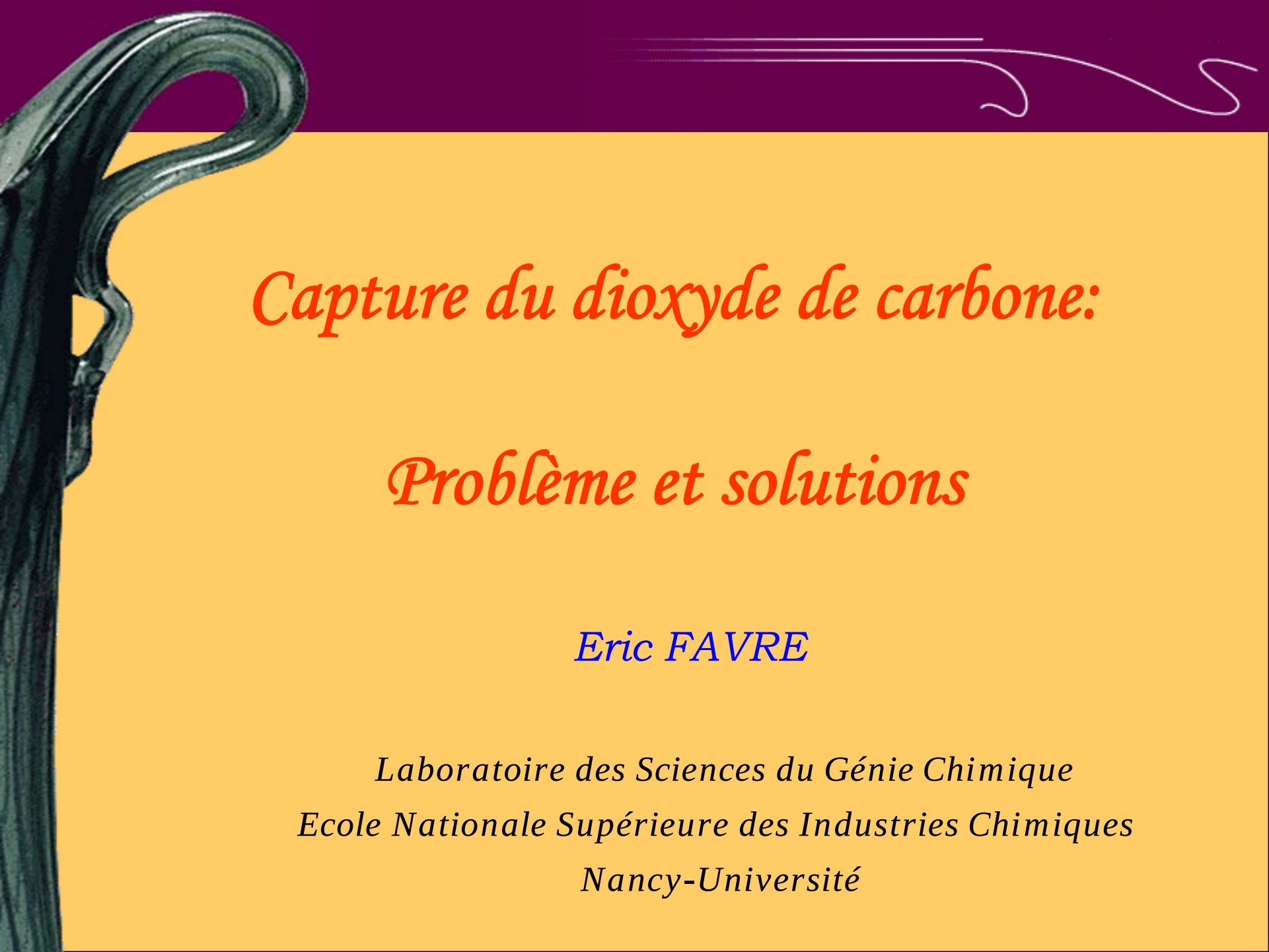




Capture du dioxyde de carbone:

Problème et solutions

Eric FAVRE

*Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Nancy-Université*

Plan de l'exposé

i) Introduction

ii) Contexte

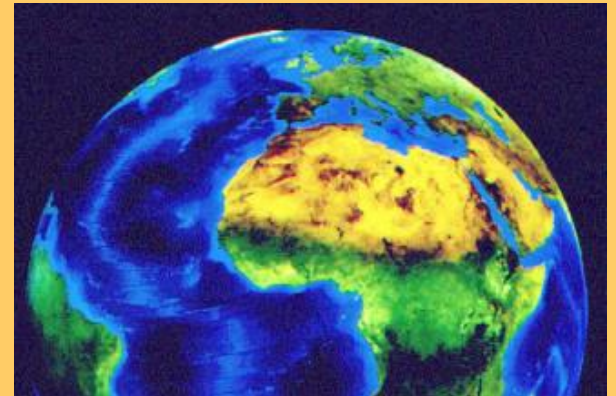
iii) Etat de l'art & verrous

iv) Défis & enjeux

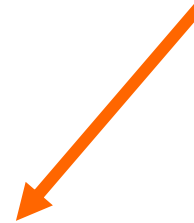
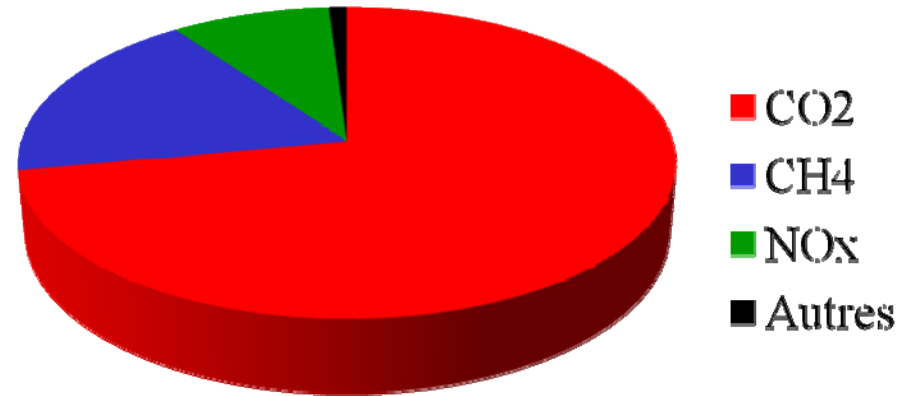
v) Conclusion



Introduction

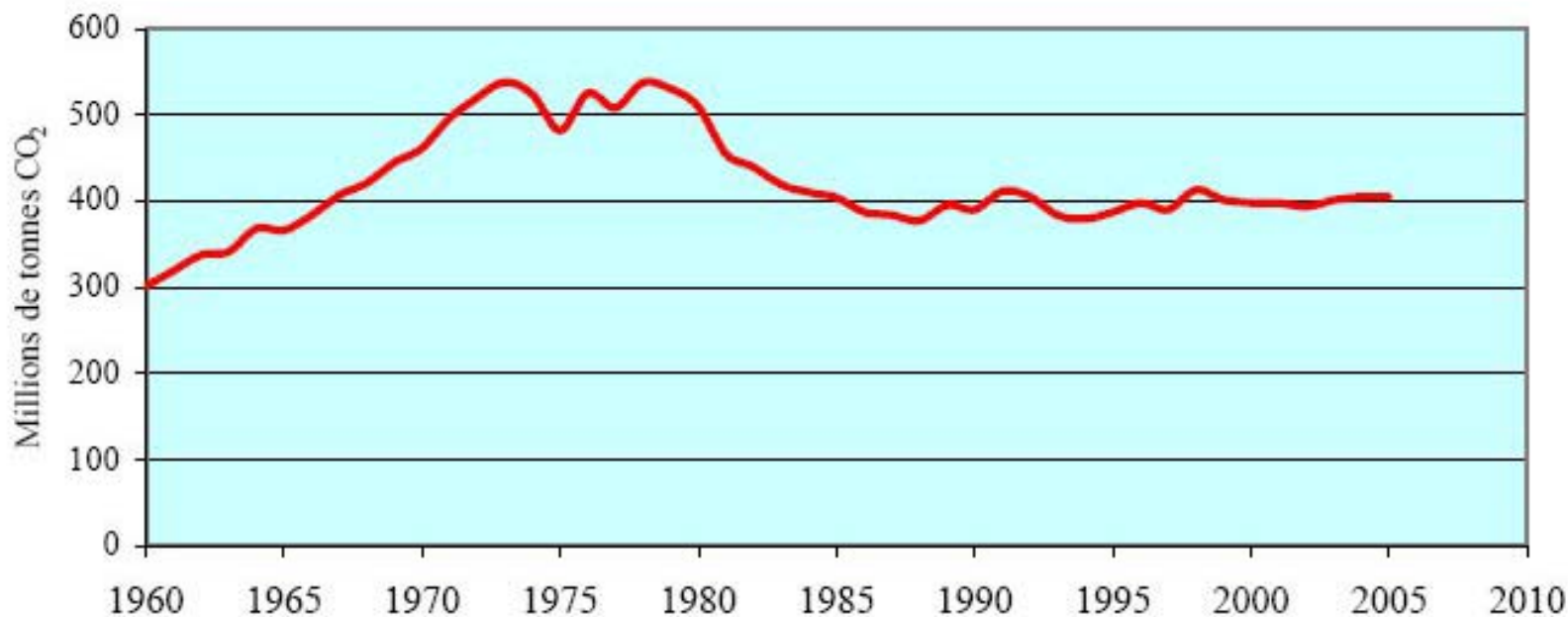
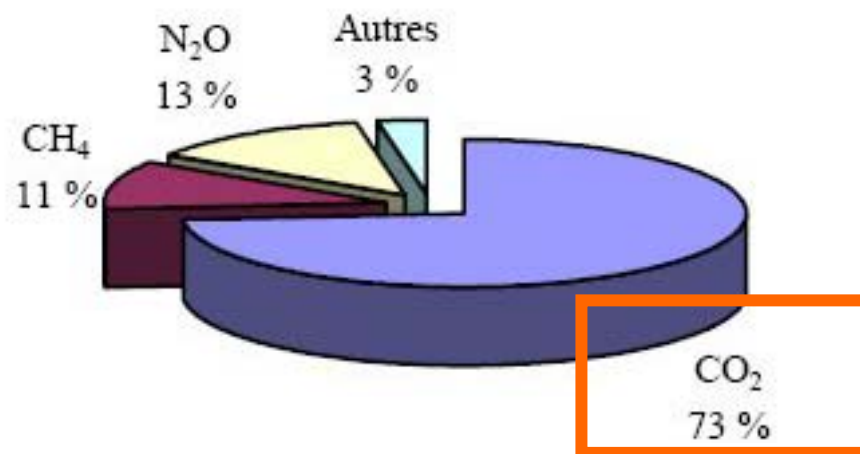


