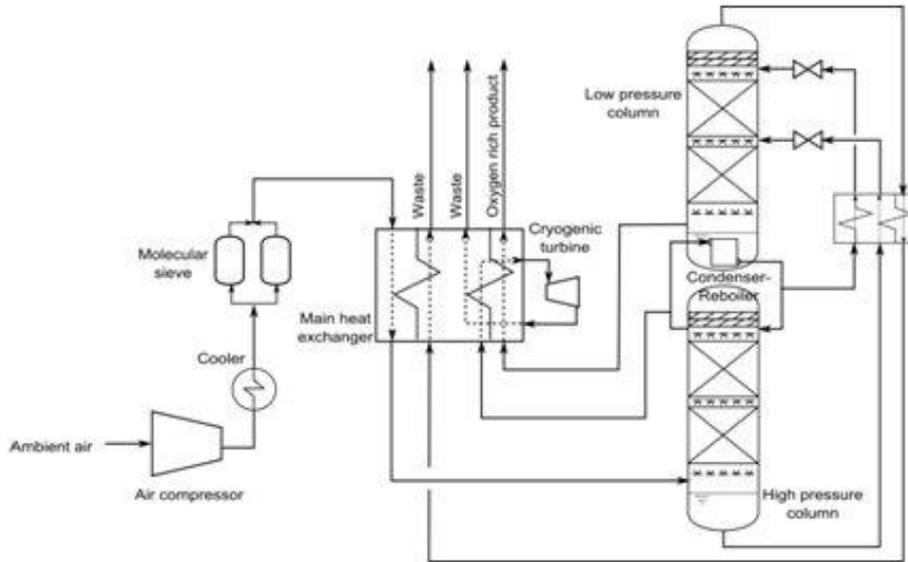
Procédés de captage: Etat de l'art



Technologies de première génération....

<i>Carbon capture strategy</i>	<i>Target mixture</i>	<i>Conditions</i>	<i>First generation separation process (BAT)</i>
<i>Oxycombustion</i>	O ₂ /N ₂	P atmospheric T ambient	Cryogeny
<i>Precombustion</i>	CO ₂ /H ₂	P up to 80 Bar T 300 – 500 C	Gas-liquid absorption in physical solvent
<i>Postcombustion</i>	CO ₂ /N ₂	P atmospheric T 100 – 250 C	Gas-liquid absorption in chemical solvent (MEA)

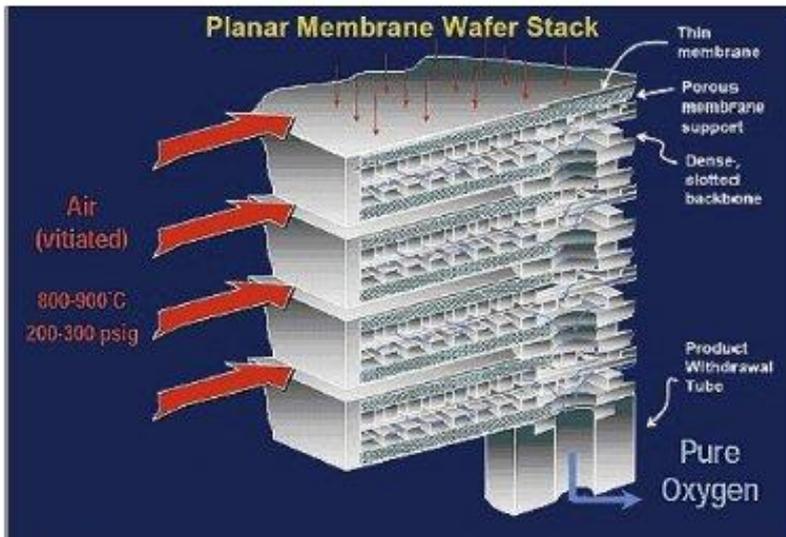
Oxycombustion



Baseline O₂ production technology:

Cryogenic distillation of air

Mature, energy efficient, scalable



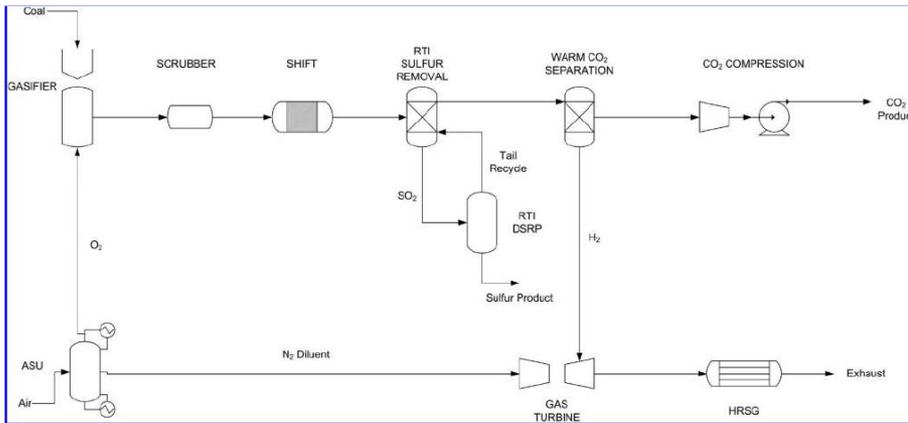
Breakthrough membrane O₂ production technology:

ITM membrane

Materials & process challenge

Energy efficiency improvement (?)

