Capter le CO_2

Pourquoi ? Comment ? Avec quelles contraintes ?

Hélène Lepaumier, Dominique Picq et Pierre-Louis Carrette

Résumé Au cours du siècle dernier, le développement rapide de l'économie a contribué à l'accélération des rejets de CO_2 dans l'atmosphère, susceptible d'entraîner une augmentation non contrôlée de la température. Malgré l'éventail des mesures alternatives proposées pour lutter contre l'effet de serre (économies d'énergies, transports propres, énergies renouvelables), le recours au captage et stockage du CO_2 semble être une voie intéressante, voire inévitable. Ce procédé consiste à capter le CO_2 des fumées industrielles, à le transporter par bateaux ou gazoducs et finalement à le stocker dans des réservoirs géologiques. Les industries et centrales électriques sont les principales sources d'émissions de CO_2 d'origine humaine (environ 60 %). Parmi les différentes technologies qui existent, le captage en post-combustion est à l'heure actuelle la plus avancée car elle peut s'appliquer à des unités déjà existantes. Le CO_2 est absorbé sélectivement par des amines selon une réaction chimique réversible. Cette technique présente un réel potentiel mais est limitée par la dégradation de ces amines. Les composés ainsi générés entraînent des conséquences fâcheuses pour le procédé, telles la corrosion, des pertes de solvants, l'encrassement des équipements, ce qui représente donc un coût supplémentaire non négligeable. De nombreux travaux sont en cours afin d'améliorer ce concept très innovant.

Mots-clés **Captage du CO_2, post-combustion, amines, dégradation.**

Abstract **CO_2 capture: why, how, with what constraints?**
Since 1900's, the fast-expanding industrialization has led to significant increase of CO_2 emissions into atmosphere, which has contributed to global warming. In spite of alternative options development to reduce greenhouse effect (energy savings, green transport, and renewable energies), CO_2 capture and storage is an interesting, perhaps inevitable climate change mitigation measure. In fact, one of the most significant sources of CO_2 emissions worldwide is industrial fumes (flue gas stream, coal-fired power plants, refineries, cement, manufacturing plants). The process consists in recovering CO_2 from flue gas streams, carrying by ships or pipelines and finally storing in depleted gas or oil fields or in deep saltwater aquifers. Among different considered solutions, post-combustion capture is now the most advanced technology because it can be applied to retrofit plants. Current applications are based on a reversible chemical reaction between CO_2 and aqueous amine solution, which permits selective absorption. One of the main limits for this process is amine degradation, which leads to many by-products. These compounds generate many problems such as corrosion, fouling, solvent losses. As a consequence, the efficiency of capture units decreases and additional operating cost is a drawback. Thus, many investigations are still in course to improve this very promising concept.

Keywords **CO_2 capture, post-combustion, amines, degradation.**

L'effet de serre : ses causes et le rôle du CO_2

La Terre est soumise chaque jour à des rayons solaires : une partie est absorbée par l'atmosphère et l'autre par la Terre qui les transforme en chaleur et les renvoie dans l'atmosphère sous forme d'un rayonnement infrarouge. Les gaz à effet de serre – principalement vapeur d'eau, ozone, dioxyde de carbone et méthane – bloquent ces rayons et les renvoient vers le sol. La *figure 1* résume le bilan radiatif de la Terre.

Ce phénomène se renforce depuis des années car la quantité de gaz à effet de serre augmente (23 milliards de tonnes de CO_2 en 2004 et selon l'Agence internationale de l'énergie (AIE), 37 milliards de tonnes de CO_2 en 2030). Les émissions anthropiques ont différentes origines :
- l'utilisation massive de combustibles fossiles (charbon, produits pétroliers, gaz naturel) et la déforestation, qui entraînent une augmentation accrue des émissions de CO_2 ;

