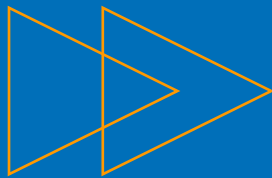




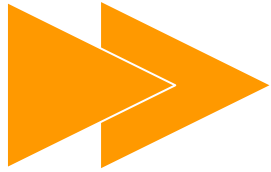
La maîtrise de l'innovation

© BERTIN TECHNOLOGIES / BT.D46.C /



## APCAS 2011 - Québec

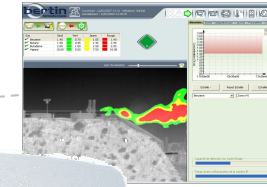
Les technologies innovantes de traitement de CO<sub>2</sub>



# Bertin Technologies

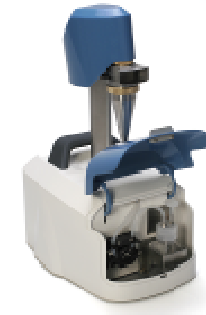
## Systèmes industriels

Développement de moyens de mesures & équipements spéciaux



## Sciences de la vie

Développement de produits biotechnologiques



## Energie & environnement

Développement de procédés innovants



BT.D46.C

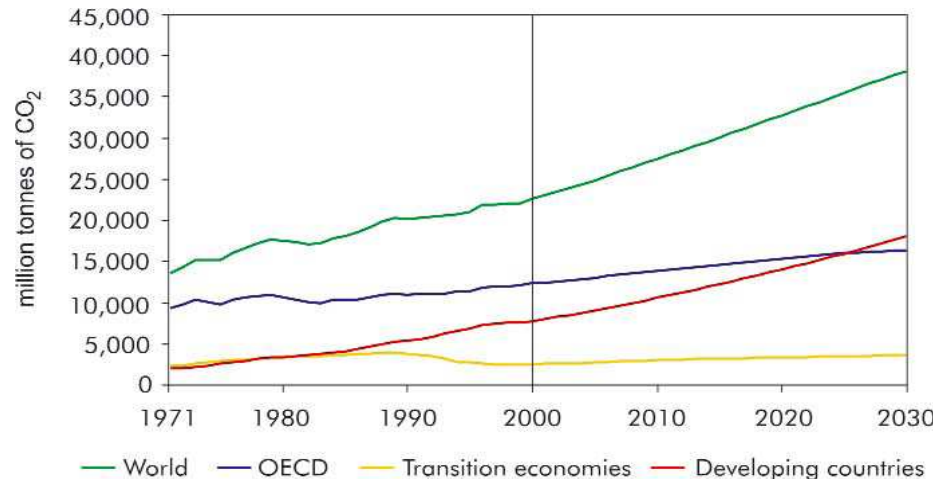


Intérêt pour le CO2 via le traitement des atmosphères confinées.