Emissions de gaz à effet de serre: contexte planétaire



*Emissions de dioxyde de carbone au niveau mondial:
≈ 27 Gt CO₂ par an*

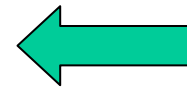
Emissions de gaz à effet de serre: contexte national



Source:
CITEPA (2004)

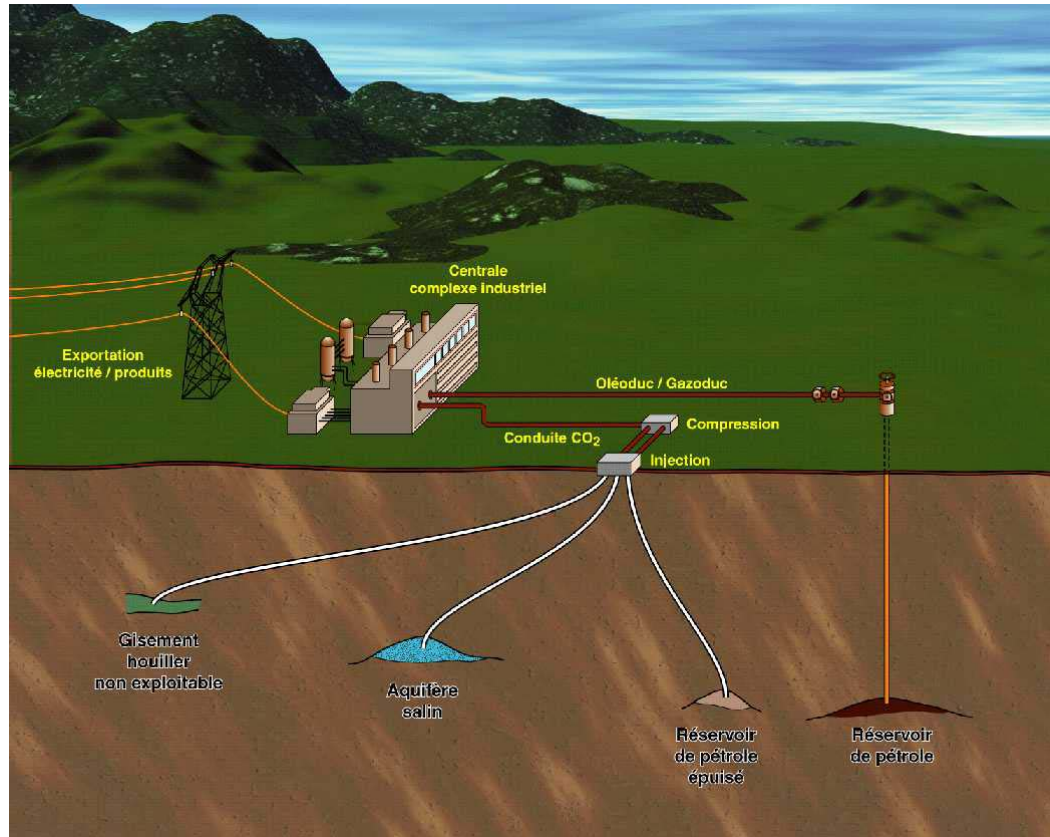
Stratégies de limitation des émissions de CO₂

1. Diminuer la consommation d'énergie
2. Améliorer l'efficacité énergétique
3. Promouvoir les énergies renouvelables
4. Capturer et stocker le CO₂ (CCS)
5. Transformer et utiliser le CO₂



....

Capture et stockage du CO₂: Synoptique

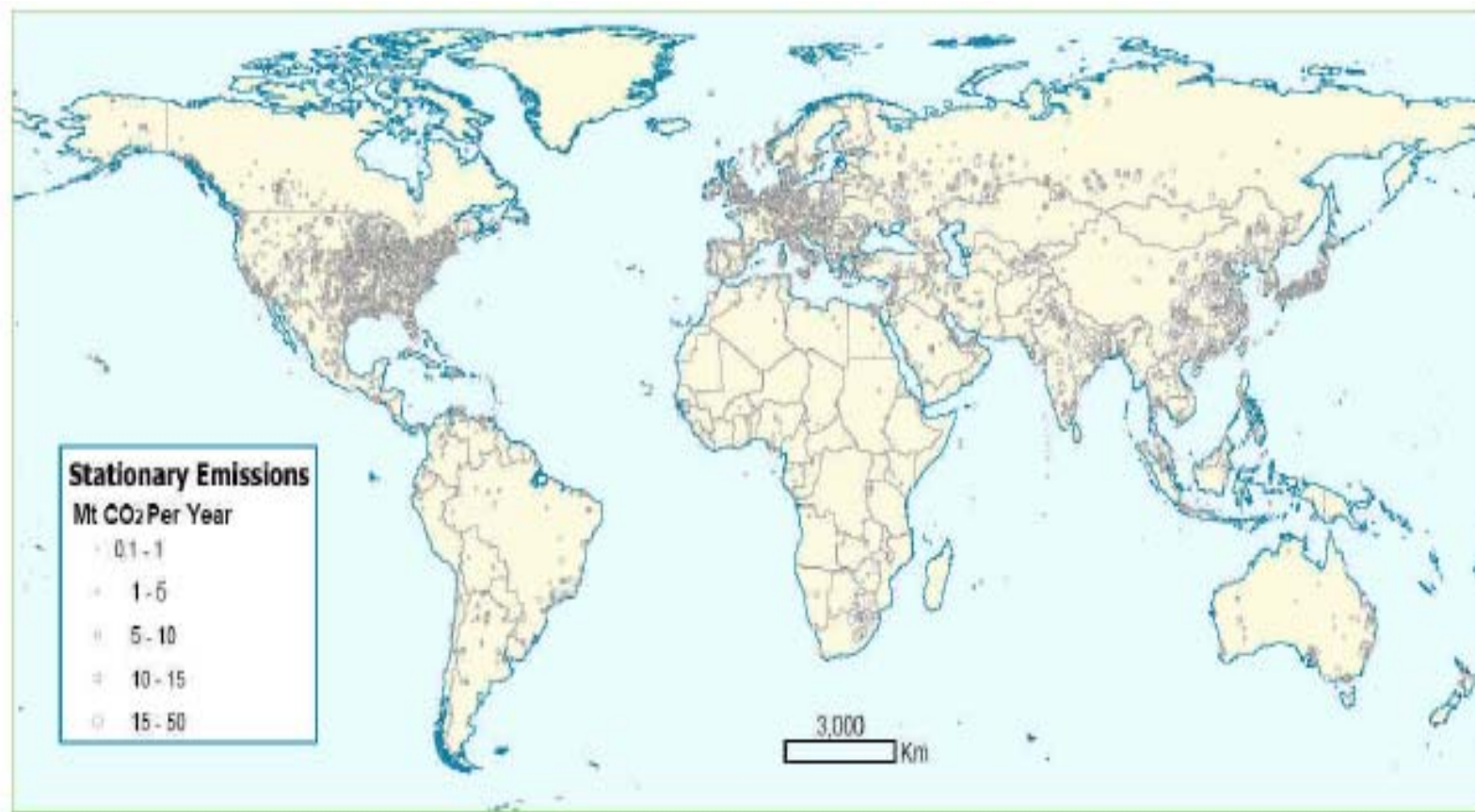


- *Point d'émission*
- *Capture (concentration, purification, séchage)*
- *Compression*
- *Transport*
- *Injection/ stockage*

*Large plage de coût d'ensemble
de la filière: 7-220 €/t
(IPCC, 2005)*

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

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

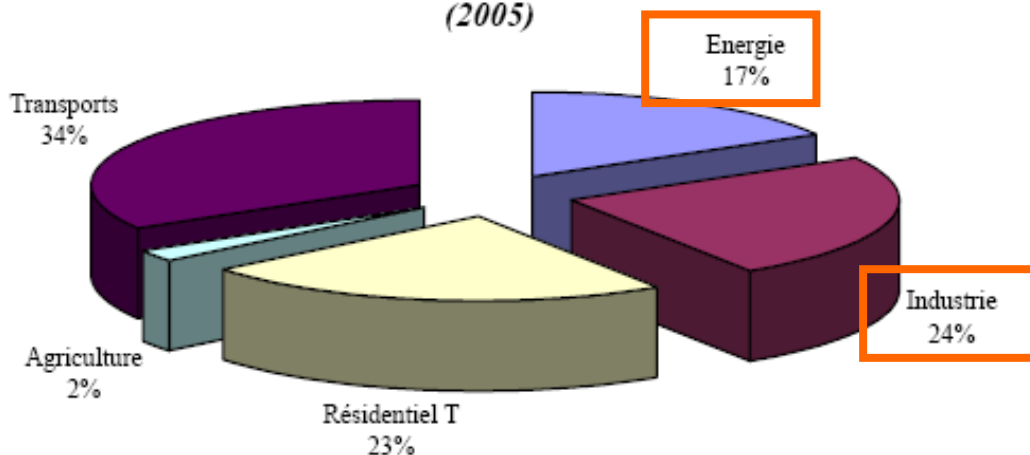


*Répartition mondiale des sources d'émission > 0.1 Mt CO₂ par an
(source: IPCC, 2005)*