Precombustion



Baseline technology:

Gas liquid absorption in physical solvent

Mature, energy efficient, scalable

	Selexol	Pd-alloy membrane (pressure ratio = 2)	CO ₂ membrane (H ₂ O-rejecting, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 500$, pressure ratio = 20)	isothermal adsorbent ($\Delta H_{\text{ads}} = -65 \text{ kJ mol}^{-1}$, $p_{\text{regen}} = 3 \text{ atm}$, $T_{\text{feed}} = 480 \text{ K}$)
HHV efficiency	32.6%	32.9%	32.3%	33.2%
est. uncertainty				
model specific	0.5%			0.5%
steam optimization	1.7%	1.7%	1.7%	1.7%
global integration	1.6%	1.6%	1.6%	1.6%
summary	32.6 ± 3.8%	32.9 ± 3.3%	32.3 ± 3.3%	33.2 ± 3.8%

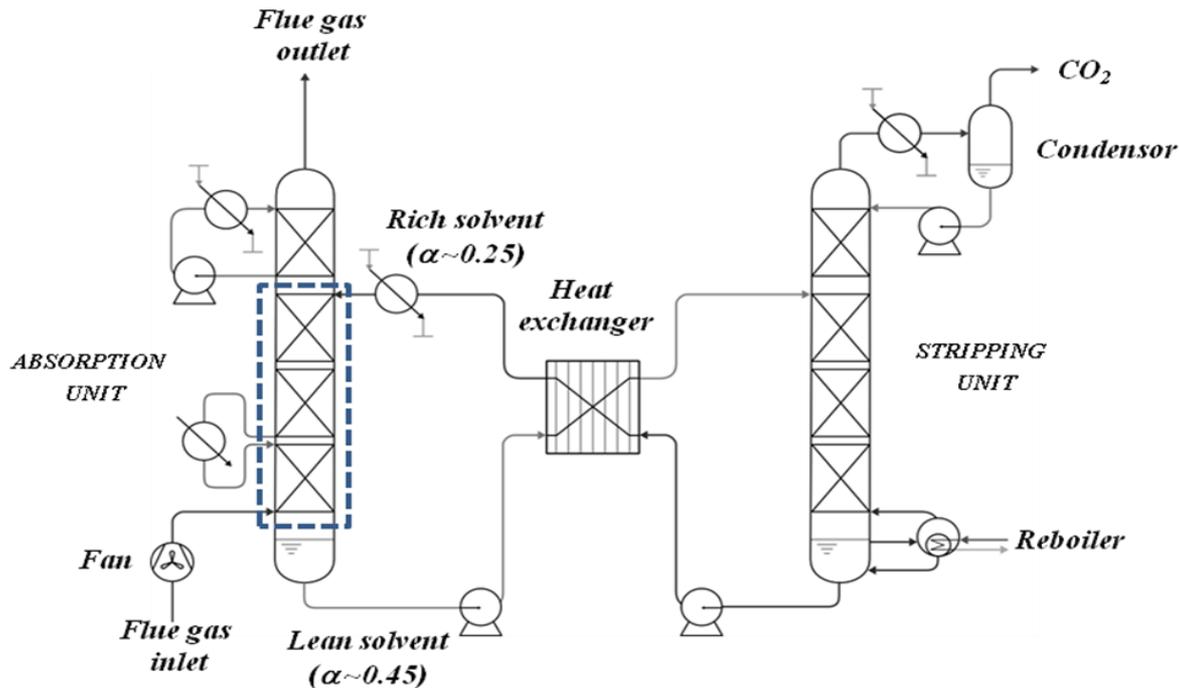
^a H₂ polymer membranes are not listed because they were unable to achieve 90% CO₂ capture. The model specific uncertainty for Selexol (due to uncertainty in the vapor–liquid equilibrium data) is estimated to be 0.5%, and the model specific uncertainty for adsorbents (due to uncertainty in model parameters) is estimated to be 0.5% from the sensitivity analysis.

Cooling et al. (2011) IECR, 50, 11313-11336

IGCC PSE simulation, including water effect and energy integration

Physical absorption remains the most efficient technology!

Post-combustion



- **Technologie connue**
- **Adaptable aux installations existantes**
- **Sélectivité, capacité productivité élevées**
- **Compatible avec la dynamique de déploiement des premiers démonstrateurs**

Performances: Sélectivité (> 99% CO₂)

Efficacité énergétique 2 GJ_{th}.ton⁻¹

Capacité ~1 mol CO₂.m⁻³.s⁻¹

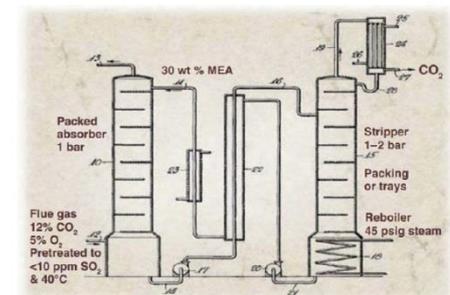


Fig. 1. The amine scrubbing process invented by Bottoms in 1930 (7).

