
Capture, stockage et utilisation du CO₂

Chemical Engineering, Université de Liège

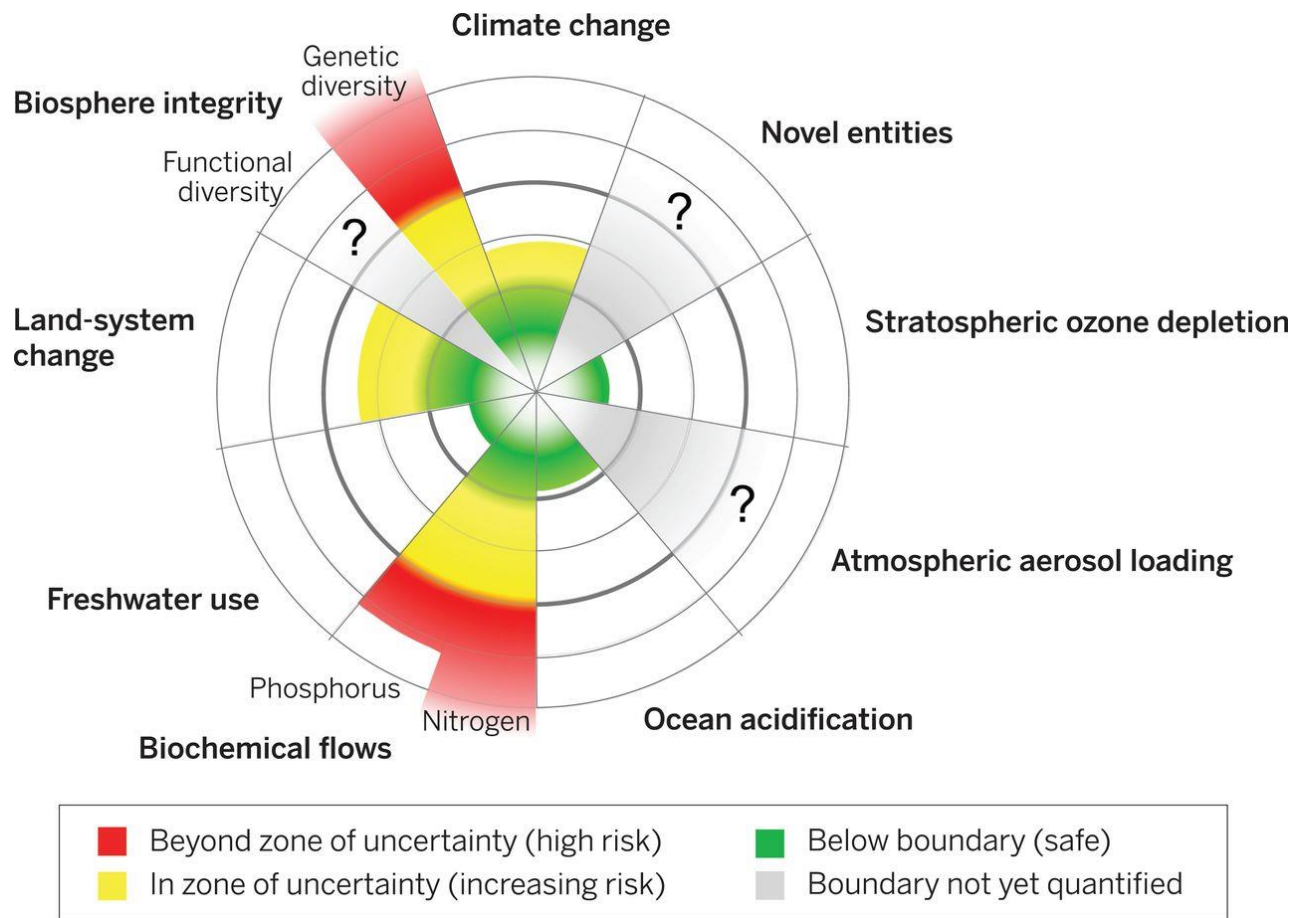
Grégoire LEONARD

Sommaire

1. Des chiffres et du contexte
2. Capture du CO₂ : le filet à papillons ?
3. Stockage
4. Réutilisation du CO₂
5. Conclusions et perspectives

Pourquoi une transition énergétique?

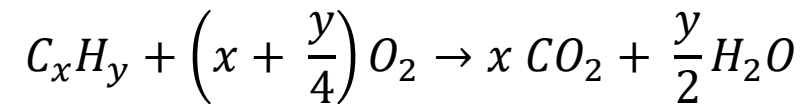
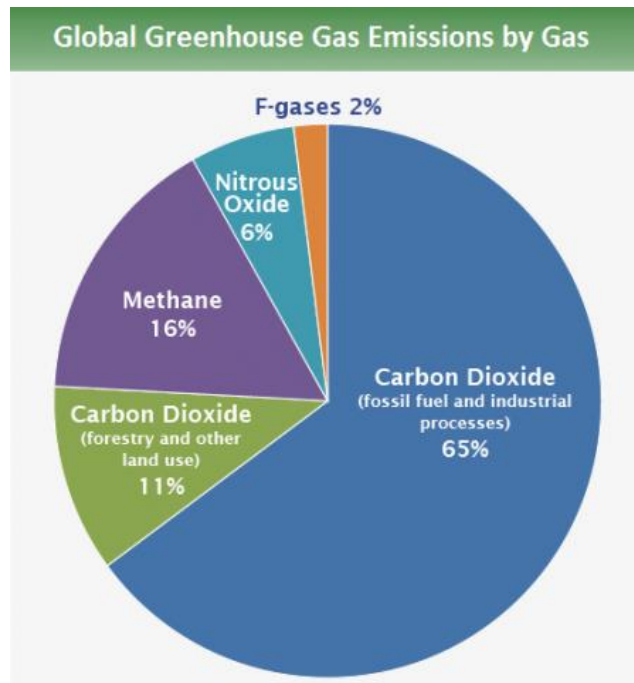
■ Comment conserver un écosystème sûr?



Gaz à effet de serre (GES)



- Un phénomène d'origine naturelle
- Outre l'eau, le CO₂ est le principal GES anthropique



Emissions en 2010:
~ 50 GT CO₂ équivalent

La transition énergétique a déjà commencé

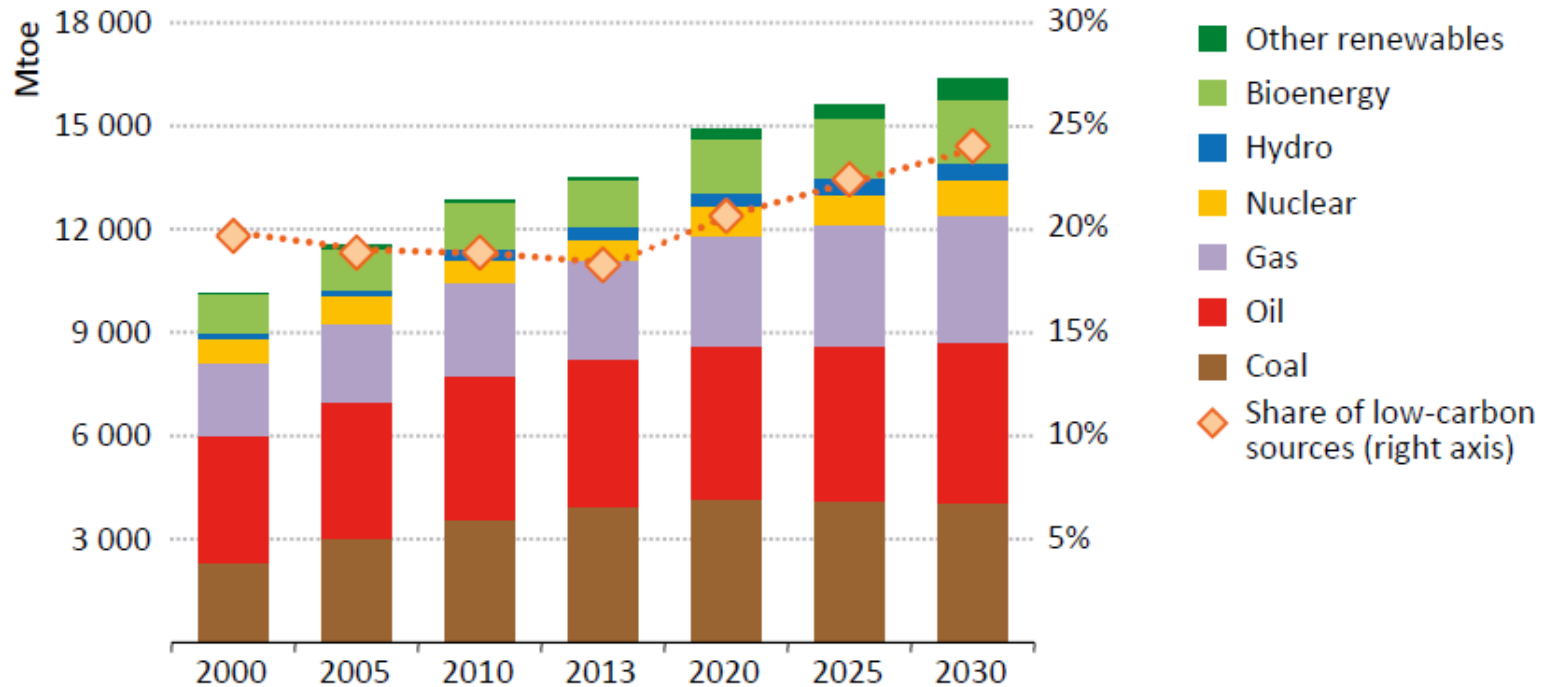


Mais elle doit faire face à des défis en contradiction:

- Réduire les émissions...
- ... tout en augmentant la production!

Répondre à la demande énergétique croissante est déjà un grand défi en soi!

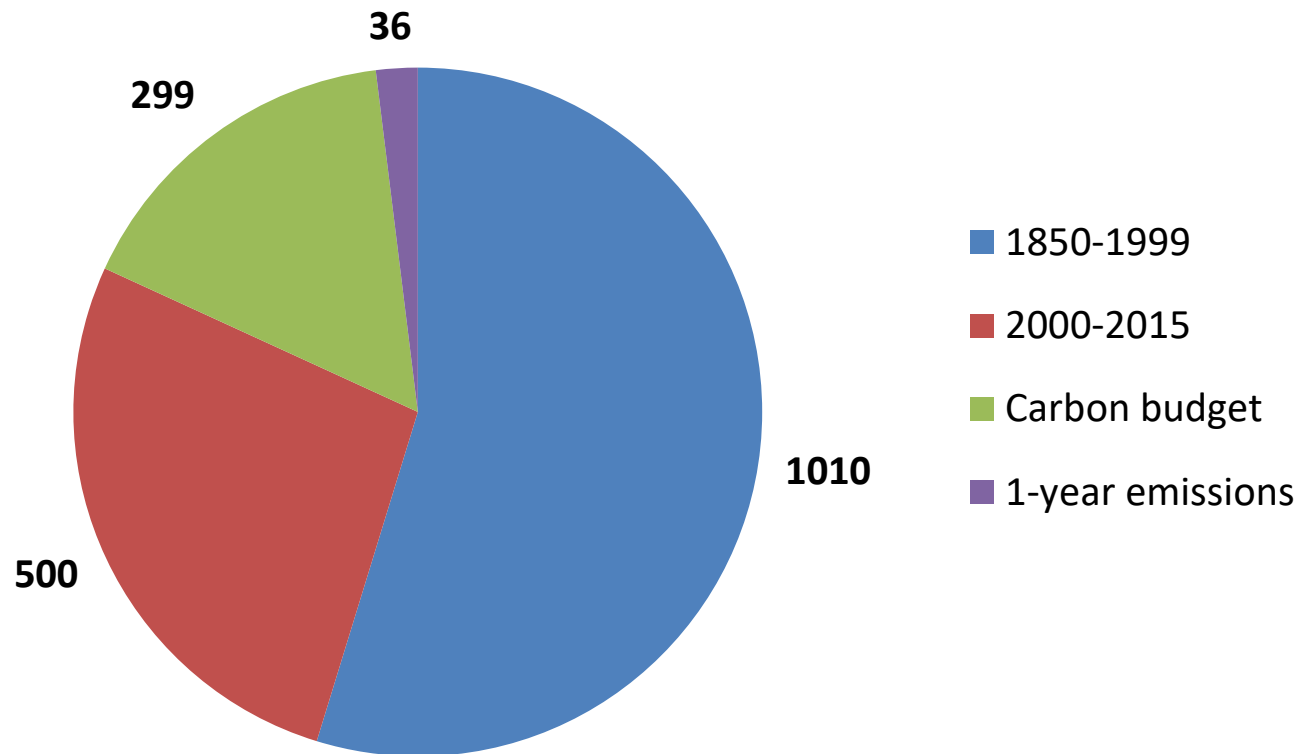
Global primary energy demand by type in the INDC Scenario



Note: "Other renewables" includes wind, solar (photovoltaic and concentrating solar power), geothermal, and marine.

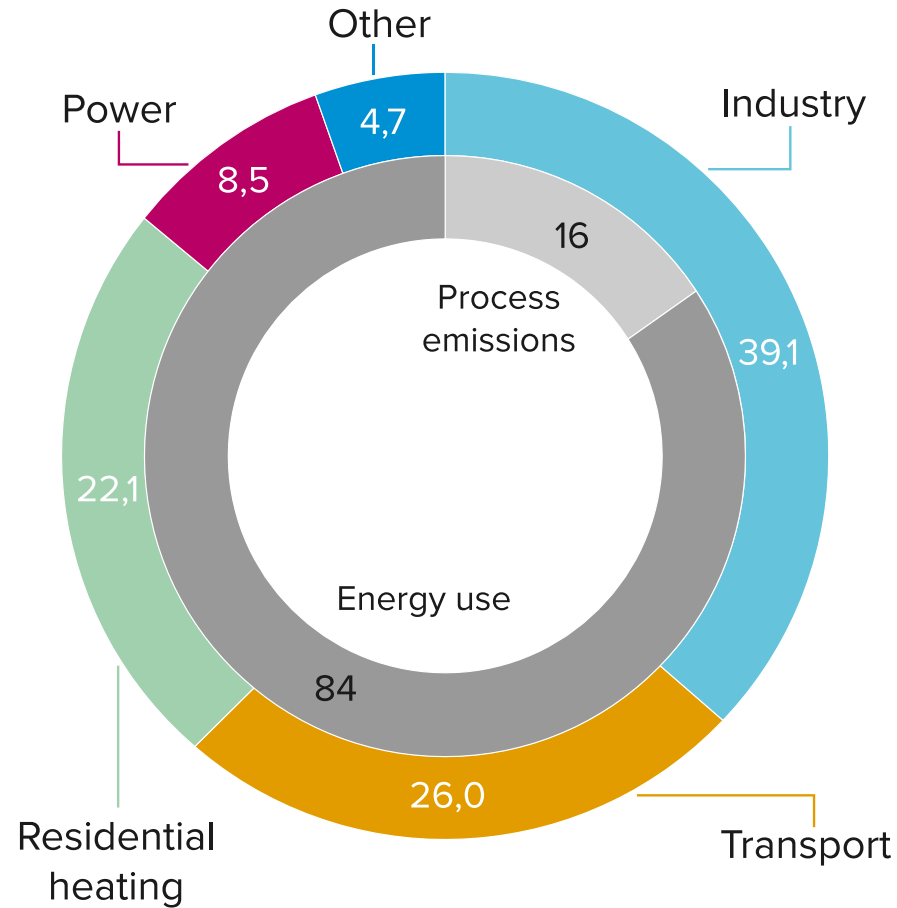
Budget CO₂

Budget CO₂ d'ici 2050 pour 80% de chances de rester sous 2°C



Note: Valeurs in Gt CO₂ eq

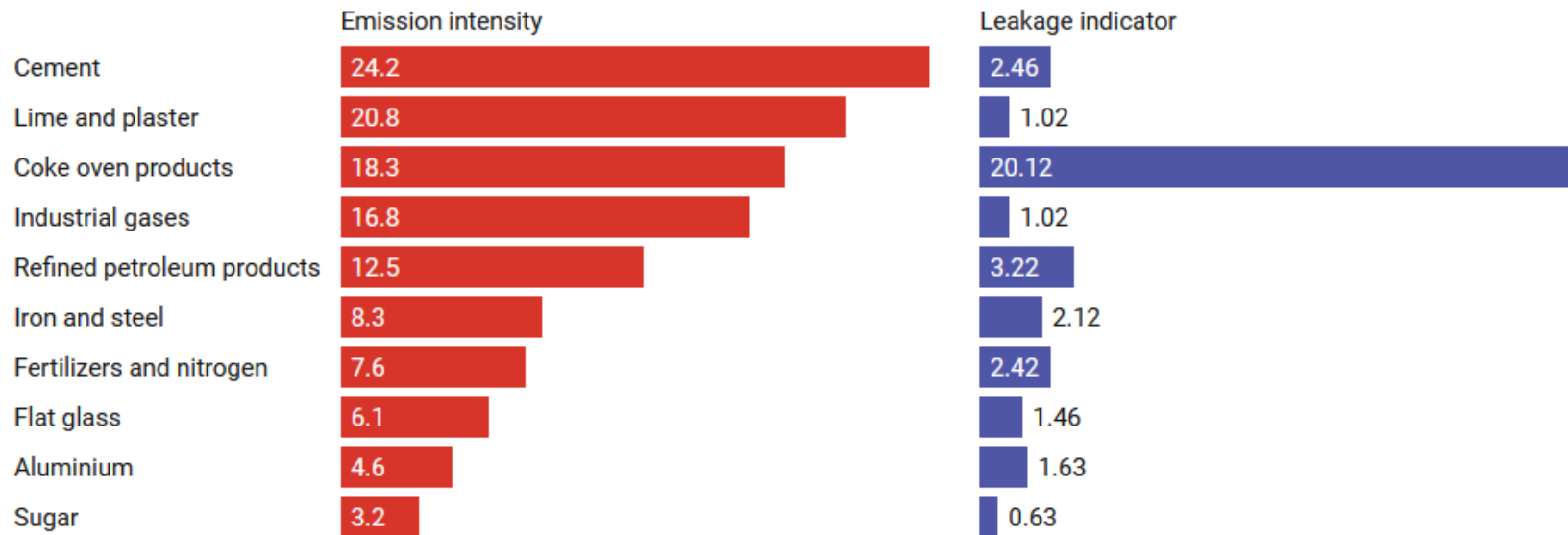
Les émissions de CO₂ en Belgique viennent à 40% de l'industrie (énergie et procédés)



Industries les plus concernées...

Top 10 EU economic sectors with the highest emissions

The industries with the highest emissions also tend to have a high risk of carbon leakage, meaning foreign imports might be substituted for domestic production to avoid a charge for emissions. An indicator over 0.2 is considered at risk for carbon leakage.



Emission intensity is the volume of emissions per unit of GDP. Coke oven products include coke, which is made from coal and used for fuel in furnaces and to manufacture iron and steel.

Chart: The Conversation/CC-BY-ND • Source: [European Commission](#) • [Get the data](#)

Quelques données intéressantes...

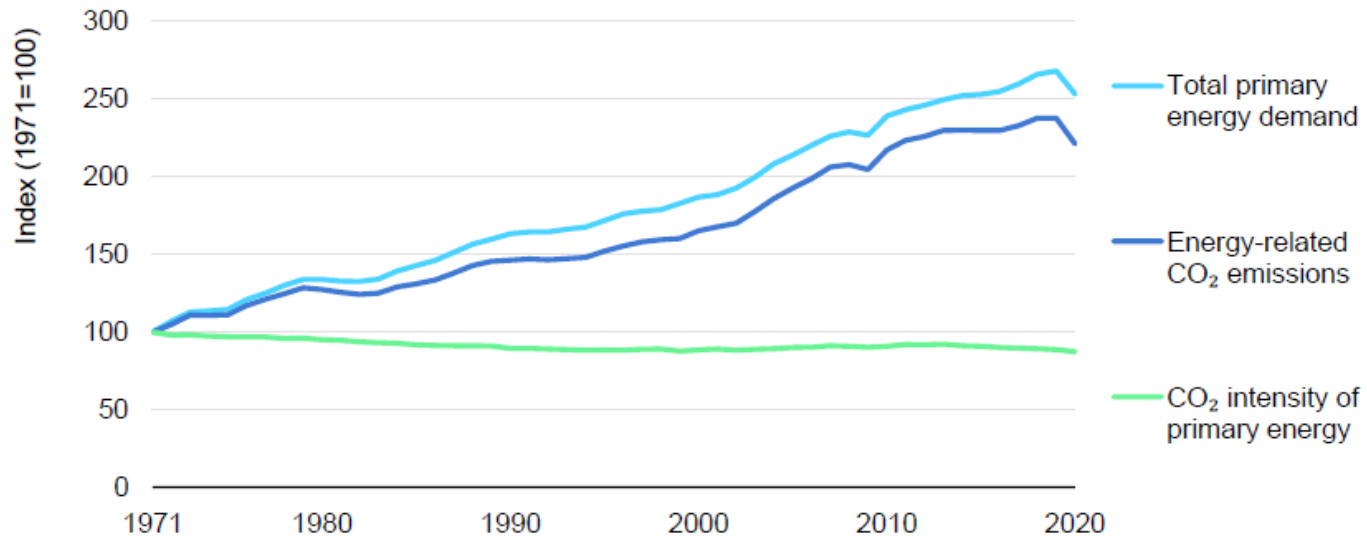
- Emissions CO₂ en Be ~ 100 Mt/a
- Ce qui correspond à ~ 8.6 t/hab.a
 - => 24 kg/jour!!
- Source: Our world in data
 - Related reference: <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>
 - <https://ourworldindata.org/co2/country/belgium>
 - <https://ourworldindata.org/co2-emissions>



Impact de la pandémie

- Impact visible sur les émissions, mais pas sur la concentration en CO₂ dans l'air
- Emissions déjà revenues à leur niveau antérieur

Figure 1.8 Global primary energy demand and energy-related CO₂ emissions, 1971-2020



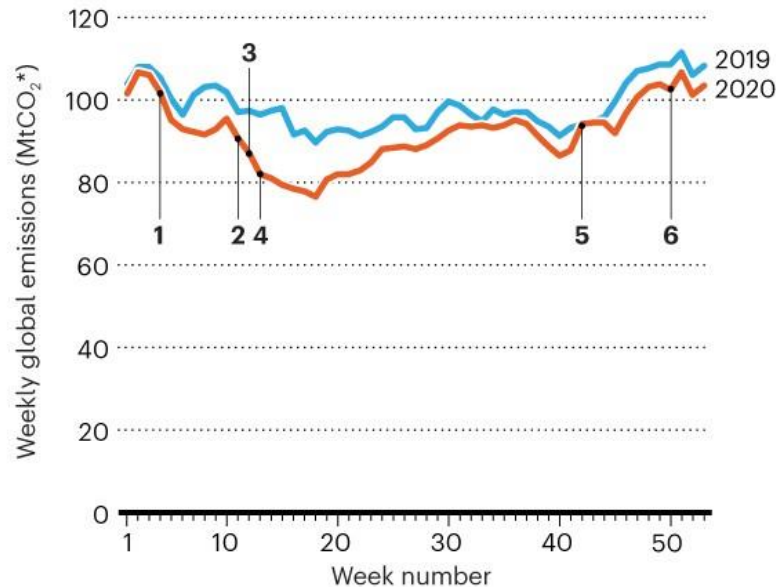
IEA 2020. All rights reserved.

Energy-related CO₂ emissions generally have risen with energy demand since the 1970s; the Covid-19 is set to cause the largest decline in annual emissions over that period.

Impact de la pandémie

EMISSIONS BOUNCE BACK

After a sharp drop early in the pandemic, global CO₂ emissions rose as worldwide economic activity recovered in 2020. This trend continued even though some countries put fresh restrictions in place as coronavirus infections soared.



1. China imposes lockdown on Wuhan, where coronavirus was first detected.
2. Slammed by COVID, Italy issues a national lockdown.
3. California becomes first US state to impose a lockdown.
4. India begins its first nationwide lockdown
5. As Europe surpasses 100,000 new daily infections, countries announce new wave of restrictions.
6. California imposes a 3-week lockdown after registering its highest daily total of new infections.