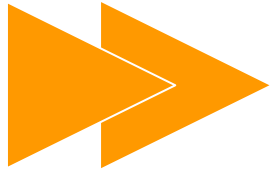


## Introduction

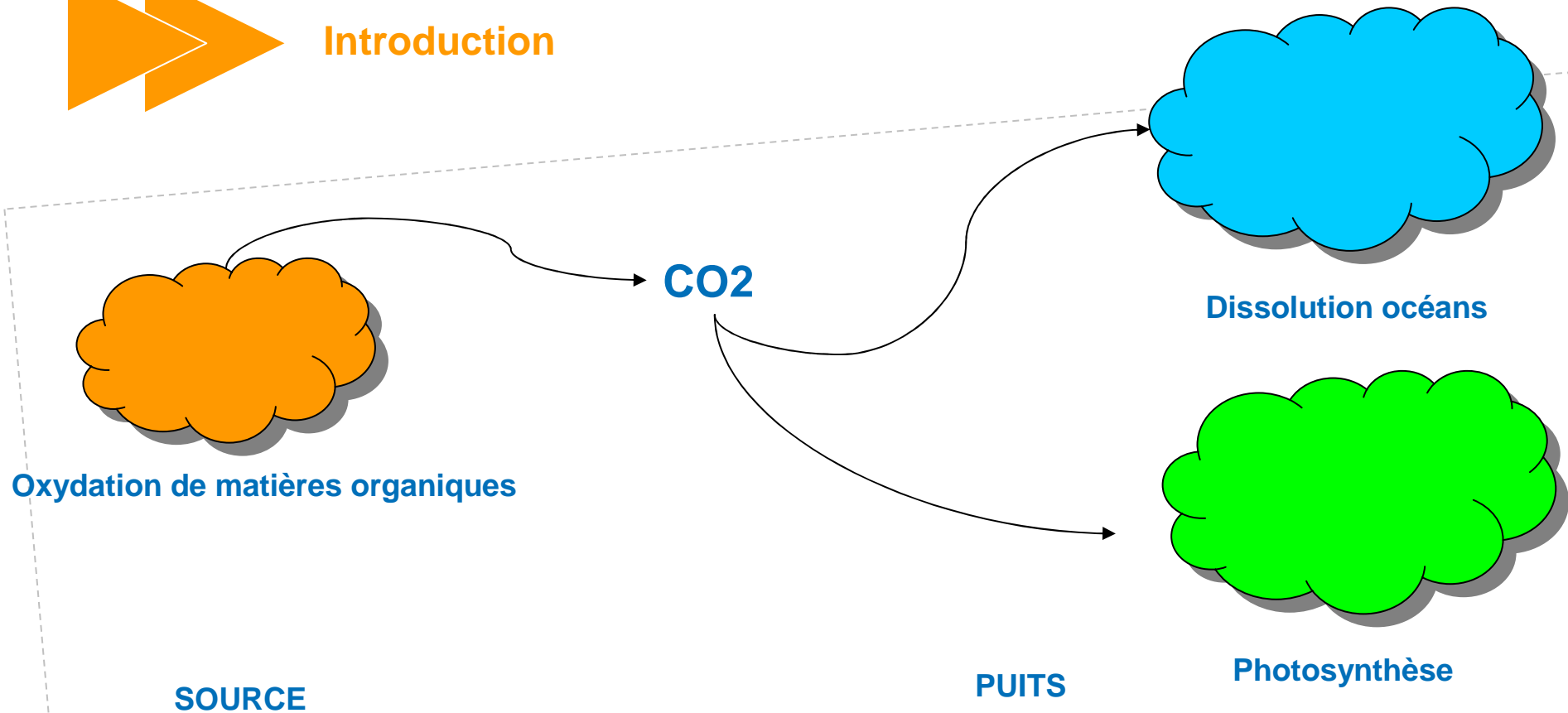
- ▶ CO2 fait partie des GES (Gaz à Effet de Serre)
- ▶ Augmentation due à l'activité anthropique



- ▶ Mise en place par l'UE de quota et de pénalités en cas de dépassement de ces quotas
- ▶ Nécessité écologique et réglementaire à réduire le CO2



## Introduction



- ▶ Grande stabilité et inertie chimique de la molécule (dernier degré d'oxydation du C)
- ▶ Sources : Réactions d'oxydation diverses (combustion, incinération, dégradation chimique ou biologique)
- ▶ Puits : Gaz légèrement acide qui se dissout dans l'eau



## Les grandes étapes du traitement de CO2

### ▶ Séparation du CO2 (enrichissement)

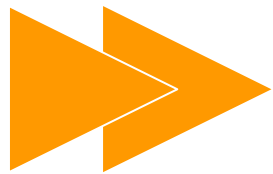
- ▶ Absorption
- ▶ Adsorption
- ▶ Cryogénie
- ▶ Séparation membranaire

### ▶ Séchage et compression du CO2 (transport facile du CO2)

### ▶ Stockage du CO2

### ▶ Utilisation / valorisation du CO2

- ▶ Valorisations classiques
- ▶ Développements de solutions de valorisation
  - ▶ Photosynthèse (Naturelle/Artificielle)
  - ▶ Electrolyse de CO2
  - ▶ Electro-réduction de CO2