Total : ≈ 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)

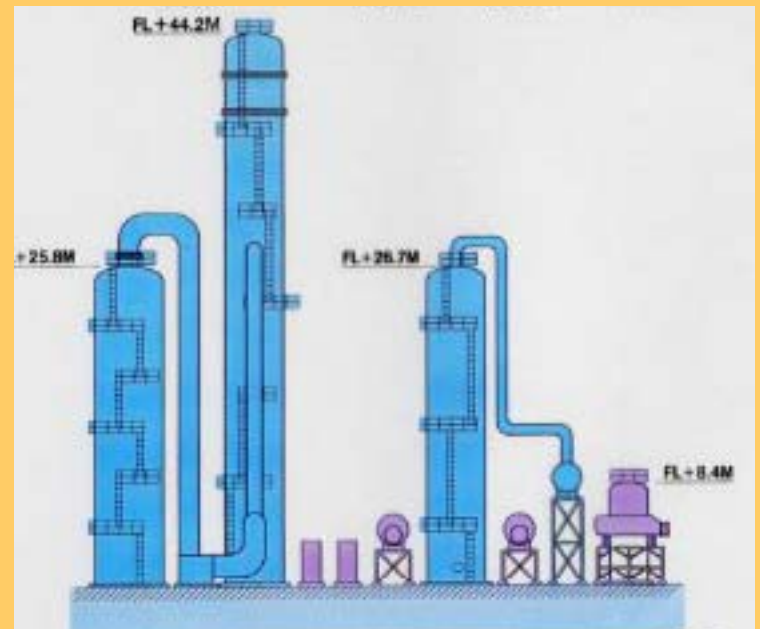
Secteur industriel	Mt CO ₂ / an
Sidérurgie	28.3
Chaux ciment	13.3
Chauffage urbain	6.0
Electricité	30.6
Raffinage	18.2
Divers (papier, verre...)	13.1

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

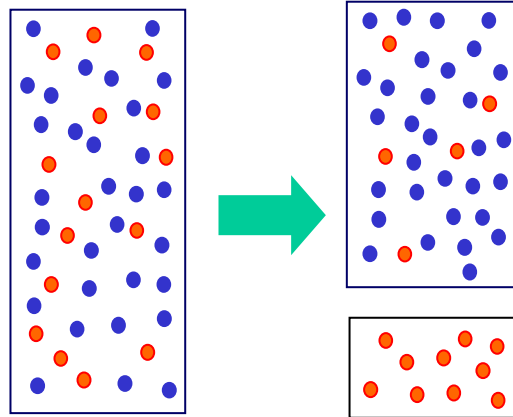
Total : ≈ 110 Mt CO₂ par an

Capture du CO₂:

Contexte



Procédés de capture du CO_2 : cadre général



- *Conditions et composition du mélange à traiter*

- *Taux de capture (R)*

- *Pureté visée (CO_2 , H_2O , O_2 , NO_x)*

Procédé de capture:

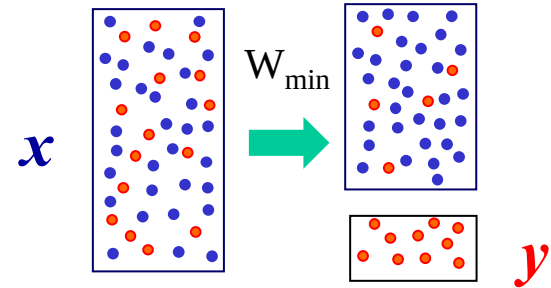
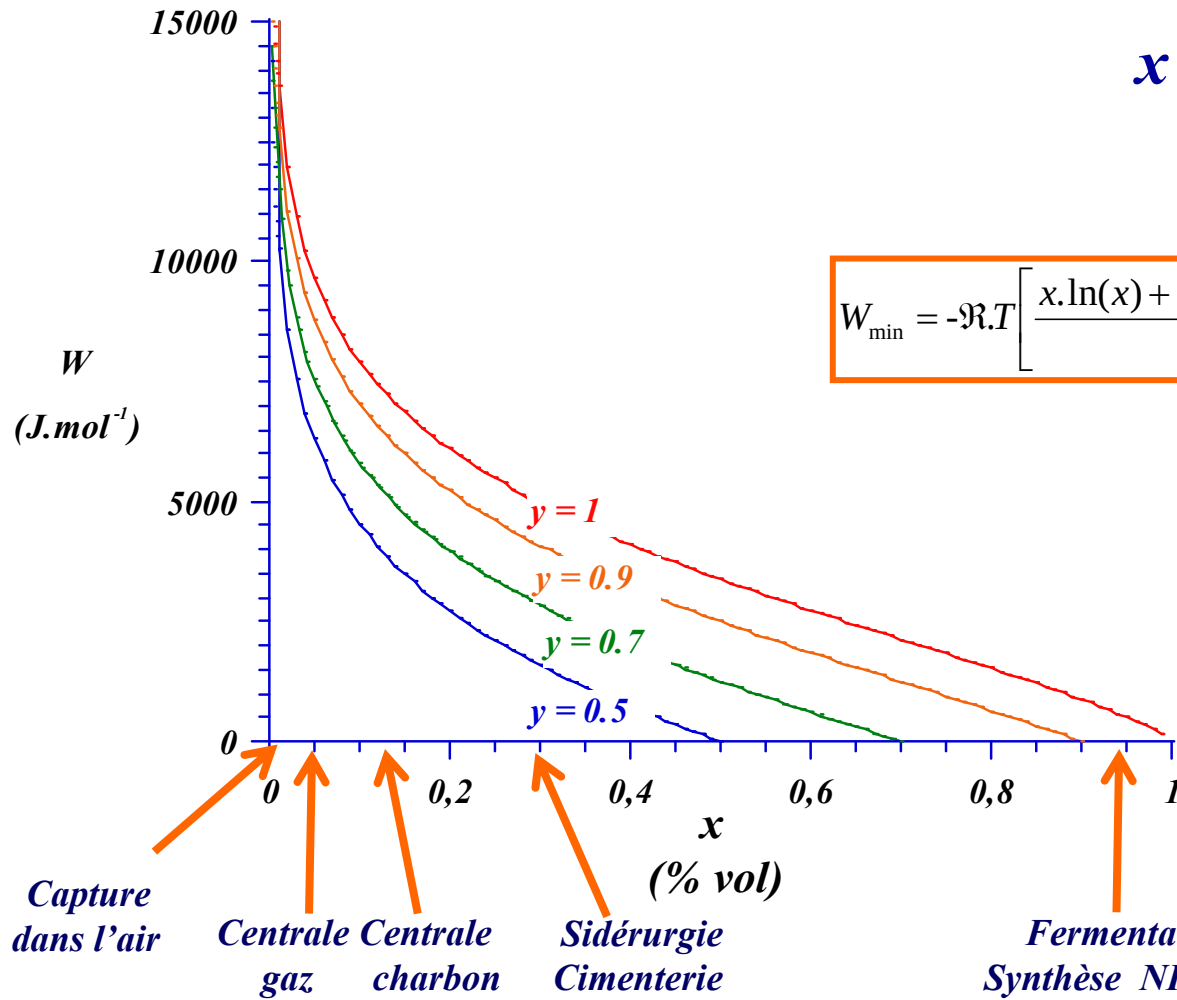
P, T, agent matériel (phase auxiliaire)

- *Energie (GJ/t CO_2)*

- *Capacité / Productivité ($\text{t/m}^3.\text{h}$)*

Coût (€ /t CO_2)

Notion de travail minimal théorique de séparation



$$W_{\min} = -\mathcal{R}.T \left[\frac{x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)}{x} - \frac{y \cdot \ln(y) + (1-y) \cdot \ln(1-y)}{y} \right]$$