Démonstrateurs CCS: Sleipner



Reinjection



**CAPTURE AND REINJECTION OF CO₂
IN A SALINE AQUIFER AT SLEIPNER**

Démonstrateurs CCS: CESAR

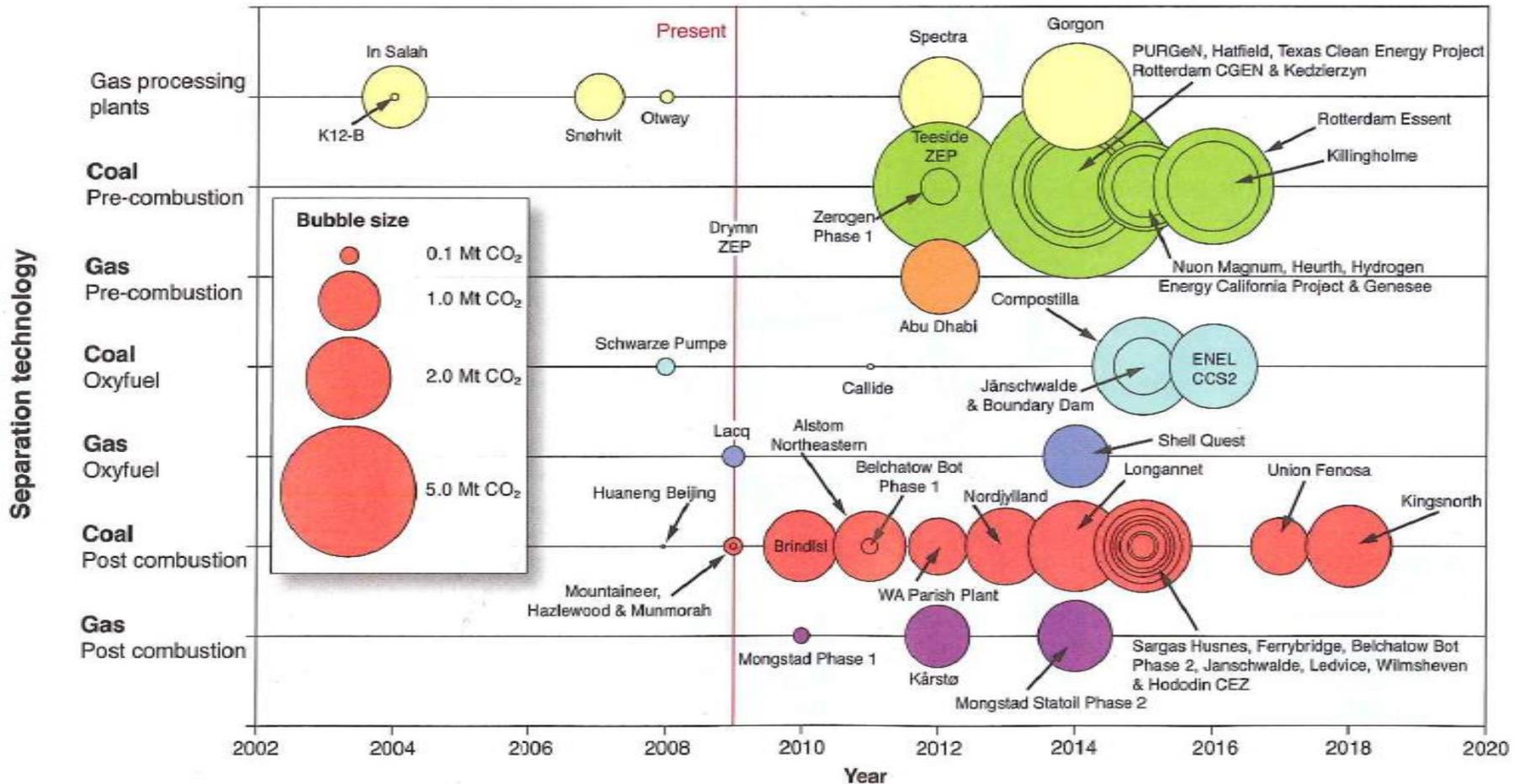
- Pilot plant erected and commissioned during 2005
- Design of pilot plant based on a commercial CO₂ production plant (MEA)
- Pilot plant operates on a slip stream taken directly after the wet FGD
- Design flue gas conditions: ~47°C saturated, <10 ppm SO₂, <65 ppm NO_x, <10 mg/Nm³ dust

Key design parameters

<i>Parameter</i>	<i>Design value</i>
Flue gas capacity	5000 Nm ³ /h
CO ₂ production (at 12% CO ₂)	1000 kg/h
Absorption degree	90%
Max solvent flow	40 m ³ /h
Max stripper pressure	2 bar _g
Max steam pressure	3.5 bar _g

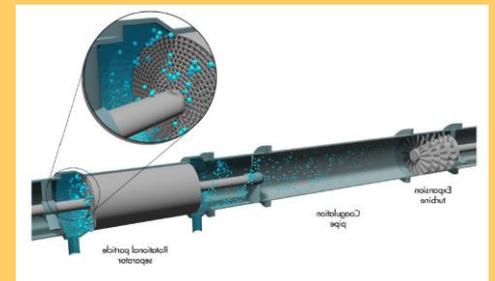
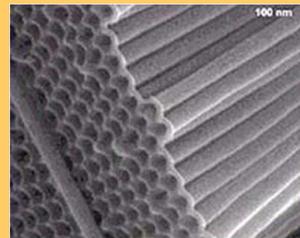


