

## Le captage de CO<sub>2</sub>

La Rédaction<sup>1</sup>.

C'est le premier élément de la chaîne qui conduit au stockage géologique de CO<sub>2</sub> dans le sous sol et il se traduit par des installations qui font directement partie de l'installation industrielle émettrice de CO<sub>2</sub>. On distingue trois types de technologie de captage : oxycombustion, précombustion et postcombustion, que nous verrons successivement.

### Oxycombustion

Dans le système de chaudière conventionnelle, le combustible est brûlé avec de l'air qui contient 78% d'azote, dont un volume important reste de ce fait présent à la sortie de la chaudière et représente 65 à 75% du gaz d'échappement. L'oxycombustion permet d'éviter ce problème en brûlant le combustible dans un mélange d'oxygène presque pur (95%) et de gaz d'échappement recyclé, hautement concentré en CO<sub>2</sub>. Le schéma d'une centrale électrique à oxycombustion est présenté dans la figure 1. Au stade de la démonstration, on parle d'une installation de 250 MWe. On peut ensuite passer à des unités de grande taille (1 100 MWe).

L'oxygène requis pour la combustion provient soit d'une distillation cryogénique de l'air, soit d'une production à partir d'un oxyde métallique. La première option est coûteuse et requiert une consommation importante d'énergie. Des procédés alternatifs (séparation par une membrane polymère ou combustion en boucle chimique par adsorption sur solides comme des zéolites) sont d'ailleurs en développement afin de minimiser le coût

énergétique. La seconde option n'en est qu'au stade expérimental mais elle a le gros avantage d'une pénalité énergétique bien moindre. Les oxydes suivants ont été testés : oxydes de Ni, Fe, Mn, Cu Co, stabilisés par des aluminates métalliques ou de la zircone yttrée. La combustion à l'oxygène est déjà employée dans de nombreuses applications industrielles (industries du verre, du ciment, des métaux...) ; elle implique une forte augmentation de la température de combustion que l'on contrôle, dans l'oxycombustion, par le recyclage du CO<sub>2</sub>.

Le fumées d'échappement qui résultent de l'oxycombustion comportent essentiellement du CO<sub>2</sub> et de l'eau et sont pratiquement dépourvues d'azote. Leur traitement se limite alors à une simple condensation de l'eau et on obtient un flux de CO<sub>2</sub> concentré qui, après purification, est transporté vers le site de stockage géologique. On notera que les traces de polluants et les particules en suspension présentes dans les fumées sont préalablement éliminées par les systèmes conventionnels de contrôle de la qualité de l'air. Au final, on récupère plus de 90% du CO<sub>2</sub>, dont le conditionnement est réalisé par compression avant transmission par pipeline vers le lieu de stockage (le pompage polyphasique est une technologie expérimentale IFP, pas encore déployée à grande échelle).

La technologie d'oxycombustion a un rendement élevé et peut être mise en place dans les installations existantes, qui sont adaptées en conséquence. C'est ainsi qu'un pilote, sous forme d'une chaudière à lignite pulvérisée de 30 MWth, a été mis en place par Alstom, depuis 2008, sur le site de la centrale thermique de Schwarze Pumpe de la société Vattenfall en Allemagne. Le CO<sub>2</sub> récupéré servira à des expérimentations et à la validation de site de stockage en aquifère salin au sud de Berlin (le projet Altmark a été abandonné pour raisons politiques). Le pilote de démonstration de Lacq, que nous verrons plus en détail dans un autre article, repose aussi sur l'oxycombustion.

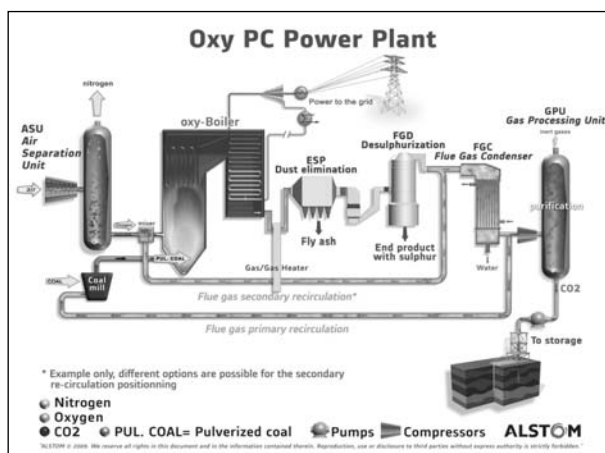


Figure 1. Centrale électrique à oxycombustion (document Alstom).