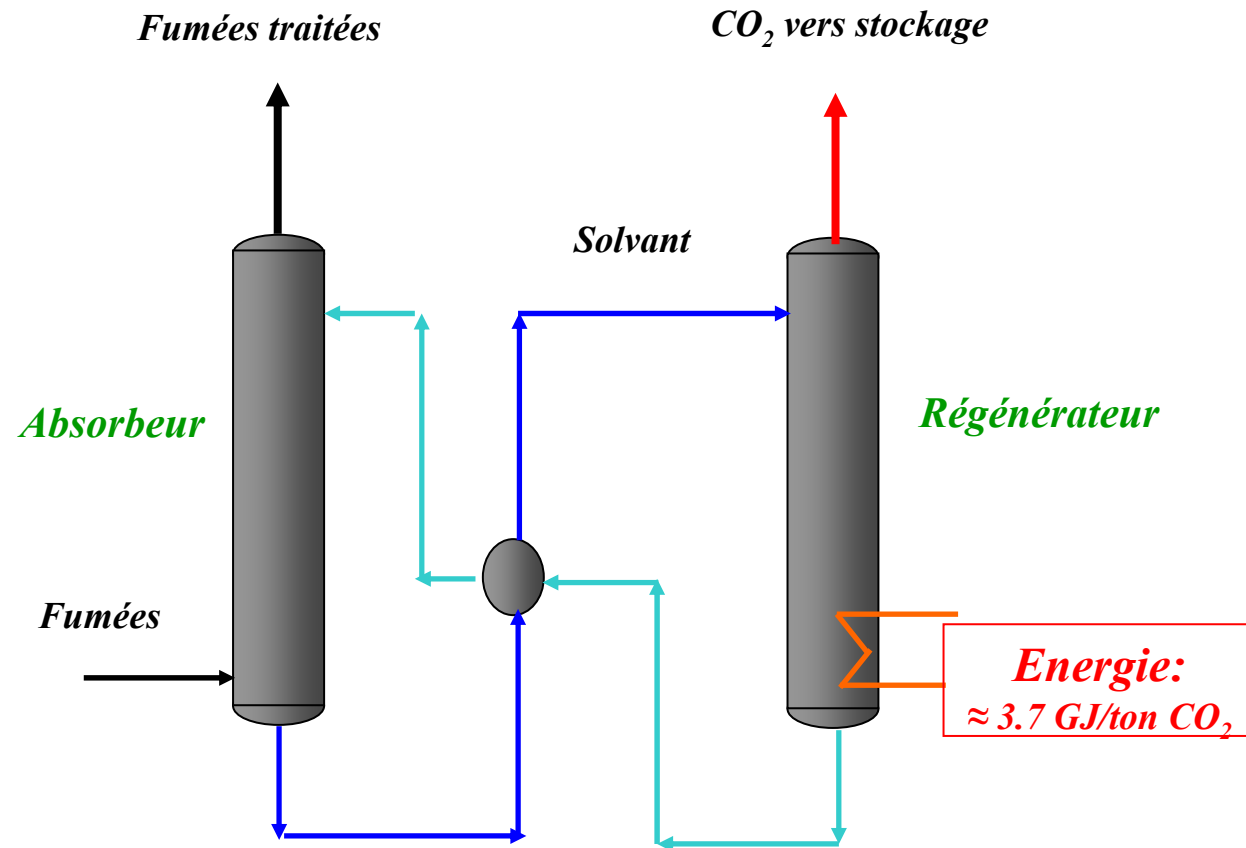
$$\eta = \frac{W_{\min}}{W_{\text{réel}}}$$

Capture du CO₂:

Etat de l'art & verrous



Une technologie de référence en post-combustion



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

Absorption gaz liquide dans un solvant chimique (MEA)

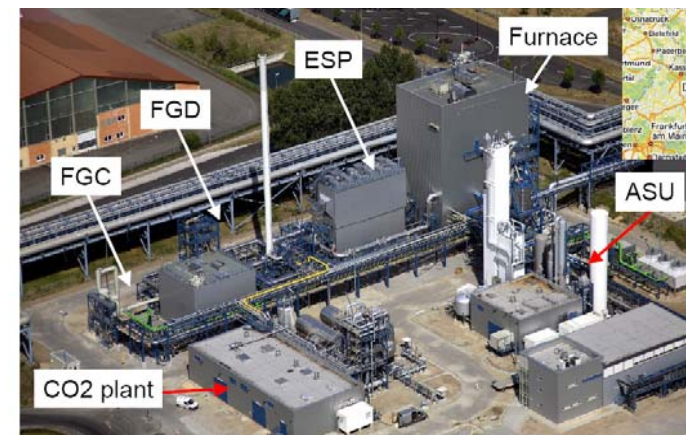
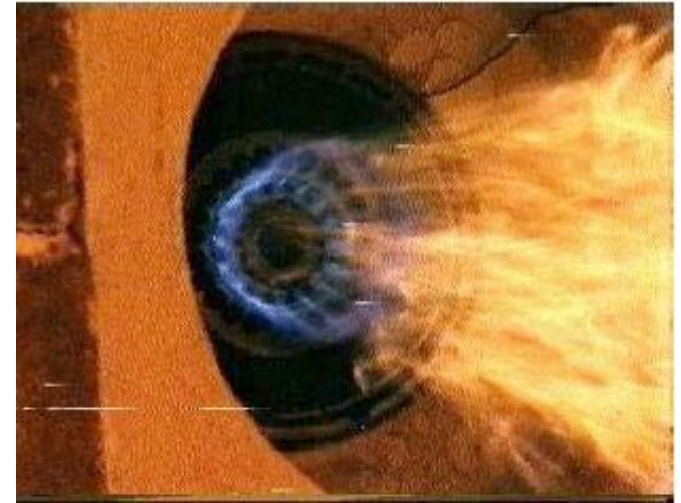
Capture post-combustion: verrous technologiques

- *Minimisation de la dépense énergétique :*
 - *nouveaux solvants*
 - *intégration*
- *Sensibilité à l'oxygène, dégradation, corrosion*
- *Augmentation de la compacité des installations (intensification)*
- *Evaluation de l'impact environnemental global*



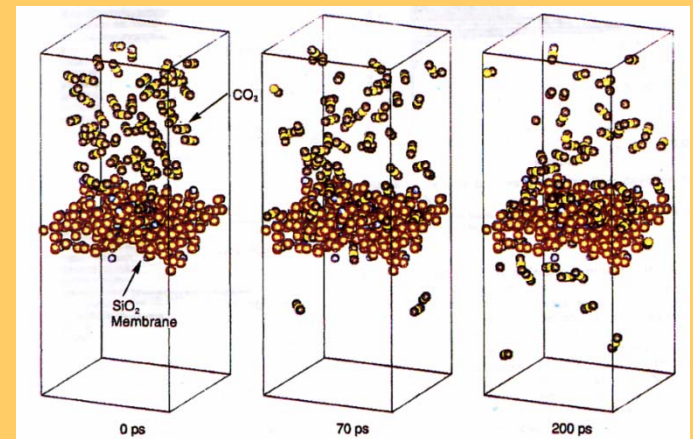
Une alternative: oxycombustion

- *Principe: combustion à l'oxygène*
- *Technologie: cryogénie*
- *Nécessité d'un recyclage du CO_2 pour éviter une température de flamme trop élevée*
- *Verrous:*
 - *Diminution de la consommation énergétique associée à la production d'oxygène*
 - *Extrapolation d'échelle (> 3000 t O_2 /jour)*



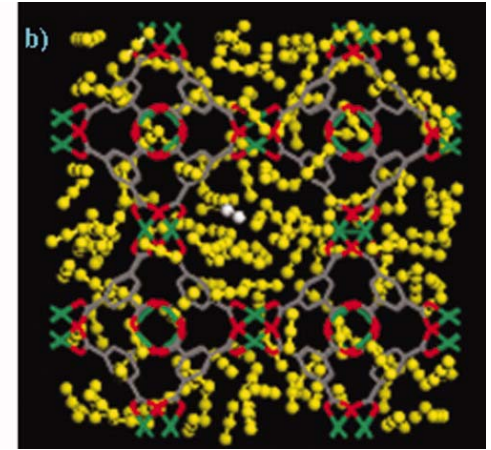
Capture du CO₂:

Défis & enjeux

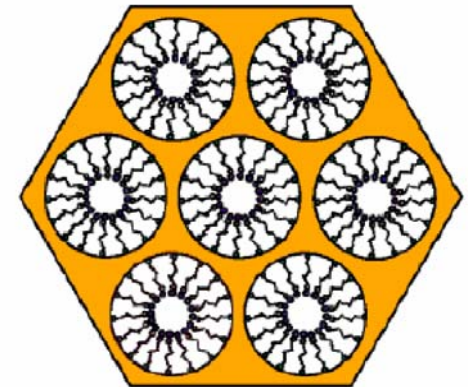


Technologies de 2^{ème} génération

- *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 prédominance de travaux sur des mélanges modèles*
- *Une analyse comparative rigoureuse des performances à établir*
- *Des besoins méthodologiques forts (interactions moléculaires, optimisation énergétique)*



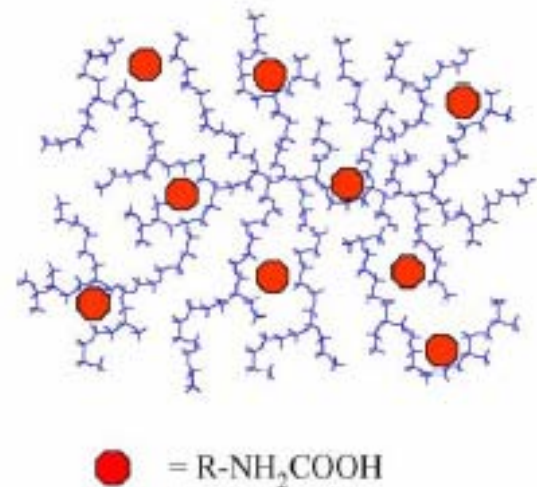
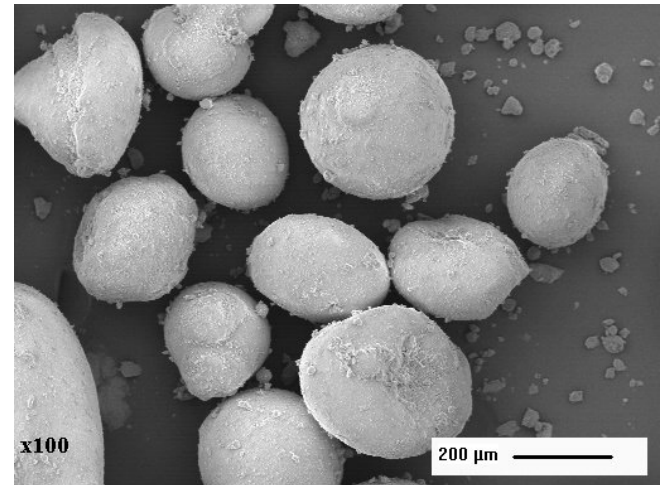
MOF
(Metal Oxide Frameworks)