*Megatonnes carbon dioxide.

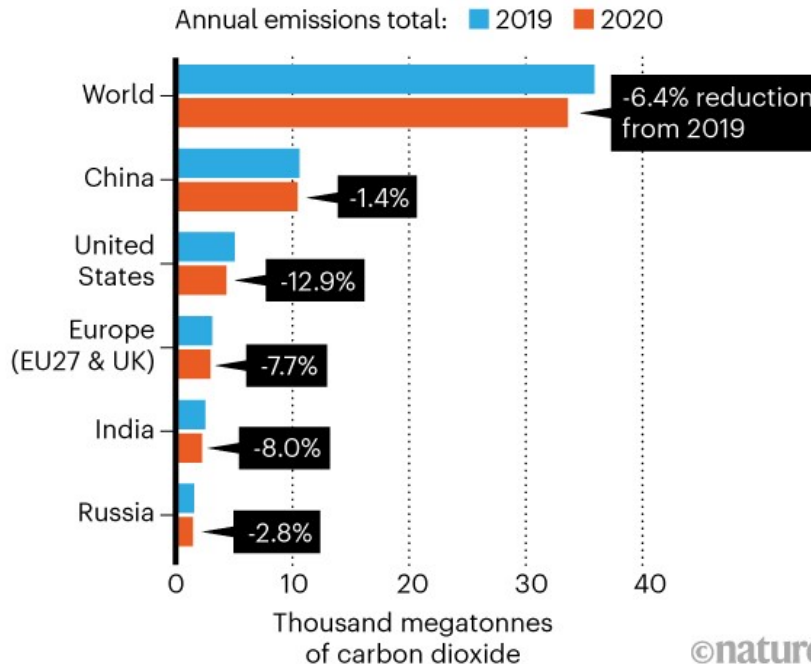
Impact de la pandémie

- -6.4% CO₂ emissions en 1 an (2020)
- Objectifs de Paris : -7.6% chaque année d'ici 2030 pour rester en ligne avec -1.5°C!

CARBON CUTS

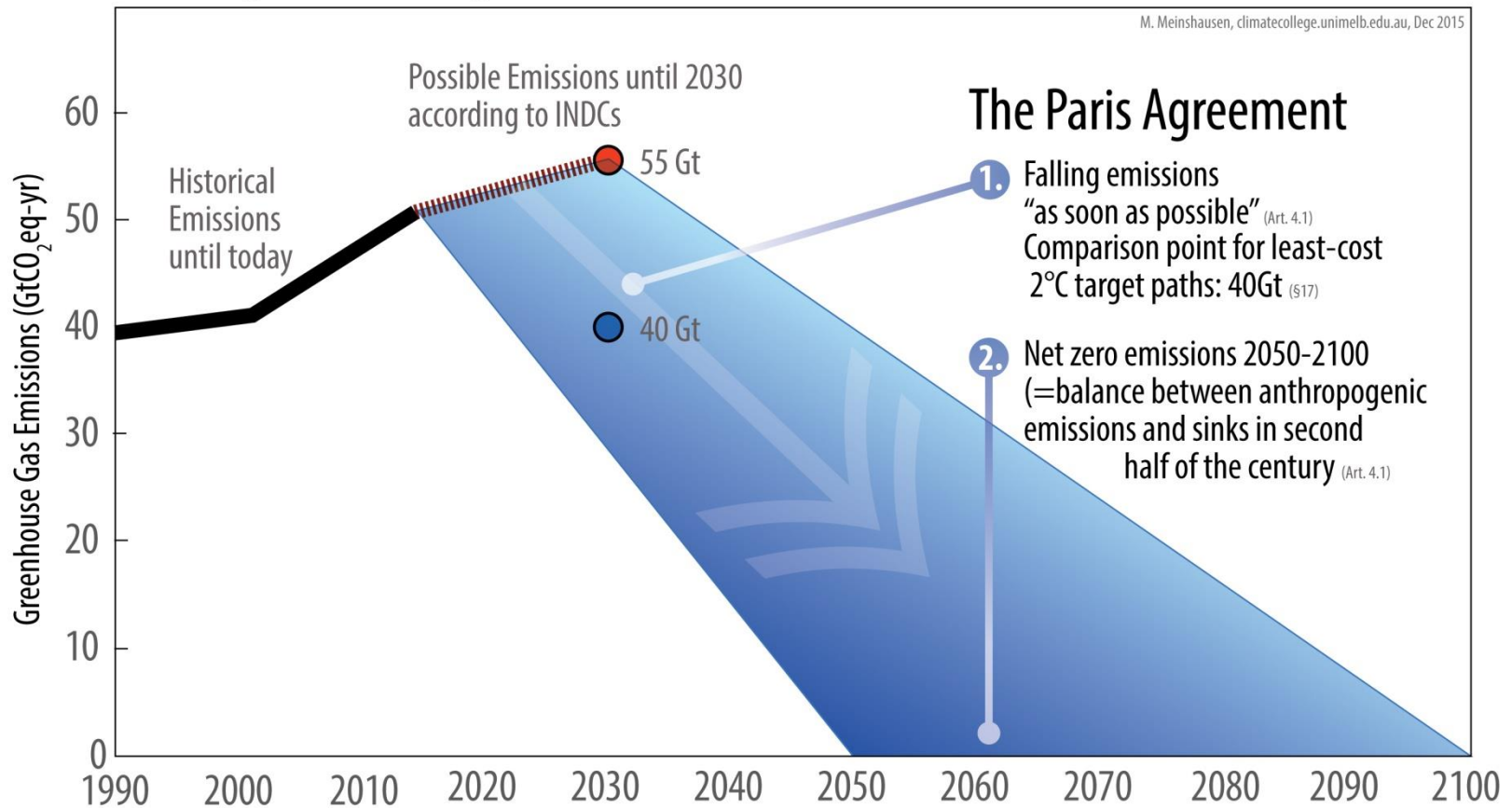
The COVID-19 pandemic took a bite out of CO₂ emissions in many countries, but trends varied. China saw a minor decrease because its economy recovered after outbreaks in early 2020. The United States tallied the largest reduction, driven by outbreaks lasting throughout the year.

<https://www.nature.com/articles/d41586-021-00090-3>



“The COP 21 [...] notes that much greater emission reduction efforts will be required” ...

Global greenhouse gas emissions



Les objectifs européens sont parmi les plus ambitieux!

GHG reductions compared to 1990	2005	2030	2050
Total	-7%	-40 to -44%	-79 to -82%
Sectors			
Power (CO ₂)	-7%	-54 to -68%	-93 to -99%
Industry (CO ₂)	-20%	-34 to -40%	-83 to -87%
Transport (incl. CO ₂ aviation, excl. maritime)	+30%	+20 to -9%	-54 to -67%
Residential and services (CO ₂)	-12%	-37 to -53%	-88 to -91%
Agriculture (non-CO ₂)	-20%	-36 to -37%	-42 to -49%
Other non-CO ₂ emissions	-30%	-72 to -73%	-70 to -78%

Et récemment: objectif neutralité carbone en 2050

- => -100%?

The green deal...

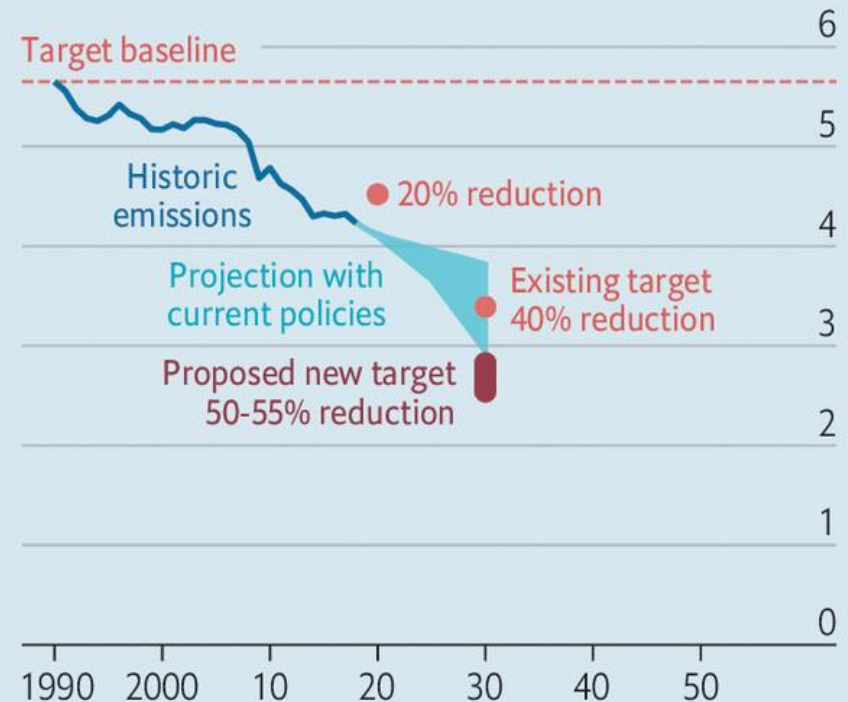
- Neutralité Carbone en 2050
- - 55% CO₂ pour 2030
- RED II: 32% Ren. En. 2030



Cooling it

EU, progress on greenhouse gas targets

Emissions, gigatonnes of CO₂ equivalent per year*

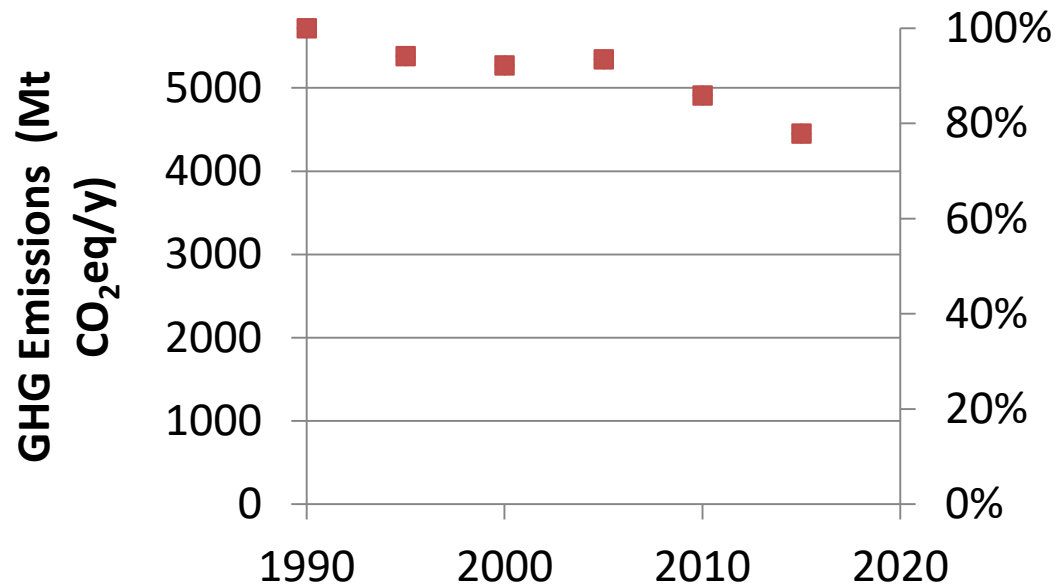


Source: Climate Action Tracker *Excluding land use and forestry

The Economist

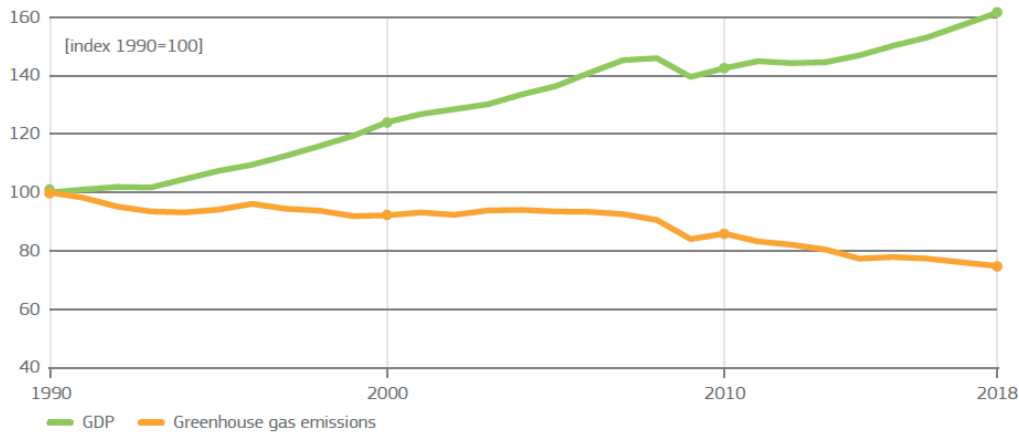
Réussite européenne

GHG Emissions - EU-28



Réussite européenne

Between 1990 and 2018, greenhouse gas emissions **decreased by 23%**, while the economy **grew by 61%**.



EU GDP
up **61%**

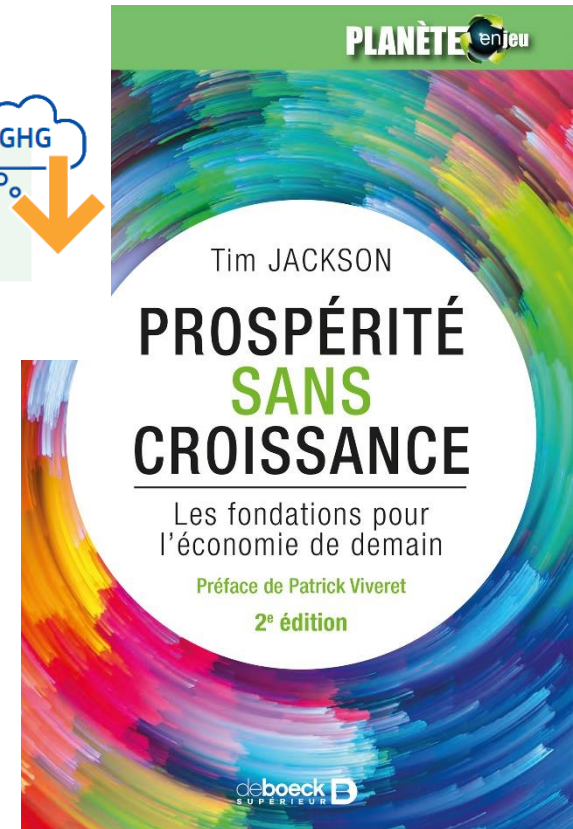
1990-2018

Greenhouse
Gas Emissions
down **23%**

1990-2018

Mais pour quelle raison?

Le découplage entre croissance et émissions est un sujet clé! Voir Tim Jackson, Prospérité sans croissance.



Le découplage est un sujet clé!

- Relation de Kaya, qui lie entre elles de nombreuses variables technico-économiques

$$CO_2 = \frac{CO_2}{MWh} \times \frac{MWh}{k\text{€}} \times \frac{k\text{€}}{\text{hab}} \times \text{hab}$$

Facteur d'émission

Intensité énergétique

PIB

Croissance démograph.

Le découplage est un sujet clé!

- Il y a un lien fort entre croissance économique et énergie!

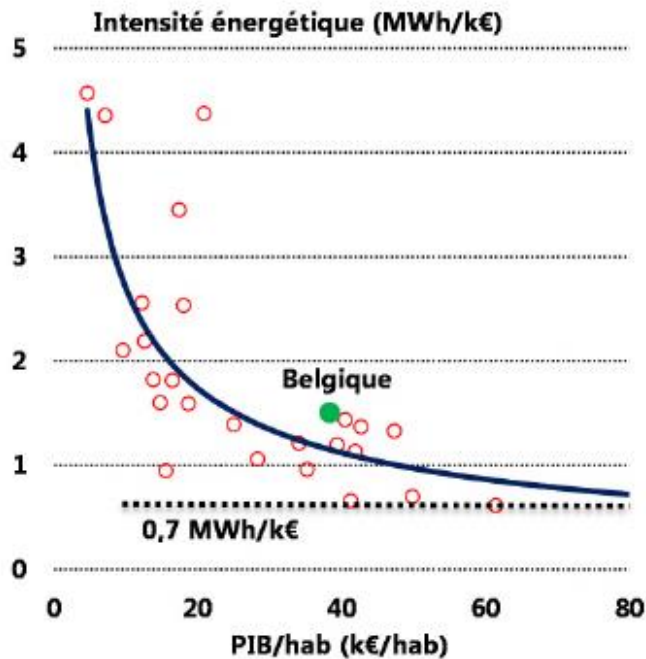


Figure 16 – Intensité énergétique en fonction du PIB/hab
Source des données : BP statistical review 2018 et World Bank

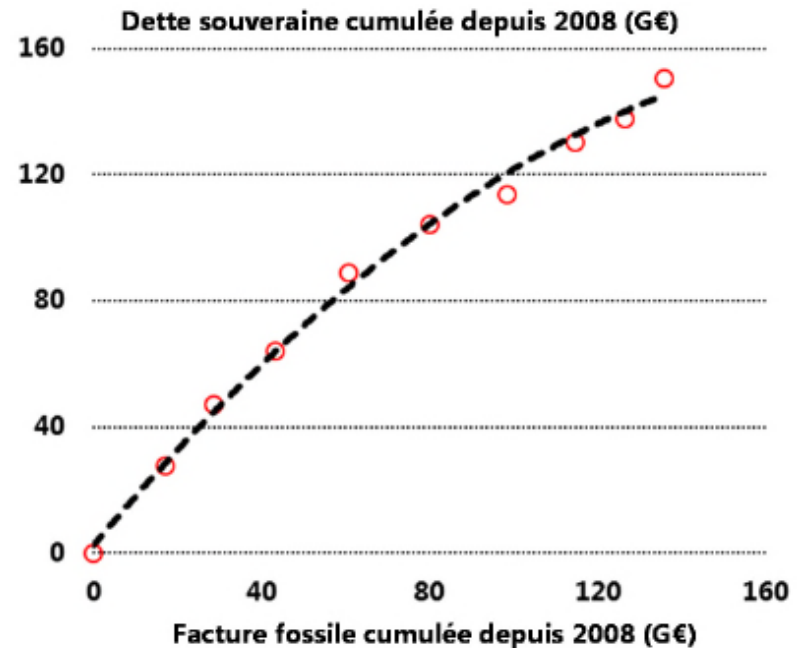
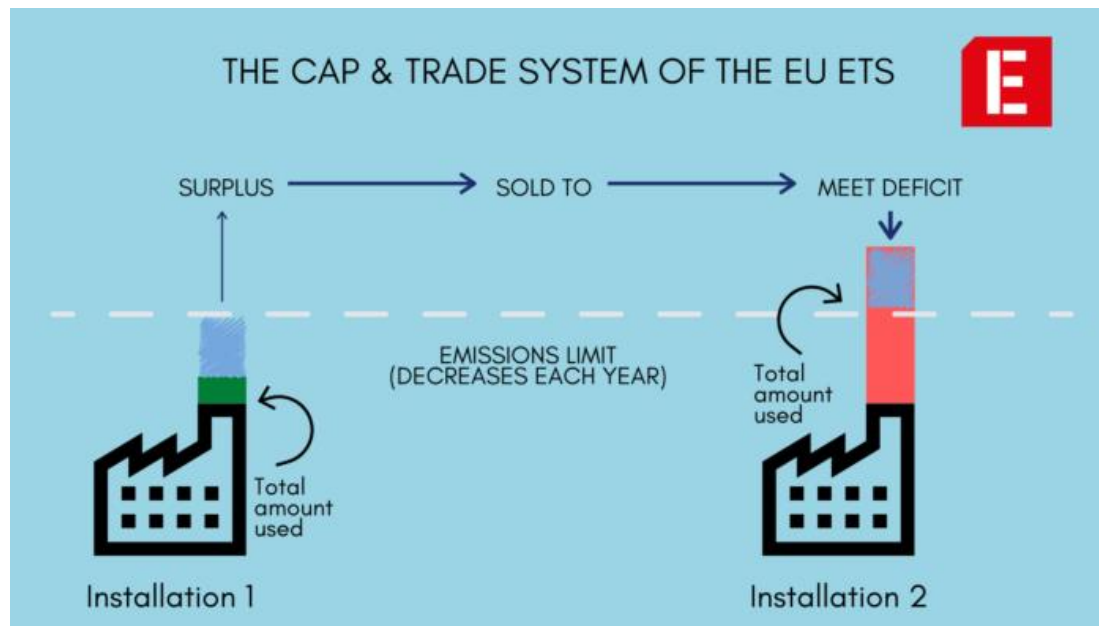


Figure 12 – Corrélation entre l'accroissement de la dette souveraine belge et sa facture fossile
Source des données : Eurostats et BP Statistical Review 2018

Réponses possibles: Exemple UE

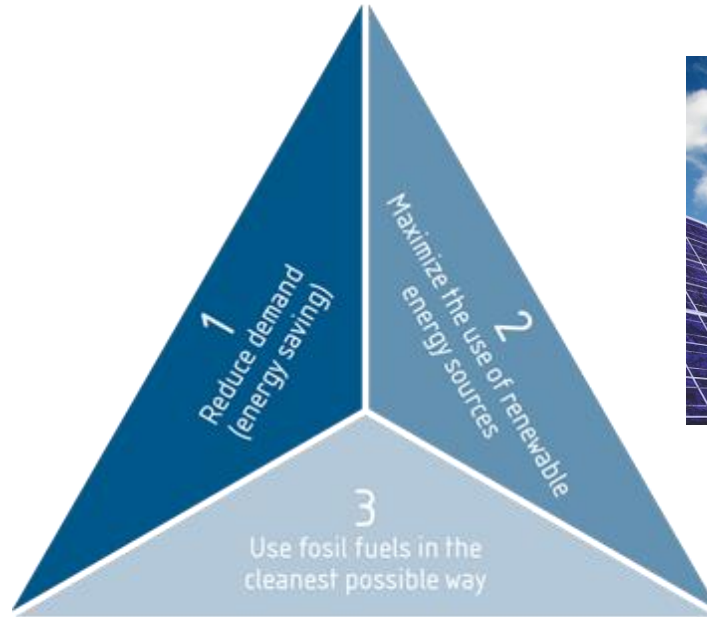
- Développement d'un marché du carbone: ETS



Réponses possibles: Exemple UE

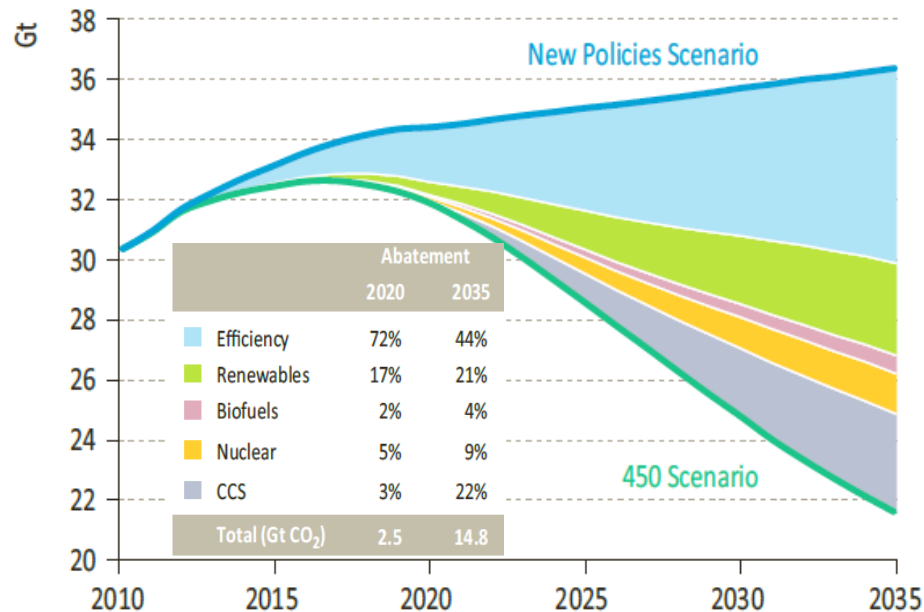
- Monitoring des émissions hors ETS
- Objectifs d'augmentation de l'efficacité énergétique
- Objectifs contraignants pour les émissions de CO₂ des autos et camions
- Législation pour atteindre 20% d'énergies renouvelables en 2020
- Support aux technologies de capture du CO₂