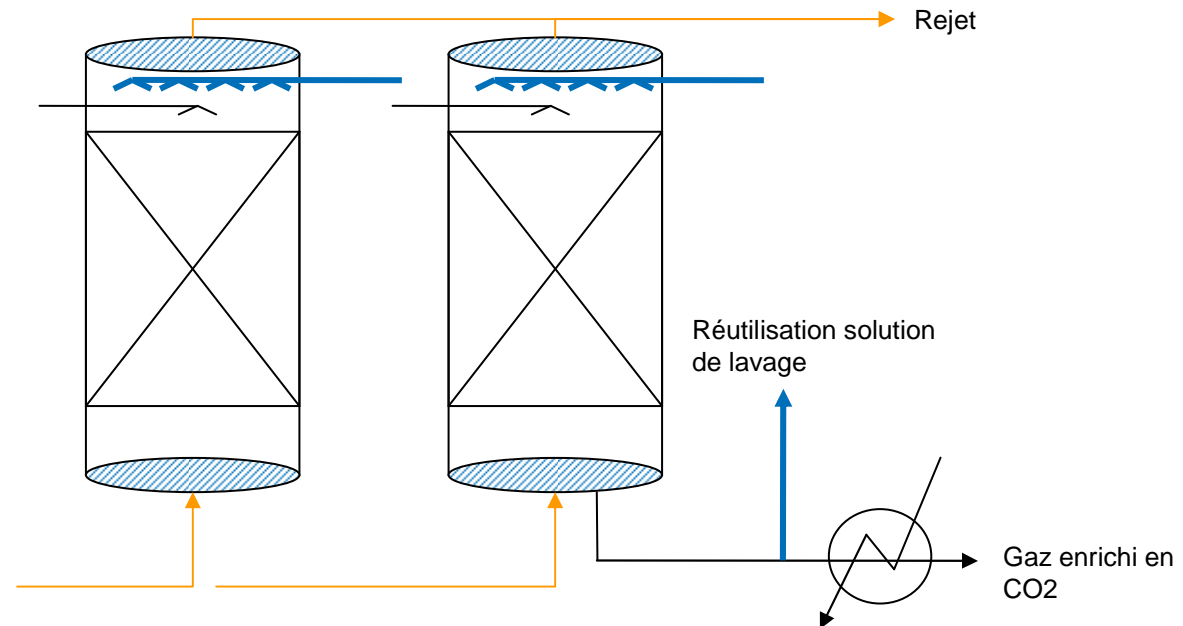
## La séparation du CO<sub>2</sub>

### ► Transfert gaz / liquide (Absorption)

- Tour d'adsorption avec une solution de lavage (amine) / une tour de régénération de la solution de lavage

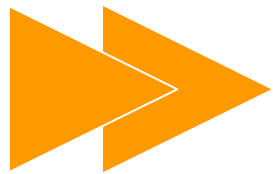
#### ► Régénération vapeur

► Appliqué au CO<sub>2</sub> produit par les centrales électriques (Augmente de 80 à 100% le prix de l'électricité produit dans ces centrales)



#### ► Développements : amélioration des solutions de lavage

- ▷ Nouveaux produits chimiques : DiMéthylEther – PEG
- ▷ Utilisation d'enzymes (avec MDEA)
  - ▷ Augmentation de l'efficacité de captation du CO<sub>2</sub> par le solvant
  - ▷ Enzymes résistants à des hautes températures (fonctionnement direct dans la cheminée, meilleure survie à la régénération du solvant).



## La séparation du CO<sub>2</sub>

### ► Transfert gaz / solide (Adsorption)

- Utilisation de produits poreux pour adsorption de CO<sub>2</sub>
- Procédé de désorption pour régénérer le solide et récupérer le CO<sub>2</sub> sous forme enrichie

### ► Solides utilisés pour l'adsorption :

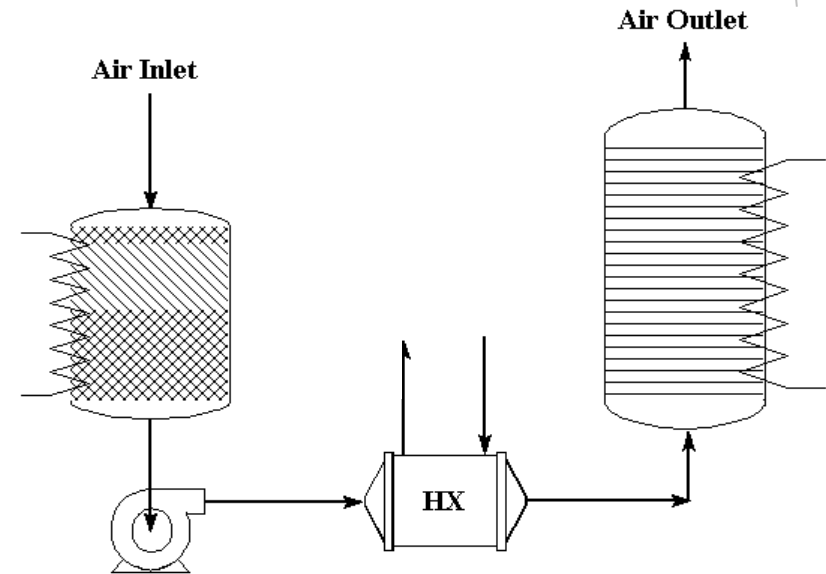
- ▷ Tamis moléculaire,
- ▷ Fibres de carbone activée,
- ▷ Produits chimiques (type amines) sous forme de billes ou de fibre
- ▷ Oxydes métalliques divers (Ag, Zn, ..)