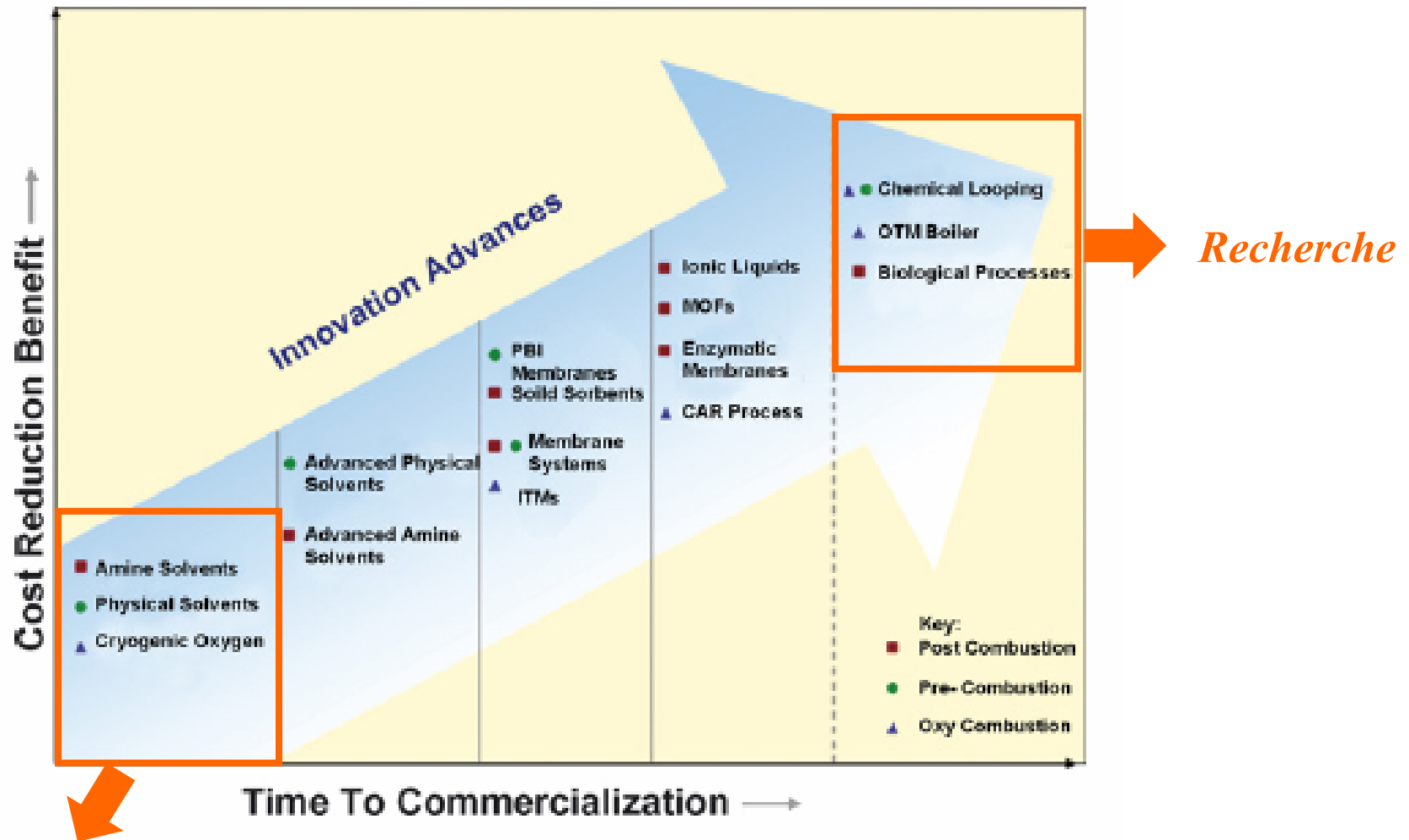
Adsorbants
(d'origine naturelle ou de synthèse)

Quelques technologies potentielles de 2^{ème} génération...

- *Cryogénie, antisublimation*
- *Solvants:*
 - aminoacides*
 - carbonates*
 - hydrates*
 - liquides ioniques*
- *Adsorbants:*
 - zéolites*
 - MOF*
 - HDL*
 - Transporteurs oxygène (CLC)*
- *Membranes:*
 - polymères*
 - céramiques*
 - liquides*



Un exemple de feuille de route....



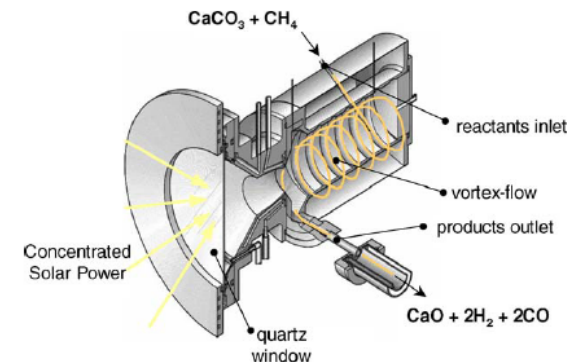
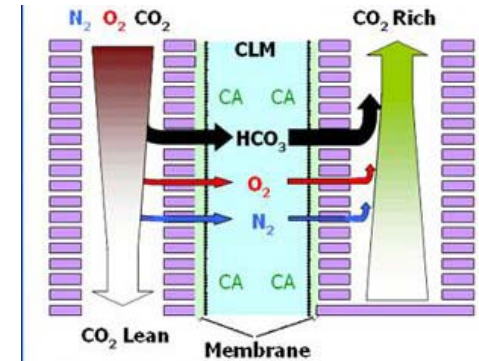
Démonstrateurs

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

Vers les technologies de 3^{ème} génération?

- *Systèmes combustion / capture intégrés (SO_x, NO_x, CO₂)*
- *Procédés biomimétiques*
- *Conversion du CO₂ :*
 - chimique*
 - photocatalytique*
 - plantes (serres)*
 - algues*
 - microorganismes*
- *Extension aux sources diffuses*

...



Conclusion
&
Perspectives





Le CCS n'est pas la solution unique aux limitations des gaz à effet de serre, mais il peut en constituer un des principaux leviers



Il existe une vaste typologie de situations et il n'y a pas de procédé unique de capture du CO₂



La problématique présente de nombreux défis scientifiques et technologiques pluridisciplinaires (facteur 2: 2 GJ/t et 20 €/t)



Une nécessité: Assurer un équilibre entre recherche applicative (démonstrateurs indispensables pour la dynamique de déploiement industriel) et les recherches en amont sur les technologies de rupture (2^{ème} et 3^{ème} génération)



L'acceptabilité sociétale, l'impact environnemental, le cadre juridique et les mécanismes économiques incitatifs retenus peuvent constituer des freins majeurs au déploiement de la filière

Necessary action / Maintain position / Forerunner and lead

Targets

- Demonstrate in full scale for coal/gas
- System simplification and cost reduction
- Improved solvents

- * Develop new solvent based capture systems
- * Establish European solvent system vendor
- * Capitalise on R&D infrastructure

- * Non-water based solvents
- * Break through concepts
- * Highly integrated schemes
- * Sorbents and systems
- * Calcination/carbonation
- * Antisublimation

Post-Combustion

- Demonstration of full scale plants for IGCC/IRCC
- Improve reliability of gasification process
- Develop designated H2 combustion turbines

- * Undiluted Low NOx high H2 combustors
- * New gasification schemes
- * New reforming schemes
- * Improved hot gas clean-up

- * H2 membranes
- * Micro-channel reforming
- * SER
- * CLC reforming
- * Integrated H2 production utilising new reactor types

Pre-Combustion

- * Demonstrate at large scale for coal and gas
- * Gain basic experience in the design of such plants
- * Build designated oxy-fuel turbine system
- * Economy of scale for Cryogenic O2 prod.

- * Improve radiation/heat transfer tools
- * Oxygen Sorbents
- * High temp. O₂ prod.
- * High temperature HEX
- * New integrated reactor systems

- * Step change in mixed flow turbine ~ (1000°C)
- * New control system logics
- * CLC for coal
- * New cycles

Oxy-fuel tech.

Avoidance cost <20€/ton

Efficiency loss <6% points

Competitive CCS technology industry

Sustainable fossil fuel power generation

Leading economy within CCS deployment

Several industrial plants with CCS put to work

2020 ++

CESAR Pilot Plant Specifications

- 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



ULCOS & AL: CO₂ separation plant at Luleå

■ Nitrogen Free Blast Furnace

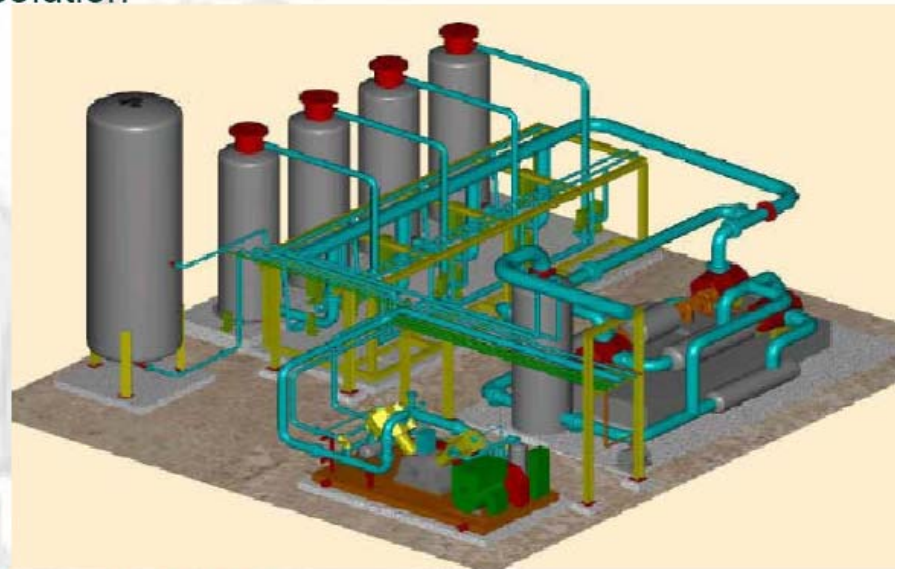
- VPSA chosen as best technological solution to remove CO₂
- First tests end 2006