Démonstrateurs CCS: dynamique de déploiement

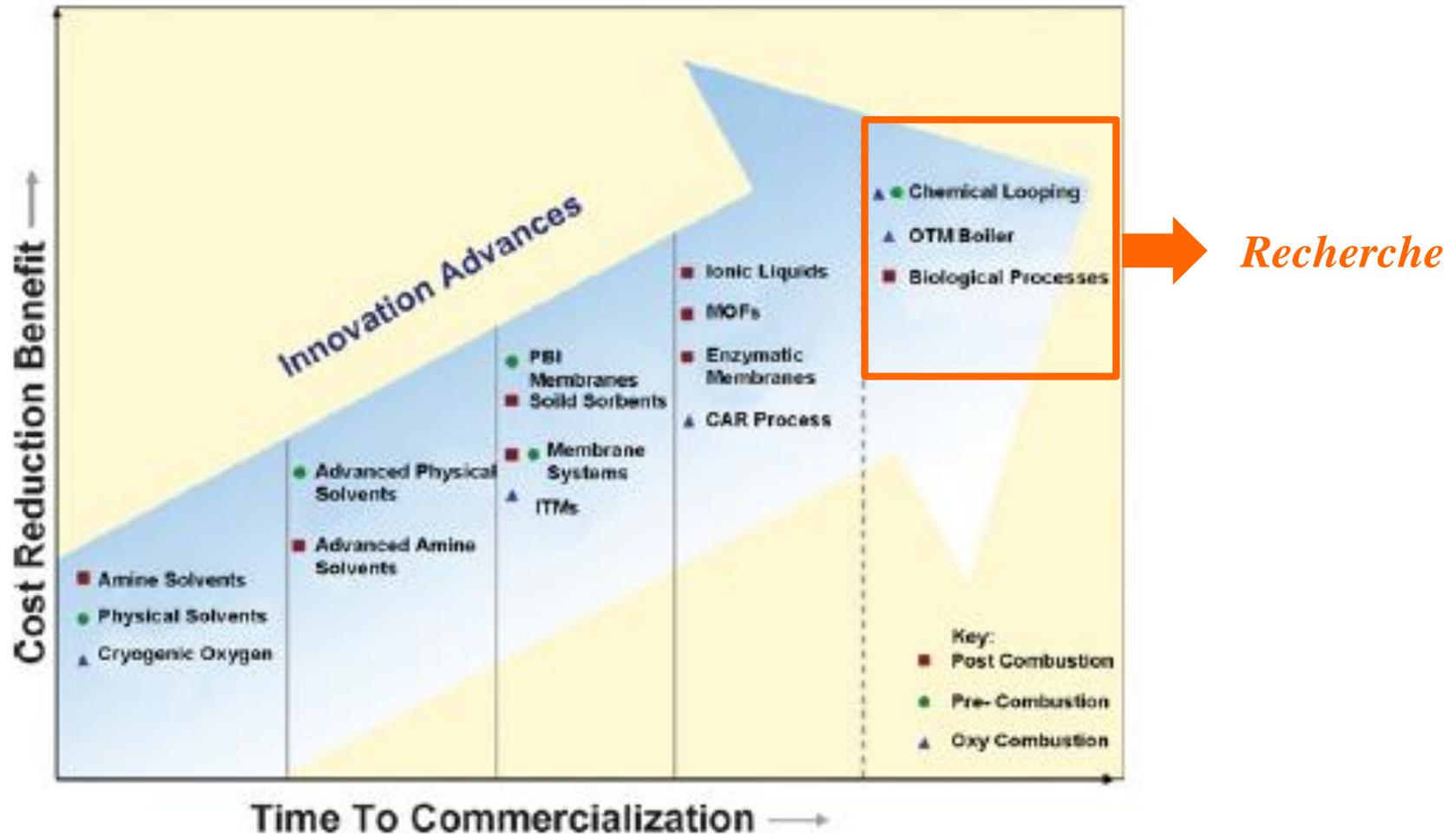


Source: Haszeldine, R.S. (2009) Science, 325, 1647-1651

Procédés de captage: Défis & enjeux



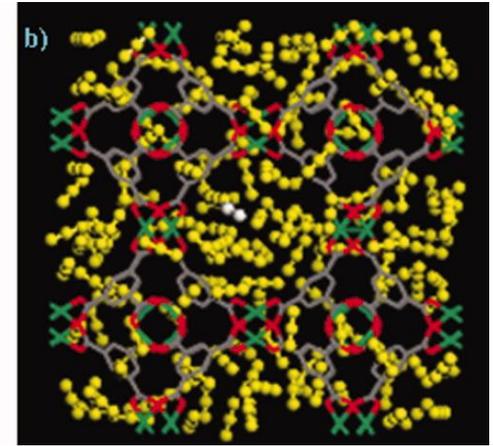
Technologies de 2ème génération...