### ► Avantages

- Simplicité de mise en œuvre et de fonctionnement

### ► Inconvénients

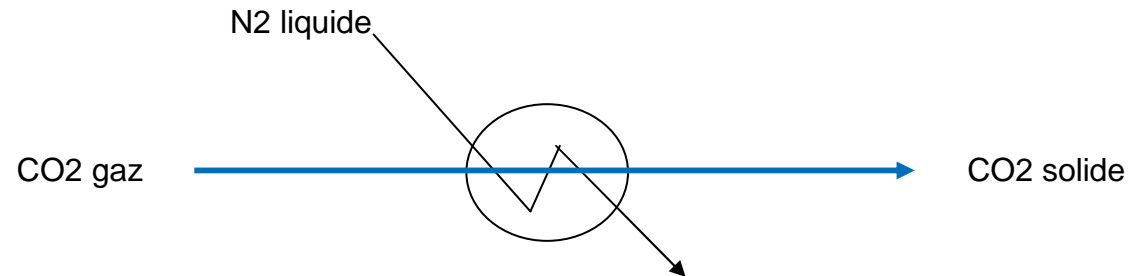
- Compétition réaction d'adsorption de CO<sub>2</sub> et réaction d'adsorption de H<sub>2</sub>O (nécessité de sécher l'air au préalable)
- Régénération hautes températures





## La séparation du CO2

- ▶ **Séparation par cryogénie**
  - ▶ Travail basses températures : - 150°C à Patm
  - ▶ Echangeur direct alimenté par fluide frigorigène



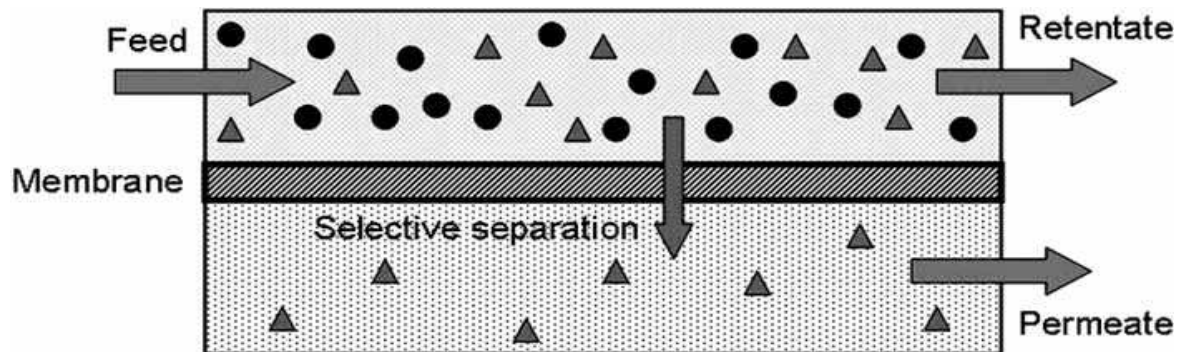
- ▶ **Avantages**
  - ▶ Simplicité de mise en œuvre et de fonctionnement
  - ▶ Grande pureté de CO2 récupéré
- ▶ **Inconvénients**
  - ▶ Coût énergétique important
  - ▶ Phase de séchage nécessaire avant de condenser
- ▶ **Technique peu utilisée**



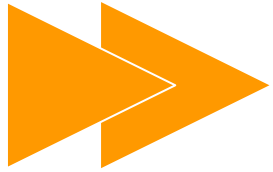


## La séparation du CO2

### ► Séparation membranaire du CO2

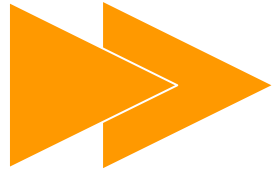


- Force motrice : différence de pression à travers la membrane
- Principe de séparation basée sur un passage des molécules à travers les pores de la membrane
- Différents types de membranes :
  - Polymères,
  - Développement de membranes Carbone
- Mais :
  - Mauvais rendement à faibles températures
  - Pb de colmatage des membranes