■ CO₂ VPSA at MEFOS (Sweden)

- ✓ 3000 Nm³/h, 30-40% CO₂
- ✓ 95% CO₂ capture efficiency
- ✓ 90% CO recovery

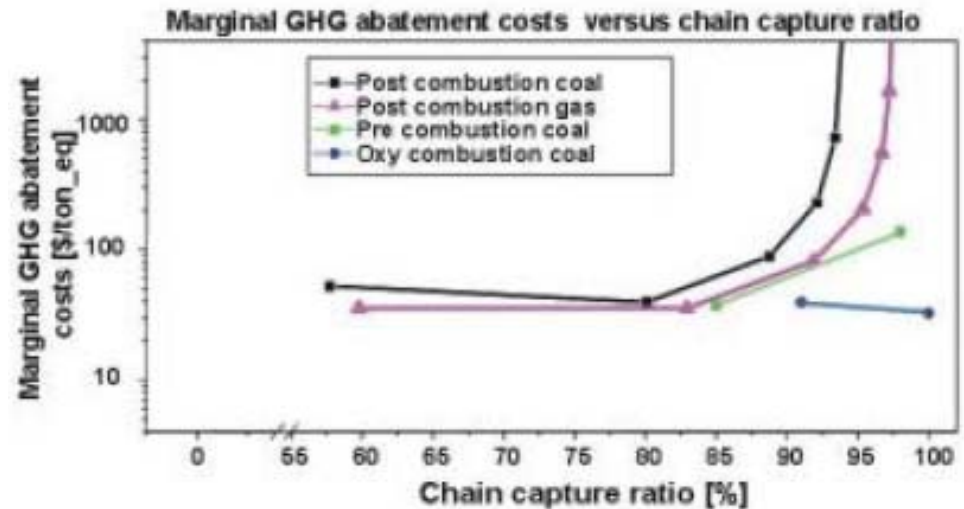
■ Project Management AL and MEFOS

- ✓ Test runs with AIR blow autumn 2006 => Good!
- ✓ Test runs with OXYGEN blow spring 2007 => Better!



Procédés de capture du CO₂: Enjeux

- Un incontournable: la recherche du compromis
 - Sélectivité
 - Energie
 - Productivité
- Un grand nombre de procédés potentiels... et un procédé de référence
- Un besoin fort de données expérimentales
- Nécessité d'une approche intégrée aboutissant à une identification des contraintes



Source:

Greenhouse Issues (2006), 84, 12

Elsam Esbjerg Power unit



Pilot e
1t/h CO₂
2006



CCS: Cost analysis

Capture	CCS system components	Cost range
	Capture from a coal- or gas-fired power plant	15–75 US\$/tCO ₂ net captured
	Capture from hydrogen and ammonia production or gas processing	5–55 US\$/tCO ₂ net captured
	Capture from other industrial sources	25–115 US\$/tCO ₂ net captured
Transport	Transport	1–8 US\$/tCO ₂ transported
Storage	Geological storage ^a	0.5–8 US\$/tCO ₂ net injected
	Geological storage: monitoring and verification	0.1–0.3 US\$/tCO ₂ injected
	Ocean storage	5–30 US\$/tCO ₂ net injected
	Mineral carbonation	50–100 US\$/tCO ₂ net mineralized

Source: IPCC SRCCS 2005

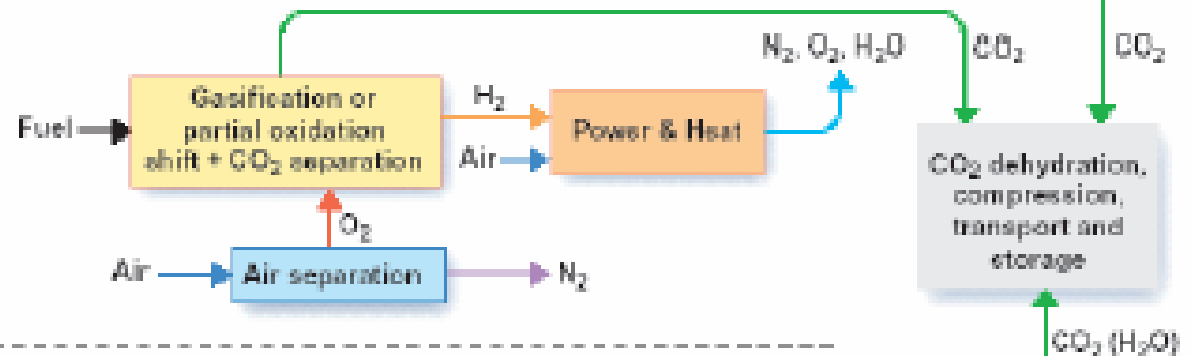
- *Broad range of cost estimates (7-220 €/t)!*
- *Capture step accounts for 60 to 80%*

Schémas d'implantation: synoptique

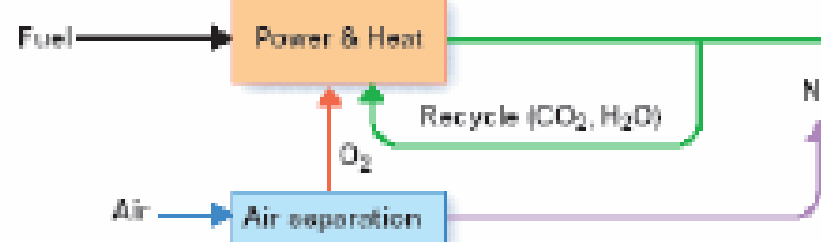
Post-combustion capture

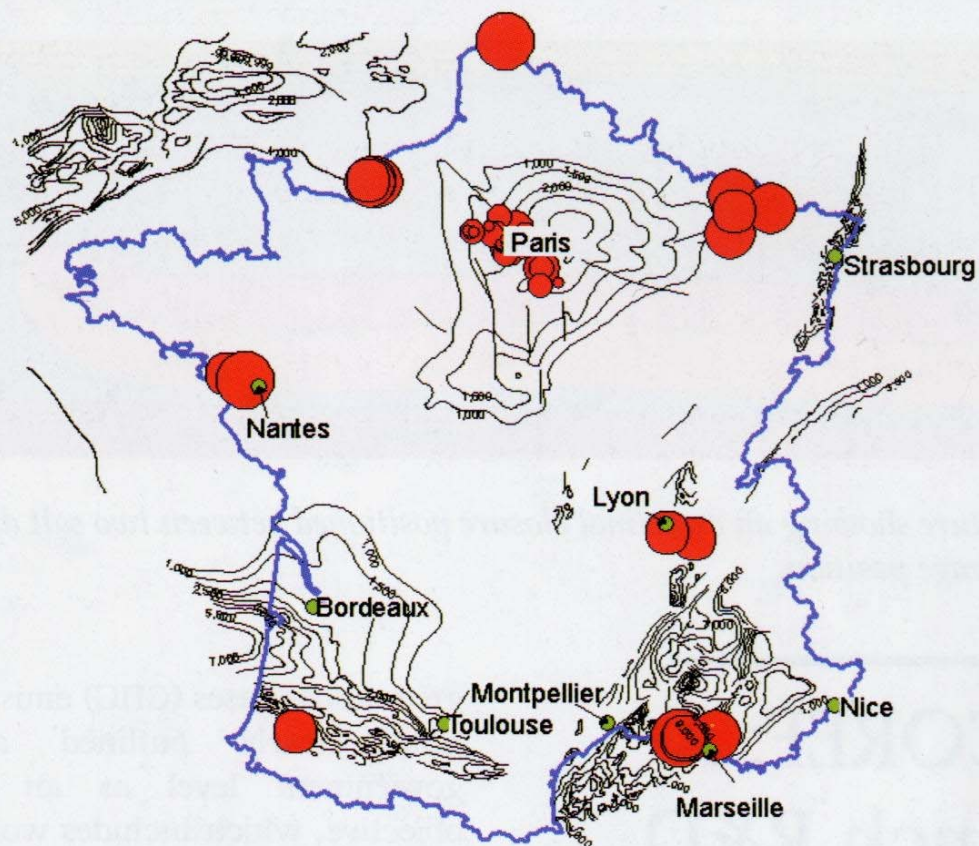


Pre-combustion capture



O₂/CO₂ recycle (oxyfuel) combustion capture





Main Cities

● City

Basement isobath

— isobath (m)

datum plane = sea level

Main CO₂ Producers

(kT/y)

● 5,000 - 8,000

● 2,500 - 5,000

● 1,000 - 2,500

● 500 - 1,000

● 250 - 500

● 100 - 250

Table 1.1. Sources of CO₂ emissions from fossil fuel combustion in 2001

	Emissions	
	(MtCO ₂ yr ⁻¹)	(MtC yr ⁻¹)
Public Electricity and Heat Production	8,236	2,250
Autoproducers	963	263
Other Energy Industries	1,228	336
Manufacturing & Construction	4,294	1,173
Transport	5,656	1,545
of which: Road	4,208	1,150
Other Sectors	3,307	903
of which: Residential	1,902	520
TOTAL	23,684	6,470

Source: IEA, 2003.

Table TS.2. Profile by process or industrial activity of worldwide large stationary CO₂ sources with emissions of more than 0.1 MtCO₂ per year.