Réponses possibles: TRIAS ENERGICA

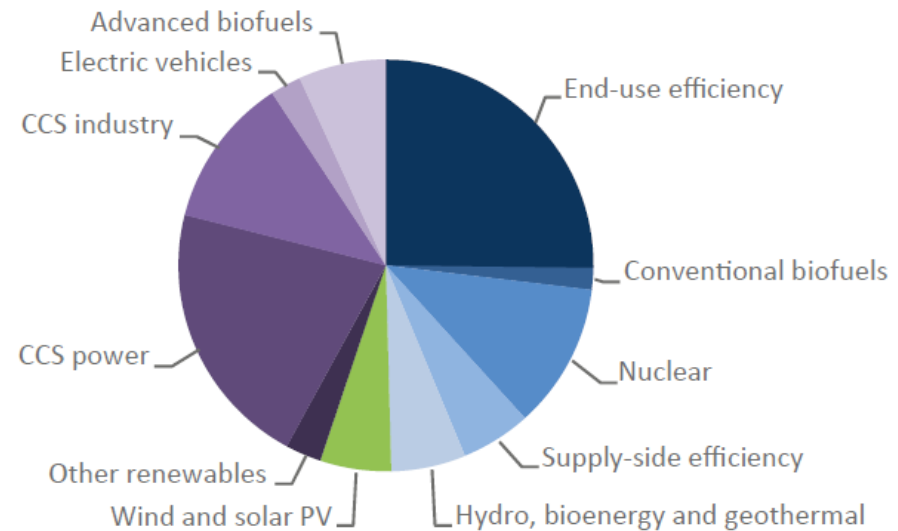


Le CCUS fait partie de la solution

- CCUS = Carbon Capture, Utilization and Storage
 - Capture = mature, flexible, mais cher
 - Ré-utilisation: différentes maturités, en fonction de l'application



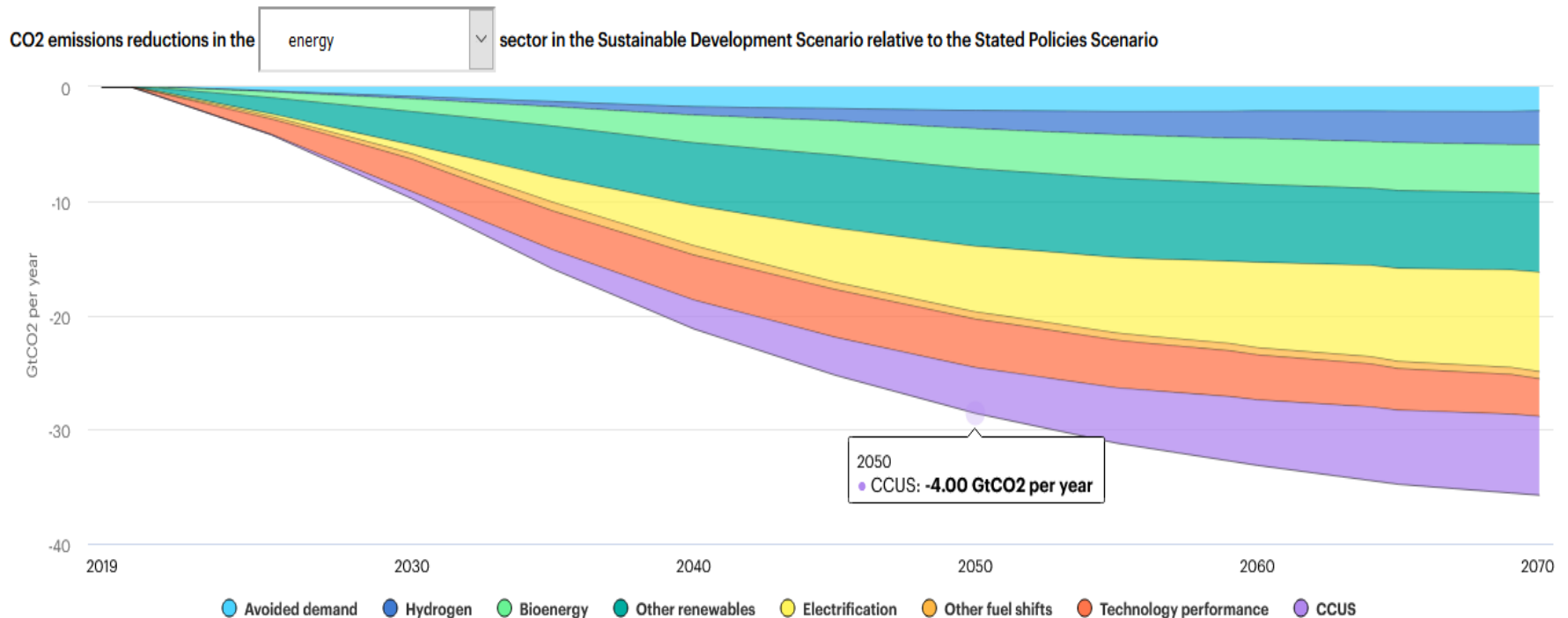
World CO₂ emissions abatement in the 450 Scenario (New Policies Scenario), IEA 2011, WEO2011.



World CO₂ emissions abatement in the 450 Scenario (Bridge Scenario 2015-2040), IEA 2015, WEO special report, Energy & Climate Change

Le CCUS fait partie de la solution

- CCUS = Carbon Capture, Utilization and Storage



IEA. All rights reserved.

Et en Belgique?

- *« Le gaz, qui englobe à la fois les gaz de synthèse (renouvelables), le biogaz et du gaz naturel résiduel brûlé dans des unités thermiques équipées d'un système de capture et de stockage du carbone, représente un tiers (32 % à 33 %) du futur mix électrique. »*
- *« De manière générale, dans les deux scénarios [étudiés], la demande totale d'électricité augmente significativement d'ici 2050, en comparaison avec les niveaux actuels : la demande est jusqu'à trois fois supérieure à celle de 2018. »*

Source: Federal Planning Bureau, Fuel for the future, Working paper 4-20, October 2020

2. Capture du CO₂ : Un filet à papillons?



Une des réponses possibles...

- CCUS : Carbon Capture, Use and Storage
- Principe : récupérer le CO_2 émis, le valoriser, et/ou le stocker de façon à ce qu'il ne contribue plus à l'effet de serre
- Pureté des sources varie entre 0.04% et 100%!
 - => Séparation de fluides
 - En général (cas énergie): mélange de CO_2 , H_2O , N_2 (surtout), O_2 , contaminants divers

Ce n'est pas une nouvelle technologie!

- Technologie exploitée depuis près de 50 ans



India, 2006, Urea production,
2x450 tpd CO₂



Natural gas sweetening with high CO₂ field:
1400 -2800 tpd CO₂

- ~ 250 Mtpa en 2016 (15% CCS, 50% Urée, 35% Autres)

Des avantages et désavantages!

Pour:

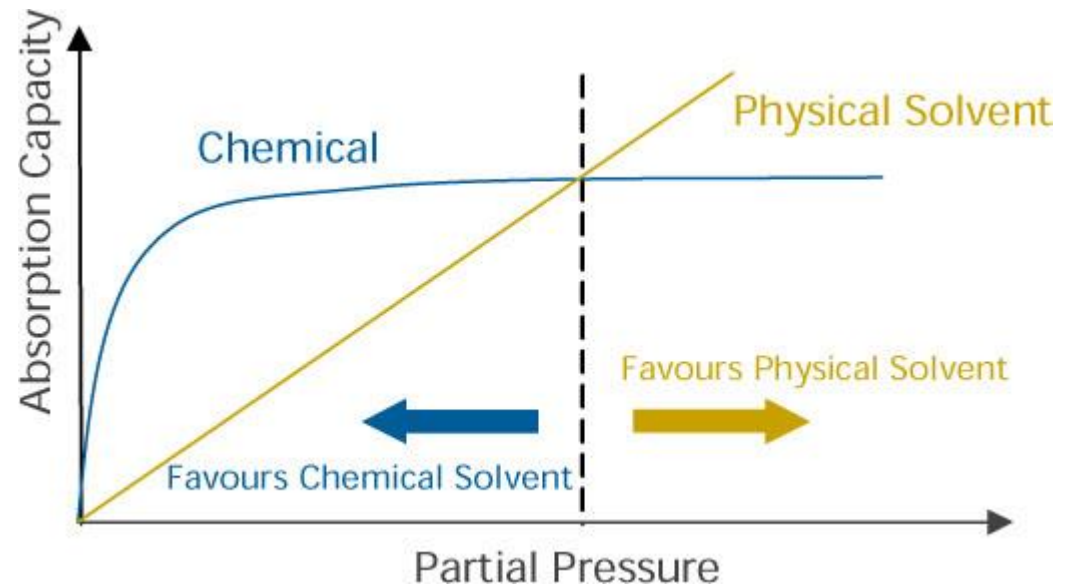
- Rapidement implémentable à grande échelle, pour différentes industries
- Dynamique rapide et contrôlable
- Rétrofit possible sur unités existantes

Contre:

- Investissement important
- Coûts opératoires importants (-10-40% rendement)
- Emissions secondaires

Séparation du CO₂: comment faire?

- Eviter les mélanges
- Absorption
 - Physique
 - Chimique
- Adsorption
- Membranes
- Separation cryogénique
- Autres...



Différentes configurations existent

1. Procédés industriels (cimenteries, aciéries...)

=> CO₂ produit **hors combustion**

2. Brûler le combustible avec de l'oxygène pur

=> **Combustion Oxyfuel**

3. Capturer le CO₂ des fumées de combustion

=> **Capture post-combustion**

4. Enlever le C du combustible par gazéification

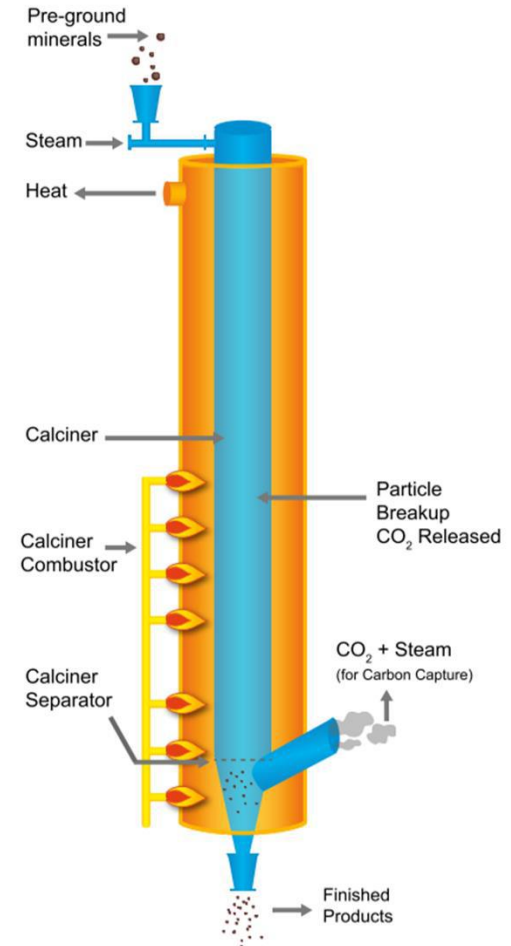
=> **Capture pré-combustion**

Procédés industriels: exemple

1. CO₂ ne résultant pas de la combustion

- Cimenterie
 - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
 - Potentiel : -60% CO₂
 - Haute température $\rightarrow 1000^\circ\text{C}$

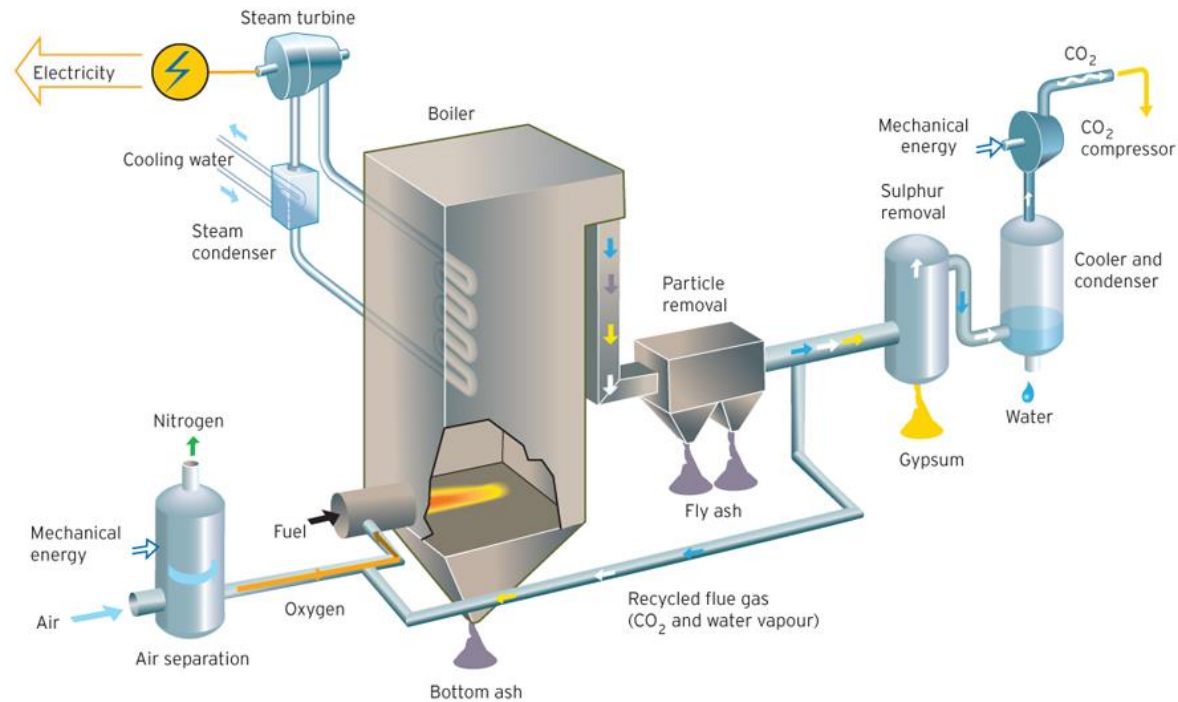
- Pilote à Lixhe (Visé)
- Fin de la construction: 2019
- Investissement: 21 M€



Combustion oxyfuel

2. Combustion avec de l'oxygène pur

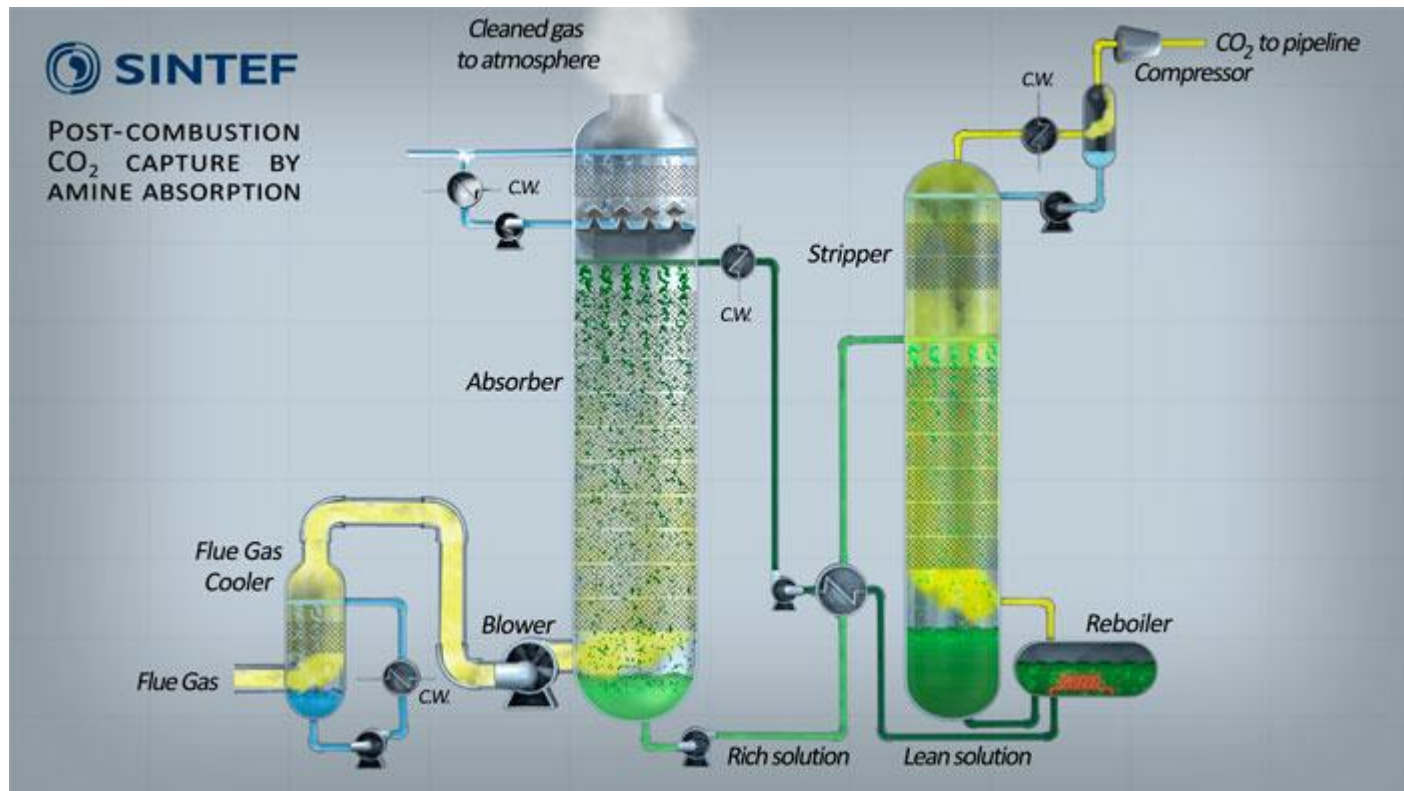
- ❑ Séparation de l'air en O_2 et N_2
- ❑ Pas encore de projet à échelle commerciale



Capture post-combustion

3. Capture du CO₂ dans les gaz de combustion

- Procédé d'absorption-régénération



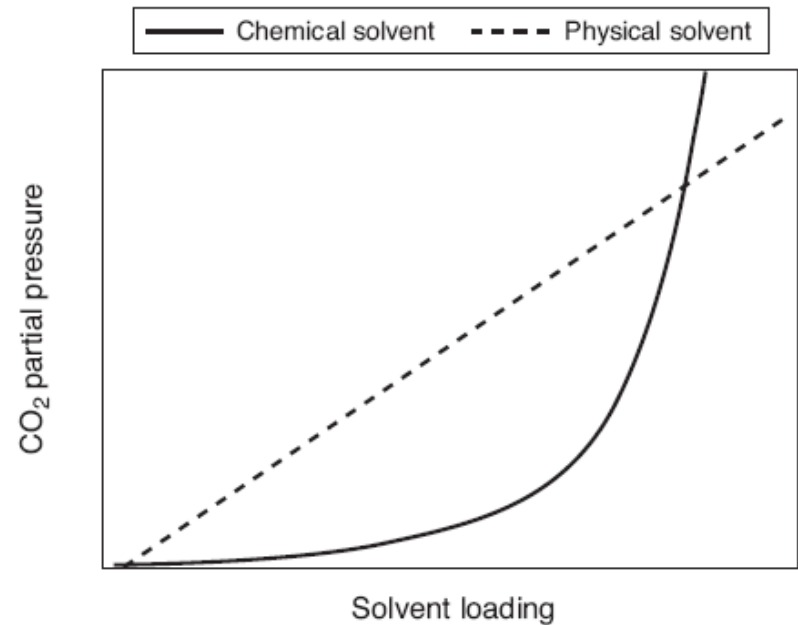
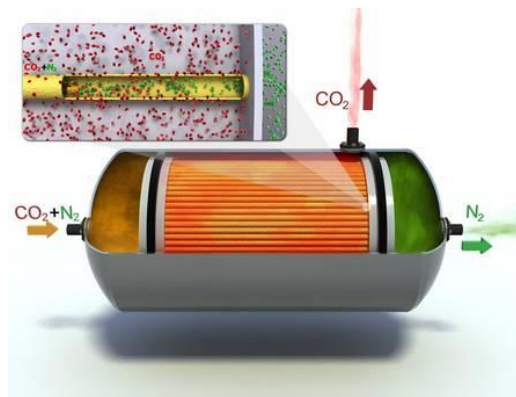
Capture post-combustion

■ Techniques commerciales:

- Solvants physiques
- Solvants chimiques

■ En développement:

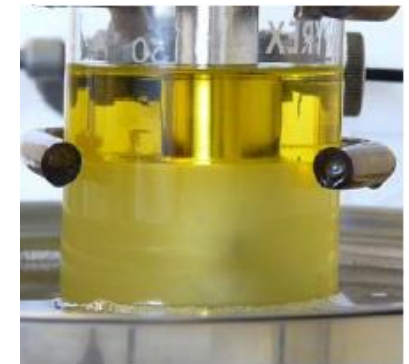
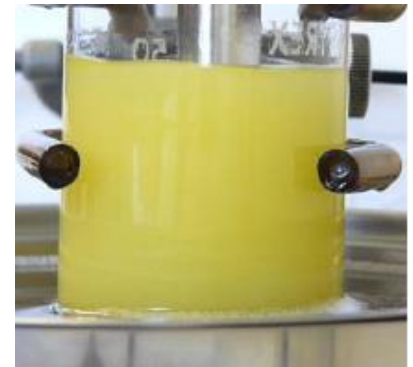
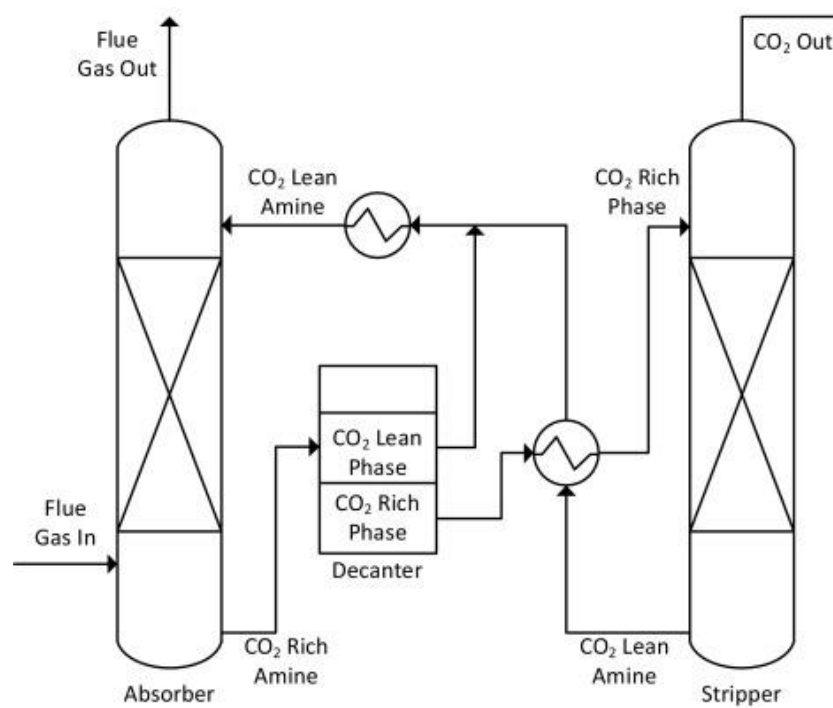
- Adsorbants solides
- Membranes
- ...



