



Utilisation de la technologie « hydrates » pour décarboner les gaz de combustion : une alternative durable et compétitive



Bertrand CHAZALLON
Laboratoire de Physique
des lasers Atomes &
molécules
Université de Lille



PRÉVENIR
LES RISQUES
INDUSTRIELS



PRÉVENIR
LES POLLUTIONS
ET LES NUISANCES



ACCOMPAGNER
LES TERRITOIRES



FAVORISER
LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE

Utilisation de la technologie 'hydrates' pour décarboner les gaz de combustion: une alternative durable et compétitive

Bertrand Chazallon



Laboratoire de **Physique des Lasers Atomes et
Molécules**, UMR CNRS 8523
Université de Lille

-  Contexte et objectifs
-  Définition et propriétés des hydrates de gaz
-  Application à la capture des gaz de combustion: cas d'étude représentatif
-  Nouveaux développements

I. Contexte

- ❖ Rappel: principaux contributeurs à l'émission de GES (~62%): industrie de production d'énergie et d'électricité, industries manufacturières, de production ou transformation de matières premières, d'exploitation minière, de métallurgie / sidérurgie, de pétrochimie, etc, construction navale, cimenteries etc. (IEA, 2021)

3 actions peuvent être appliquées pour atteindre les 'accords de Paris' (« Earth's temperature below 2°C this century ») :

1/ Utilisation d'énergies renouvelables / de combustibles plus propres / d'énergie nucléaire

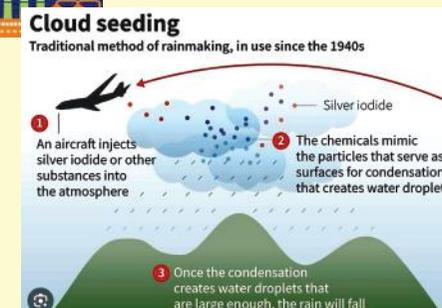


2/ Développer des méthodes d'atténuation du CO₂ (CCS) ou des technologies d'émissions négatives (capture et séquestration du CO₂)



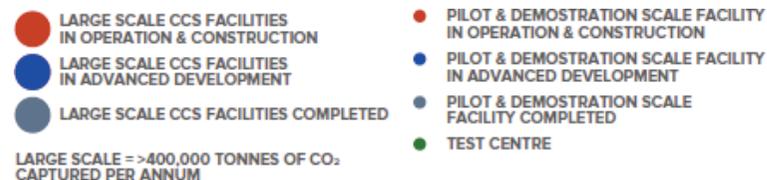
3/ La gestion du rayonnement solaire et terrestre peut être utilisée pour modifier le bilan radiatif de la Terre.

Ex: l'ensemencement grande ampleur des nuages... risque climatique (?)



CCS Contexte

- ❖ Gamme étendue de solutions CCS (captage et stockage du carbone)
(Buy et al, Energy Env. Sci. 2018)
- ❖ Les émissions de CO₂ peuvent être réduites de 80 à 90 % pour une centrale électrique moderne équipée de la technologie CCS
(Metz et al., IPCC 2005)



Global status Report 2019



CCS Contexte

Technologie actuelle...et points critiques

- Basée sur l'absorption chimique/physique par des solvants
- Viabilité technique prouvée, mais pb économique et écologique: coût du piégeage ~ 75 % du coût total Yalcin et al, 2020
- Implémentation aux centrales existantes → augmente la production d'électricité de 35 à 85 % ... loin de l'objectif du DOE de 10 % pour l'IGCC = technologie qui utilise le gaz de synthèse pour la production d'électricité (rapport spécial du GIEC, Metz 2005, p. 442).

- Exemple : MEA (Monoethylamine) : régénération à 120°C nécessite 4 MJ d'énergie thermique / kg de CO₂ séparé
- → représente 80% de la consommation totale d'énergie de l'étape de capture...



CO₂ capture unit at Arcelor Mittal Gend (Belgium) C2V Interreg project 2021

Plus de 1000 brevets publiés sur les solvants, les sorbants et les membranes
Pourtant toujours pas de technologies pour capturer le CO₂ de manière sûre,
efficace et économique (Li et al., Appl. Energy, 102, 1439, 2013).