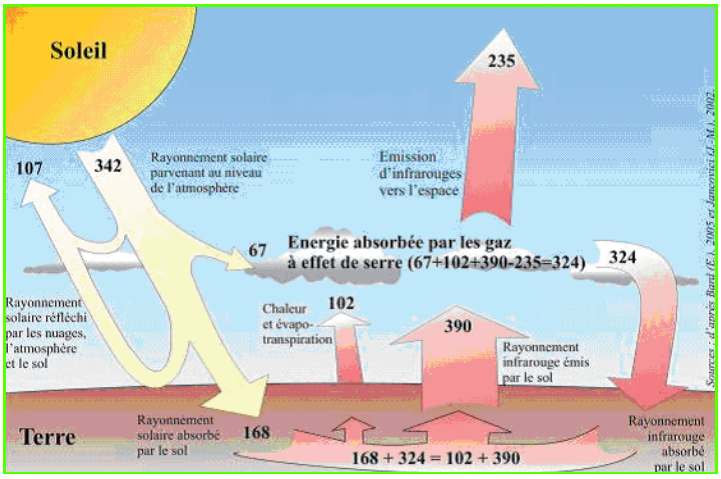

Figure 1 - Bilan radiatif de la Terre (en watts/m^2).

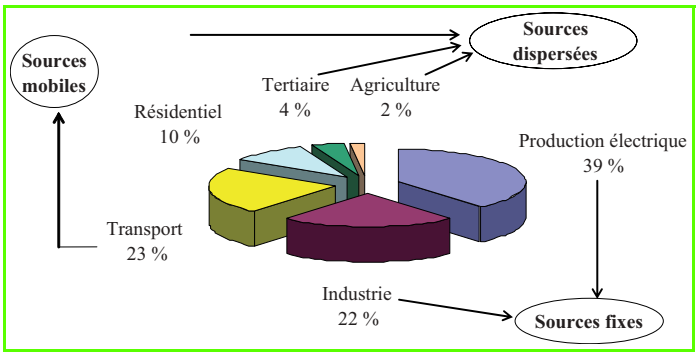

Figure 2 - Répartition par secteur des émissions de CO_2 dans le monde (AIE, 2005).

- l'hémioxyde d'azote et le méthane issus de l'augmentation du nombre de bovins et des décharges ;
- l'utilisation des CFC (gaz fluorés) dans les systèmes de réfrigération, conduisant à des rejets préoccupants en raison de leur longue durée de vie dans l'atmosphère. Ces émissions sont cependant de plus en plus faibles car la réglementation mondiale est très stricte en ce qui concerne ces gaz.

Selon un rapport du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) en février 2007, le gaz carbonique additionnel d'origine humaine serait responsable de 55 % de l'accroissement de l'effet de serre. La *figure 2* montre la répartition des principales sources d'émission de CO_2 par secteur : 60 % des émissions sont dues aux activités de production électrique et à l'industrie. Dans la mesure où il s'agit de sources fixes, elles sont plus aisées à capter que les émissions liées au transport.

La *figure 3* indique la répartition des sources fixes d'émissions de CO_2. On constate que les industries les plus émettrices sont les centrales électriques (plus de 70 %), les aciéries, les cimenteries, les raffineries et la pétrochimie, cette dernière représentant moins de 30 %.

L'accroissement des émissions correspond au développement accru de grands pays comme la Chine et l'Inde. Cette demande énergétique croissante a entraîné une réelle prise de conscience collective de ce problème. En 1997, les pays participant à la convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC) ont ainsi adopté le Protocole de Kyoto. Cet accord vise une réduction de 5,2 % de la totalité des émissions de gaz à effet de serre sur la période 2008-2012 par rapport à leur niveau de 1990 (d'après un rapport de l'AIE en 2005 [1], les émissions mondiales de CO_2 liées à la consommation d'énergie ont augmenté de 20,5 % entre 1990 et 2003). La nouveauté de ce traité a été d'établir des engagements de réduction contraignants pour les pays dits développés (l'Union européenne s'est engagée sur une réduction globale de 8 %) et de mettre en place des mécanismes de « flexibilité » pour les pays en voie de développement. Ce protocole a d'ores et déjà été ratifié par 156 pays malgré l'absence des États-Unis.