Capture post-combustion

■ Alternatives aux amines

- ❑ Ammoniac, acides amines, liquids ioniques...
- ❑ Solvants démixants => separation de phase



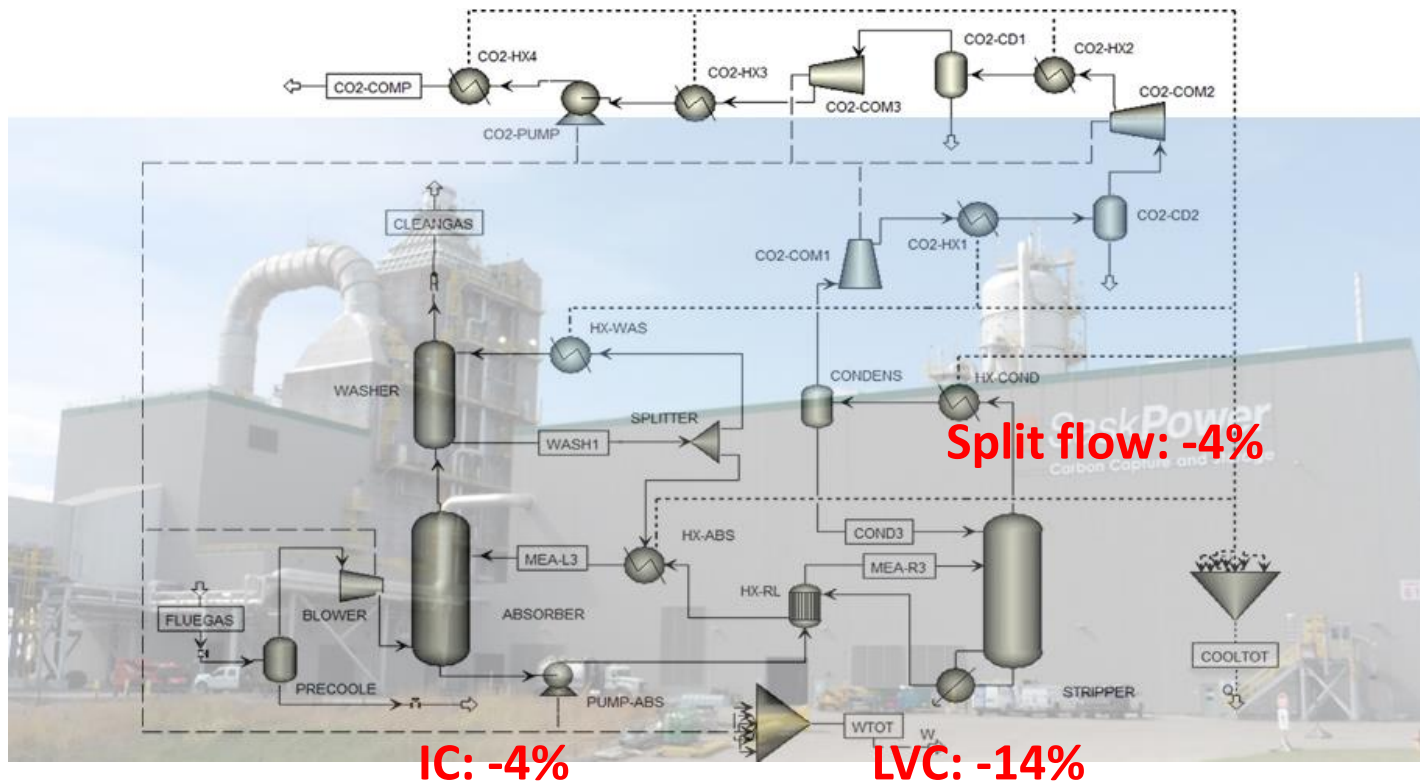
Capture post-combustion

- Echelle commerciale atteinte récemment
 - Saskatchewan, Canada (2014)
 - Centrale charbon 160 MWe
 - 2700 tCO₂/j => 180 Nm³ gaz traité/s ; Solvant: 550 L/s
 - Petra Nova, Texas (2017)
 - Centrale charbon 240 MWe, 4400 tCO₂/j, 1 milliard US\$



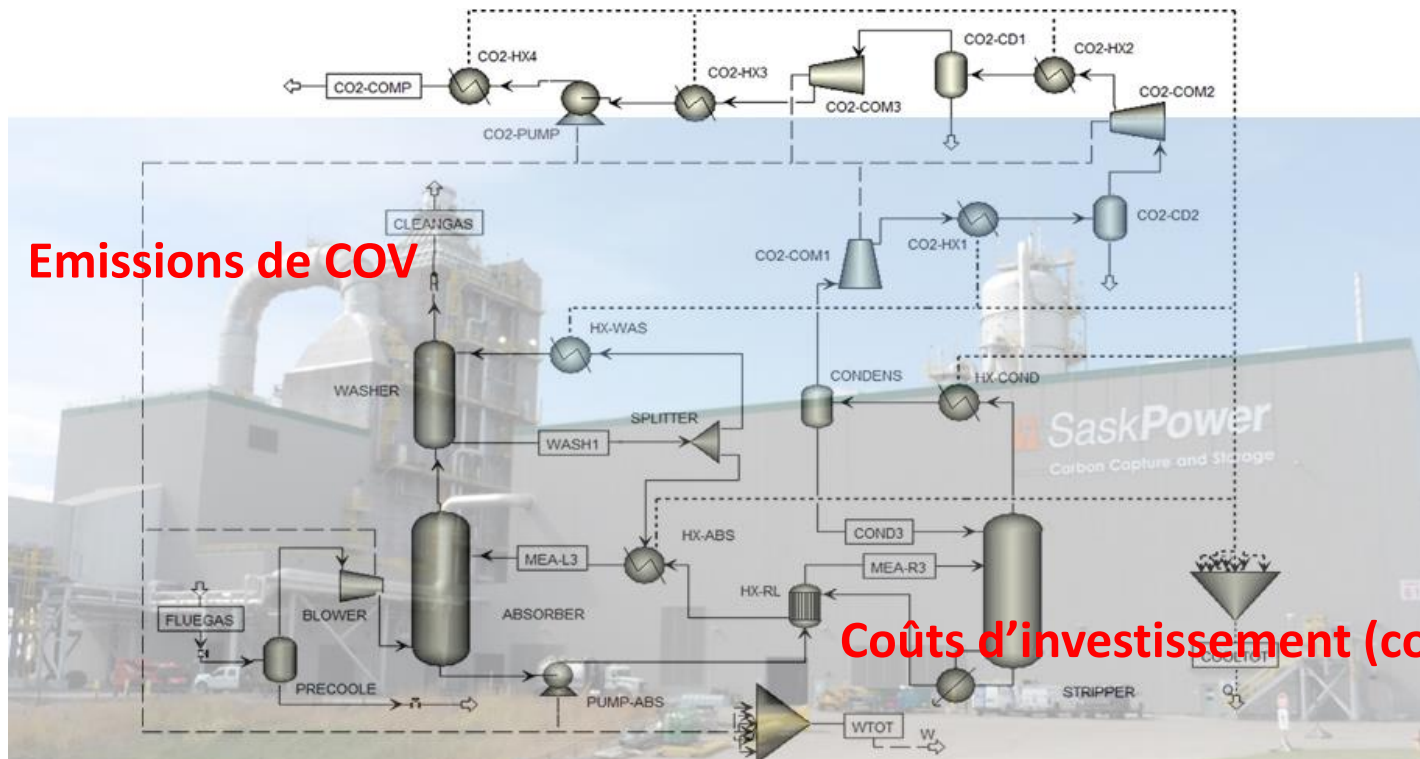
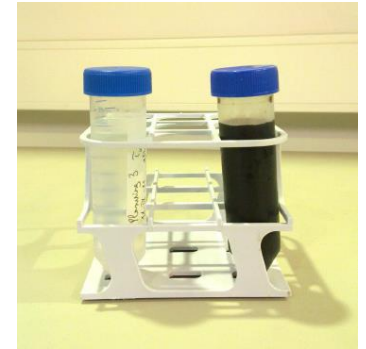
Capture post-combustion

- Aparté: recherches à l'ULiège
 - Modélisation et optimisation énergétique des systèmes



Capture post-combustion

- Aparté: recherches à l'ULiège
 - Stabilité des solvants chimiques

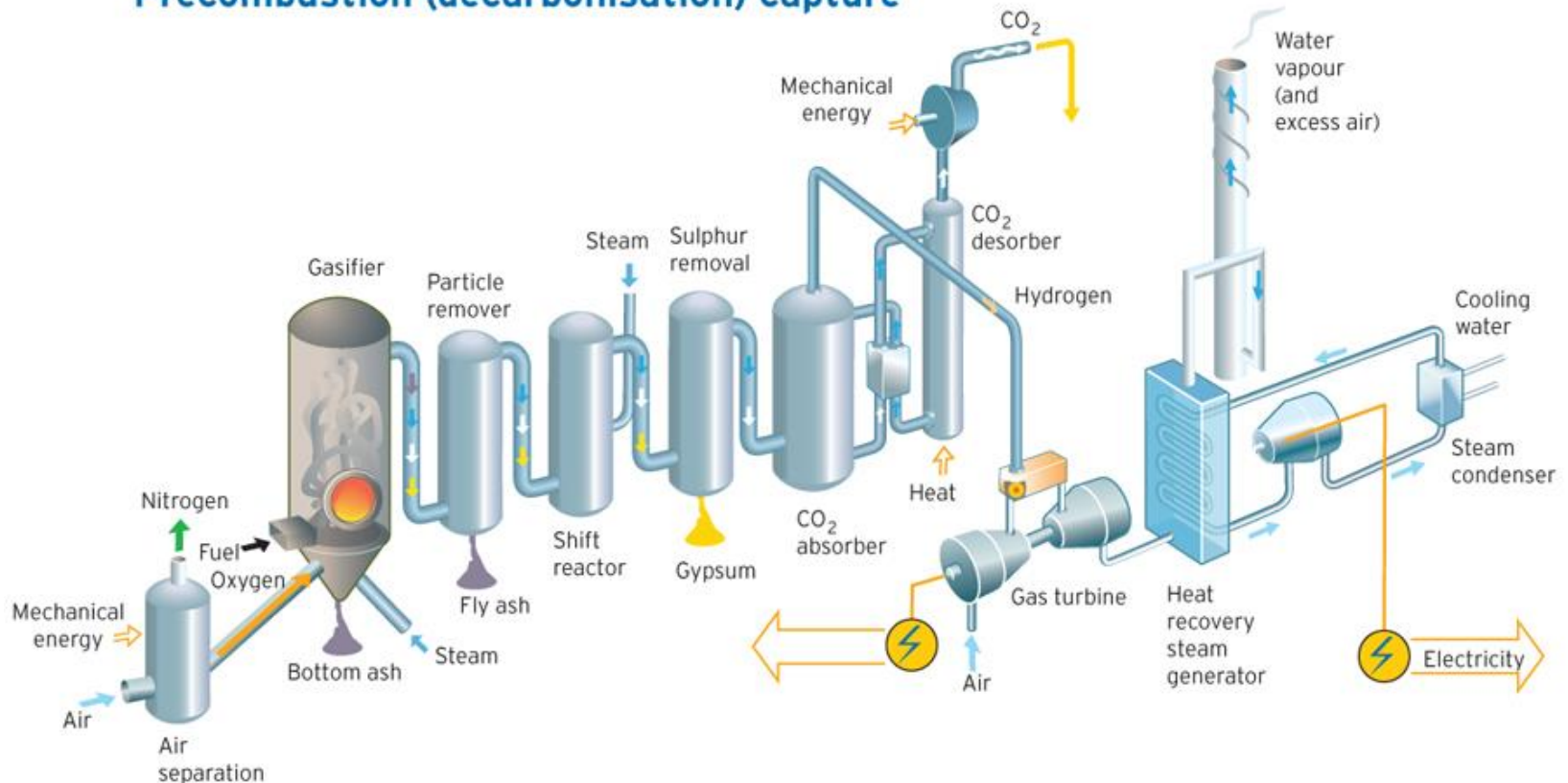


Coûts opératoires: viscosité, propriétés modifiées...

Capture pré-combustion

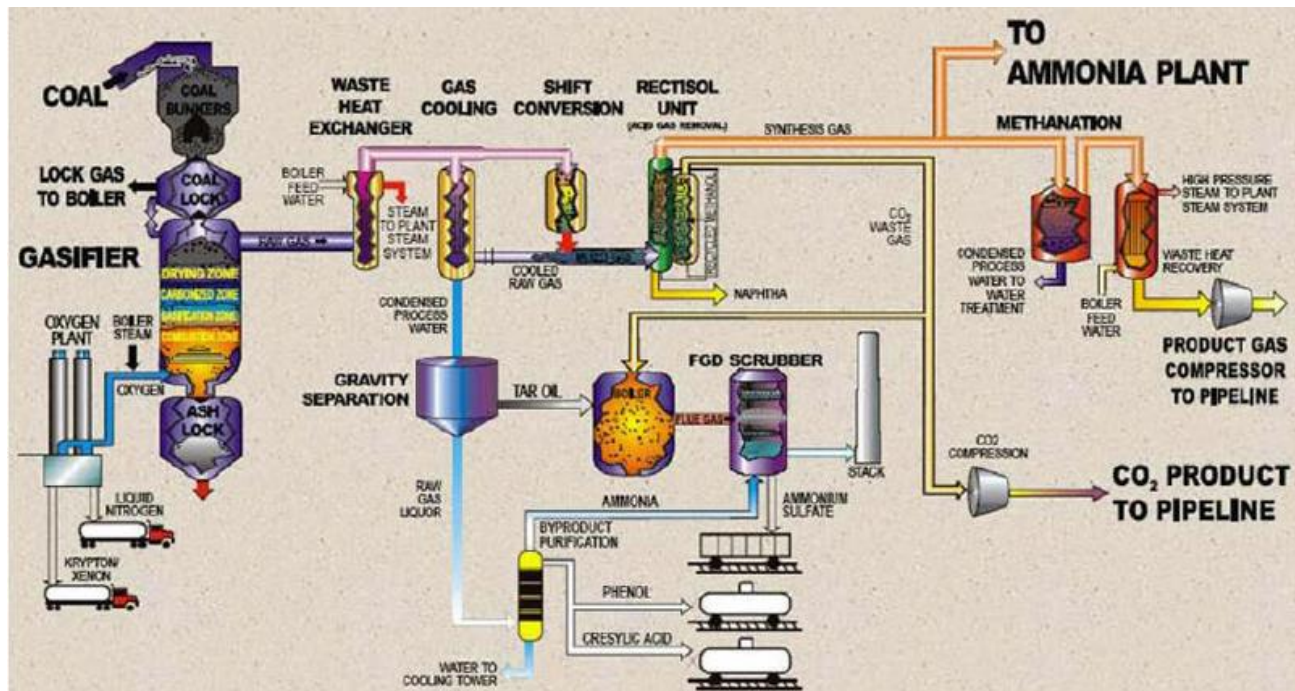
4. Enlever le C du combustible (solide) par gazéification

Precombustion (decarbonisation) capture



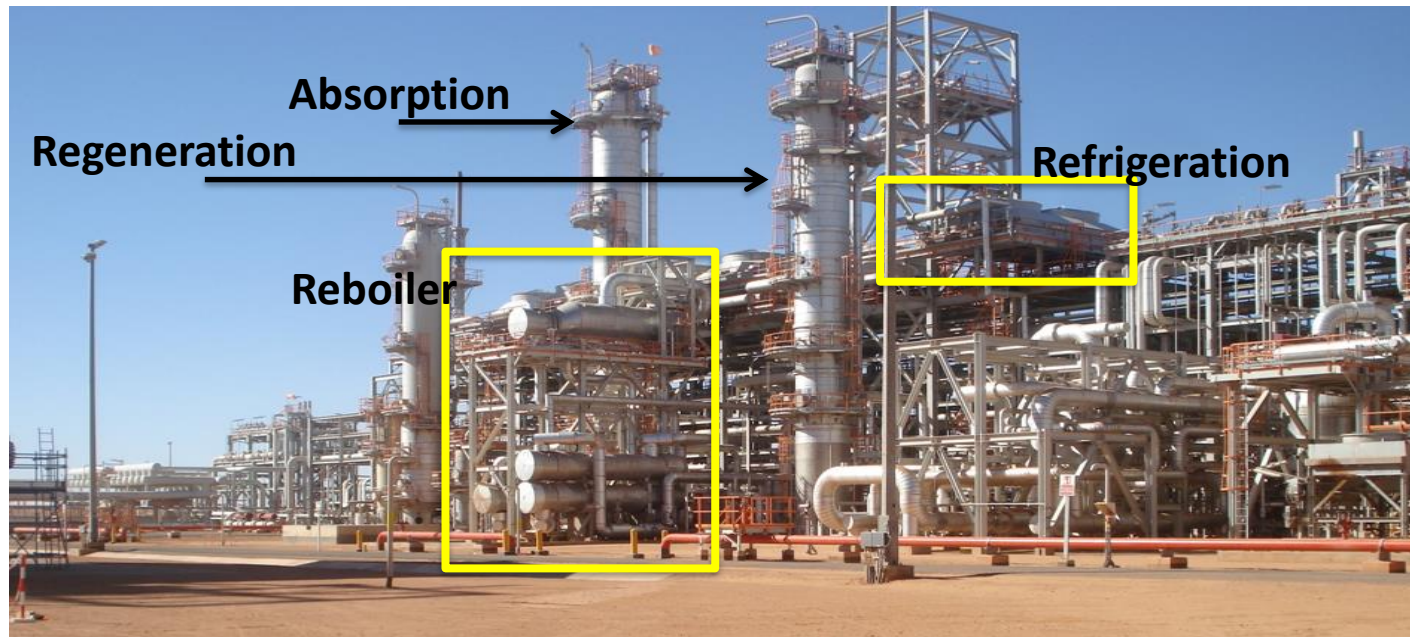
Capture pré-combustion

- Great Plains Synfuel Plant, North Dakota (US)
 - Gazéification de 16 000 t/j de lignite
 - 8 200 tCO₂/j, 3 Mtpa CO₂ depuis 2000



Capture pré-combustion

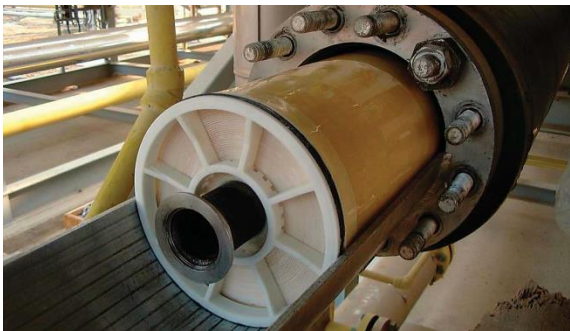
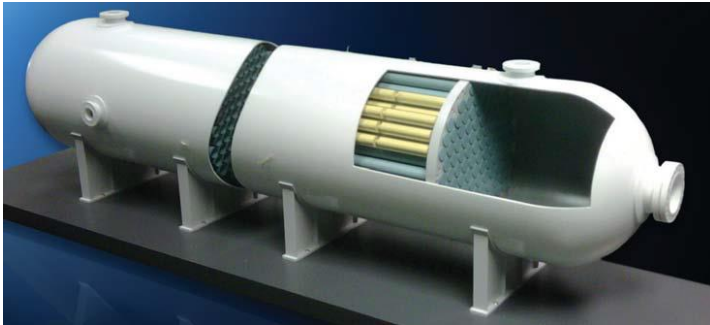
- Cas particulier: adoucissement du gaz naturel
 - Procédé conventionnel: absorption dans solvants liquides



- => Optimisation multi-objectifs et intégration énergétique du procédé d'adoucissement de gaz naturel

Capture pré-combustion

- Cas particulier: adoucissement du gaz naturel
 - Alternative: utilisation de membranes (toujours en développement)
 - Contraintes d'espace



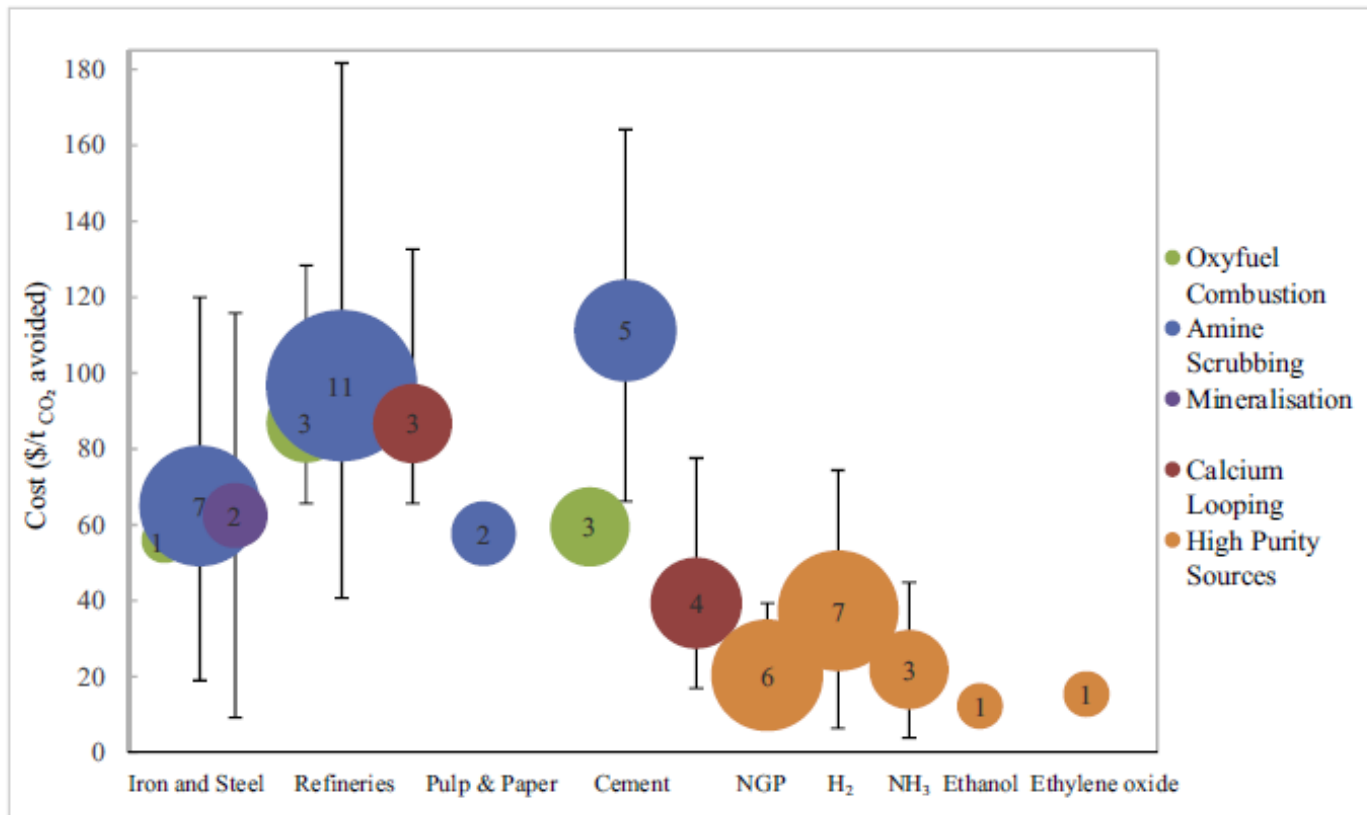
Capture pré-combustion

- Le développement technologique n'est pas un long fleuve tranquille!
 - Eg. Kemper County (Mississippi): 582 MWe, 9500 tCO₂/j
 - Coût : de 2.9 à 7.5 milliards US\$ et maintenant à l'arrêt...



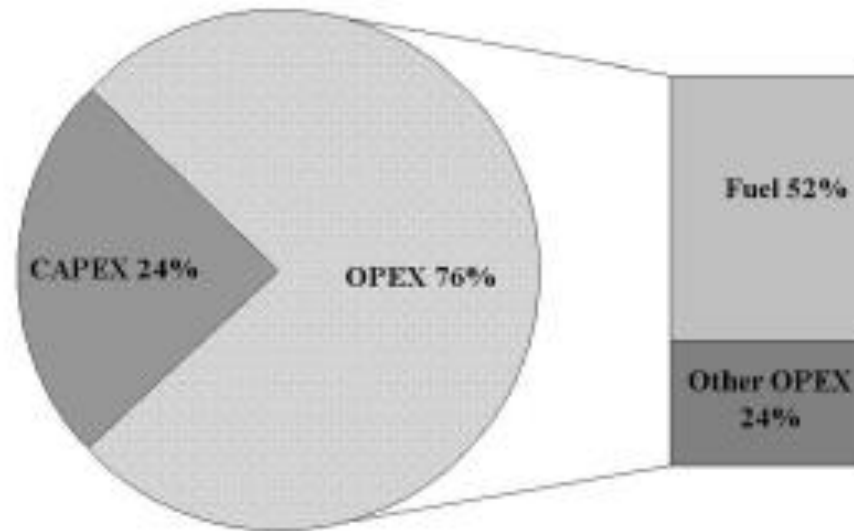
Coût de la capture de CO₂

- Dans l'industrie
 - => 30-40 €/t est la gamme visée



Coût de la capture de CO₂

- Coût principalement lié à la pénalité énergétique!