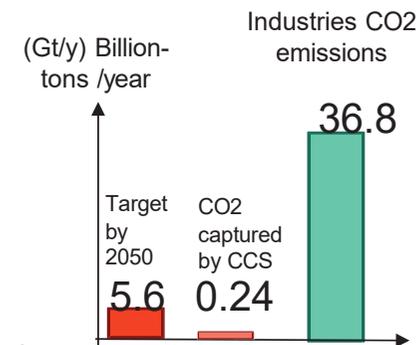
La lenteur du déploiement des technologies CCS est due à:

- ⚠ - Coût élevé de régénération des solvants : perte de solvants par dégradation et évaporation
- ⚠ - Consommation d'énergie élevée
- ⚠ - Les températures élevées entraînent une dégradation et une corrosion
Asif et al, Greenhouse Gases Sci Technol 2018;8(6):998-1031
- ⚠ - Les solvants sont sensibles au soufre et à la poussière → des unités de filtration supplémentaires sont nécessaires.

✓ 2019: 19 CCS units in operation (34 in projects) worldwide

✓ 2022 (sept.) → 30 units CCS in operation (196 in projects)
Global CCS Institute's 2022 Status Report

⚠ 2019-2040: accords de Paris...multiplier x 100 le nombre d'installations industrielles équipées CCS par an, de 19 à plus de 2 000 d'ici 2040.



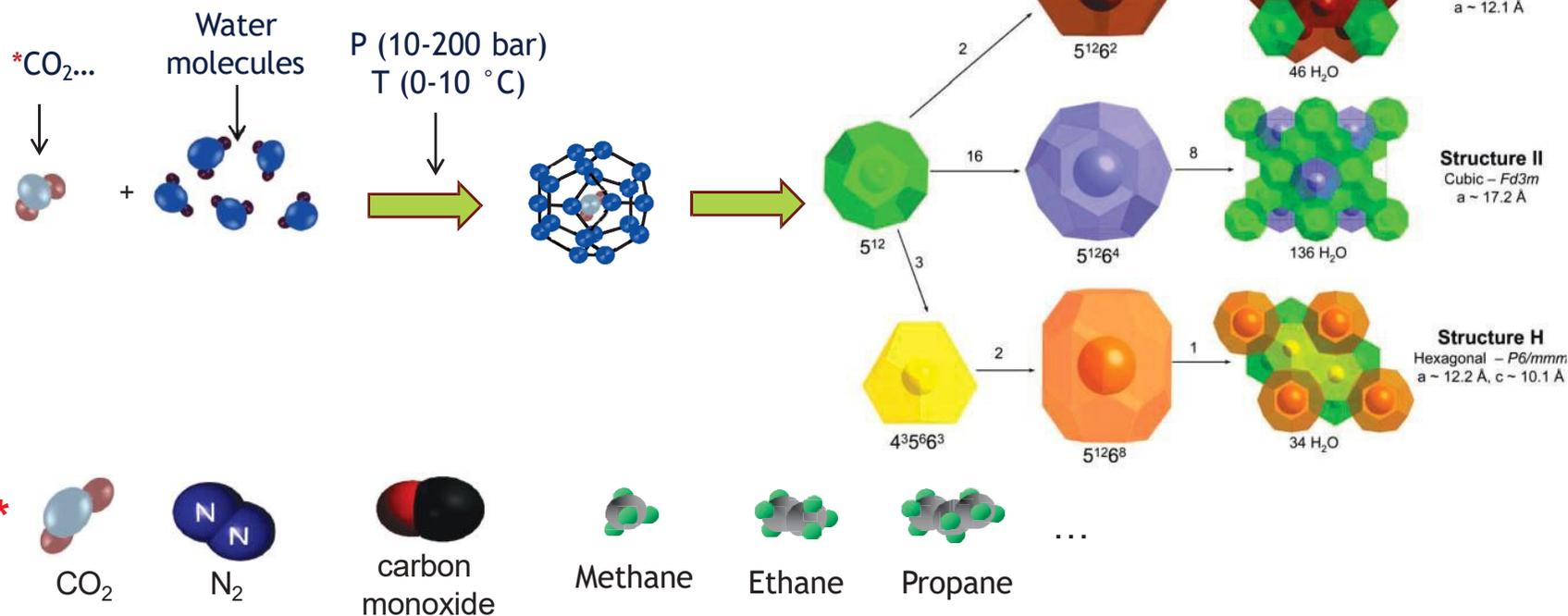
→ Objectifs: développement de techniques durables et efficaces
→ technologie « Hydrates »

Rappel:

- ❑ Les hydrates existent à l'état naturel = fonds marins, sols gelés
- ❑ Ils renferment de grandes quantité de méthane (réservoir de méthane gigantesque: 1500-80000 GtC >> 220 GtC (pétrole)...
- ❑ Source d'énergie (gaz naturel) jusqu'en 2060
- ❑ Risque pour l'environnement : tsunamis, climat...