## Valorisation du CO2

- ▶ Voies de valorisation classique
  - ▶ Industrie des engrais (production d'urée)
  - ▶ Carbonatation minérale
  - ▶ Industrie pétrolière et gazière (réinjection du CO2 dans les puits)
  - ▶ Agro Alimentaire
  
- ▶ Diverses investigations ont été menés sur des procédés innovants de valorisation de CO2
  - ▶ Photosynthèse, décomposition, électrolyse, électro-réduction
  - ▶ Maturité des investigations:
    - ▶ Technique
    - ▶ Viabilité économique



## Décomposition Laser du CO<sub>2</sub>

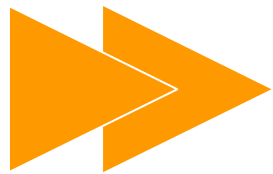
- ▶ Processus photochimique d'absorption de lumière UV (casse la liaison CO-O) + conditions favorables (catalyseurs, T°...) pour éviter la recombinaison d'O<sub>2</sub>

- ▶ La décomposition photochimique de CO<sub>2</sub> peut se traduire de la manière suivante



Polymère condensable et stockable

- ▶ Décomposition photochimique: longueur d'ondes de 1295 à 1470 Å. (UV)
- ▶ Transformation de CO en C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> longueur d'ondes autour de 1800 Å.
- ▶ Nécessité de 2 systèmes différents : lampe UV et laser.
- ▶ Inconvénients:
  - ▶ Protection des travailleurs (UV, laser), nécessité d'une très forte concentration en CO<sub>2</sub>, utilisation de C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - ▶ Coûts (approximativement 220 kW/kg de CO<sub>2</sub> transformé)
- ▶ Pas d'application industrielle

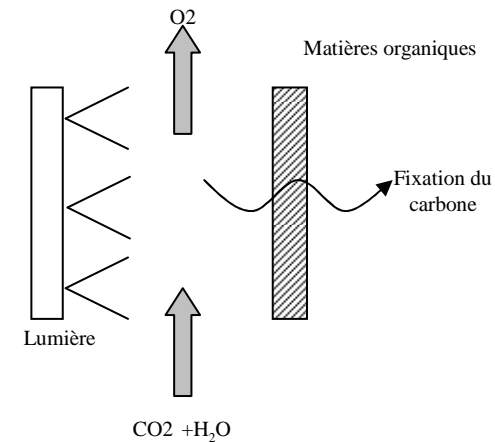
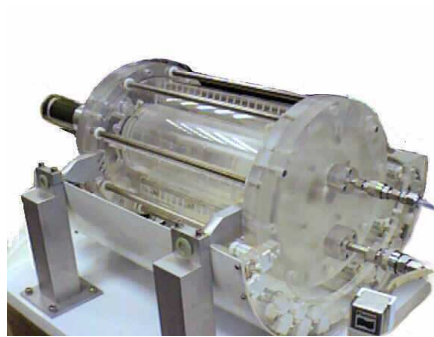


## La photosynthèse

▶ Processus permettant aux plantes et à certaines bactéries de synthétiser de la matière organique (glucose), en partant de  $\text{CO}_2$ , lumière et sels minéraux.