Process	Number of sources	Emissions (MtCO ₂ /yr)
Fossil Fuels		
Power (coal, gas, oil and others)	4,942	10,539
Cement production	1,175	932
Refineries	638	798
Iron and steel industry	269	646
Petrochemical industry	470	379
Oil and gas processing	N/A	50
Other sources	90	33
Biomass		
Bioethanol and bioenergy	303	91
Total	7,887	13,466

Source: IPCC SRCSS 2005

Les enjeux 3. Cadre juridique du CCS...

6.3. Composition of the CO₂ stream

- (175) CO₂ purity is desirable both to minimize transport and storage risk and to establish public confidence that CCS is not being used as a pretext to dispose of waste. It is thus necessary to impose conditions on the composition of CO₂ to be accepted for storage. A requirement that no wastes or other material can be added to the stream for the purposes of disposal is widely accepted. However, a certain level of contamination, for instance by materials involved in the capture process (such as the capture solvents) is almost inevitable and should be allowed for.
- (176) The main point of issue is to what extent the stream is allowed to be contaminated by air pollutants also present in the combustion exhaust, and in particular sulphur and nitrogen oxides (SO_x and NO_x). The Commission consulted on a position whereby the same level of denitrification and desulphurization would be required for the captured and stored exhaust as would be required under current air pollution legislation if the exhaust were vented to the air.
- (177) However, respondents stressed that the current air pollution requirements are based on potential risk from venting to the atmosphere, and not on the potential risk from transport and geological storage. This is correct, and so the requirements for the composition of the CO₂ stream are now to be set so as to ensure the integrity of the transport and storage network, and consequences on the environment in the case of leakage. This is in line with the approach adopted in international conventions (OSPAR and the London Convention).



COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES

Brussels, 23.1.2008
COM(2008) XXX

COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT

Accompanying document to the

Proposal for a

DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL

on the geological storage of carbon dioxide

“ Le second principe de la thermodynamique établit clairement que la faible entropie et l’organisation dynamique et complexe d’un système vivant ne peuvent fonctionner que par le rejet de produits et d’énergies inférieurs dans l’environnement. La critique n’est justifiée que si nous nous avérons incapables de trouver des solutions satisfaisantes qui suppriment le problème et le transforment en avantage. Si le monde dans lequel nous vivons était véritablement sensible à ce type de problème, les déchets industriels ne seraient pas bannis mais recyclés de manière positive. Promulguer des lois et des décrets dans le but d’interdire de polluer est une réaction négative et non constructive, aussi stupide que si l’on se proposait d’interdire aux vaches de produire de la bouse”



*James Lovelock
(1979)
L’hypothèse Gaïa*

Rapport Syrota (Septembre 2007) Extraits...

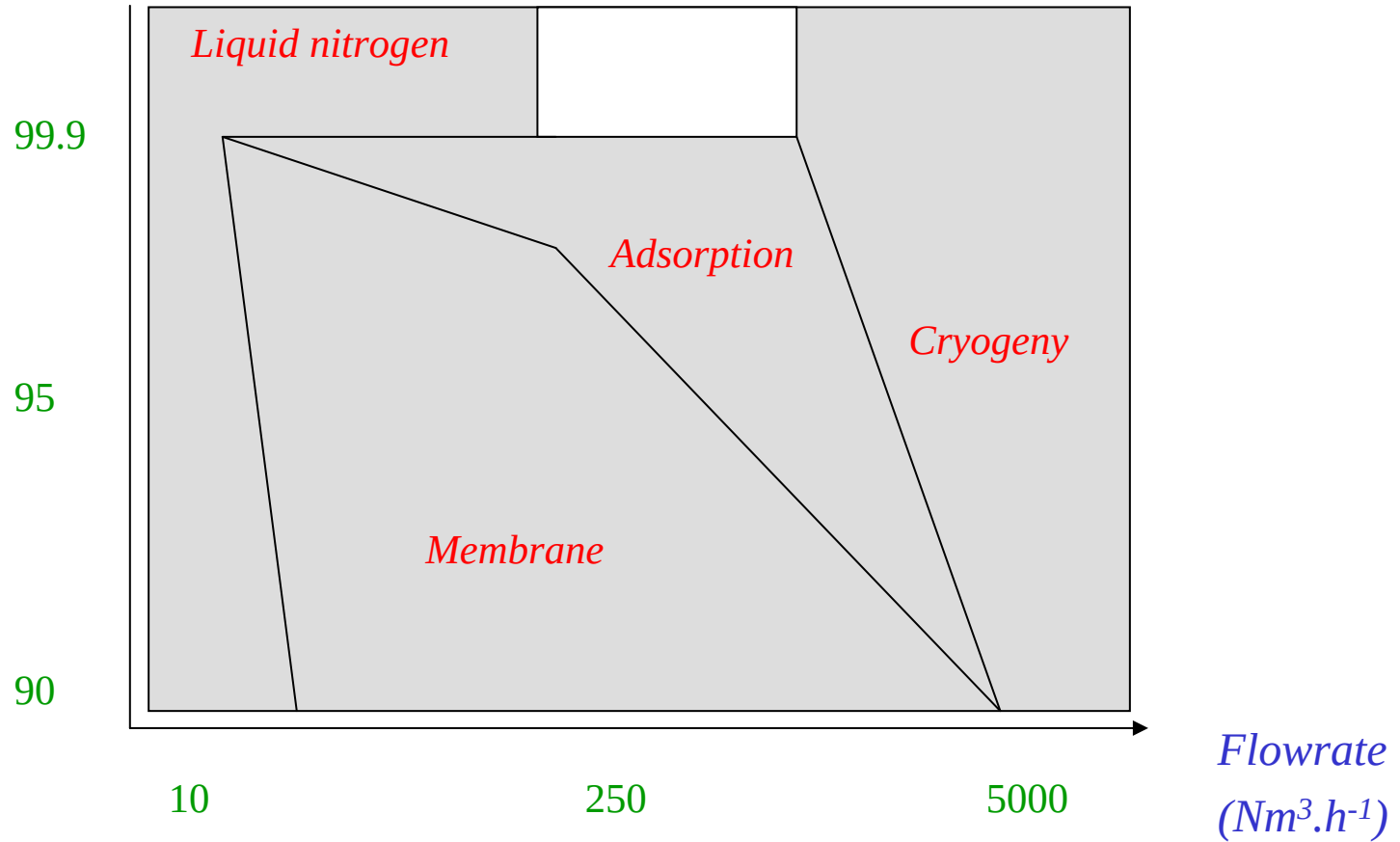
"Au plan technologique, la nouvelle source énergétique quasi gratuite, renouvelable, sûre, partagée, qui suppléerait sans dommage, sans gaz à effet de serre et sans déchet à tous les usages combinés du pétrole, du gaz et du charbon, et de l'uranium, n'existe pas, et sans doute n'existera jamais. (...) La poursuite des errements actuels (scénarios "tendanciels") est le chemin le plus court et le plus certain vers des perspectives de catastrophes mondiales (...). L'inaction ne laissera ouverte qu'une alternative à terme : changer de société par la force ou la voir disparaître." (p. 11)

"Il est clair que les tendances actuelles en matières de déplacements privés, de transport de matières premières pondéreuses ou de produits manufacturés ne sauraient être durablement prolongées." (p. 29)

"Le captage et le stockage du CO₂ ne sont pas une solution sur laquelle la France peut raisonnablement compter pour diminuer significativement ses émissions de gaz carbonique." (p. 91)