II. Définition (structure, formation)



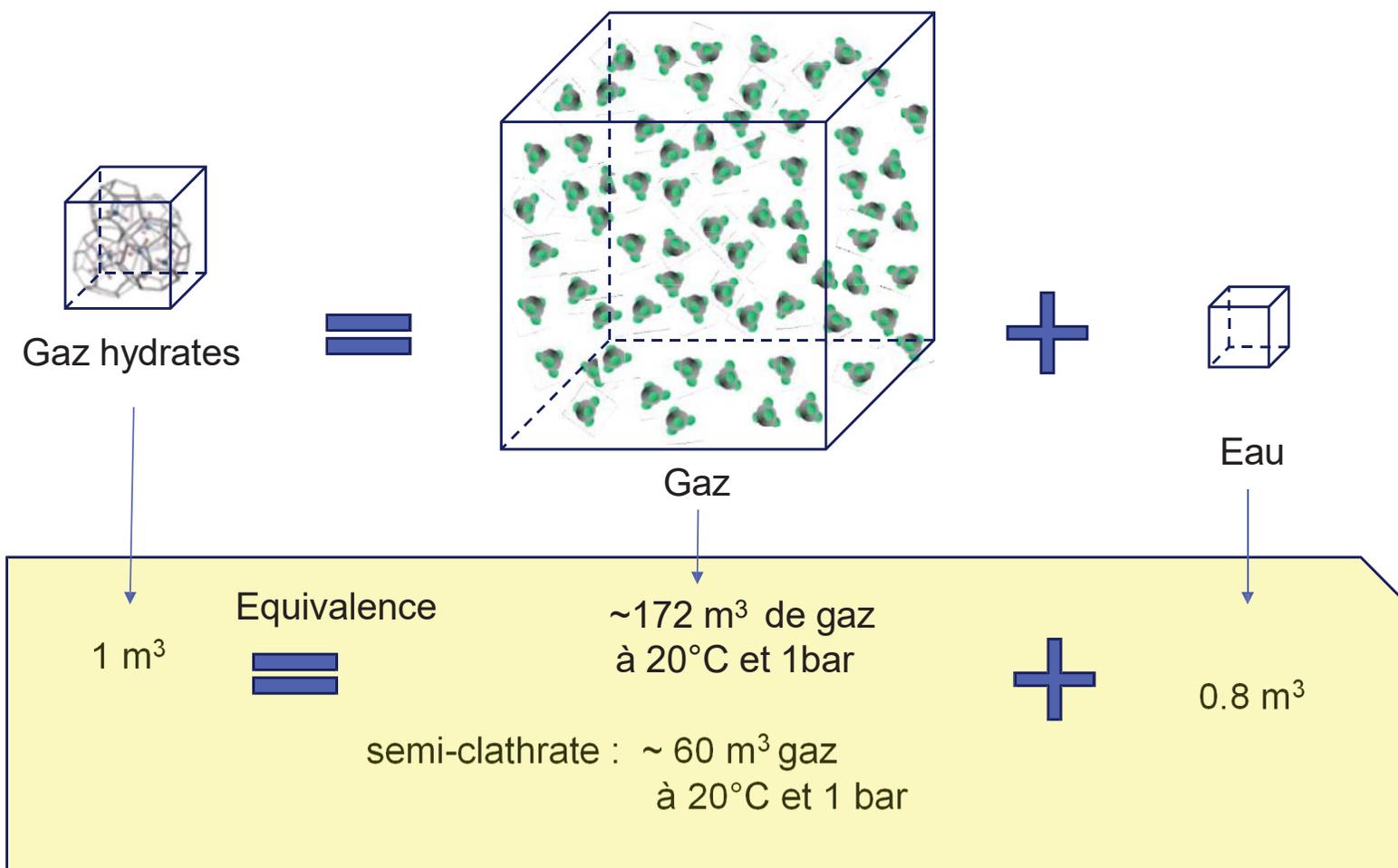
Composés cristallins

Les cages sont formées de molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène.