Aussi, parmi l'éventail des mesures qu'il est nécessaire de mettre en œuvre pour lutter efficacement contre l'effet de serre (économies d'énergie, transports alternatifs, énergies renouvelables...), le recours au captage et au stockage géologique du dioxyde de carbone s'avère aujourd'hui prometteur et complémentaire de toutes les mesures visant à diminuer sa production.

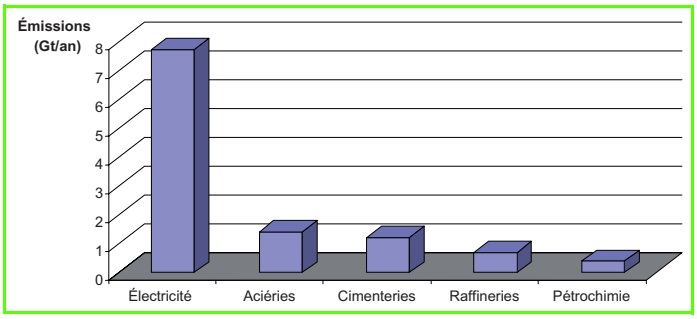

Figure 3 - Répartition des émissions de CO_2 dans le secteur industriel (AIE, 1994).

Principe du captage et du stockage du CO_2

Ce procédé consiste à capter le CO_2 au niveau des installations industrielles (centrales thermiques, cimenteries, raffineries, usines sidérurgiques...) et à le stocker dans des réservoirs géologiques (anciens gisements d'hydrocarbures, aquifères salins, veines de charbon), comme schématisé sur la *figure 4* [2]. Ces émissions représentant près des deux tiers des émissions globales, le captage du CO_2 est donc une solution de transition permettant des réductions massives et immédiates des rejets de CO_2 en association à l'utilisation d'énergies fossiles.

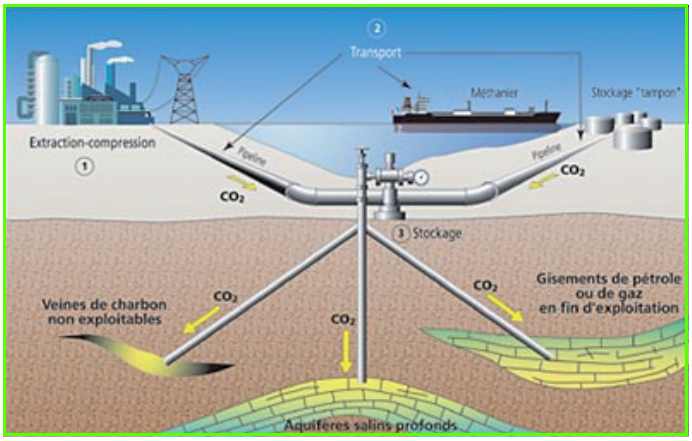

Figure 4 - Schéma du principe de captage et stockage du CO_2 (CCS - ADEME/BRGM/IFP).

Les trois principales sources industrielles émettrices de CO_2 ont pour origine les générateurs d'électricité et de chaleur, les hauts fourneaux et les fours des cimenteries. L'une des difficultés majeures du traitement des rejets industriels est la diversité des émissions selon le type d'activité. Le *tableau I* résume les principales caractéristiques des fumées à traiter [3].

Procédés pour isoler et capter le CO_2 dans les installations industrielles

À l'heure actuelle, trois technologies sont expérimentées en vue de capter le CO_2 à l'échelle industrielle : la post-combustion, la pré-combustion et l'oxy-combustion (*figure 5*). Ces procédés sont complémentaires car leur domaine d'application est différent selon le type d'industrie émettrice, la composition des fumées à traiter ou la nature des infrastructures existantes.

Le traitement en post-combustion (*figure 5a*) consiste à capter le CO_2 des fumées industrielles issues de la

Tableau I - Principales caractéristiques des rejets industriels [3].