PROCURA ETF: Outil d'aide à la décision

- We are convinced that CO₂ capture will play a role in future Belgian industrial systems
- But many technologies are available, and the right choice depends on many variables
 - Techno-economics and environmental footprint
 - Required purity of CO₂ ; presence of flue gas contaminants
 - ...
- In the framework of the PROCURA project, we develop a decision support tool for helping local companies in their choice
 - Tool is currently at version 1.0, based on literature data
 - Next steps will refine the selection criteria, based on in-house process models (including TEA & LCA)
 - Tool will be demonstrated with Belgian case studies

PROCURA ETF: Decision support tool

Goal:

The appropriate CO₂ capturing method

Criteria:

Engineering

Economics

Environment

KPI:

TRL

Capture rate

CO₂ avoided cost

CAPEX/OPEX

LCA

Safely/
Acceptance

Technology:

Absorption

Adsorption

Membrane

Cryogenic

Looping

Decision-support tool



Contact details:

Grégoire Léonard <g.leonard@uliege.be>

So-Mang Kim <SM.Kim@uliege.be>

Riccardo Bonanno <riccardobonanno7@gmail.com>

WELCOME!

The purpose of this Decision Support Tool (DST) is to provide a consistent and robust selection approach to CO₂ capture technologies. There are 4 main categories in CO₂ capture processes:

OXY-COMBUSTION

PRE-COMBUSTION

POST-COMBUSTION

DIRECT AIR CAPTURE (DAC)

If you are not familiar with the capture process types, it is strongly encouraged to refer to the details of each category by clicking the **BLUE BOXES** with the corresponding name below.

If you are a returning user, please remember that prior to using the DST, please first save it onto your computer as a .xism file to avoid any malfunctioning of this model. It is also good practice to save each DST assessment as a new file to have a clean template to work with each time.

If you are already familiar with the DST, please click the **START** button at the bottom of this page. Otherwise, please access the **User Guide**

CO₂ CAPTURE TECHNOLOGY

Oxy-combustion

1. Applied in the steel and glass industry
2. Suitable for fuels with low heating power
3. Retrofit and repowering option
4. Small scale application only at the moment, but applicable to large scale too.

Pre-combustion

1. Flue gas characteristics:
 - 1.1 Percentage of CO₂ [Vol %]: 20-40%.
 - 1.2 Typical operating pressure: 10-80 bar.
2. Work with a gasification system

Post-combustion

1. Flue gas characteristics:
 - 1.1 Percentage of CO₂ [Vol %] 4-15%.
 - 1.2 Typical operating pressure: 1 bar.
2. suitable for retrofitting
3. Applicable to the majority of existing coal-fired power plants

Direct Air Capture

1. Manage emissions from distributed sources
2. Treats percentage of CO₂ in volume around 0.04%
3. Can be installed almost everywhere but large volume are needed

The decision support tool (DST) assesses and compares widely available CO₂ capture technologies in terms of **three main criteria: ENGINEERING, ECONOMICS, and ENVIRONMENT**. There are various key performance indicators (KPIs) under each criterion which play important roles. Then, you can express your preferences in terms of a **score system (1 to 9)** in two points. First, inserting which criteria, economic, engineering, or environment is preferable with respect to others. your preferences will be used to calculate and provide the first set of weights to each criterion. Inside each criterion, there are KPI factors that must be **evaluated** by you following the same procedure to obtain the second set of weights of each KPI. In this way you will show your preferences in two phases of the process and based on that, the suitability of each technology will be analyzed. A database associated with each KPI is built and used to score each technology accordingly. Lastly, CO₂ capture technology options are evaluated and **ranked** to screen and recommend suitable possibilities considering all important criteria

START

50

Decision-support tool

- Following the Analytical Hierarchy Process

4. Analytical Hierarchy Process - KPIs for Environment criteria

Table 4.1

Environment																		
Please rate importances of these KPIs																		
(j - k)																		
Criterion j																Criterion k		
	Extreme favors	Very Strong favors		Strongly favors		Slightly favors		Equal	Slightly favors		Strongly favors		Very Strong favors		Extreme favors			
(LCA score	○ 9	○ 8	○ 7	○ 6	○ 5	○ 4	○ 3	○ 2	○ 1	● 3	○ 4	○ 5	○ 6	○ 7	○ 8	○ 9	- Safety Issue)	
(LCA score	○ 9	○ 8	○ 7	○ 6	○ 5	○ 4	○ 3	○ 2	● 1	○ 2	○ 3	○ 4	○ 5	○ 6	○ 7	○ 8	○ 9	Public acceptance)
(Safety Issue	○ 9	○ 8	○ 7	○ 6	○ 5	○ 4	○ 3	○ 2	○ 1	○ 2	○ 3	○ 4	○ 5	○ 6	○ 7	○ 8	○ 9	Public acceptance)

Table 4.2

KPIs	KPIs Weight
LCA score	0.210
Safety Issue	0.550
Public acceptance	0.240
Inconsistency	0.016
Total Inconsistency	0.074

If you are satisfied with the criteria weights and KPI weights of each criterion, please click the 'Go to Results' button to display analyzed results. If you wish to re-evaluate your preferences, please click the 'Back to Top' button to scroll up and you may repeat the rating process.

As explained in the AHP theory page, **Pairwise matrices** can be displayed when you click the 'Show Pairwise Matrix' button provided below.

Home

Back to 'Top'

Show Pairwise Matrix

Go to 'Results'

Decision-support tool

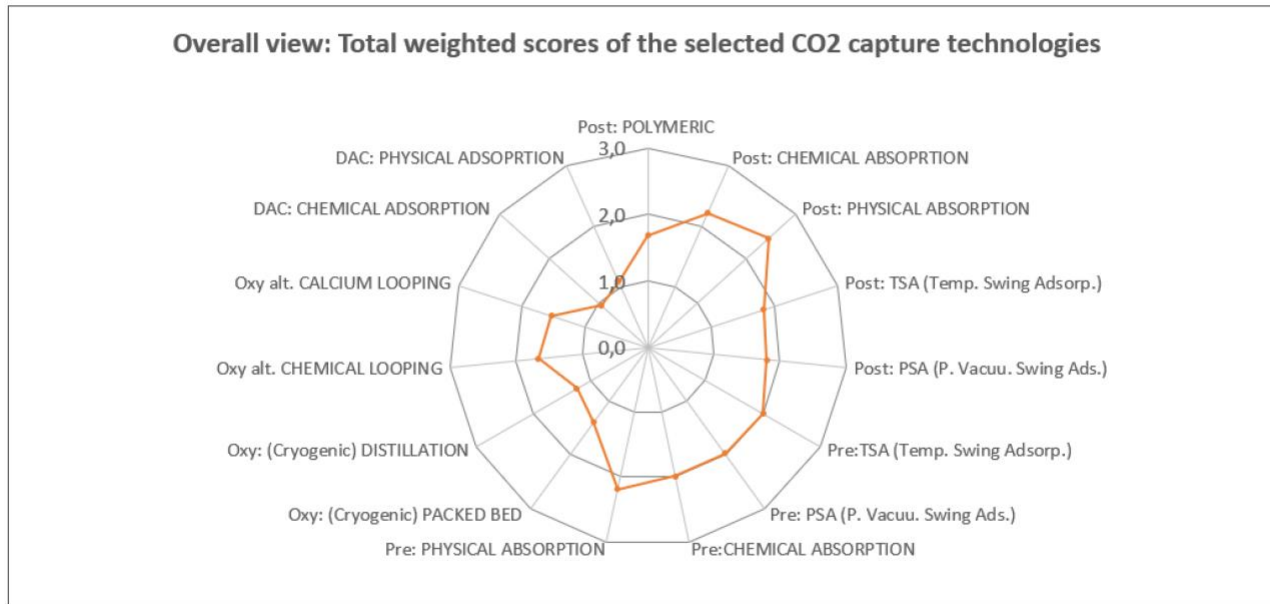
■ Results display

*Please select combustion methods/technology options you wish to display

Post-combustion Pre-combustion Oxy-combustion DAC

*Please select a chart type to display

Bar graph Radar chart



If you are **NOT** satisfied with the recommendations, kindly go back to the AHP step by clicking the '**Back to AHP**' button below.
If you wish to look at the appendix of this analysis, please click '**Appendix**' button at the end of this page.

Decision-support tool

Information support

In this section you can visualize **GLOBAL RESULTS**.

Table 1 represents the different technologies and their scores, which are function of the respective techniques **only**. The results shown are the outcomes of **literature searches** and objective **modelling analyses**, therefore each is examined from an experimental-scientific point of view.

1. Table with scores (Original)

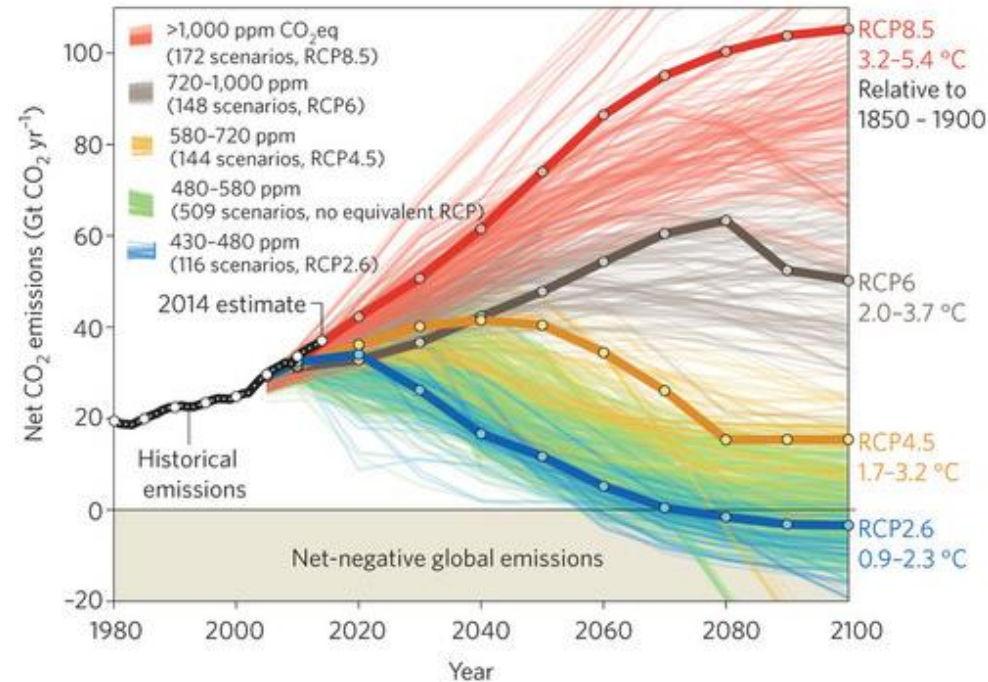
TECHNOLOGIES OVERVIEW TABLE		0-VERY BAD / 1-BAD / 2-OK / 3-GOOD	Engineering			Economics			Environment		
			TRL	CO ₂ capture rate	SO _x NO _x	Cost per CO ₂ avoided [euro/tonCO ₂]	CAPEX per kg of CO ₂ captured	OPEX per kg of CO ₂ captured	LCA score	Safety issues	Public acceptance
POSTCOMBUSTION	MEMBRANE	POLYMERIC	2	2	1	2	1	1	3	3	2
		CERAMIC	1	2	3	1	0	2	3	3	2
		INORGANIC	1	2	3	1	0	2	3	3	2
		HYBRID	1	2	2	1	0	2	2	3	2
	ABSORPTION	CHEMICAL	3	3	1	3	2	1	2	2	3
		PHYSICAL	3	3	3	2	2	2	2	2	2
	ADSORPTION	TSA (Temp. Swing Adsorp.)	2	3	1	2	2	1	2	2	1
		PSA (Press. Vacuu. Swing Ads.)	2	3	1	2	2	1	2	1	1
PRECOMBUSTION	ADSORPTION	TSA (Temp. Swing Adsorp.)	2	3	1	2	1	2	2	2	1
		PSA (Press. Vacuu. Swing Ads.)	2	3	1	2	1	2	2	1	1
	ABSORPTION	CHEMICAL	2	3	1	2	1	2	2	1	2
		PHYSICAL	3	3	3	2	2	1	2	1	2
	MEMBRANE	ORGANIC FRAMEWORK	1	3	3	2	2	1	2	2	2
OXYCOMBUSTION	CRYOGENIC	PACKED BED	2	3	0	1	1	1	1	0	3
		DISTILLATION	2	3	0	0	2	1	1	0	3
	MEMBRANE	OXYGEN TRANSPORT MEMBRANE (OTM)	1	2	1	2	2	2	2	1	1
		ION TRANSPORT MEMBRANE (ITM)	1	2	0	2	2	2	2	1	1
		CHEMICAL LOOPING	2	2	2	1	1	2	1	1	1
		CALCIUM LOOPING	2	3	1	0	1	2	1	1	1
	DIRECT AIR CAPTURE	ADSORPTION	CHEMICAL	2	2	1	0	0	0	2	2
PHYSICAL			2	2	2	0	0	0	2	3	2

Negative Emissions Technologies

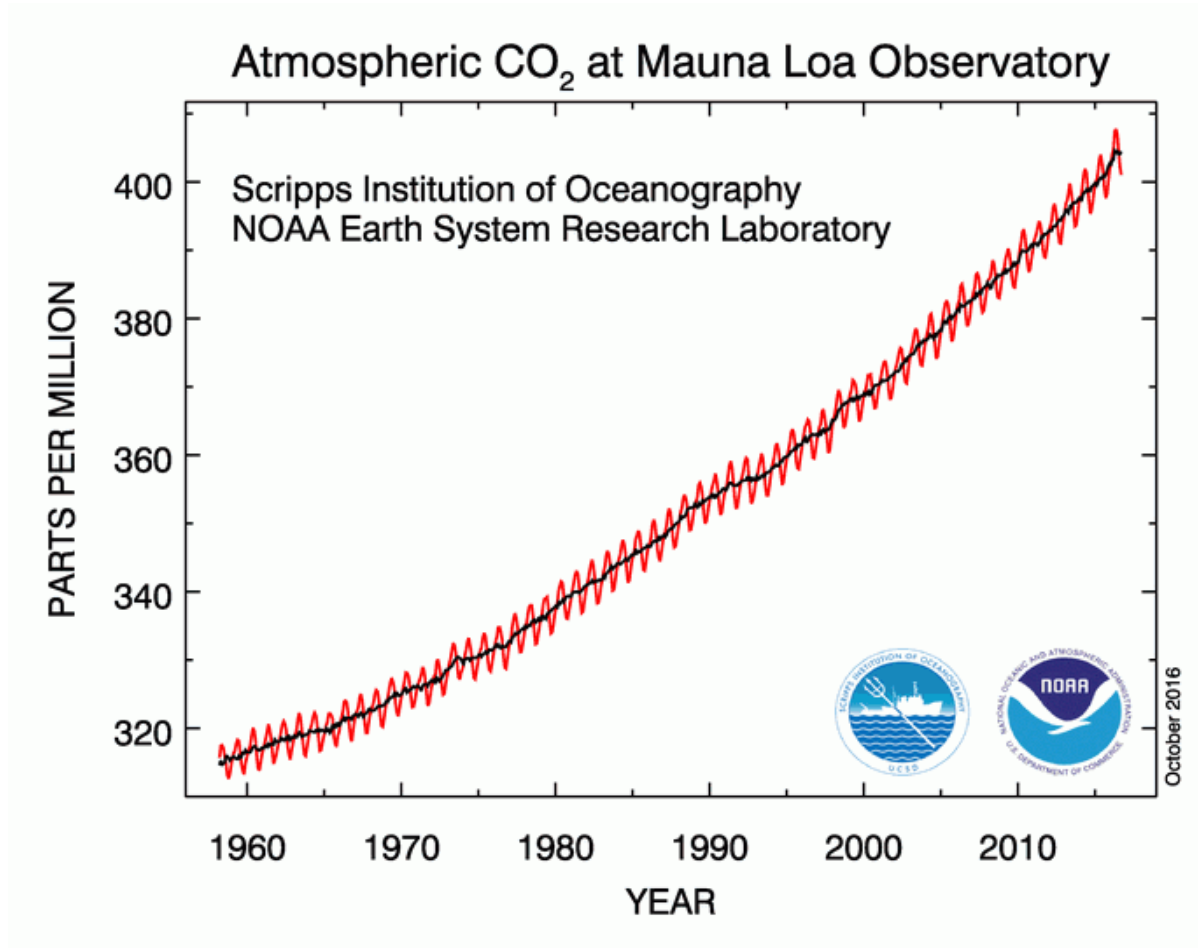
- Emissions négatives de CO₂
 - Biomasse + CCS
 - Séquestration du carbone dans les sols
 - Direct air capture: capture directe du CO₂ dans l'atmosphère

Technologies avec un intérêt croissant...

Mais qui ne doivent pas nous empêcher de diminuer les émissions par ailleurs!!



Negative Emissions Technologies



Direct air capture: motivations

- Compenser les émissions « hard-to-abate » (pas que CO₂)
 - 20 à 40% des émissions actuelles
 - Aviation, marine, matières premières, agriculture, fuite potentielle des sites de stockage
- Clôre la boucle des carburants synthétiques
 - Pas de neutralité carbone sans capture de CO₂!
- Reduire le besoin de transporter le CO₂
 - Possible de capturer le CO₂ partout, y compris près des sites de stockage
 - Pas d'effet Nimby
- Considérations à long terme : enlever le C de l'atmosphère
- Technologie de dernier recours (backstop) pour lutter contre les changements climatiques

BECCS

- Biomass enhanced CCS
 - Principe: cultiver de la biomasse, la brûler, capturer et stocker le CO₂
 - Prêt pour déploiement à grande échelle
 - Un challenge logistique!
 - Potentiel de réduction d'émissions de CO₂ :
 - Pour 1 Gt par an:
 - => 30-43 Mha pour la culture
 - => ~ 4% des terres cultivables
 - Potentiel < 100 US\$/ton ~ 3.5-5 Gt par and

Séquestration de carbone dans les sols

- Sequestration de carbone organique
- Potentiel technique: 0.79 - 1.54 Gt C/a

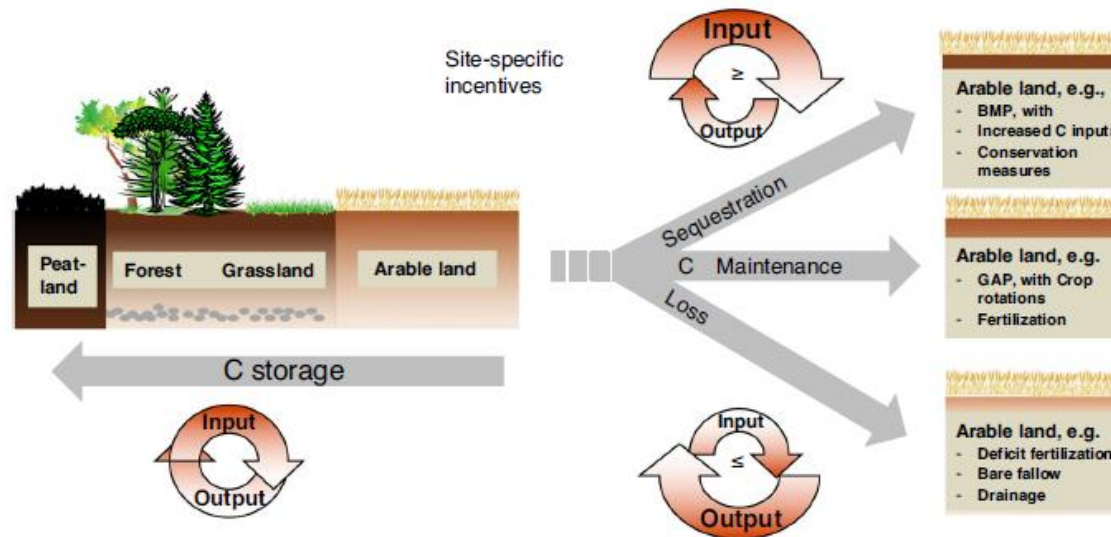
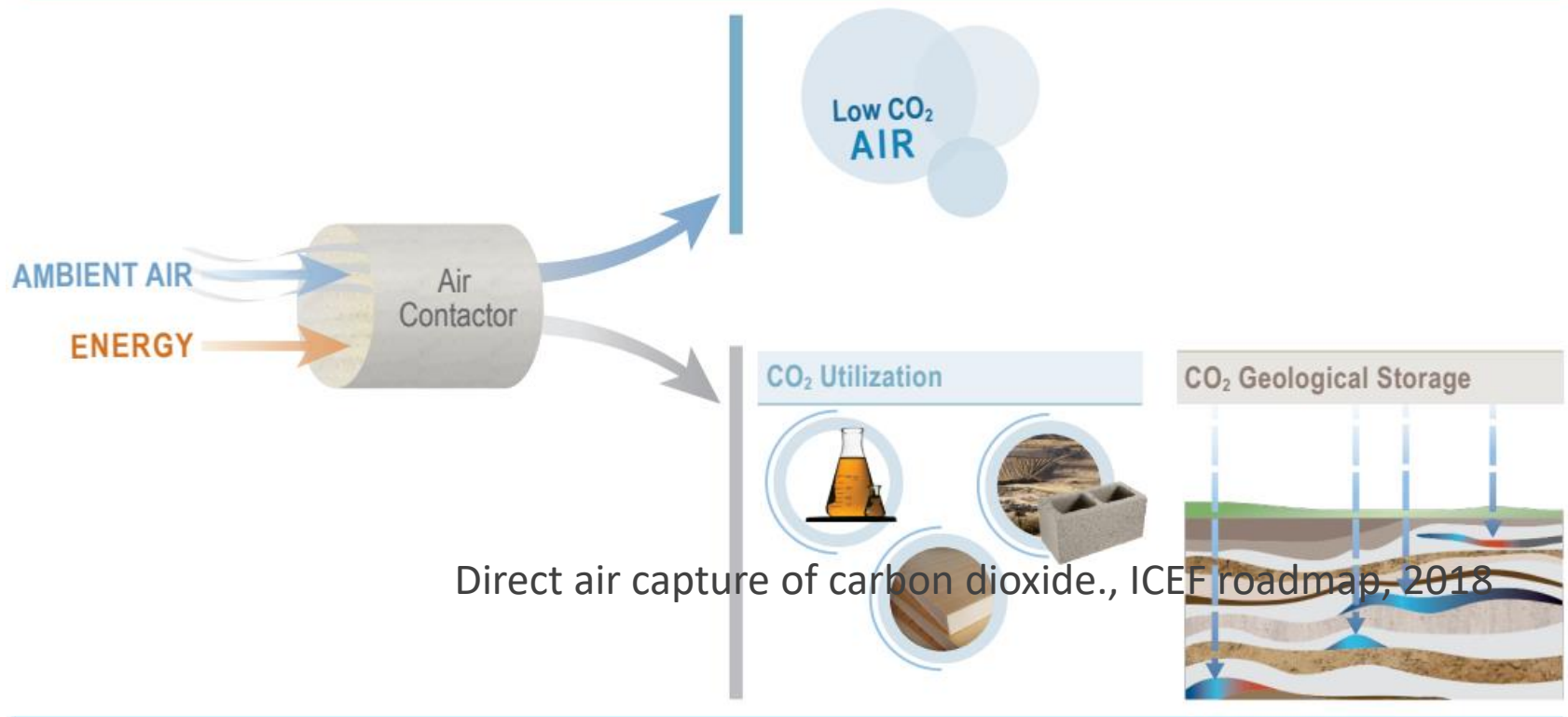


Fig. 1 Conceptualization of C sequestration potentials in arable land. Usually C is lost after land-use conversion from native ecosystems (e.g., peatlands, forests, grasslands) to arable land. Future C storage in agricultural fields then depends on agricultural management practices, with options to regain C by increasing the organic matter input relative to ongoing CO₂ release at best management practice options (BMP), to maintain C stocks by continued good agricultural practice (GAP), or to lose additional C by intensifying agriculture without additional C input, usually followed by soil degradation.