Les cages contiennent des molécules de gaz

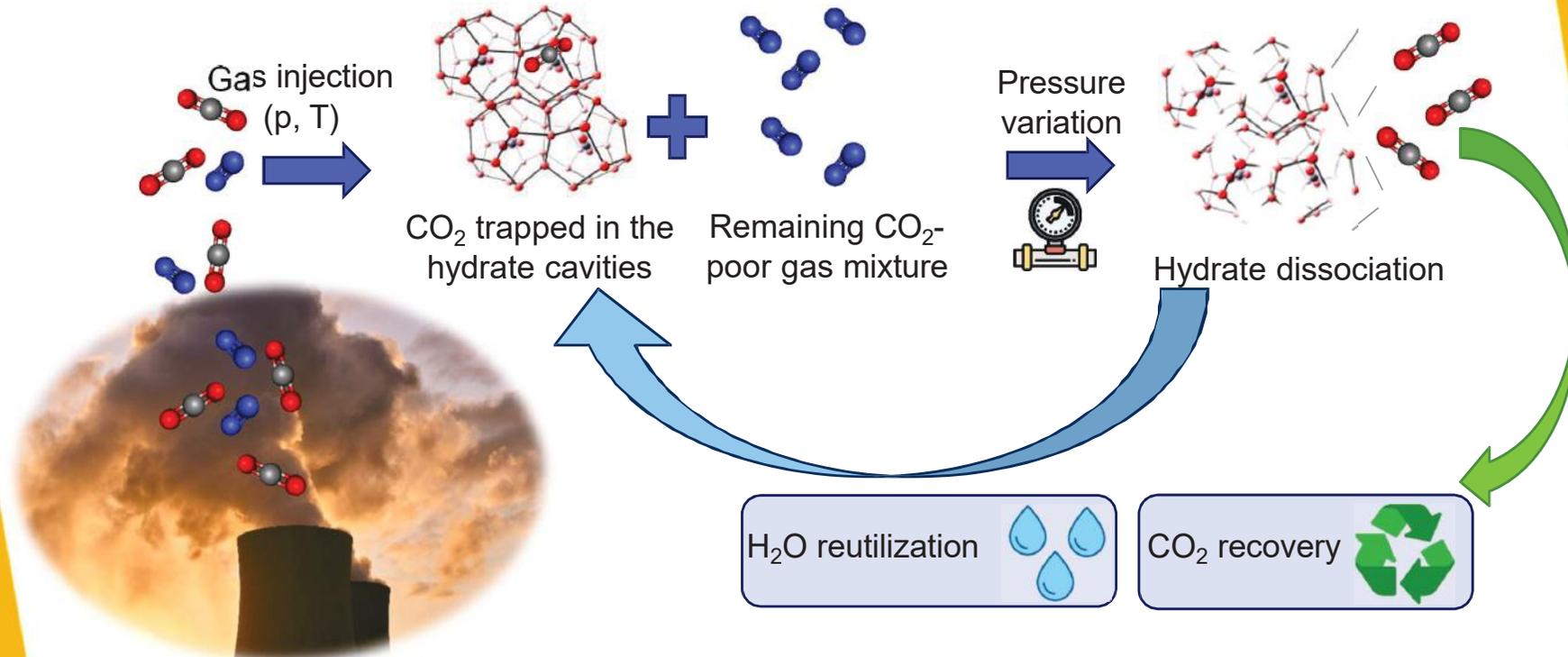
Les cages sont stabilisées par les forces de van der Waals

Propriétés des hydrates de gaz: grande capacité de stockage

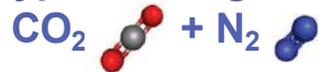


III. Application à la capture des gaz de combustion

Principe:



Industrial typical flue gas mixture:

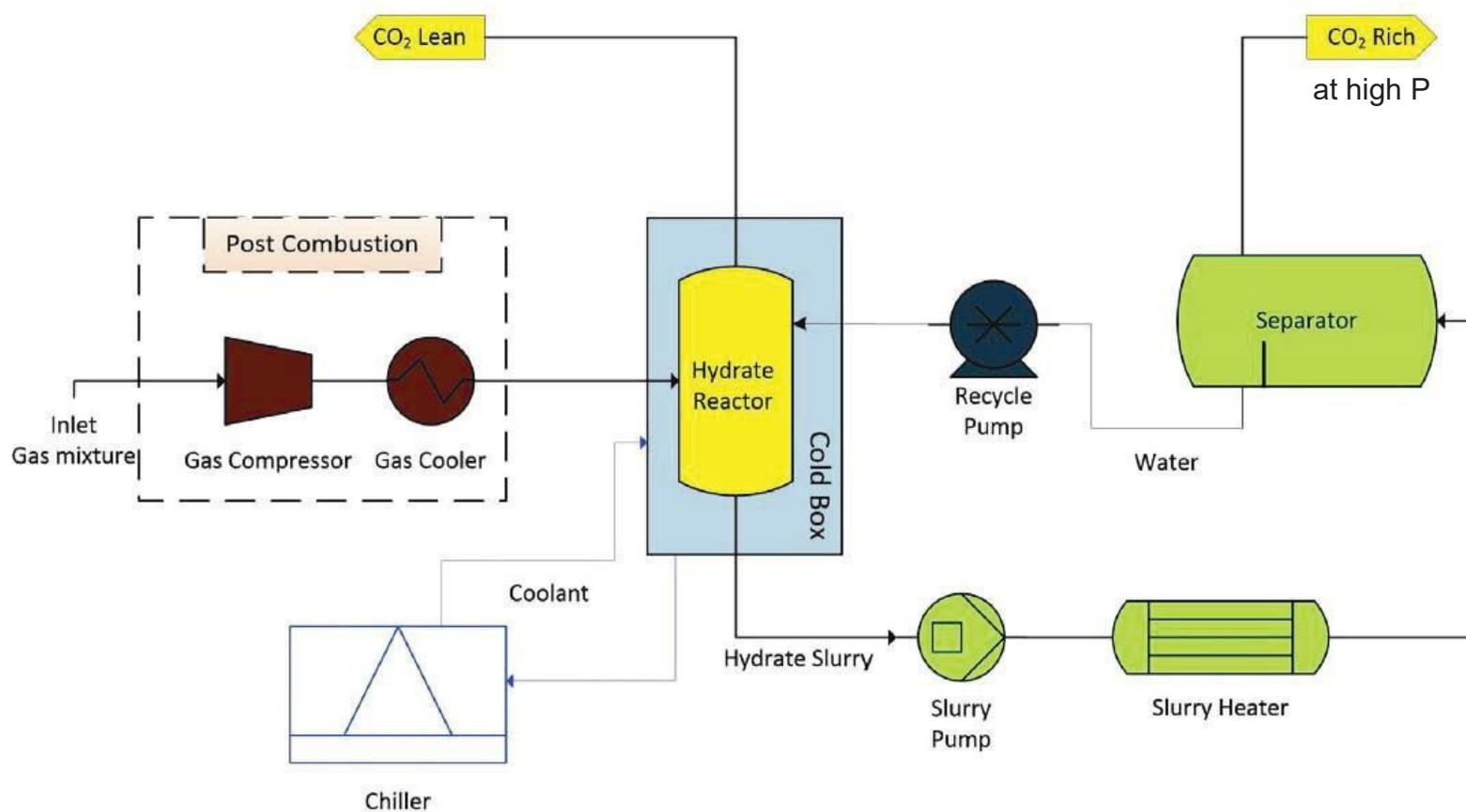


(3 - 35%CO₂ Post-combustion)

HBSP patented for CO₂ capture by D.F. Spencer

Spencer, U.S. Patent 5700311, 1997; Spencer U.S Patent 6106595, 2000; Spencer et al., U.S. Patent 6352576, 2002

Design conceptuel du procédé 'Hydrates' basé sur la separation



Avantage inhérent du procédé aux 'hydrates' (HBCC)

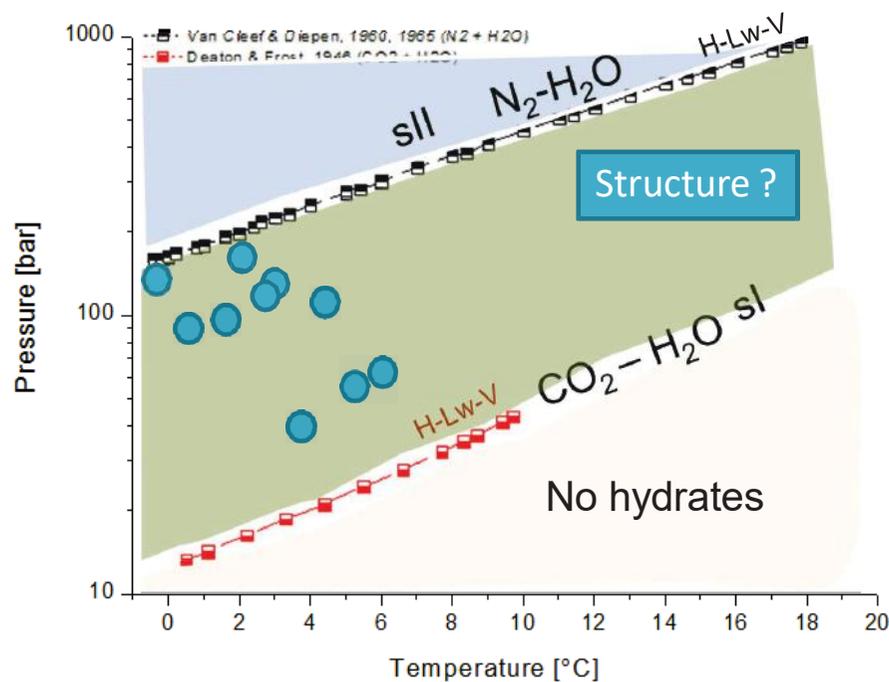
- Cheng et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022
 - ✓ Le HBCC est un procédé à base d'eau donc « peu cher et durable » : additifs promoteurs à faible pourcentage en poids
 - ✓ Le procédé HBCC tolère les impuretés dans le gaz d'alimentation : le soufre, les poussières fines et l'humidité ont un impact positif sur la formation d'hydrates
 - ✓ Les hydrates ont une capacité de stockage théoriquement élevée