		Générateur thermique		Hauts fourneaux	Fours des cimenteries
		Gaz	Charbon		
Production		*Puissance électrique 600 MW*		4 10^6 t d'acier/an	850 000 t de ciment/an
Débits ($Nm^3.h^{-1}$)		3 10^6	1,7 10^6	5 10^5	2,5 10^5
Pression		1 bar		3 bars	faible (< 1 bar)
Composition des fumées	CO_2 (%)	3	14	19 à 30	14 à 25
	O_2 (%)	14	4 à 8	/	3 à 10
	Autres	N_2 (75 %) H_2O (7 %)	N_2 (71-75 %) H_2O (7 %)	CO (20 à 40 %), N_2+Ar (9 à 40 %) H_2 (4 à 7 %) H_2O (15 %)	CO (0,1 %) N_2+Ar (65 %) H_2O (5 à 11 %)
	Impuretés (ppm)	/	SOx, NOx	NO, H_2S, COS, HCN, poussières	SOx, NOx, poussières

combustion de charbon ou de gaz principalement. Cette technique permet de traiter de larges volumes de fumées à faible teneur en CO_2 et à faible pression. L'avantage principal est la possibilité de l'appliquer sur des infrastructures existantes. Des pilotes sont actuellement en fonctionnement à Sleipner en Norvège et à Esbjerg au Danemark.

Le traitement en pré-combustion consiste à convertir initialement les combustibles fossiles en dioxyde de carbone et hydrogène (*figure 5b*). Ce procédé présente un double avantage puisqu'il permet, en plus du captage de CO_2, de produire de l'hydrogène, gaz qui peut être utilisé par les centrales électriques ou comme comburant pour les véhicules. Néanmoins, cette technique est plus chère que celle du captage en post-combustion et n'est applicable que pour les nouvelles installations.

Le traitement en oxy-combustion consiste à effectuer la combustion des matières premières avec de l'oxygène pur. Les fumées rejetées ne sont donc plus composées que de vapeur d'eau et de CO_2, composants facilement séparables par refroidissement (*figure 5c*). Cette technologie permet le traitement de volumes de gaz plus faibles et plus concentrés en CO_2. Elle permet également de revamper les chaudières existantes, mais le coût élevé reste une limite pour une application à grande échelle.

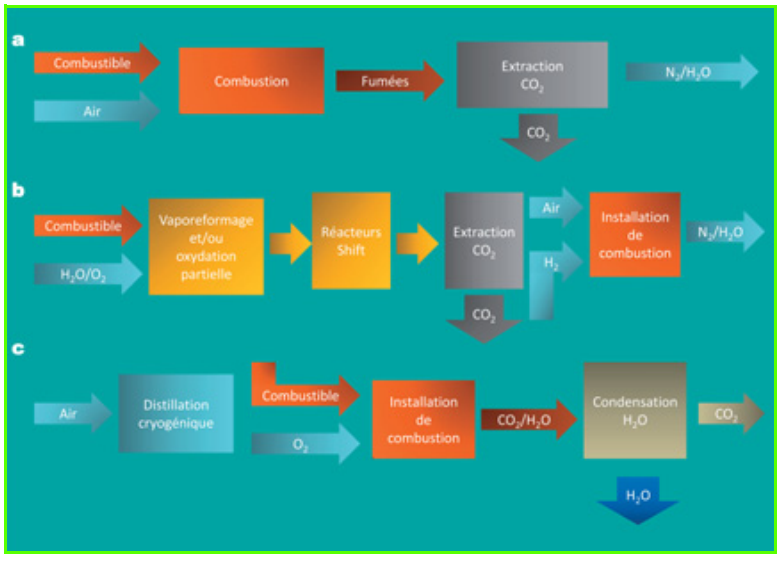

Figure 5 - Principe du captage du CO_2 en a) post-combustion, b) pré-combustion et c) oxy-combustion.