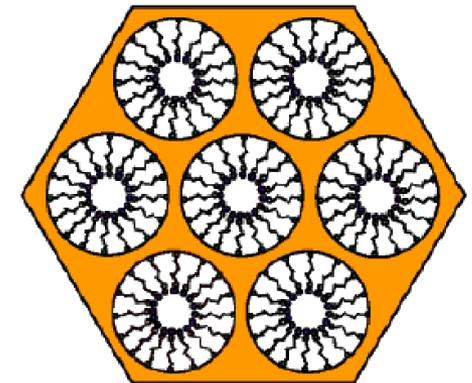
Source: Figueirao J. et al. DOE(2007) Int. J. Greenhouse Gas Control

Technologies de 2ème génération

- *Un impératif: assurer un compromis sélectivité / énergie / productivité / stabilité*
- *Un foisonnement de travaux, concepts, agents de séparation, procédés*
- *L'innovation et la propriété intellectuelle au cœur des enjeux*
- *Un caractère pluridisciplinaire marqué*
- *Une large prédominance de travaux sur des mélanges modèles*
- *Une analyse comparative rigoureuse des performances à établir*



MOF
(Metal Organic Frameworks)



Adsorbants
(d'origine naturelle ou de synthèse)

Quelques technologies de 2ème génération...

- *Cryogénie, antisublimation, centrifugation inertielle*

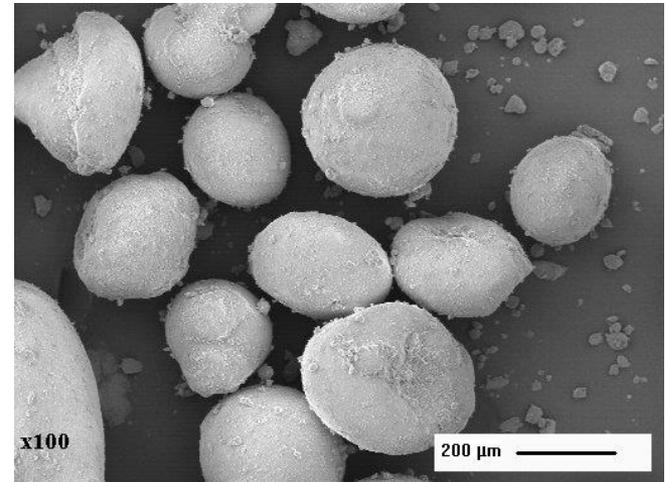
- *Solvants:*

aminoacides

carbonates

hydrates

liquides ioniques



- *Adsorbants:*

zéolites

MOF

HDL

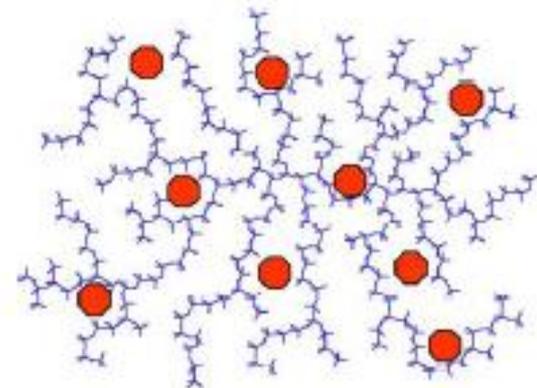
Transporteurs oxygène (CLC)