Oxygen / nitrogen separation technologies

N_2 purity



Commercial CO₂ capture plants

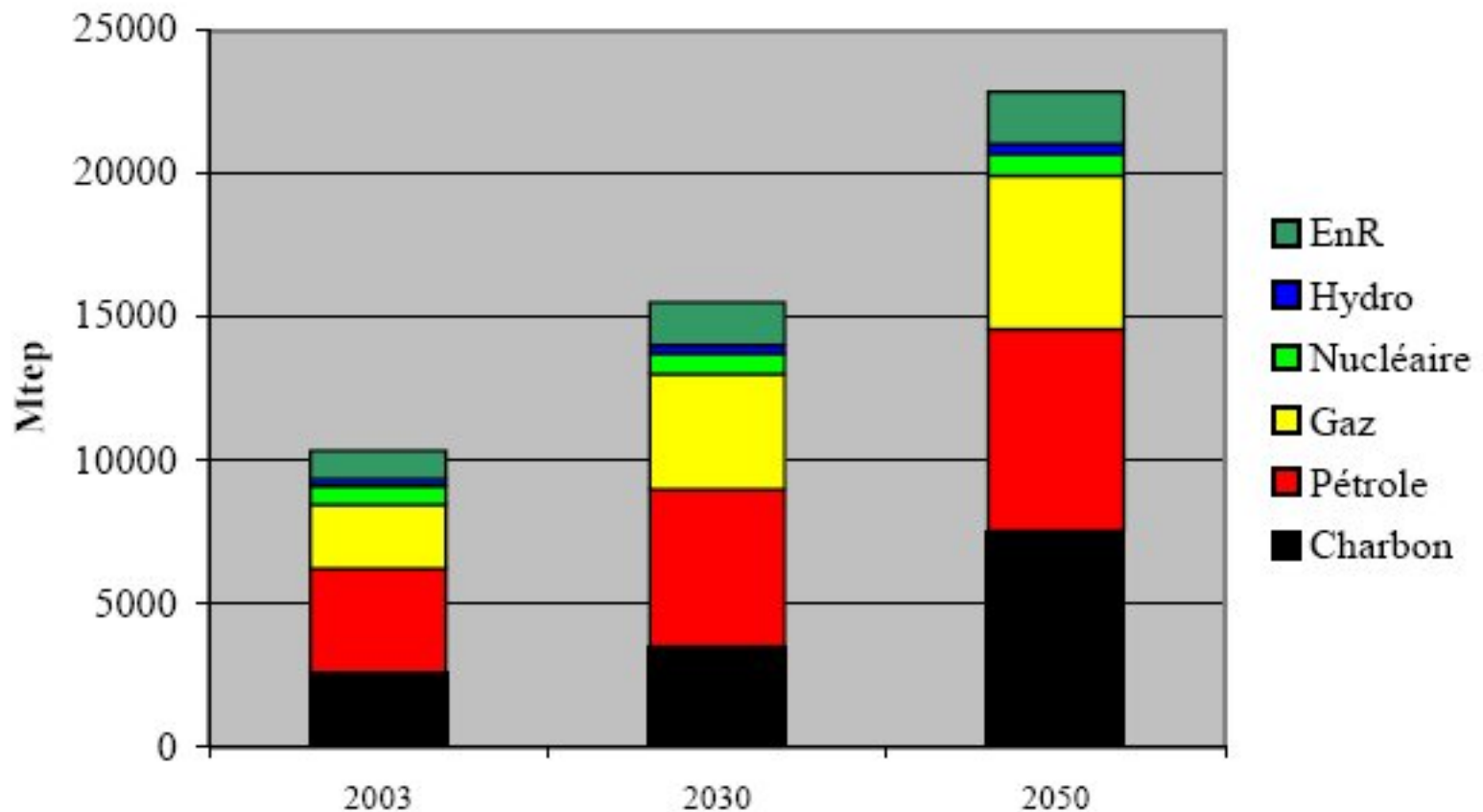
Operator	Location	Capacity (tonnes/day CO ₂)	Fuel Sources	CO ₂ Use	Technology	Status
IMC Global	Trona, CA	800	Coal boiler	Carbonation of brine (soda ash)	Keir-McGee MEA	Operational since 1978
Mitchell Energy	Bridgeport, TX	483	Gas heaters, engines, turbine	EOR	Inhibited MEA	Operational since 1991
Northeast Energy Associates	Bellingham, MA	320	Gas turbines	PURPA (food-grade)	Fluor Daniel	Operational since 1991
Applied Energy Systems	Poteau, OK	200	Coal boiler (fluidized bed)	PURPA (food grade)	Keir-McGee MEA	Operational since 1991
Sumitomo Chemicals	Chiba, Japan	165	Gas boilers plus oil/coal boiler	Food-grade	Fluor Daniel	Operational since 1994
Luzhou Natural Gas	China	160	NH ₃ plant reformer exhaust	Urea	Fluor Daniel	Operational since 1998
Indo Gulf Fertilizer Co.	India	150	NH ₃ plant reformer exhaust	Urea	Dow MEA	Operational since 1998
Prosimt	Rio de Janeiro, Brasil	90	Gas boiler	Food-grade	Fluor Daniel	Operational since 1997
Liquid Air Australia	Australia	2 x 60	Gas boiler	Food-grade	Dow MEA	Operational since 1995
AES, Shady Point Power Station	Panama, OK	190	Coal fired CFB boiler	Food-grade	ABB Lummus	Operational since 1991
AES, Warrior Run Power Station	Cumberland, MA	150	Coal fired CFB boiler	Food-grade	ABB Lummus	Operational since 1999

Composés gazeux et effet de serre

$$GWP_C^g = \frac{AGWP(g)}{AGWP(CO_2)} = \frac{\int_0^{TH} a_g f^g(t) dt}{\int_0^{TH} a_C f^C(t) dt}$$

	Efficacité radiative (Wm ⁻² ppb ⁻¹)	GWP		
		20 ans	100 ans	500 ans
CO ₂	1.55×10 ⁻⁵	1	1	1
CH ₄	3.7×10 ⁻⁴	62	23	7
N ₂ O	3.1×10 ⁻³	275	296	156
HFCs	0.02 to 0.40	40 to 9400	12 to 12000	4 to 10000
SF ₆	0.52	15100	22200	32400

Dans le scénario tendanciel de l'AIE, la consommation mondiale d'énergie primaire double entre 2003 et 2050, tandis que la consommation de charbon est multipliée par trois...



Rapport Syrota

(Septembre 2007)

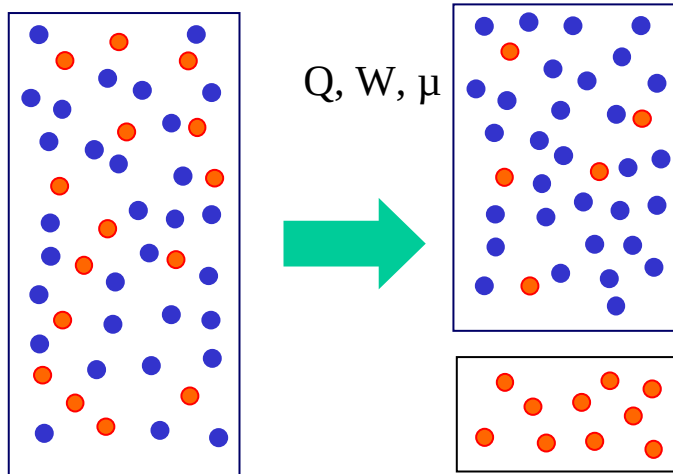
Du facteur 4 au facteur 2 ?



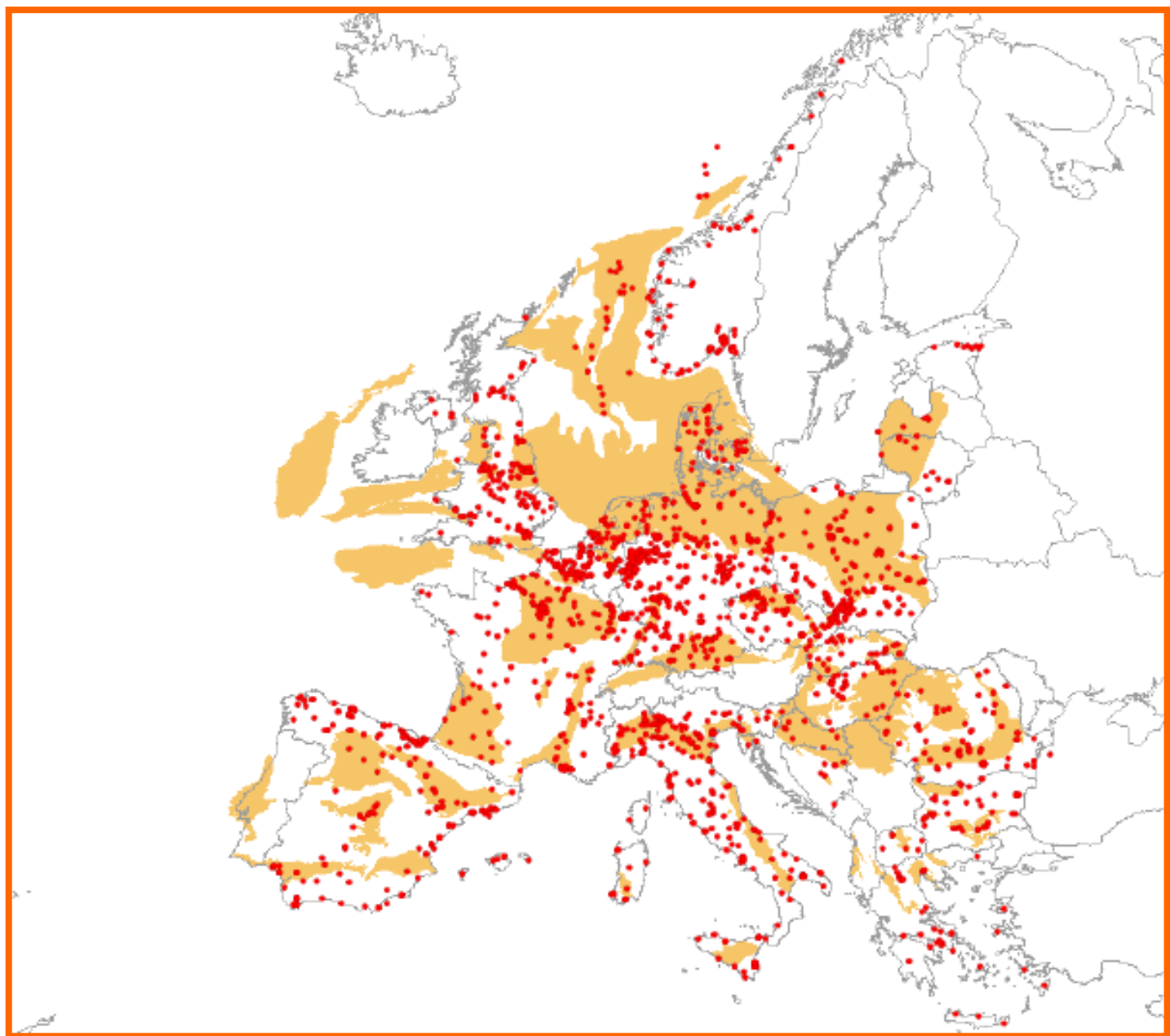
5.5. Un facteur un peu supérieur à 2 à l'horizon 2050 constitue un objectif déjà très ambitieux pour la France

5.4.2. *Les résultats des scénarios volontaristes traduisent l'extrême difficulté pratique de dépasser le « facteur 2,1 à 2,4 », sans changements profonds des comportements et sans ruptures technologiques imprévues à ce jour*

Efficacité énergétique et travail réel de séparation



- *Notion d'efficacité énergétique η du procédé*
- *Importance du choix de la force motrice (Q vs W)*
- *Rôle clé de la composition à traiter (x)*
- *Incidence de la pureté visée (y)*



Une priorité: l'efficacité énergétique des procédés