Méthodes de captage du CO_2 en post-combustion

Plusieurs techniques sont envisagées pour séparer le CO_2 des fumées industrielles :

• L'*absorption* réactive par des solvants chimiques (amines, carbonates) est le procédé le plus utilisé à l'heure actuelle. Le coût énergétique de la régénération du solvant reste cependant l'un des principaux inconvénients.

• L'*adsorption* sur des solides (amines imprégnées, carbonatation, dolomite, zirconates, MOF) reste coûteuse en investissement et convient surtout au traitement de gaz à faible concentration en acide. Il faut néanmoins faire attention à la stabilité de ces solides au contact des impuretés contenues dans les fumées.

• L'utilisation de *membranes* de séparation ou d'adsorption (polymères, céramiques) est peu appropriée dans le cas des fumées à faible teneur en CO_2, mais son association avec un solvant (contact membranaire) est une option qui pourrait s'avérer très intéressante. De même, la bonne tenue des membranes en présence de gaz et d'amines est un point à considérer.

• La *cryogénie* est une technologie particulièrement répandue dans le cas des fumées très concentrées en CO_2.

Captage du CO_2 par « lavage » avec des amines

Principe du procédé

Dans le cas du captage en post-combustion, les fumées contiennent généralement 73 % de N_2, 15 % de CO_2, 5 % d'O_2 et 7 % d'H_2O en volume. Le CO_2 est absorbé sélectivement dans une solution aqueuse d'amine (appelée couramment solvant) *via* une réaction chimique réversible (carbamatation et/ou carbonatation). La régénération est effectuée en augmentant la température, ce qui permet de déplacer l'équilibre de la réaction. Le procédé typique du captage de CO_2 par l'amine de référence (éthanolamine : MEA) est décrit sur la *figure 6* [4].

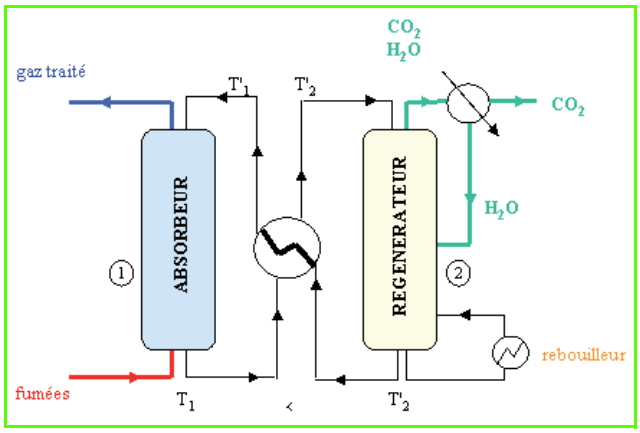

Figure 6 - Principe du procédé de captage du CO_2 par un solvant.

Dans le procédé de captage du CO_2, la température est comprise entre 40 °C (température d'entrée des fumées dans l'absorbeur) et 120 °C (température au fond du régénérateur), et la pression est proche de la pression atmosphérique. Dans l'absorbeur, le CO_2 réagit de façon réversible avec la MEA et donne principalement un carbamate d'ammonium dont une partie peut être hydrolysée en carbonate (étape 1, *figure 7a*).

La fumée appauvrie en CO_2 est alors rejetée dans l'atmosphère ; l'objectif est de capter 90 % du CO_2. La solution d'amine chargée en CO_2 (α = 0,4-0,5 mol CO_2/mol MEA) est, quant à elle, préchauffée dans un échangeur charge-effluent, lieu de transfert de chaleur entre la solution enrichie en CO_2 à T_1 et la solution appauvrie à T_2.

Au niveau du régénérateur, il faut fournir de l'énergie pour augmenter la température : celle-ci est fournie par le rebouilleur. Trois phénomènes énergétiques se superposent alors :

- chaleur de réaction afin de déplacer l'équilibre thermodynamique ;
- énergie de stripping : vaporisation d'eau pour entraîner le CO_2 par abaissement de sa pression partielle ;
- chaleur sensible : énergie afin de chauffer la solution d'amine chargée en CO_2 à la température T_2.