Principale voie de transformation du C minéral en C Organique

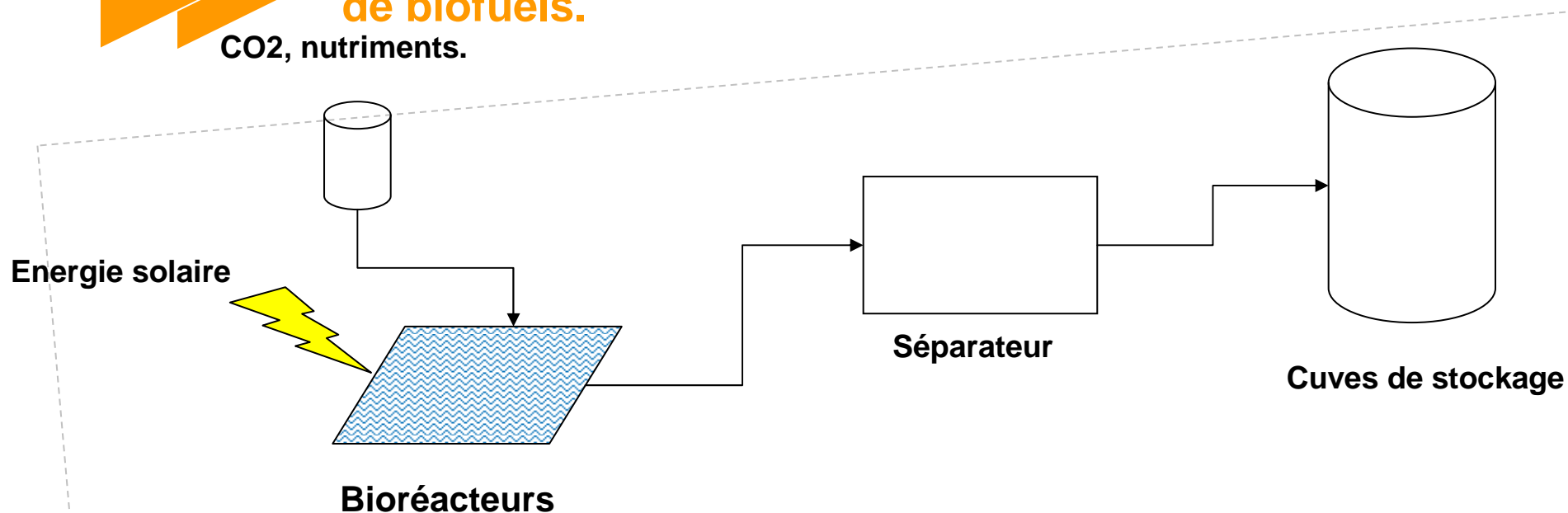


- ▶ Application de la photosynthèse de manière artificielle sur des photobioréacteurs
- ▶ Avantages
  - ▶ Réaction simple à recréer
- ▶ Inconvénients
  - ▶ Pas de maîtrise des déchets biologiques générés.
  - ▶ Nécessité d'eau, d'énergie (lumière en continu), d'espace
  - ▶ Conditions de fonctionnement sensibles : pH, température

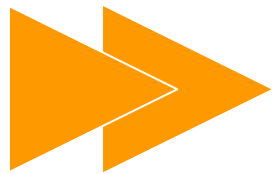


## La photosynthèse artificielle : réduction de CO<sub>2</sub> et production de biofuels.

CO<sub>2</sub>, nutriments.



- ▶ Utilisation de microorganismes génétiquement modifiés pour créer des huiles et de l'éthanol (biofuels) à partir de CO<sub>2</sub> et de nutriments
  - ▶ Formation de biofuels en continu
- ▶ Test labo OK, Pilote semi industriel OK
- ▶ Avantages
  - ▶ Pas de besoin en eau,
  - ▶ Faible besoin d'espace
- ▶ Inconvénients
  - ▶ Procédé long
  - ▶ Maitrise du procédé difficile (répartition lumière)



## Réduction catalytique de CO2

### ► Réduction catalytique de CO2 en phase gazeuse

#### ► Catalyseur à base de Cuivre

- ▷ Conditions température et pression ambiante
- ▷ Liaison de 2 molécules de CO2 pour former des oxalates  
 $2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{-OOC-COO-}$
- ▷ Application de sels de lithium → formation d'oxalate de lithium qui peut être transformé en acide oxalique (C2H2O4, donc produit de base à l'EtGlycol et de produits anti-gel)
- ▷ Régénération du catalyseur par courant électrique