### Précombustion

Dans la technologie de précombustion, le combustible (hydrocarbure, charbon, biomasse) est transformé par gazéification en un mélange de CO et H<sub>2</sub>, appelé gaz de synthèse, qui est ensuite traité par une conversion du gaz à l'eau<sup>2</sup> qui vise à accroître la production d'hydrogène et à former du CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> est séparé de l'hydrogène en amont et l'hydrogène est brûlé dans une turbine spécia-

1. Remerciements à Alstom pour la documentation fournie.  
2. Water-Gas Shift ou Shift Conversion.

lement adaptée pour produire de l'énergie électrique.

Trois voies sont possibles pour la production de gaz de synthèse : vaporeformage en présence d'eau, oxydation partielle et « reformage autotherme », une technologie mixte. Le gaz naturel (méthane principalement) assure l'essentiel de la fabrication traditionnelle de l'hydrogène par la voie du vaporeformage. L'oxydation partielle correspond à la technologie de gazéification à partir d'un réactif solide, liquide ou gazeux. Le gaz résultant comporte principalement H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. La conversion en gaz de synthèse se fait par réaction avec un oxydant (oxygène ou vapeur d'eau), à haute température. Dans le reformage autotherme, on combine, dans un même réacteur, l'oxydation partielle en présence d'un catalyseur, qui fournit de la chaleur, et le vaporeformage qui utilise la chaleur de l'oxydation. Dans la conversion du gaz à l'eau, on extrait l'hydrogène de l'eau par l'intermédiaire d'une réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub>.

En aval de l'étape de conversion de gaz à l'eau, l'extraction du CO<sub>2</sub> se fait par différentes voies. D'abord celle d'un solvant physique comme le méthanol, le gaz de synthèse étant produit sous pression, une partie du CO<sub>2</sub> pouvant ensuite être récupérée par détente intermédiaire du solvant. Le procédé Selexol utilise un autre solvant, le diméthyléther de polyéthylène glycol. Des solvants chimiques peuvent aussi être employés pour la séparation H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub>.

La combustion de l'hydrogène doit également être maîtrisée dans cette filière de précombustion. Une large part de la technologie repose sur la conception du brûleur qui doit tenir compte de la densité du gaz, de la grande réactivité de l'hydrogène en évitant le risque de surchauffe et la dilution de l'hydrogène dans un gaz inerte (azote, eau). Dans ce domaine, la technologie Alstom du brûleur à gaz mélangé pauvre a fait ses preuves. Siemens pour sa part propose une turbine industrielle de grosse puissance, adaptée de turbines originellement conçues pour brûler du gaz naturel, du naphta ou du fioul. On n'est encore cependant loin de pouvoir turbiner, de manière fiable, des gaz avec des concentrations d'hydrogène supérieures à 70%.

L'intégration complexe de la production d'hydrogène avec le captage de CO<sub>2</sub> ainsi que son turbinage en cycle combiné présente encore de nombreux défis technologiques, mais l'on commence à voir émerger quelques projets à grande échelle dans le monde, comme HYPAD à Abu Dhabi ou ZeroGen en Australie.

## Postcombustion

Contrairement à la précédente, cette technologie dispose de plusieurs procédés qui sont en cours de test dans divers pays. L'opération consiste à séparer le CO<sub>2</sub> des

fumées provenant de la combustion de charbon, d'hydrocarbures liquides ou gazeux, ou de biomasse dans les chaudières des centrales électriques. Les fumées appauvries en CO<sub>2</sub> et contenant azote, eau et oxygène, sont rejetées dans l'atmosphère, tandis que le CO<sub>2</sub> récupéré à une pureté > 99% est comprimé pour permettre son stockage géologique. La teneur en CO<sub>2</sub> des fumées issues de la combustion varie de 3,5% en centrale thermique au gaz naturel à 13,5% dans une centrale thermique au charbon pulvérisé, 15% en cimenterie et 20-30% en haut fourneau<sup>3</sup>. Si les teneurs en CO<sub>2</sub> sont relativement faibles, les volumes à traiter sont considérables, mais les technologies de post-combustion permettent de capter plus de 90% du CO<sub>2</sub> émis.

Quatre techniques sont utilisables dans l'industrie pour séparer le CO<sub>2</sub>, mais elles ne peuvent être appliquées telles quelles à la postcombustion. On distingue : l'absorption sur solvants chimiques (amines notamment) ou physiques (liquides organiques comme le méthanol), l'adsorption sur solides (zéolites, charbons actifs), la séparation par membrane (diffusion différentielle des divers composés d'un gaz) et la cryogénie. La technique la plus avancée techniquement pour une adaptation au captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion est celle de l'absorption par solvants.