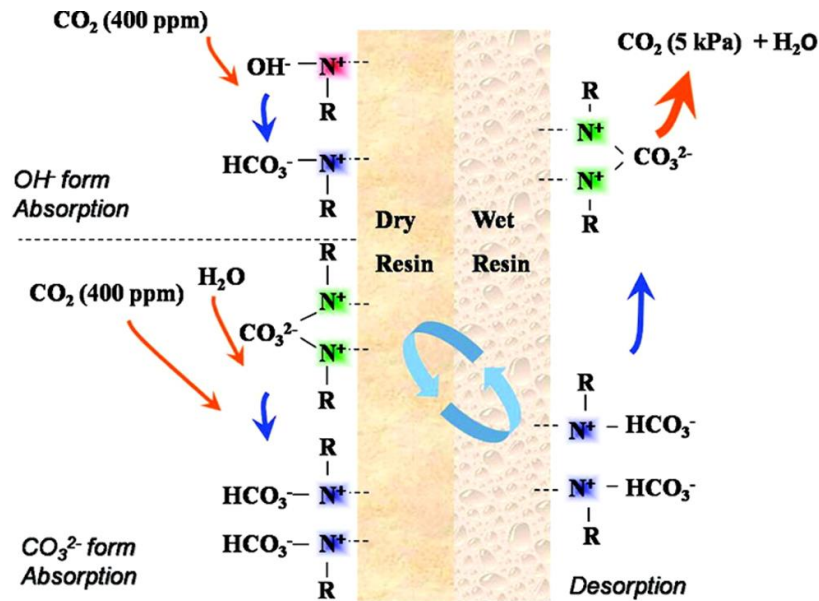
Direct Air Capture (DAC)

- DAC: separation (physique ou chimique) et concentration du CO₂ de l'atmosphère



Direct Air capture

- ~ 410 ppm dans l'air
 - Adsorption or Absorption
 - Temperature-, Pressure-, Vacuum-, or moisture-swing

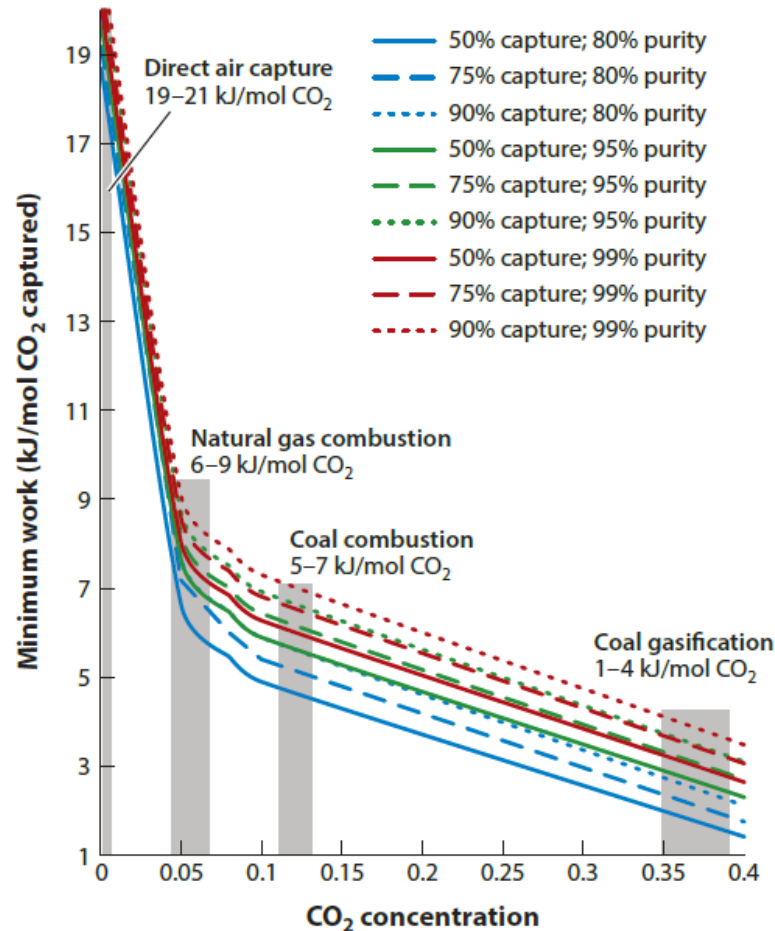


Désavantages du DAC

- Thermodynamique!
- DAC nécessite plus d'énergie
 - En particulier pour mettre l'air en mouvement
 - L'énergie pour régénérer l'agent de capture est similaire à la capture sur des fumées concentrées
- DAC est donc plus cher!
 - Climeworks: ~ 600 \$/tCO₂, mais la route pour atteindre 200 \$/t est en vue
 - Carbon Engineering: objectif à 94 \$/t

Néanmoins...

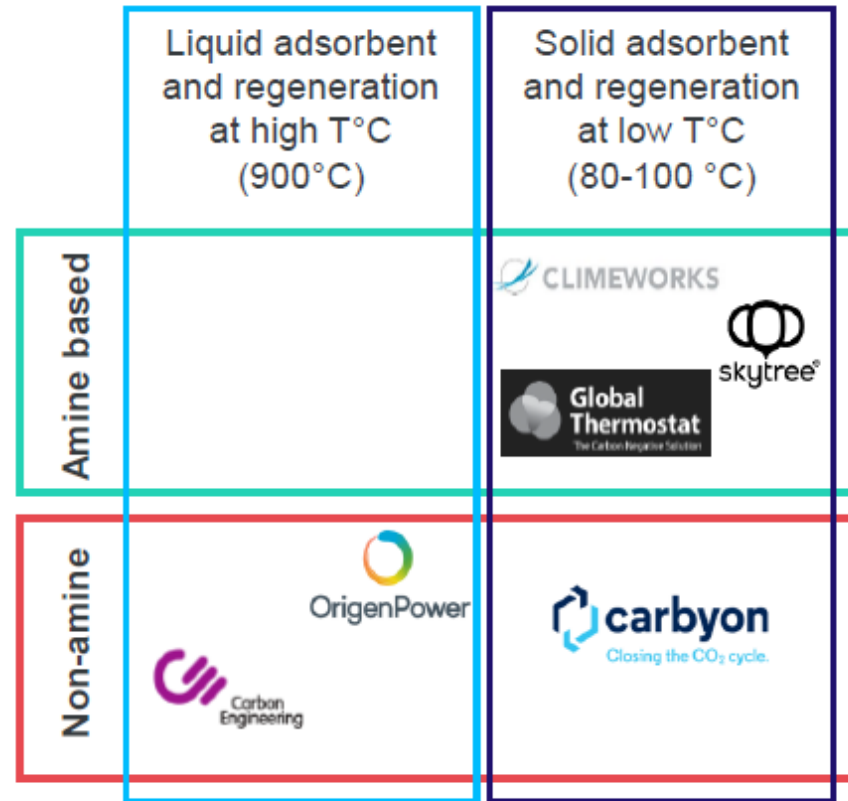
- Le travail thermodynamique n'est pas proportionnel à la dilution!



Minimum work required for CO₂ capture based upon initial gas concentration, percent capture, and final purity of CO₂.
DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-060713-040100

Types de Direct Air Capture (DAC)

- Un business en croissance...



DAC au stade RD&D

- Les companies engages dans cette recherche étudient les approches de solvants chimiques ou d'adsorbants solides
 - Alternatives: (non démontrées): Cryogenie, membranes
- Puisqu'il faut de la chaleur et de l'électricité pour régénérer les agents de capture de CO₂, les buts de la recherches sont d'améliorer:
 - La capacité de capter le CO₂,
 - De réduire les besoins énergétiques et les couts,
 - D'améliorer la pureté du CO₂ obtenu

Direct air capture

- Un business en croissance...



Exclusive: Carbon Engineering CEO discusses recent funding for DAC technology

By Molly Burgess | 24 April 2019



Last month, Carbon Engineering, a Canadian clean energy company announced the completion of an equity financing round of \$68m, marking the largest private investment made into a Direct Air Capture (DAC) company to date.



PEPs

CHEMICAL
ENGINEERING


DAC technologies today

- Orca project, Islande – world's largest, 08/2021
 - Climeworks (Swiss start-up)
 - 4000 tpa CO₂ ~ Emissions of 250 US citizens
 - CAPEX: ~15 M€
 - Geothermal energy
 - CO₂ liquefaction
 - Underground mineralization



« Tragedy of the commons »

- Qui doit payer pour la qualité de l'air (et la diminution de CO₂ dans l'atmosphère)? C'est est un bien public!
- Une solution serait d'établir des droits de propriété pour cette ressource naturelle
 - Principe du marché ETS?



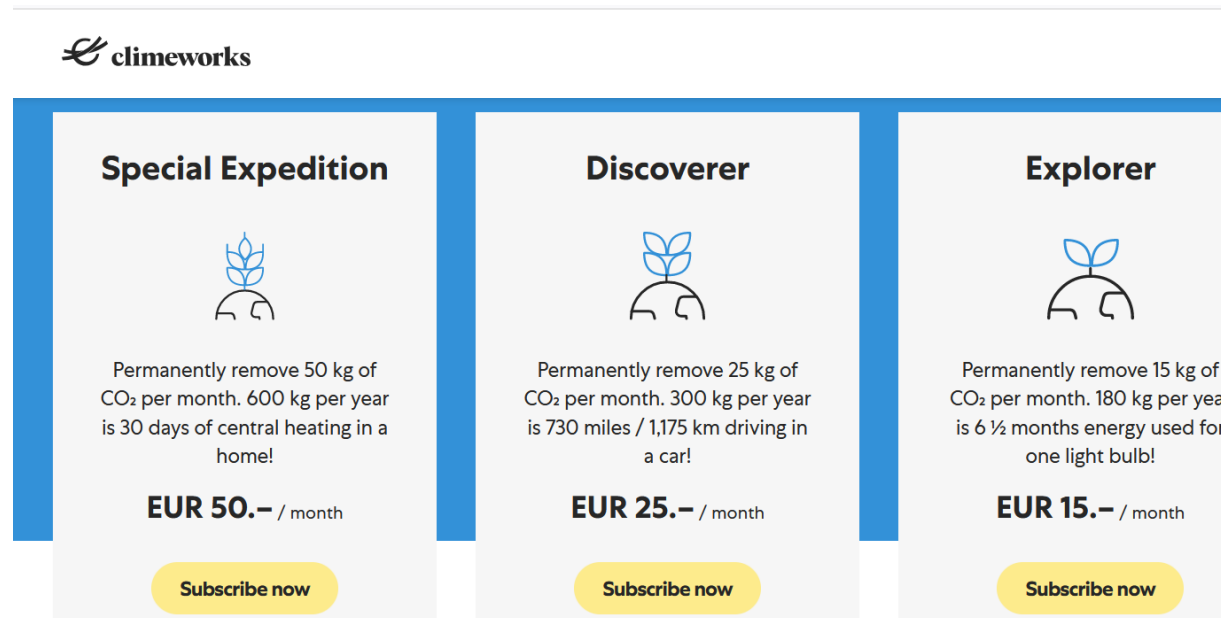
What science says

- Climate change is **proportional** to historically accumulated emissions. IPCC: "likely 0.27-0.63 °C/TtCO₂".
- It therefore gets worse the longer we wait, but it is **not becoming too late** for policy. IPCC states clearly that we are not close to global tipping points that could cause uncontrollable climate change.
- Policy required for transition to climate neutrality **not complicated** in principle.
- Policy must fix the **fundamental problem**. The atmosphere's capacity to absorb CO₂ is a natural resource in limited supply that has been and still largely is free to use in unlimited quantities. *Tragedy of the commons*.
- Solution is to establish **property rights** to this natural resource – tradable emission allowances.

International Economic Studies
Stockholm University

Qui doit payer pour le DAC?

- ORCA et Climeworks vendent des « CO₂ allowances » à ~1200 \$/ton
- Le coût d'un vol UE-US (côte ouest) augmenterait de ~3000 \$ (2.5 t/passager)



The screenshot displays the Climeworks website with three subscription options:

Plan	CO ₂ Removal	Equivalent	Price
Special Expedition	50 kg per month (600 kg per year)	30 days of central heating in a home!	EUR 50.- / month
Discoverer	25 kg per month (300 kg per year)	730 miles / 1,175 km driving in a car!	EUR 25.- / month
Explorer	15 kg per month (180 kg per year)	6 ½ months energy used for one light bulb!	EUR 15.- / month

Marché du CO₂

- European Emissions Trading System (ETS)
- Novembre 2019: Le prix du CO₂ atteint ~ 25 €/t!



Marché du CO₂

■ La Libre Belgique, 04/05/21

- A noter qu'on voit des fumées de tours de refroidissement = de l'eau!

Les droits d'émission pour une tonne de CO₂ dépassent les 50 euros en Europe, une première

Conjoncture

La Libre Eco avec Belga

Publié le 04-05-21 à 13h17 - Mis à jour le 04-05-21 à 14h03

Les droits d'émission de CO₂ dépassent les 50 euros pour la première fois en Europe.



Marché du CO₂

- Décembre 2021: 65 €/t!



<https://ember-climate.org/data/carbon-price-viewer/>

Marché du CO₂

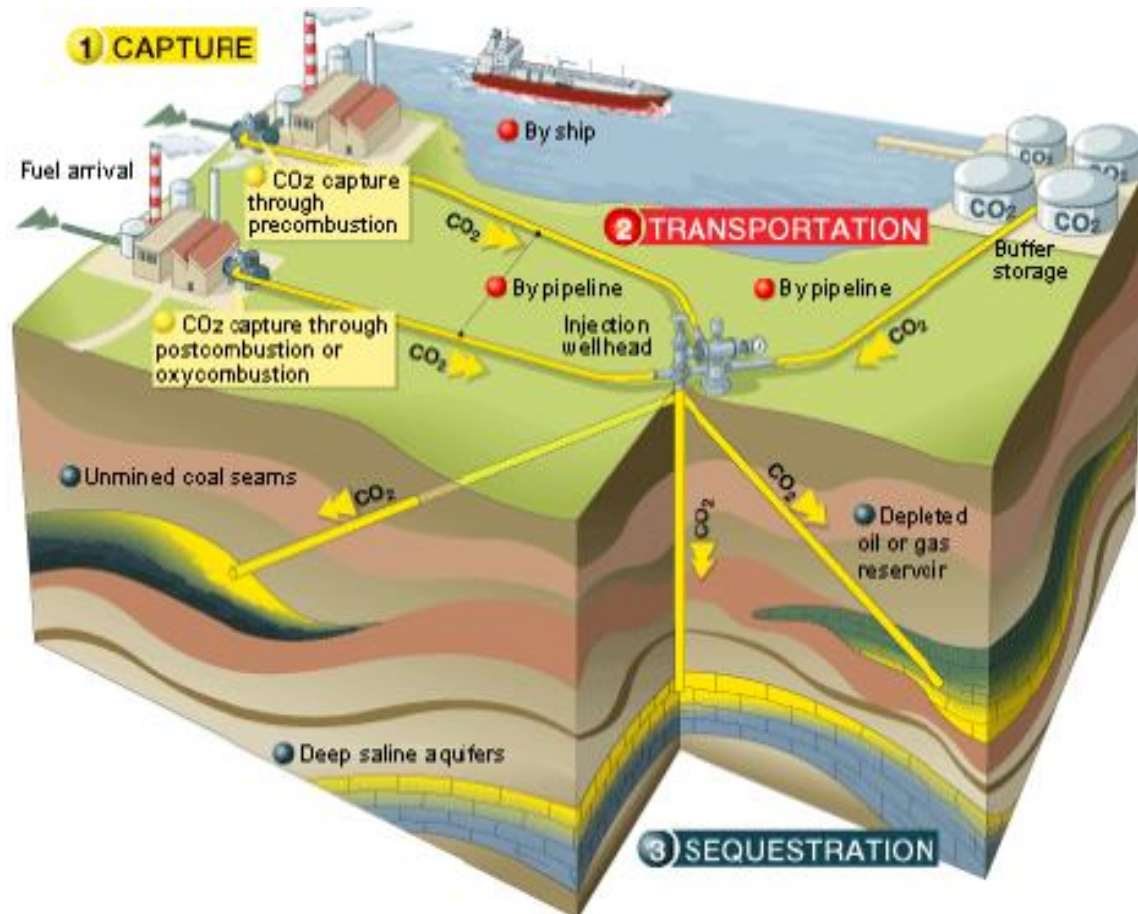
- Février 2022: jusqu'à 97 €/t!



3. Stockage du CO₂

Une chaîne logistique complète...

Capture – Transport – Ré-utilisation – Stockage



Transport de CO₂

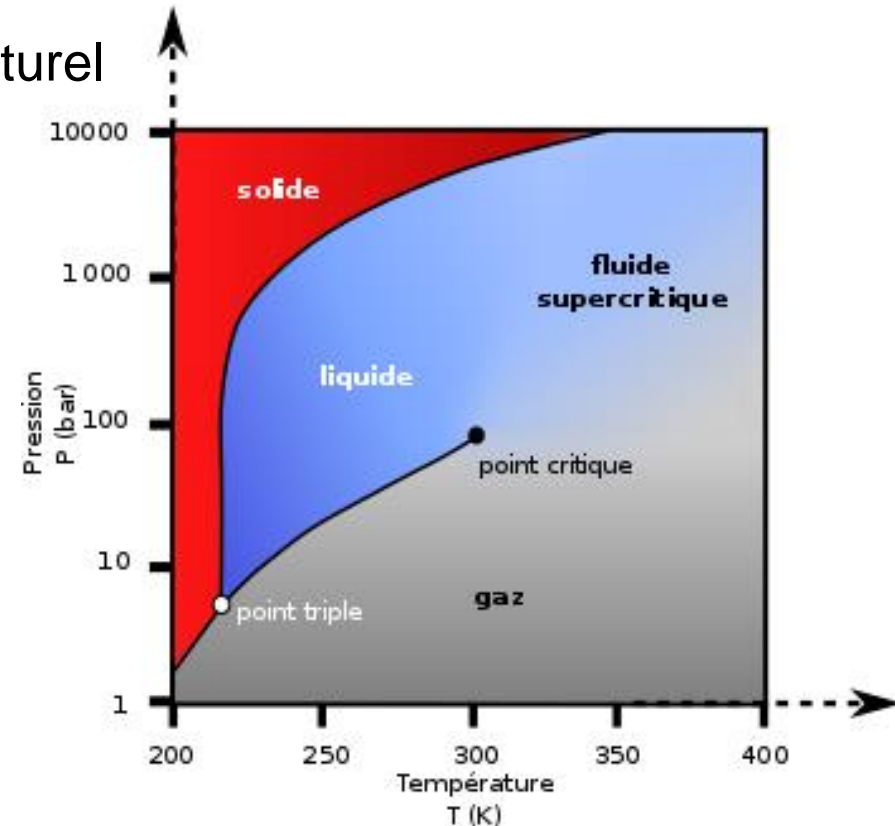


■ Par bateau:

- ❑ 1000 tCO₂/bateau, ~ 100 000 tonnes transportées par an
- ❑ CO₂ liquide (-30°C, 15 bar)
- ❑ Technologie similaire au gaz naturel

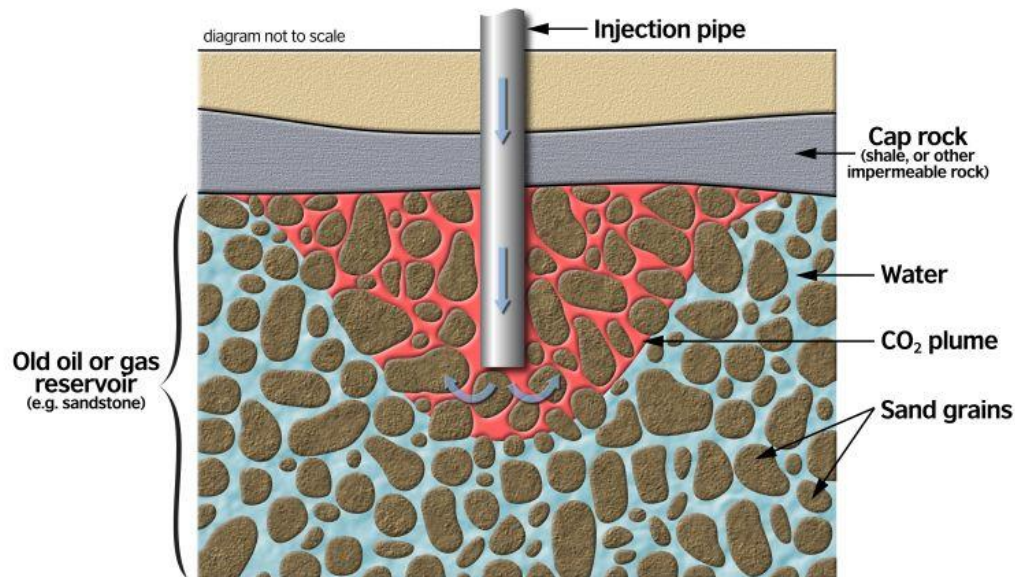
■ Par pipeline:

- ❑ CO₂ Supercritique (100 bar)
- ❑ > 6500 km de pipelines depuis les années 70 (EOR)



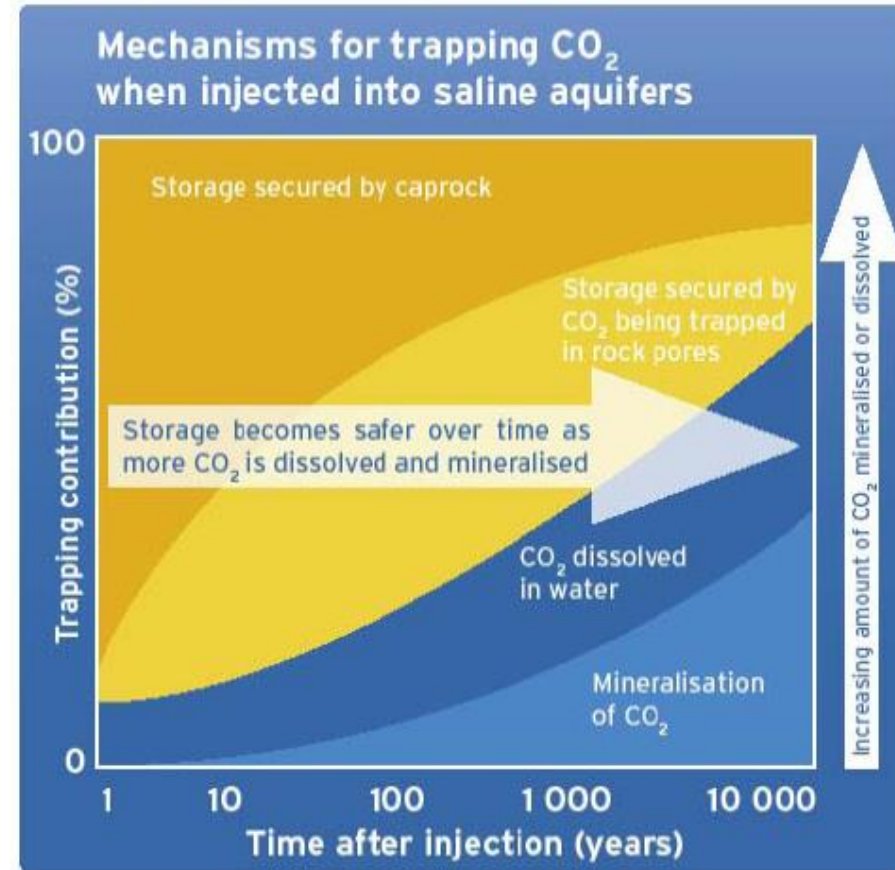
Sites de stockage

- Aquifères salins: grande capacité, géologie moins bien connue mais en cours d'étude
- Anciens champs de pétrole ou gaz nat.: capacité limitée mais géologie connue et éprouvée
- Mines de charbons: capacité et perméabilité limitées, mais possibilité de récupération de méthane



Que se passe-t-il une fois le CO₂ stocké?

- Le CO₂ diffuse dans la formation géologique et est piégé sous terre
- Il pénètre dans les porosités de la roche, se dissout et minéralise
- Longue échelle de temps!