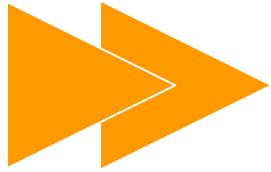


### ► Avantages:

- Faibles coûts de fonctionnement

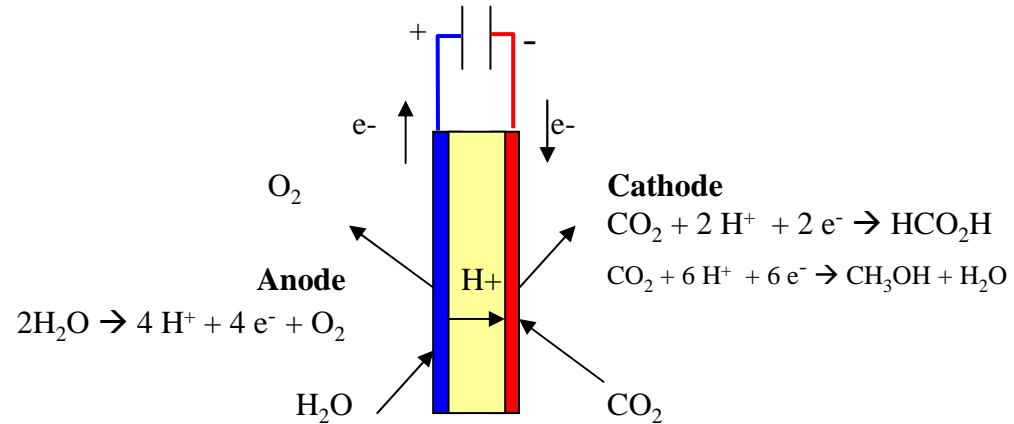
### ► Inconvénients

- Coûts de Li (sels de sodium en test)
- Durée du procédé,
- Application trop restreinte des produits chimiques formés



## Electro-réduction de CO<sub>2</sub> (1/2)

- ▶ Utilisation d'un catalyseur couplé à une membrane
  - ▶ Couplage de 2 réactions:



- ▶ Photocatalyse :  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- ▶ Electrocatalyse :  $\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow [\text{HC}] + 2\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Possibilité d'éliminer la phase de photocatalyse si on travaille en solution aqueuse, avec H<sup>+</sup> directement
- ▶ Possibilité de travailler avec différentes formes de CO<sub>2</sub> : gaz, dissous (eau ou solvant),
- ▶ [HC] : CH<sub>4</sub>, Acide Formique, méthanol ou autres produits organiques, dépendant de l'intensité de courant, du type de catalyseurs choisis
- ▶ Différentes voies de développement:
  - ▶ L'électrolyse en phase liquide (majorité des publications), en milieu aqueux ou aprotique
  - ▶ L'électrolyse à membrane solide (PEM) de type Nafion® (plus récente et plus rare)



## Electro-réduction de CO2 (2/2)

- ▶ **Avantages:**

- ▶ Efficacité de la réaction,

- ▶ **Inconvénients:**

- ▶ On ne maîtrise pas forcément les produits chimiques formés

- ▷ Acide oxalique ou ion formiate (sels formiques) HCOO-
    - ▷ Acide formique
    - ▷ Monoxyde de carbone
    - ▷ Méthanal
    - ▷ Méthanol
    - ▷ Ethylène
    - ▷ Méthane

- ▶ Coûts du procédé (catalyseur, membrane)

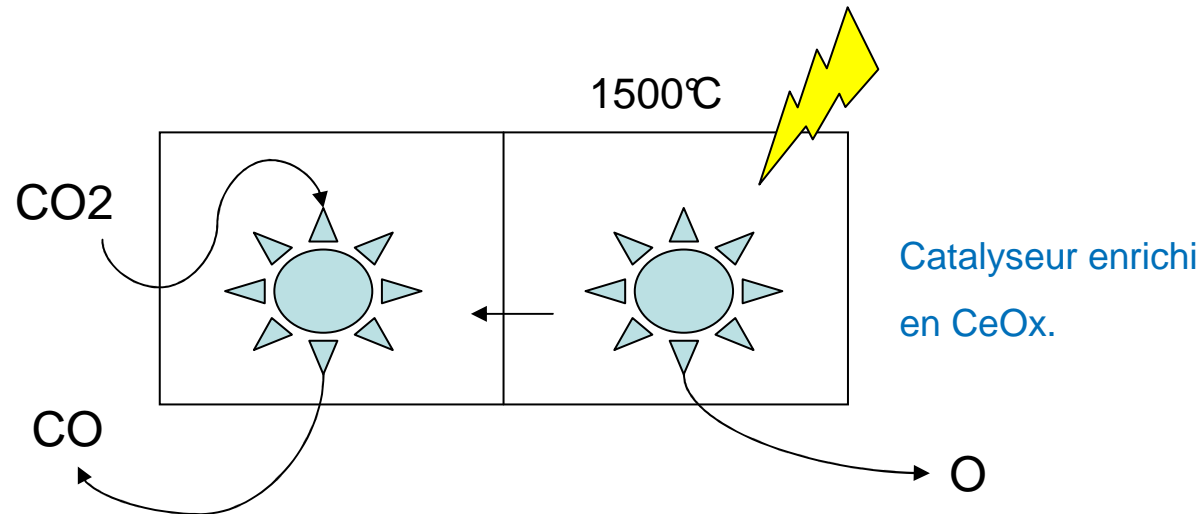




## La réduction solaire de CO2 (1/2)

- ▶ Des travaux prometteurs...(Exemple du procédé Sandia - Tests labo batch, tests pilote en cours)