Le procédé à la monoéthanolamine (MEA), choisie parmi les amines pour sa réactivité avec le CO<sub>2</sub>, est déjà utilisé commercialement pour le traitement d'effluents gazeux, mais des améliorations sont nécessaires pour le rendre économique en postcombustion à grande échelle, au niveau de plusieurs millions de tonnes de CO<sub>2</sub> par an. On opère en colonne d'absorption avec une solution aqueuse à 30% MEA environ. L'inconvénient de la forte réactivité de la MEA est qu'elle réagit avec les impuretés acides (S, N) contenues dans les fumées, dont il importe ainsi de limiter la teneur en entrée de postcombustion. Une autre dégradation chimique est due à l'oxygène qui réagit avec la MEA pour former de l'ammoniac et des acides carboxyliques. En conséquence, des solvants alternatifs, appelés « amines avancées », ont été développés. Ces nouveaux solvants présentent à la fois des niveaux d'énergie plus bas pour le captage du CO<sub>2</sub> et une meilleure tolérance aux impuretés.

Dans les procédés à l'ammoniaque (Fig. 2), l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium réagissent de façon réversible avec le CO<sub>2</sub>. La réaction dégageant peu de chaleur, la régénération du solvant est particulièrement économique. Cette économie se retrouve aussi dans le faible coût du solvant et l'absence de réaction de dégradation. À l'inverse, la volatilité de l'ammoniaque peut entraîner des pertes en solvant à température ambiante. Au chapitre des inconvénients, à noter également le ralentissement de la cinétique d'absorption au niveau de l'absorbeur qui peut nécessiter d'augmenter la taille des

3. Lecomte et al., 2010.

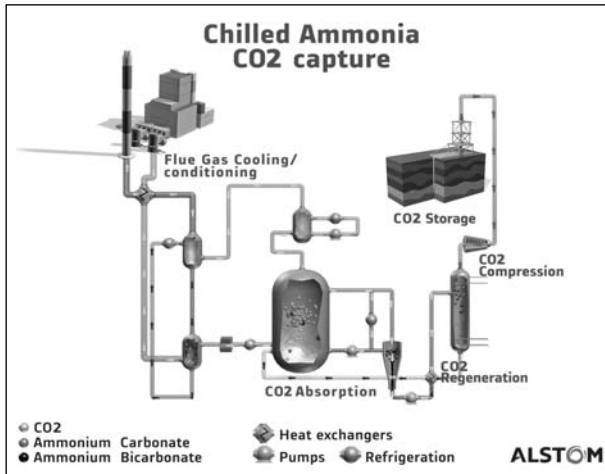


Figure 2. Captage postcombustion de CO<sub>2</sub> par procédé à l'ammoniaque réfrigérée (document Alstom).

équipements et la consommation d'énergie requise pour le refroidissement des fumées. Le nouveau procédé développé par Alstom permet de maîtriser à la fois les pertes en solvant ainsi que la cinétique d'adsorption.

Le procédé Flexsorb, aux amines stériquement encombrées<sup>4</sup>, est proposé par Exxon Mobil pour la désacidification des gaz industriels. Une expertise sur ce type d'amine a été développée en commun par Mitsubishi Heavy Industries et Kansai Electric Power pour application au captage de CO<sub>2</sub> en postcombustion. Malgré un coût plus élevé pour ce type d'amines, les performances présentent des avantages significatifs, notamment en ce qui concerne la dégradation du solvant, les pertes en solvant et la corrosion. On peut également citer le procédé aux amines avancées (Fig. 3) développé par Alstom en partenariat avec Dow Chemical Cy et dont le pilote est en place depuis mi-2009, ainsi que le procédé de Cansolv Technologies aux diamines, les études menées sur solvants démixants (notamment à l'IFP) ou celles conduites sur sels d'acides aminés ou liquides ioniques.

Il convient aussi de souligner que l'ADEME a sélectionné le projet EDF-Alstom, avec la participation de Veolia Environnement (C2A2), de démonstrateur de recherche de captage de CO<sub>2</sub> sur la centrale thermique du Havre. La technologie du captage postcombustion aux amines sera testée sur le CO<sub>2</sub> présent dans les fumées issues de la combustion du charbon de la centrale thermique.