Quelques exemples

■ In-Salah, Algérie

- ❑ 3.8 Mt CO₂ injecté de 2004 à 2011
- ❑ Ancien réservoir de gaz (1900 m de profondeur)
- ❑ Injection suspendue, l'intégrité du site est étudiée en profondeur
- ❑ Monitoring permanent

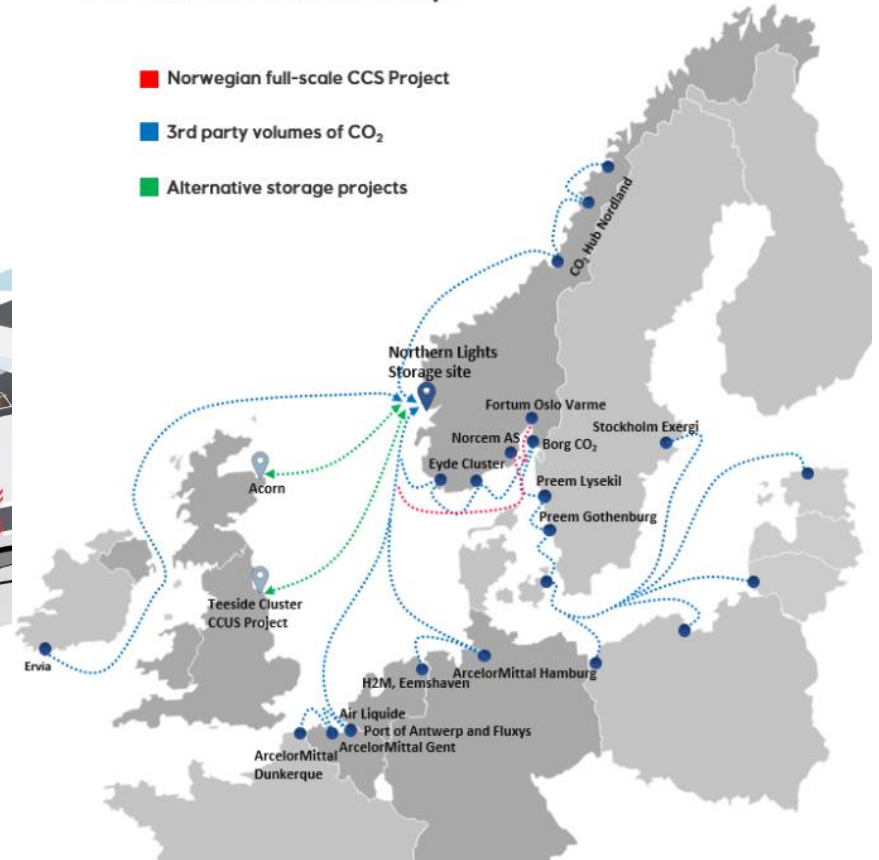
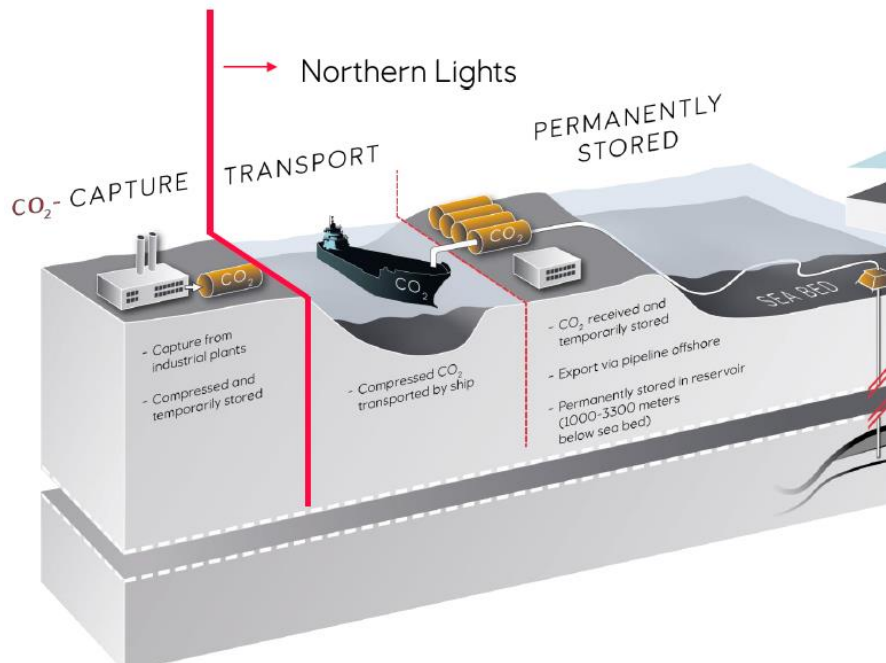
■ Sleipner, Norvège

- ❑ 1 Mtpa depuis 1996
- ❑ Aquifère salin (800-1000 m de profondeur)
- ❑ Au large de la Norvège
- ❑ > 17 Mt injectées

Northern lights

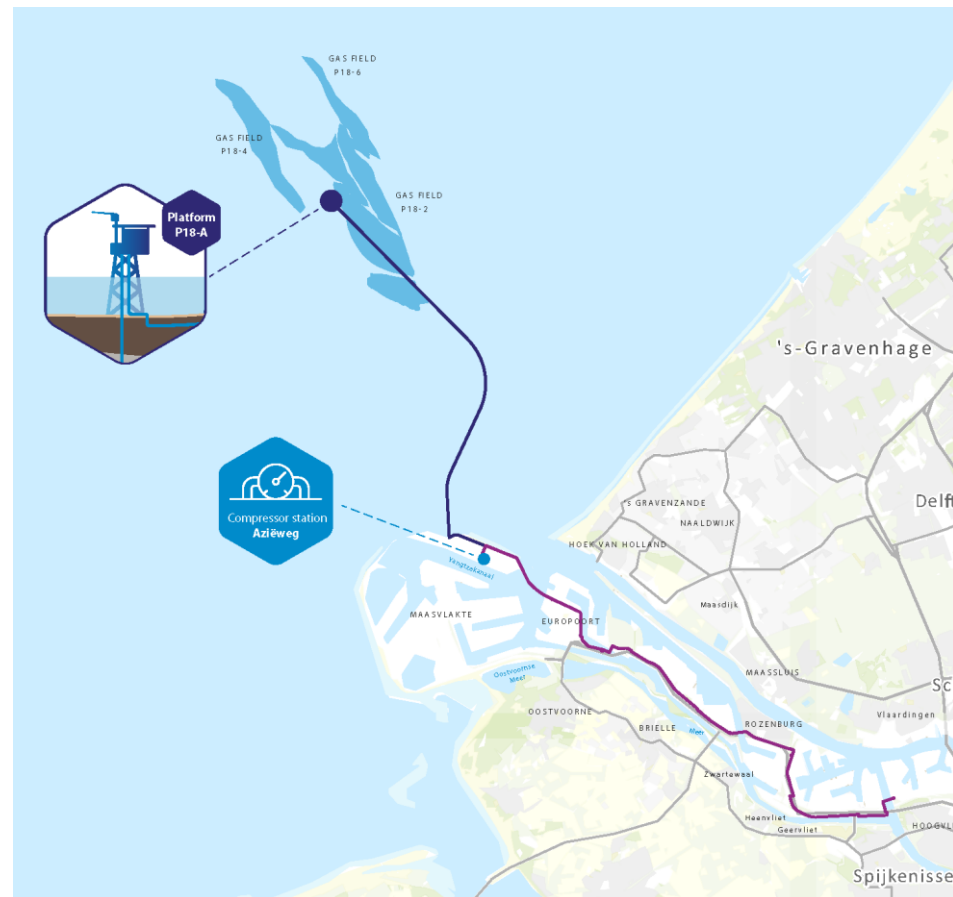
- Norvège, off-shore, aquifère salin
- Jusqu'à 5 Mt CO₂/a

- A ship based solution means access for CO₂ emitters across Europe



Porthos

- Rotterdam, off-shore, champ de gaz épuisé
- 2.5 Mt CO₂/a

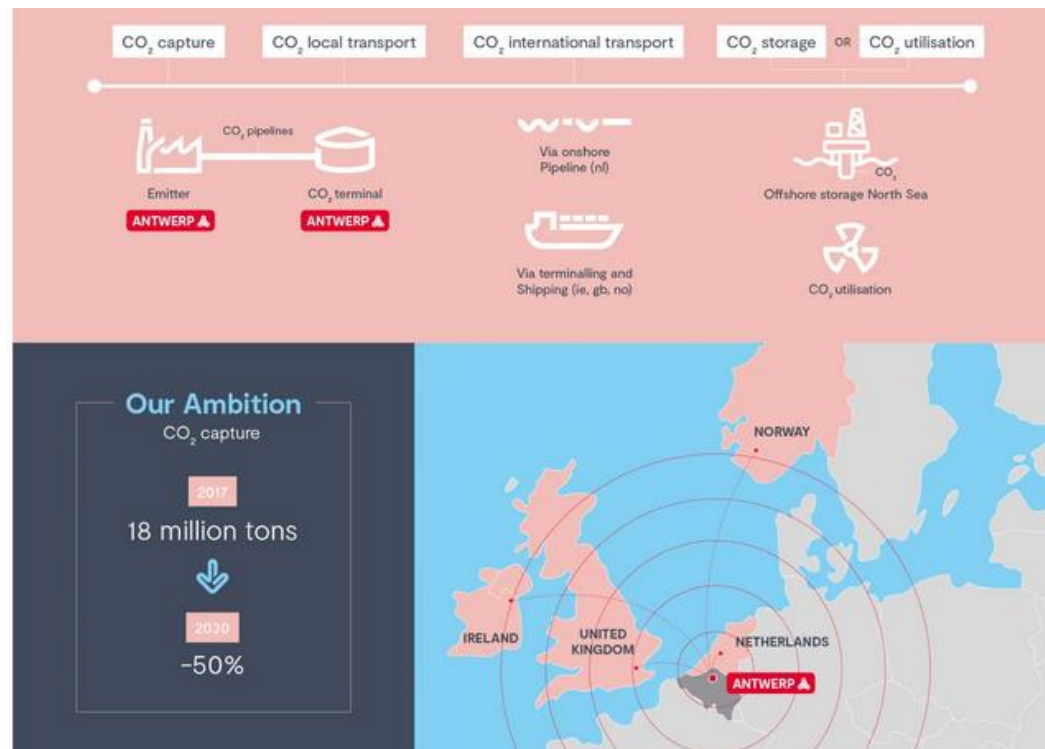


Antwerp@C

- Pas de capacité de stockage au large de la Belgique
 - Antwerp@C étudie l'infrastructure nécessaire pour une connection avec la Norvège et les Pays-Bas
 - => Pipelines, stockage intermédiaire, liquéfaction...

Antwerp@C

8 players in chemical & energy sector investigate feasibility of carbon capture, utilisation and storage in Port of Antwerp



Our Ambition

CO₂ capture

2017
18 million tons

2030
-50%

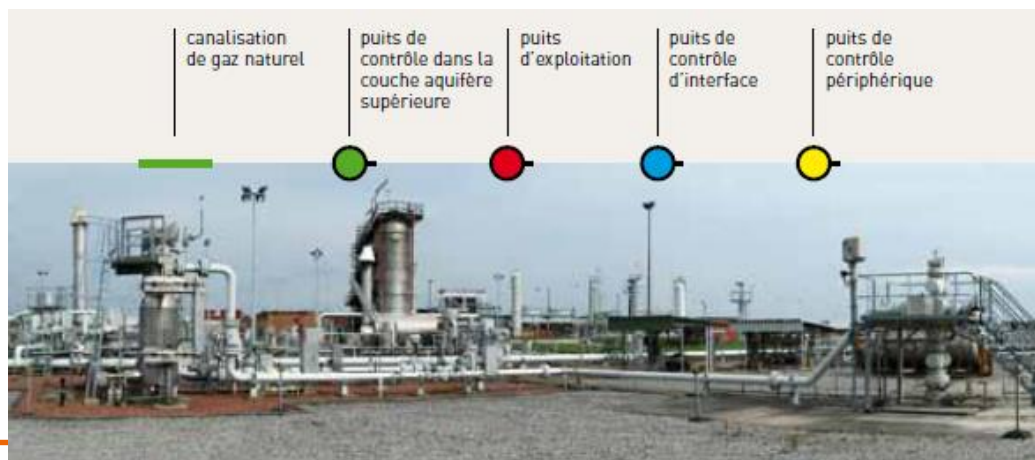
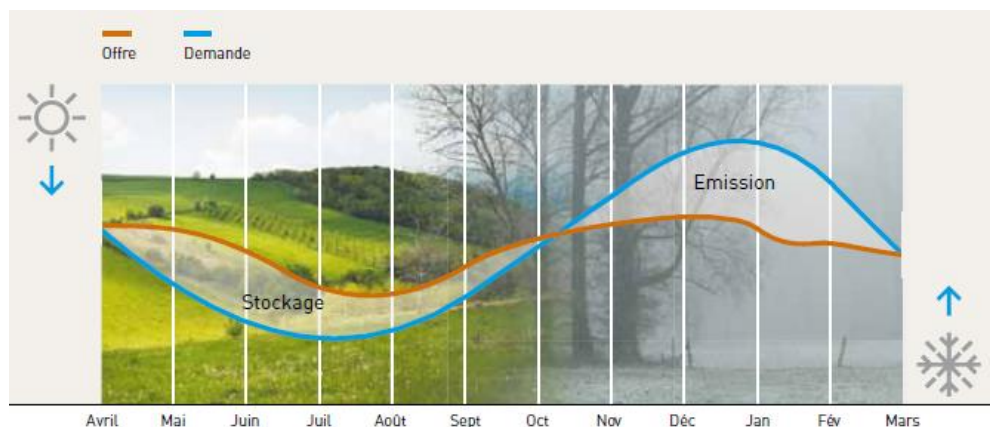
PEPs

CHEMICAL
ENGINEERING

Le stockage sous-terrain de gaz n'est pas neuf!

C'est une technologie éprouvée: stockage saisonnier de gaz naturel

Exemple: Loenhout (Anvers)

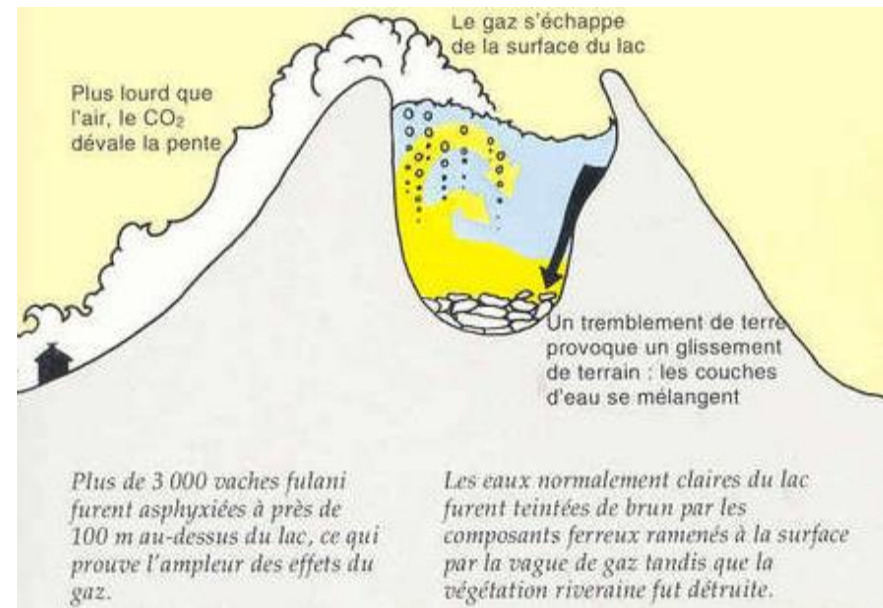
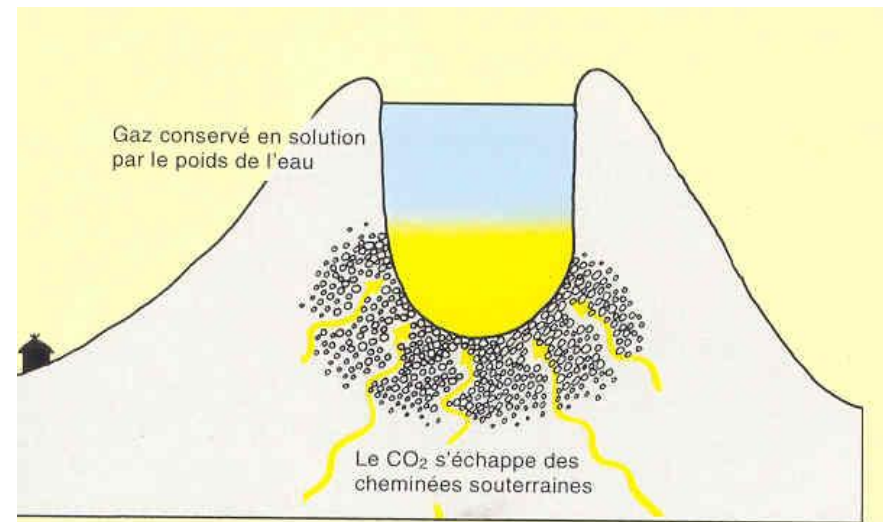


Gestion du risque

Cas du lac Nyos (Cameroun, 1986):

- CO₂ d'origine volcanique
- Près de 1700 victimes

=> Solution identifiée et implémentée!



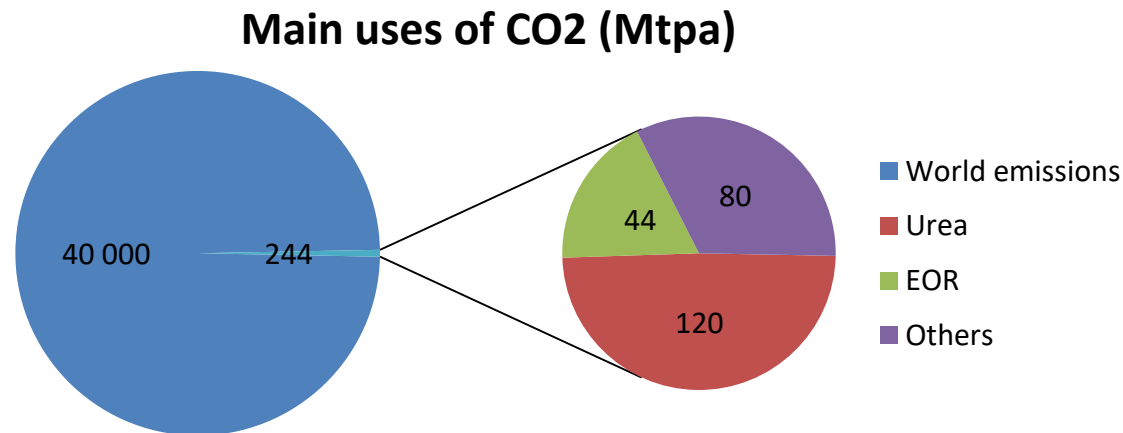
4. Réutilisation du CO₂

CO₂: déchet ou matière première?

- CCS a un coût, mais n'amène pas de recettes!
 - Besoin d'infrastructure (pipelines, bateaux, sites de stockage géologique...)
 - C'est en fait une mise en décharge permanente...
- Estimations de coût
 - Capture de CO₂ ~ 40 US\$/t
 - Marché européen du CO₂ ETS ~ 7-8 €/tCO₂ entre 2011 et 2018
 - Depuis: en nette augmentation!

CO₂: déchet ou matière première?

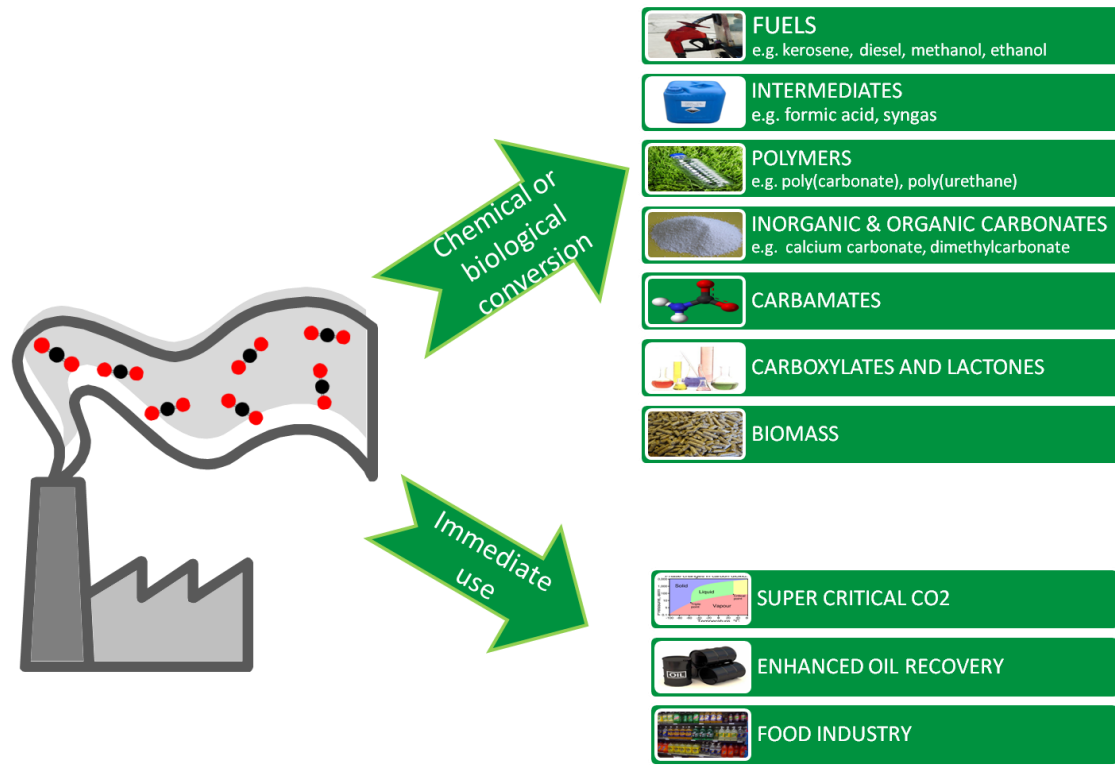
- Comment rendre la technologie moins coûteuse?
 - Optimisation et nouveaux développements
 - Taxe CO₂ (rendre les concurrents plus chers)
 - Réutiliser le CO₂ et le valoriser comme ressource:
 - 2016: ~ 250 Mt CO₂ réutilisé par an (dont 120 Mt CO₂ sur site)



- Les sources de CO₂ utilisées sont celles de haute pureté:
 - Industrielles (Ethanol, Ammoniac, Ethylene, Gaz naturel...)
 - Naturelles (Dome)
 - CO₂ des centrales thermiques (~2.4 Mtpa)

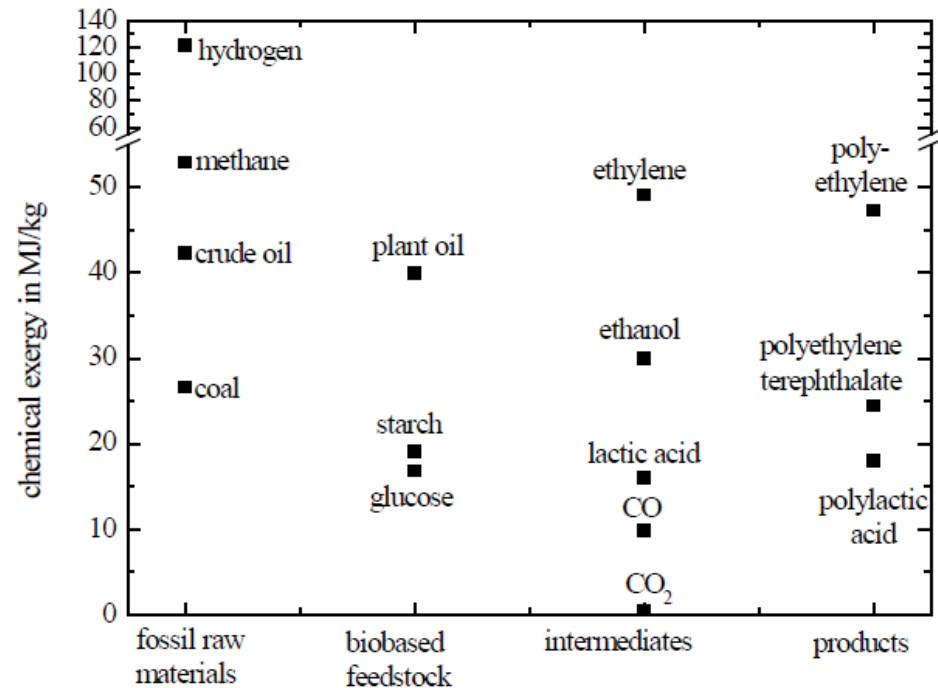
CO₂: déchet ou matière première?