Comparaison

Hydrates: capacité de captage de 24 à 30 wt% dans l'hydrate

Amines (30wt% MEA solution): capacité d'absorption de ~0.4 kg CO₂/kg MEA,
⇔ capacité de stockage de CO₂ de 12 wt% Nguyen et al. *Appl. Energy* 2022

Cas d'étude: séparation CO₂ - N₂



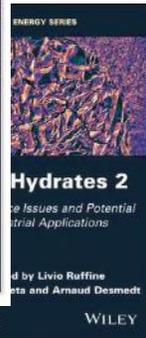
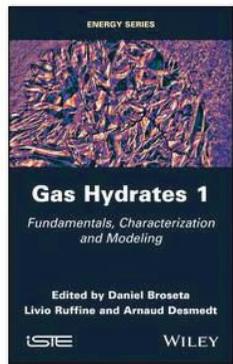
Système (CO₂+N₂)-H₂O

(1) Hydrate composition ?

(2) Selectivité / stockage ?

$$sII > sI$$

Développement analytique et méthodologiques par spectroscopie Laser Raman pour caractériser le procédé HBCC

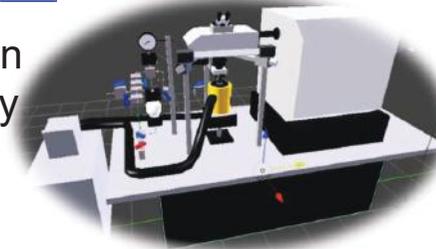


Gas Hydrates 1, *Fundamentals, Characterization and Modeling*

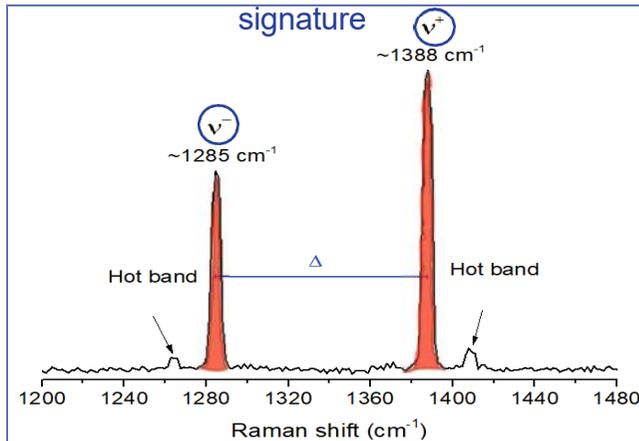
Chapter 2 *Spectroscopy of gas hydrates*, Chazallon et al., ISTE-Wiley, 2017

Gas Hydrates 2, *Geo Science Issues and Potential industrial applications*

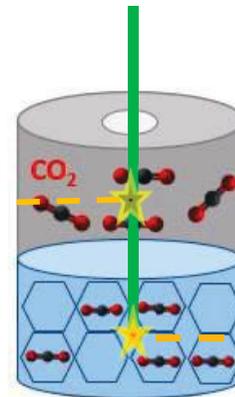
Laser Raman spectroscopy



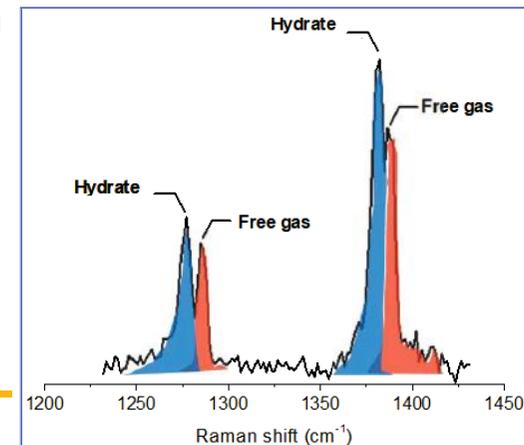
Characteristic CO₂ *free gas* spectral signature