Les procédés par adsorption en sont au stade de la recherche. Deux sont plus particulièrement étudiés : l'immobilisation par greffage ou imprégnation de produits réactifs sur solides, l'adsorption sur structures synthétiques nanocristallines d'oxydes métalliques liés entre eux par des composés organiques<sup>5</sup>. En ce qui concerne les

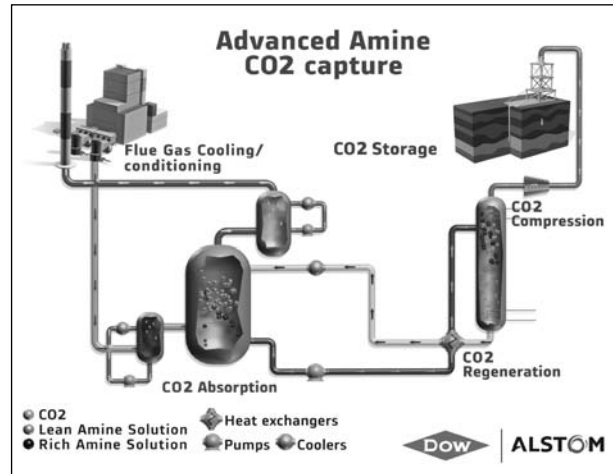


Figure 3. Captage postcombustion de CO<sub>2</sub> par procédé aux amines avancées (document Alstom).

membranes, les recherches portent sur de nouveaux matériaux membranaires (polymères, zéolites, alumino-silicates), plus sélectifs vis-à-vis du CO<sub>2</sub>, et le développement d'un nouveau type de système, l'association membrane-solvant. Pour la cryogénie, les procédés conventionnels s'avèrent trop coûteux et les recherches portent sur de nouveaux procédés, par exemple par sublimation inverse (séparation du CO<sub>2</sub> passé de l'état gazeux à l'état solide) ou séparation du CO<sub>2</sub> par formation d'hydrates gazeux.

On soulignera enfin que pour être injecté dans le sous-sol, la pression en tête de puits doit se situer autour de 110 bars en moyenne, ce qui nécessite de comprimer le CO<sub>2</sub> à la pression de tête de puits. Le CO<sub>2</sub> doit également être déshydraté pour éviter les problèmes de corrosion. Ces contraintes se retrouvent dans tous les procédés de captage de CO<sub>2</sub>.

Sur ce thème du captage de CO<sub>2</sub> par postcombustion, Alstom, pour prendre l'exemple d'un industriel en pointe sur ce sujet, a plusieurs pilotes en cours ou prévus sur ammoniaque ou amines avancées, qui sont donnés dans le tableau ci-après. Les pilotes par oxycombustion ont déjà été mentionnés (Lacq et Schwarze Pumpe), auxquels il faut rajouter le pilote par oxy et postcombustion de Jänschwalde (Brandebourg, Allemagne) prévu pour capter environ 2,7 Mt/an à l'horizon 2014/15.

## Conclusion

Même si un nombre limité de voies privilégiées font aujourd'hui l'objet de pilotes, en attendant des installations plus lourdes à partir des années 2014/2015, il est clair que nous sommes en pleine phase de développement technologique et que l'oxycombustion et la précombustion trouveront également toute leur place. L'avenir dira vers quel équilibre technologique et économique entre ces trois

4. Atome d'azote porteur de groupements fonctionnels volumineux.  
5. MOF : Metal Organic Frameworks.

## POUR SITUER LA FILIÈRE DE CAPTAGE - STOCKAGE SOUTERRAIN DE CO<sub>2</sub>

Nom du site	Société	Procédé	Mise en service	Capacité captage (tonnes CO <sub>2</sub> /an)
Pleasant Prairie (États-Unis)	We Energies	Ammoniaque réfrigérée	Mi-2008	15 000
Karlshamm (Suède)	E.ON Thermal Power	Idem	4/2009	15 000
Mountaineer (États-Unis)	American Electric Power (AEP)	Idem	9/2009	100 000
Mongstad (Norvège)	TCM Company	Idem	8/2011	80 000
Keephills 3 (Alberta, Canada)	TransAlta	Idem	2015	1 000 000
South-Charleston (États-Unis)	Dow Chemical Cy	Amines avancées	7/2009	1 800
Belchatów (Pologne)	PGE Elektrownia Belchatów SA	Idem	2014	1 800 000

composantes on tend. Ce qui paraît plus problématique, c'est l'ampleur de la tâche à accomplir pour installer systématiquement des filières de captage sur sites ponctuels d'émission : on parle de 8 000 environ, émettant plus de 0,1 Mt CO<sub>2</sub>/an, dont plus de 60% sont des producteurs d'électricité et près de 15% des cimentiers (GIEC, 2005).

### Référence

- Lecomte F., Broutin P., Lebas E., 2009 : Le captage du CO<sub>2</sub>. Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. IFP Publications. Éditions Technip, 176 p.