- *Membranes:*

polymères

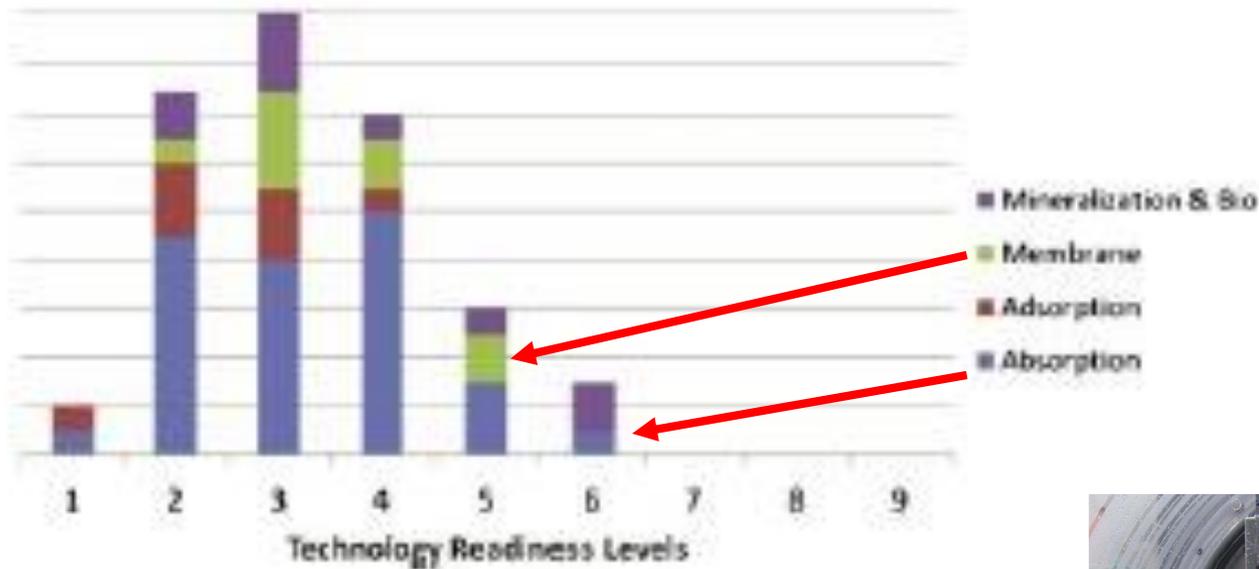
céramiques

liquides



● = R-NH₂COOH

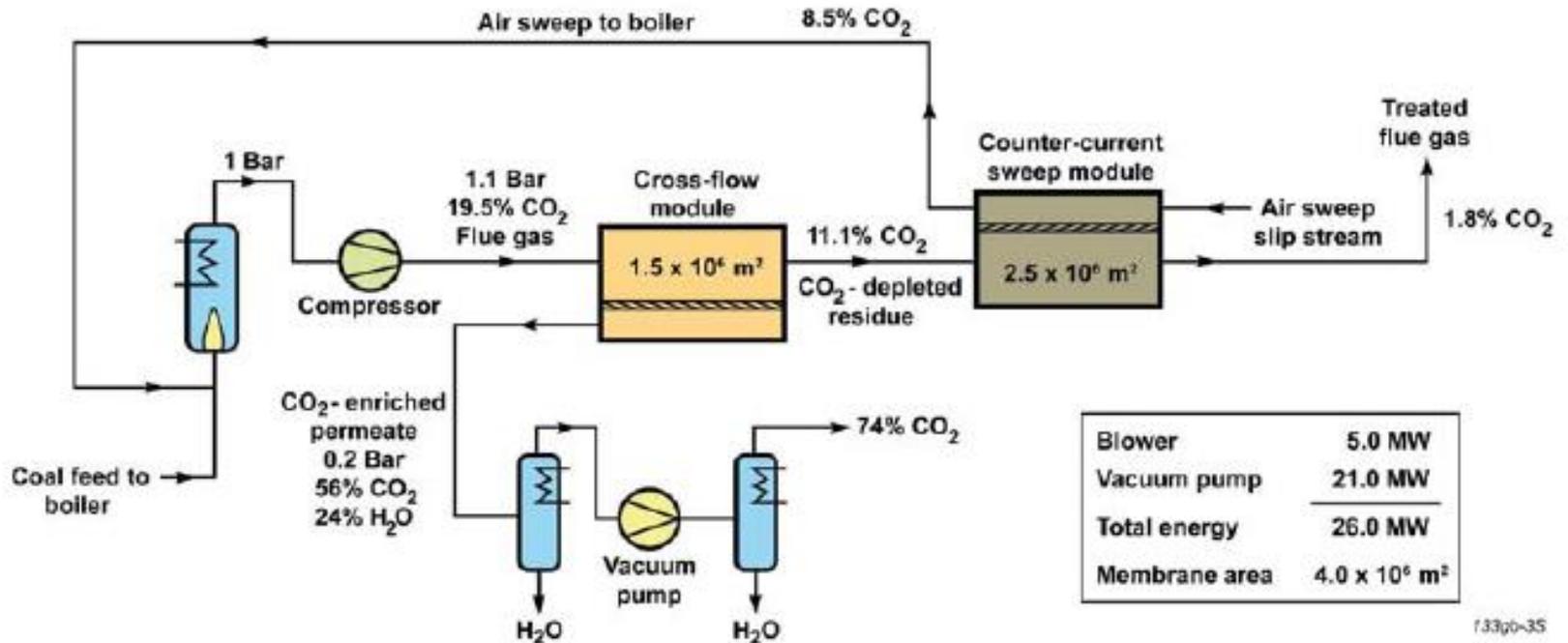
Technologies de 2ème génération: échelle de maturité



Rubin et al. (2012) PECS, 1-42



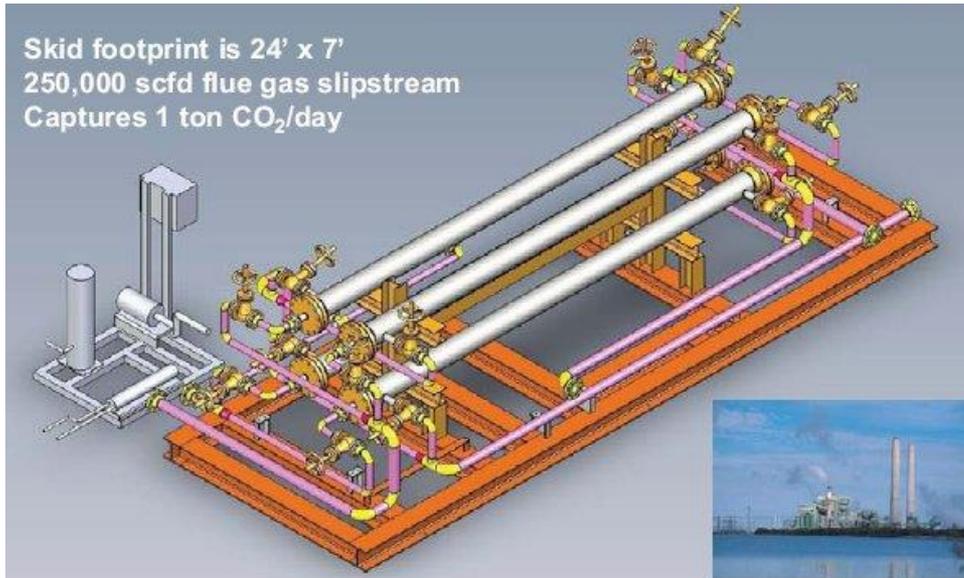
Technologies de 2ème génération: Exemple de procédé hybride