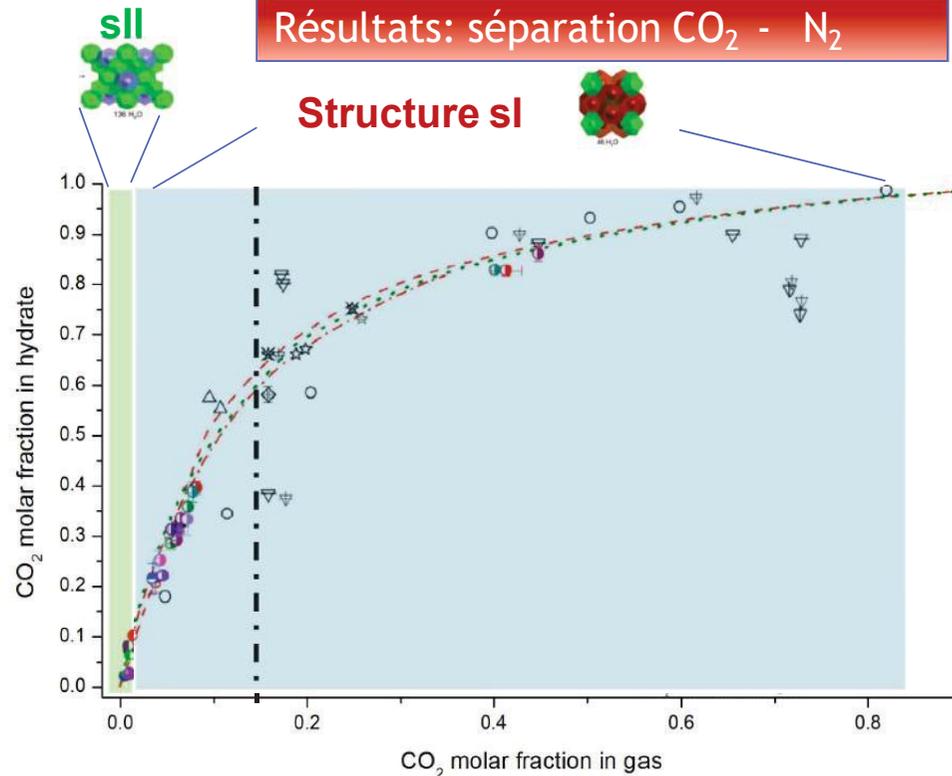


Laser $\lambda=514.5$ nm



Characteristic CO₂ *hydrate* spectral signature

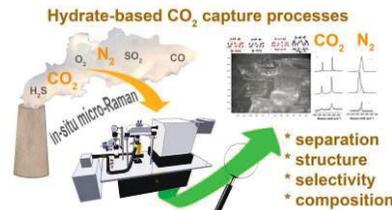




Selectivity and CO₂ capture efficiency in CO₂-N₂ clathrate hydrates investigated by in-situ Raman spectroscopy

Bertrand Chazallon¹, Claire Pirim²

¹ Univ. Lille, CNRS, UMR 8531 - PhLAM (Physique des Lasers, Spectre et Matière), CITEA - Centre d'Innovation et de Recherche Avancée en App. Sciences, F-59000 Lille, France



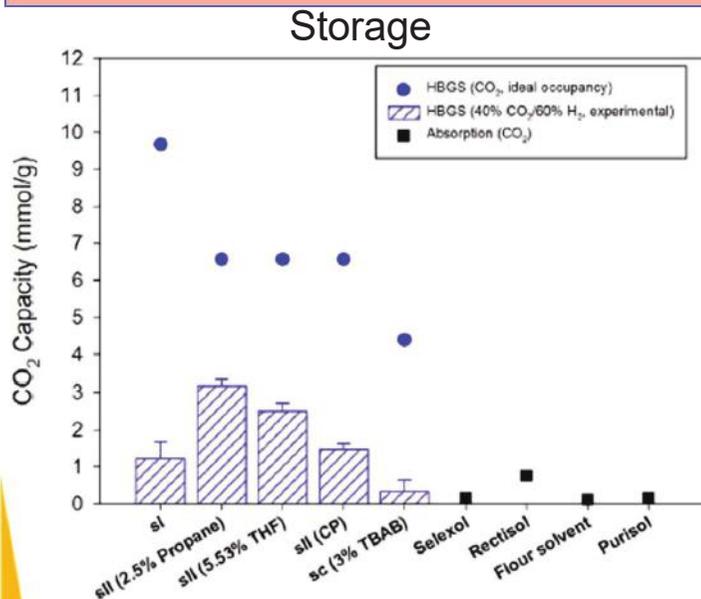
Chazallon & Pirim, Chem Eng J 2018

- En une étape: la fraction de CO₂ atteint ~ 45-55% (pour 10% initial)
- En deux étapes, la fraction récupérée pourrait dépasser 80 %
 - sélectivité ~ 8

↳ Optimisation possible en 1 étape avec des promoteurs
→ meilleure sélectivité ~14-21