- ▶ Procédé



- ▶ Décomposition du procédé

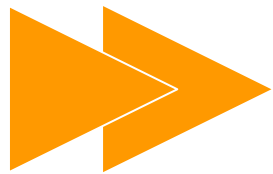
- ▶ Catalyseur sous forme d'anneaux mis en place dans une chambre bi-compartment
- ▶ Utilisation d'énergie solaire pour chauffer un côté de la chambre à 1 500 ° C,
- ▶ Catalyseur sous forme d'anneaux abandonne un atome d'O
- ▶ Passage de l'anneau dans la chambre froide (refroidissement)
- ▶ Captation du CO<sub>2</sub> de l'air pour remplacer l'O manquant
- ▶ Transformation  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$



## La réduction solaire de CO2 (2/2)

- ▶ Réaction identique avec H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> (application initiale)
  - ▶ H<sub>2</sub> + CO → syngas, base pour réactions de gazéification.
- ▶ Développements : investigation sur la gazéification en utilisant également l'énergie solaire.
  
- ▶ Intérêt : chauffage par énergie solaire

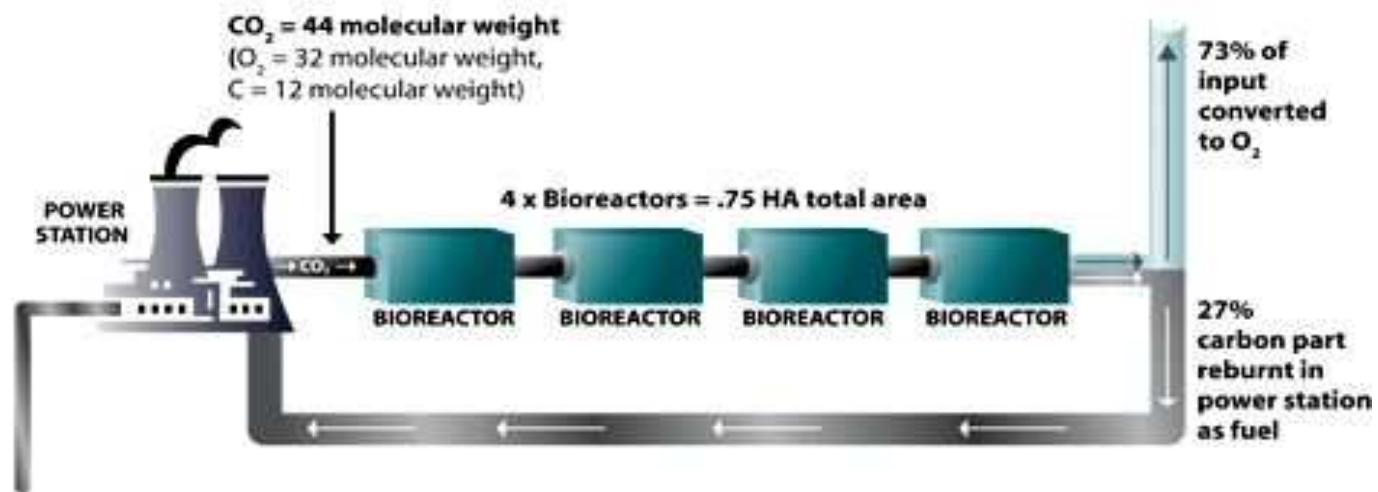




## Conclusion

Beaucoup d'axes de recherches très prometteuses...

- ▶ La transformation du CO<sub>2</sub> en produits chimiques est une voie séduisante...Mais .....
- ▶ Beaucoup de CO<sub>2</sub> produit
- ▶ Peu de produits chimiques consommés
- ▶ Peu de retours d'expérience et données technico-économiques
- ▶ Attention aux coûts énergétiques



..... Le mouvement perpétuel n'existe pas.

La réduction de CO<sub>2</sub> à la source reste une valeur sûre...



***Merci de votre attention***

[pcompain@bertin.fr](mailto:pcompain@bertin.fr)