Dans ces conditions, il y a déplacement de l'équilibre et on assiste à la régénération de l'alcanolamine et à la libération du CO_2 (étape 2, *figure 7b*). Le mélange CO_2/H_2O est alors refroidi de manière à condenser l'eau et à la réinjecter dans le régénérateur. Le CO_2 est compressé pour être transporté puis stocké. La pureté du CO_2 doit être supérieure à 95 % pour qu'il puisse être comprimé, mais en général, une pureté supérieure à 99 % est atteinte avec ce procédé.

Le solvant appauvri en CO_2 (dans le cas de la MEA, α = 0,21) traverse de nouveau l'échangeur charge-effluent

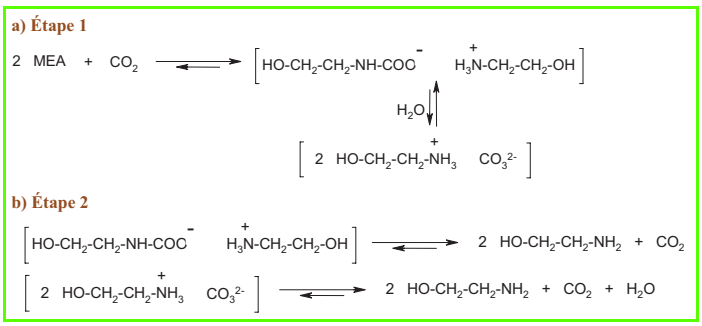

Figure 7 - Les deux étapes du procédé de captage du CO_2 en post-combustion.

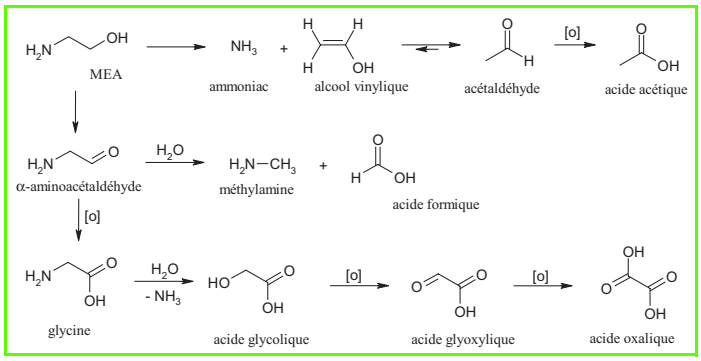

Figure 8 - Dégradation oxydative de la MEA (d'après [8]).

et, une fois refroidi à la température T'_1, il est réintroduit en tête d'absorbeur afin de capter de nouveau le CO_2.

Limitations dues aux amines

Plusieurs critères entrent en compte dans le choix de l'amine : viscosité, capacité et cinétique d'absorption, solubilité dans l'eau, tension de vapeur, énergie de régénération, prix, toxicité et stabilité chimique. Jusqu'à présent, la MEA est l'amine qui répond le mieux à ces différents paramètres, surtout des points de vue cinétique et thermodynamique [5]. Néanmoins, quelques compagnies proposent de nouvelles amines, de structure confidentielle, permettant également le captage du CO_2 (Cansolv [6], Mitsubishi [7]).

L'un des inconvénients majeurs de la MEA est sa dégradation dans les conditions de mise en œuvre : les gaz acides contenus dans les fumées (CO_2, H_2S, COS, SOx et NOx) provoquent une détérioration prématurée de l'alcanolamine. Les produits de dégradation formés peuvent être ainsi à l'origine de phénomènes de corrosion, de moussage et de perte de capacité d'absorption et d'encrassement des unités. Cette dégradation entraîne donc une baisse d'efficacité du procédé ainsi que des problèmes opératoires, donc des coûts opérationnels supplémentaires car il est nécessaire de traiter la solution dégradée.