Estimation comparative en pré-combustion (séparation CO₂ - H₂)

System cost-effectiveness varies with operating conditions



CO₂ uptake capacity in HBSP x 3.3 to 4.1 compared to Rectisol solvent

Technology	Hydrate: US\$ / tons CO ₂ captured	Amine-based US\$ / tons CO ₂ captured	Zeolith or PSA, ESA, ect
IGCC Plant	8.5	59	64
SIMTECH 40%CO ₂ /60%H ₂	18 (90% removal)	30-50	>50

Ho et al Ind. Eng. Chem. Res. 2008.
 Tam et al., First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, USA 2001
 Xu & Li RSC Advances 2014



Babu et al., Energy, 2015

Commercialization potential exist

Cost assessment: production cost of CO₂ capture

Technology	NFBF shaft injection	CBF top gas	NFBF plasma	CBF flue gas
Hydrate: US\$ / tons CO ₂ captured	22.6	39	21.2	39.8

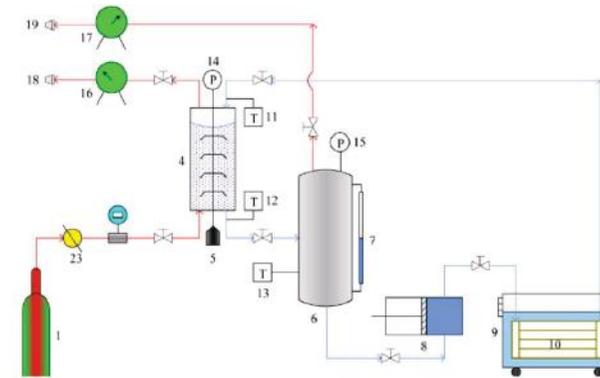
Membrane, Amines
 US\$ / tons of CO₂ captured 20-40

IV Nouveaux développements

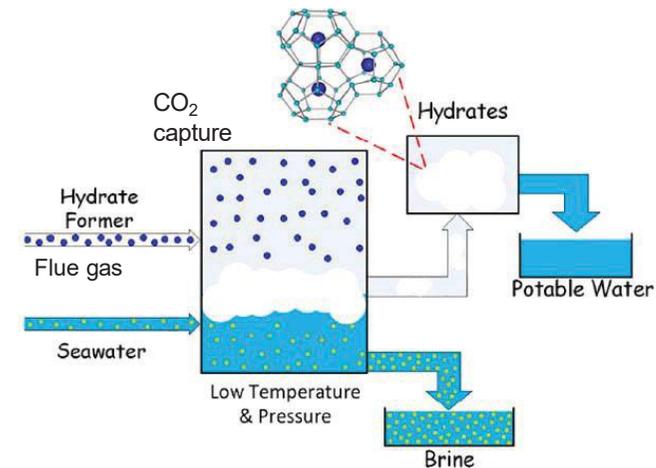
- Conception de l'HBCC en mode continu:
→ Récupération jusqu'à 65 %.
- De nouveaux promoteurs et matériaux chimiques (systèmes poreux), des systèmes hybrides (amines + hydrates) améliorent l'efficacité du processus.

Coût énergétique total simulé:
~ 1.12-2.4 kWh/kgCO₂ in HBCC
À comparer avec
~ 2 kWh/kg CO₂ in MEA-based

Nouveau concept utilisant HBCC:
→ production d'eau potable et captage de CO₂ simultané



Sabil & Partoon, *Current Opinion on Green and Sustain. Chem.* 2018
Sun et al., *Fluid Phase Equil.* 2014



Concept of CO₂ capture by hydrate-based process and simultaneous seawater desalination.

Xu et al., *Chinese J. chem Eng.* 2020

Résumé et directions futures

- ❑ La technologie 'Hydrates' pour le captage est une alternative durable et à fort potentielle
- ❑ A l'échelle du laboratoire: la méthode HBCC permet un captage efficace du CO₂.
→ Le développement à l'échelle du pilote existe...
- ❑ Les performances ultimes de la technologie peuvent être atteintes à l'aide d'approche combinées: chimiques (promoteurs, matériaux poreux...) et mécaniques (réacteurs agités, ...)
- ❑ Une mise à l'échelle du procédé 'hydrates' aiderait à réaliser une évaluation économique plus juste et d'avancer la maturation du procédé, notamment avec Le développement d'installations continues/semi-continues

Merci de votre attention!



Equipe Physique Moléculaire aux Interfaces Groupe ANATRAC

C. Focsa
M. Ziskind
Y. Carpentier
C. Pirim
B. Chazallon

CERLA
B. Calimet



Centre d'Etudes et de Recherches
Lasers et Applications