MTR novel 2 stage membrane flowsheet for post-combustion CCS application

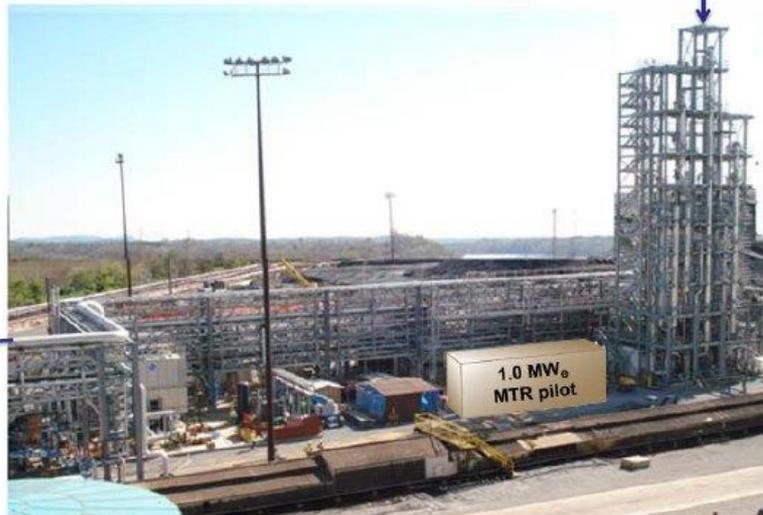
Merkel et al., J. Membrane Science (2010) 359, 126-139.

Skid footprint is 24' x 7'
250,000 scfd flue gas slipstream
Captures 1 ton CO₂/day



*The APS Cholla power plant
1 ton/day field test pilot unit*

0.5 MW_e
pilot solvent
test unit

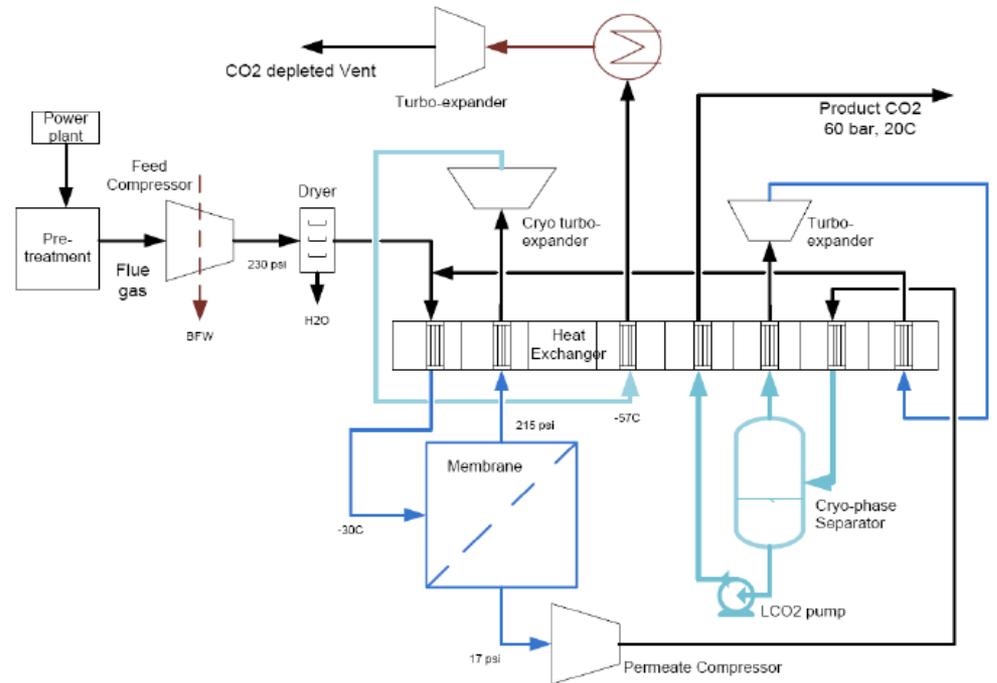
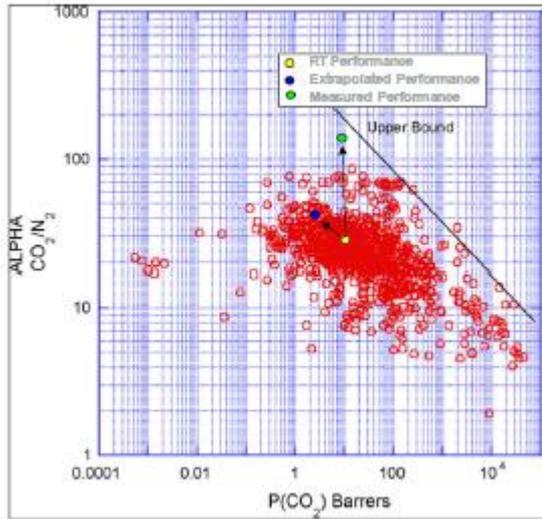


Flue
Gas In



Technologies de 2ème génération: Exemple de procédé intégré

Project DE-FE004278



United States Patent [19]

[11] Patent Number: 5,679,133

Moll et al.