• *Formation de sels stables thermiquement*

De nombreux rapports industriels font état de la présence d'acides carboxyliques dans les solvants d'unités de traitement de gaz aux amines. Les principaux acides identifiés sont les acides formique, acétique et oxalique.

Rooney *et coll.* [8] ont essayé d'expliquer la formation de ces acides carboxyliques, par exemple à partir de la monoéthanolamine, comme indiqué sur la *figure 8*. Les acides vont réagir avec les amines pour former des sels appelés « heat stable amine salts » (HSAS). Ces acides ayant une acidité plus forte que celle de l'acide carbonique (*tableau II*), leurs sels sont plus stables et il est plus difficile de régénérer l'amine dans la colonne de strippage (d'où le nom de sels stables thermiquement). De plus, ces sels sont aussi à l'origine des phénomènes d'encrassement observés sur les installations industrielles.

Tableau II - pKa des différents acides.

Acide	Équilibre acide-base	pKa
Oxalique	$HOOC\text{-}COOH \leftrightarrow HOOC\text{-}COO^- + H^+$	1,2
	$HOOC\text{-}COO^- \leftrightarrow {}^-OOC\text{-}COO^- + H^+$	4,2
Formique	$HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+$	3,7
Acétique	$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$	4,7
Carbonique	$HOC(O)OH \leftrightarrow HOC(O)O^- + H^+$	6,4

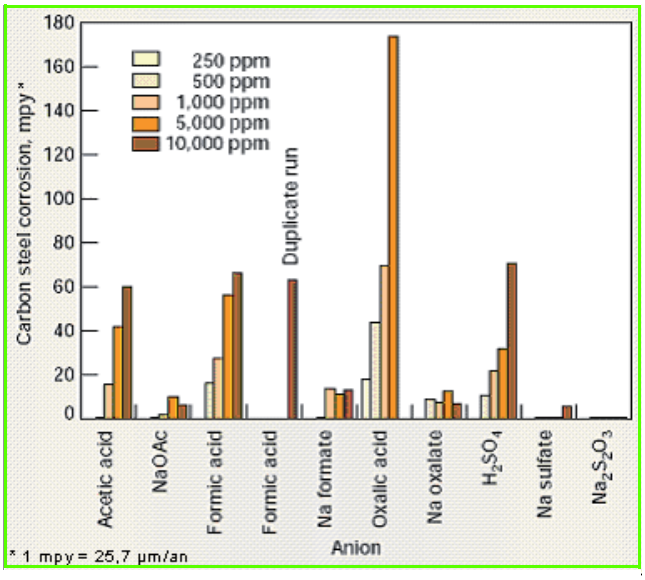

Figure 9 - Influence de différents acides et sels d'acides sur la corrosion de l'acier carbone.

• *Corrosion*

Les acides et sels d'acides ont également été identifiés comme étant responsables de la corrosion prématurée des unités. La *figure 9* [9-10] montre l'influence des différents acides sur la corrosion de l'acier carbone à 121 °C. L'acide oxalique est particulièrement néfaste pour les installations car il a la propriété de chélater les métaux de transition comme le fer. D'autres composés tels que la *N*-(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine (HEEDA) et la bicine possèdent ces mêmes propriétés d'après Clark *et coll.* [11] (*figure 10*). Ces produits chélatent le métal oxydé et exposent ainsi le « nouveau » métal à une suroxydation : une augmentation importante de la corrosion est alors observée.

Les études de corrosion effectuées par Rooney et Daniels [12] ont permis de faire des recommandations sur la concentration maximale en acide acceptable pour une installation en acier carbone : [Oxalate] = 250 ppm ; [Formate] = 500 ppm ; [Acétate] = 1 000 ppm.

Conclusion

Le captage du CO_2 en post-combustion présente l'avantage d'être aujourd'hui le procédé le plus avancé car il en est déjà au stade de la commercialisation et peut, en outre, s'adapter en aval des installations existantes. La disponibilité des solvants à base d'amine pour une application à l'échelle industrielle fait partie des atouts majeurs pour le développement de cette technologie comme sa flexibilité dans la mesure où elle peut s'adapter facilement sur la majorité des centrales au charbon déjà existantes. Le principal inconvénient est son coût élevé, lié à l'utilisation d'une partie de la vapeur de la centrale et de l'électricité produite conduisant à une perte de onze points de rendement sur la centrale, soit environ un quart. Par ailleurs, l'investissement est important, de l'ordre de 40 % par rapport à celui de la centrale. Les procédés basés sur la transformation du combustible permettant l'extraction du CO_2 avant la combustion (schémas en pré-combustion) ou sur l'utilisation de l'oxygène comme comburant (schémas

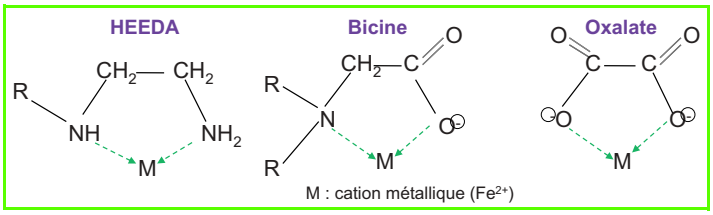

Figure 10 - Chélation des métaux (d'après [11]).

en oxy-combustion) imposent une conception nouvelle de l'unité mais offrent l'avantage de fournir un effluent plus riche en CO_2 facilitant le captage.

En parallèle du stockage du CO_2, il est intéressant d'envisager sa valorisation qui s'inscrirait dans une démarche de développement durable de transformation d'un déchet en une matière première.

Références

[1] Agence internationale de l'énergie, COP 11, Montréal (Canada), 11th Session of the conference of the parties to the United Nations Framework Convention on climate change, 28 nov.-9 déc. 2005.
[2] *Capter et stocker le CO_2 dans le sous-sol*, co-édité par IFP, ADEME et BRGM, 2007.
[3] Gimenez M., Walenta G., Borlee J., Camy-Portenabe J., Saysset S., Broutin P., Séminaire ANR, Pau, 12-13 déc. **2007**.
[4] Goff G.S., Rochelle G.T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, *43*, p. 6400.
[5] Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R., *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, p. 5195.
[6] Hakka L.E., Ouimet M.A., Cansolv Technologies Inc., EP 1806171A1, **2007**.
[7] a) Mimura T. *et al.*, Mitsubishi Heavy Industries Ltd, US Patent 2008078292, avril **2008** ; b) Yasuyuki Y. *et al.*, 7th International conference on greenhouse gas control technologies, Vancouver, **2004**.
[8] Rooney P.C., Dupart M.S., Bacon T.R., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, **1998**, *77*, p. 109.
[9] Rooney P.C., Bacon T.R., Dupart M.S., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, **1996**, *75*, p. 95.
[10] Rooney P.C., Dupart M.S., Bacon T.R., *Hydrocarbon Process. Int. Ed.*, **1997**, *76*, p. 65.
[11] Clark P.D., Dowling N.I., Davis P.M., Introduction to sulphur chemistry and sulphur handling, Sulphur 2004 Conference, Barcelone (Espagne), 24 oct. **2004**.
[12] Rooney P.C., Daniels D.D., *Petroleum Technol. Quarterly*, **1998**, p. 97.

H. Lepaumier **D. Picq** **P.-L. Carrette**

Hélène Lepaumier est docteur en chimie et **Dominique Picq** (*auteur correspondant*) est chargé de recherche CNRS au Laboratoire « Matériaux organiques à propriétés spécifiques » (LMOPS), CNRS/Université de Savoie*.

Pierre-Louis Carrette
est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole (IFP)**.

* LMOPS, UMR 5041 CNRS/Université de Savoie, Chemin du Canal, 69360 Solaize.
Courriels : helene.lepaumier@laposte.net, picq@lmops.cnrs.fr
** IFP, Chemin du Canal, BP 3, 69360 Solaize.
Courriel : p-louis.carrette@ifp.fr