[45] Date of Patent: Oct. 21, 1997

[54] GAS SEPARATIONS UTILIZING GLASSY POLYMER MEMBRANES AT SUB-AMBIENT TEMPERATURES

OTHER PUBLICATIONS

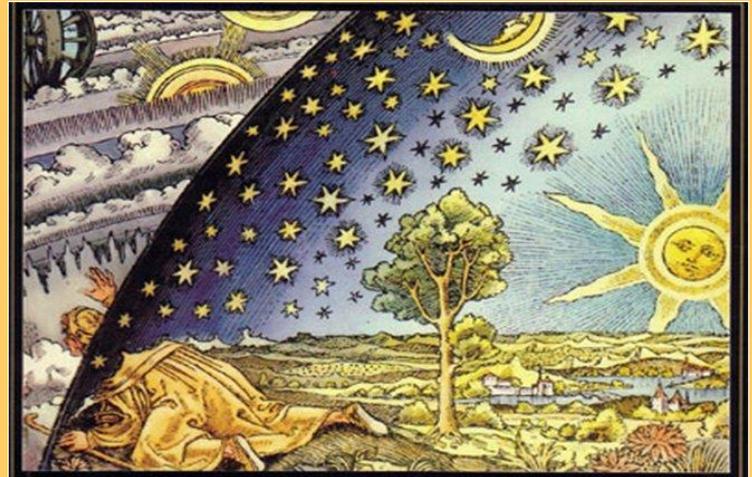
[75] Inventors: David J. Moll; Alan F. Burmester, both of Midland, Mich.; Thomas C. Young, Walnut Creek, Calif.; Kent B. McReynolds; James E. Clark, both of Midland, Mich.; Charles Z. Hotz, Walnut Creek; Ritchie A. Westling, Berkeley, both of Calif.; George J. Quarderer, Midland, Mich.; Ronald M. Lacher, Midland, Mich.; Stephen E. Bales, Midland, Mich.; Henry Nelson Beck, Walnut Creek; Thomas O. James, Antioch, both of Calif.; Bethanne L. Smith, Freeland, Mich.

S. Srinivasan, Gordon Research Conference On Synthetic Membranes, Jul. 10, 1990, "An Extraordinary Membrane That Rejects Light Gases", Thorogood, International Gas Separation Meeting, Austin, Tex., Apr. 23, 1991.
S.R. Arvil et al., "Book of Abstracts, The Fourth Chemical Congress of North America", Aug. 25-30, 1991, Item 119.
K.K. Hsu et al., AIChE Conference, Nov. 18, 1991.
D.J. Moll et al., First Annual National Meeting of the North American Membrane Society, Jun. 3-5, 1987.
D.J. Moll et al., Gordon Research Conference on Reverse Osmosis, Ultrafiltration, and Gas Separation, Jul. 31, 1989.
D. Parro, Energy Process, vol. 5, No.1, pp. 51-54, 1985.
D. Parro, Technology, Oil and Gas Journal, pp. 85-88, Sep. 24, 1984.
C. Gidycz et al., Energy, vol. 13, No. 1, pp. 1-10, 1988.

Air Liquide DOE project

Low temperature (-30 C)
Compression + ERS
Hybrid membrane / cryogenic process
Energy requirement ~ 204 kWh/ton (1.9 GJ/ton)

Conclusion

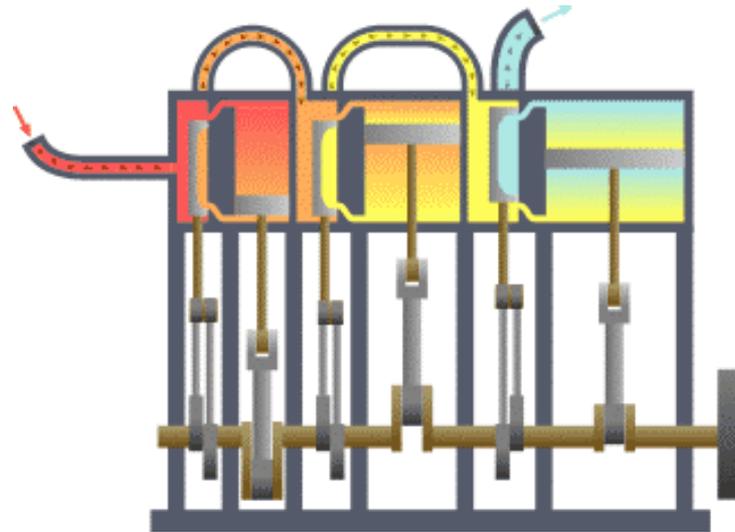


Procédés de captage du CO₂

- *Un effort de recherche soutenu depuis plus de 20 ans*
- *Un très large portefeuille de technologies potentielles*
- *Un nombre très limité de technologies à l'échelle démonstrateur*
- *Un foisonnement de travaux sectoriels sur des mélanges modèles*
- *Une tendance: procédés hybrides, approches intégrées*
- *Une évolution: CCUS*



Merci pour votre attention!



Eric.Favre@univ-lorraine.fr