- Le carbone est à la base de la chimie organique
 - => Immense potentiel d'applications : 4 - 20 Gtpa CO₂



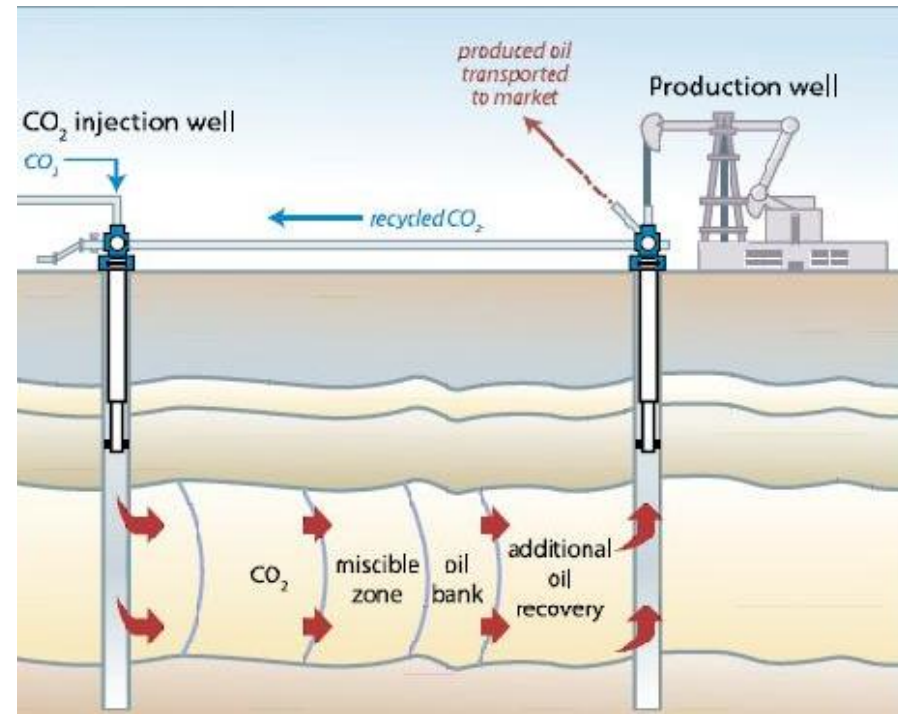
Principales voies de valorisation

- Utilisation directe, sans transformation
- Transformation biologique
- Transformation chimique
 - Sans énergie
 - Carbonatation
 - Avec énergie



=> A part les carbonates, toute utilisation nécessite de l'énergie! Celle-ci doit être renouvelable ou bas carbone!

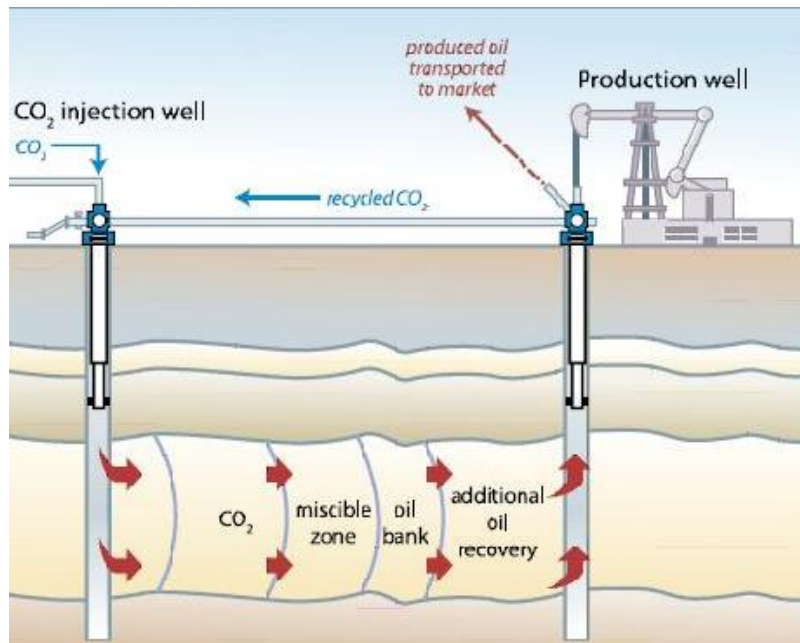
Utilisation industrielle directe du CO₂



Direct use of CO₂

Récupération assistée d'hydrocarbures:

- 66 MtCO₂/a (principalement aux Etats-Unis)
- Consommation énergétique pour la compression et injection



	RAH
Potentiel d'émergence	4
Perspectives économiques	4
Consommation énergétique externe	3
Volume potentiel de CO ₂	2
Durée de séquestration du CO ₂	4
Autres impacts environnementaux	4

Valorisation biologique

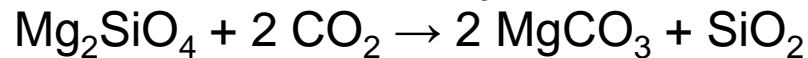
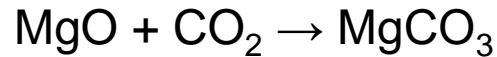
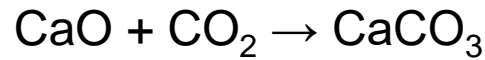
- Photosynthèse
 - Microalgues
 - Culture sous serre



- Limitations :
 - Surface pour les cultures (+- 120 t CO₂/ha.an)
 - Energie nécessaire pour traitements en aval

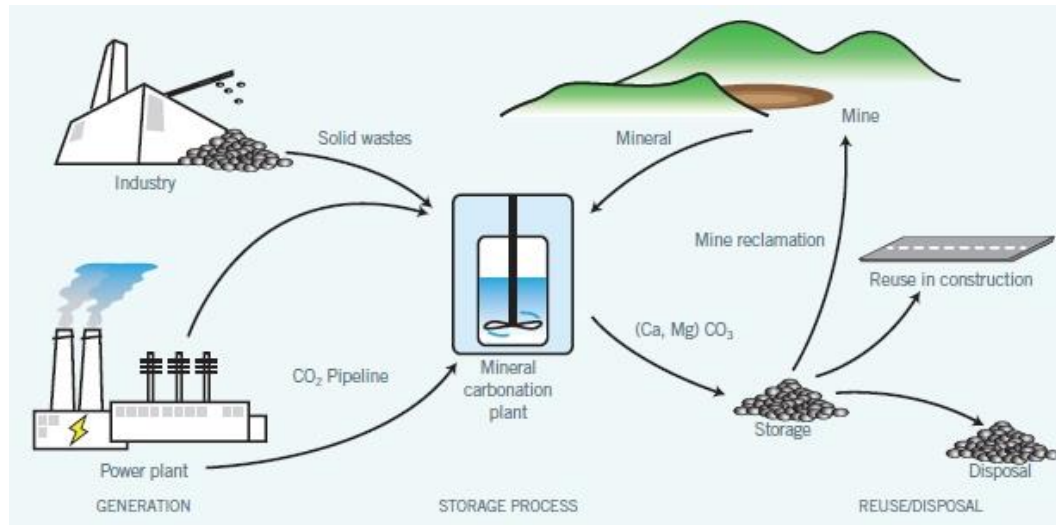
Valorisation chimique: minéralisation

- Réaction avec des oxydes présents dans minerai ou déchets industriels



- Réaction spontanée mais lente

Source: Hemcrete, 2015



Valorisation chimique: minéralisation

- Eg.: Procédé Recoval
 - Formation de carbonates de Ca & Mg
 - Sur base de laitier d'aciérie

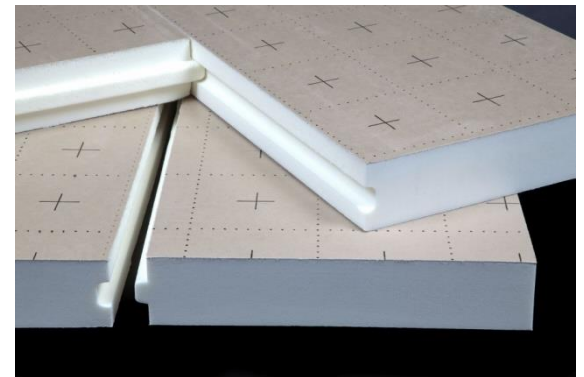


Carbstone, ORBIX, 2019



Valorisation chimique: Synthèse organique

- Pétrochimie utilise environ 6% des ressources fossiles
- Haute valeur ajoutée possible
- Énergie nécessaire aux synthèses constitue un frein



CO₂ to chemicals

■ Urée

- $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{N-COONH}_4$
- $\text{H}_2\text{N-COONH}_4 \leftrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- 120 MtCO₂/an

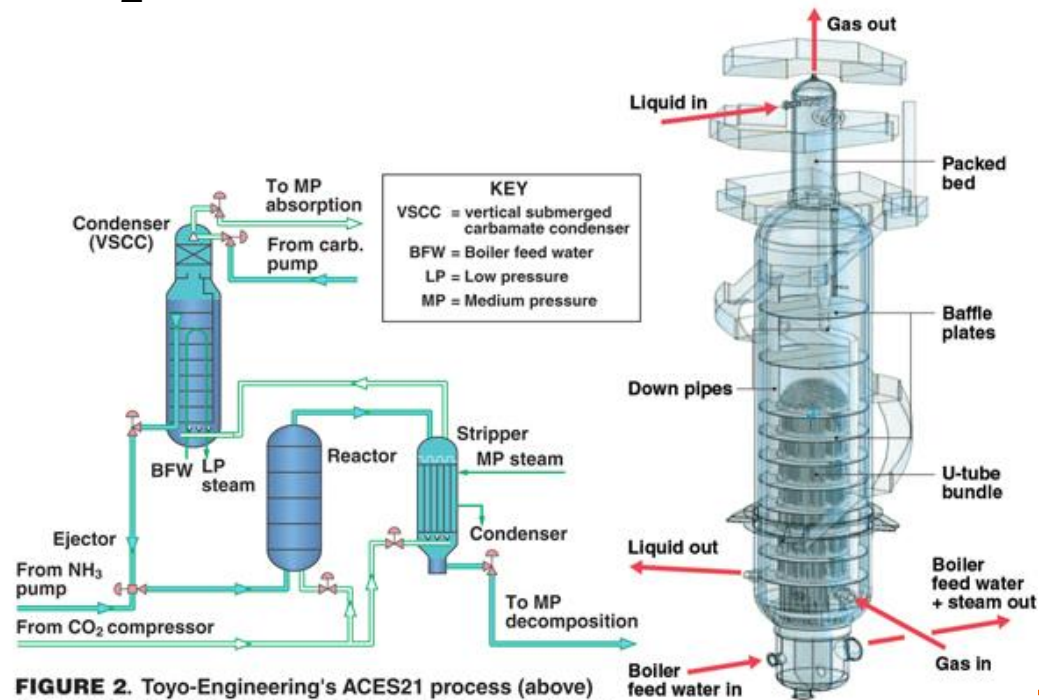
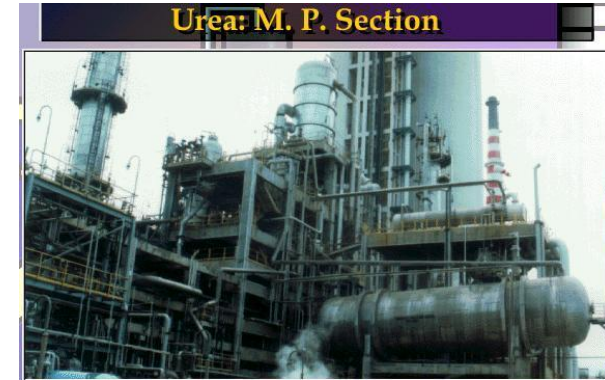
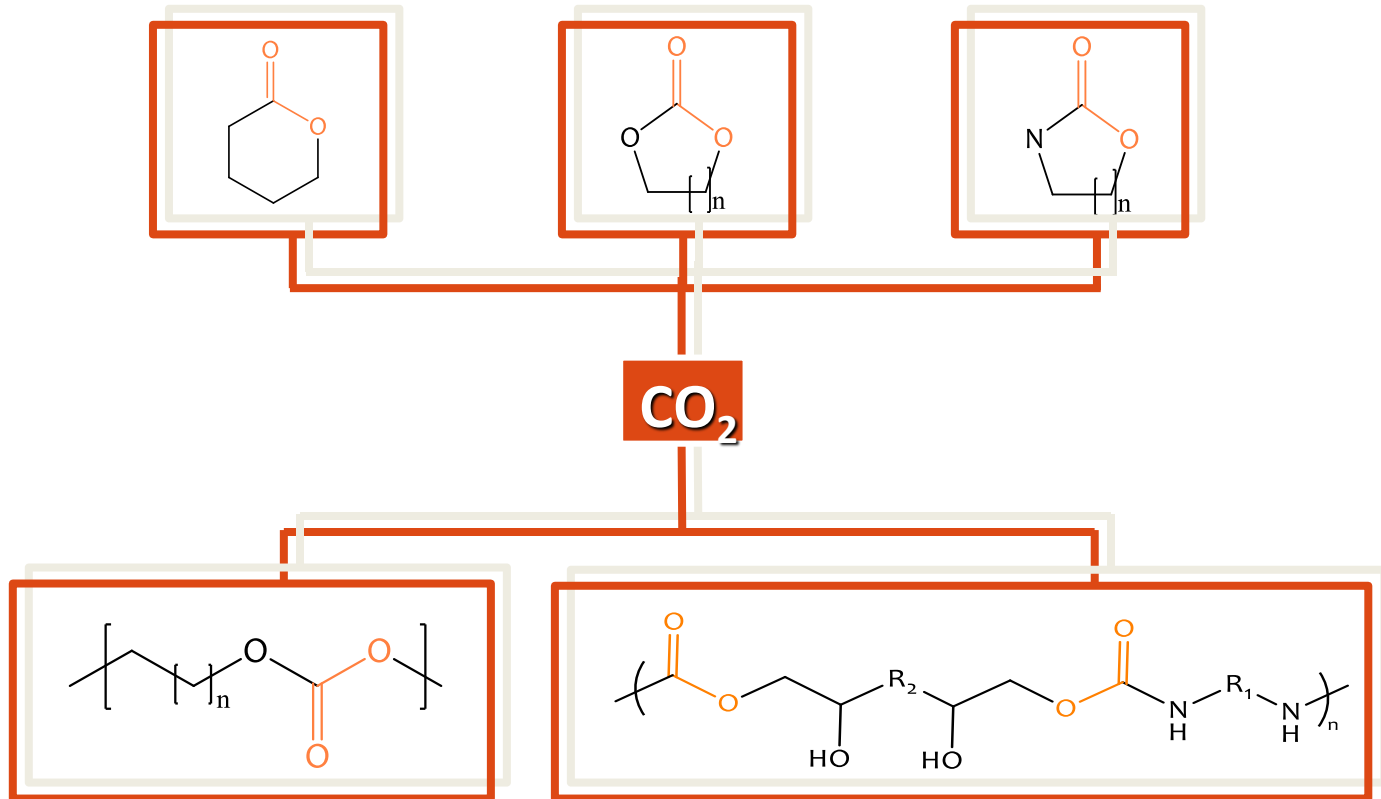


FIGURE 2. Toyo-Engineering's ACES21 process (above) for making urea integrates two condensers and a scrubber into a single condenser (right), which has a vertical, submerged carbamate-condensing section

CO₂ to chemicals

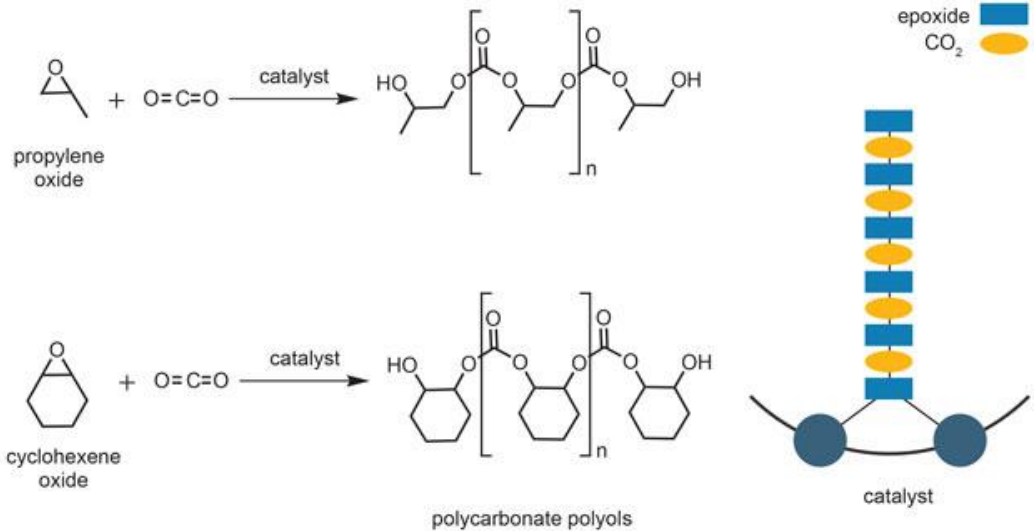
■ Monomères



Gennen & al., *Chemsuschem*, 2015, 11, 1845-1849; Alves & al., *RSC Adv.*, 2015, 5, 53629-53636; Alves & al., *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 4636-4643, Poussard & al., *Macromolecules*, 2016, accepted

CO₂ to chemicals

- Polycarbonates
 - CO₂ + époxydes

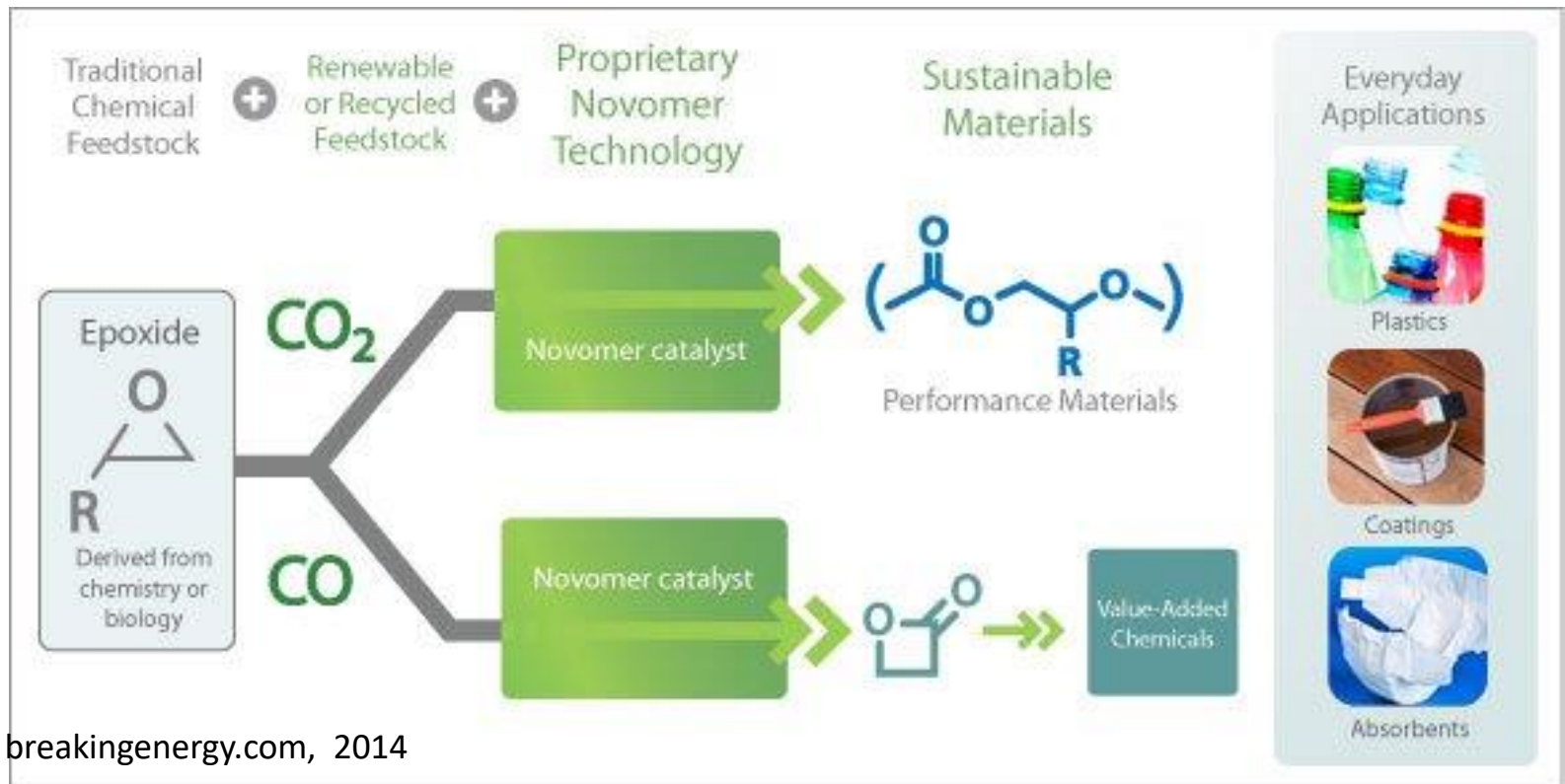


PEPs

CHEMICAL
ENGINEERING

CO₂ to chemicals

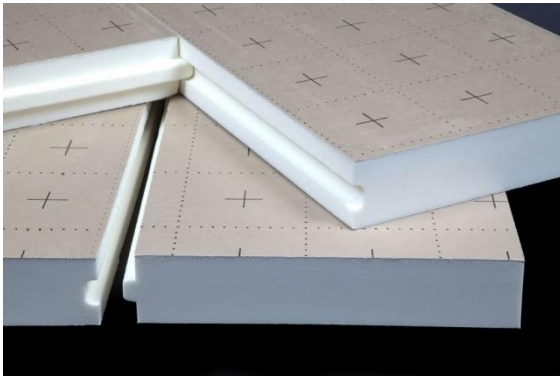
- Autres polyols...
 - Jusqu'à 40 % en poids de CO₂ dans le plastique final



CO₂ to chemicals

■ Polyuréthanes

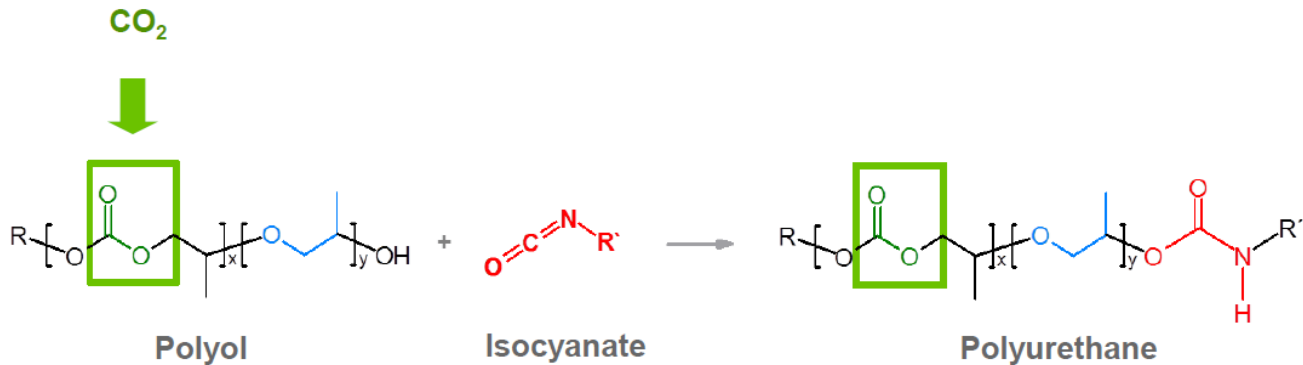
- ❑ Marché de 18 Mtpa
- ❑ 20% CO₂ dans le plastique
- ❑ Réacteur pilote 5000 t/a



CO₂-production-line at Bayer Material Sciences' site in Dormagen, Germany.
ChemEurope.com, June 2015

CO₂ to chemicals

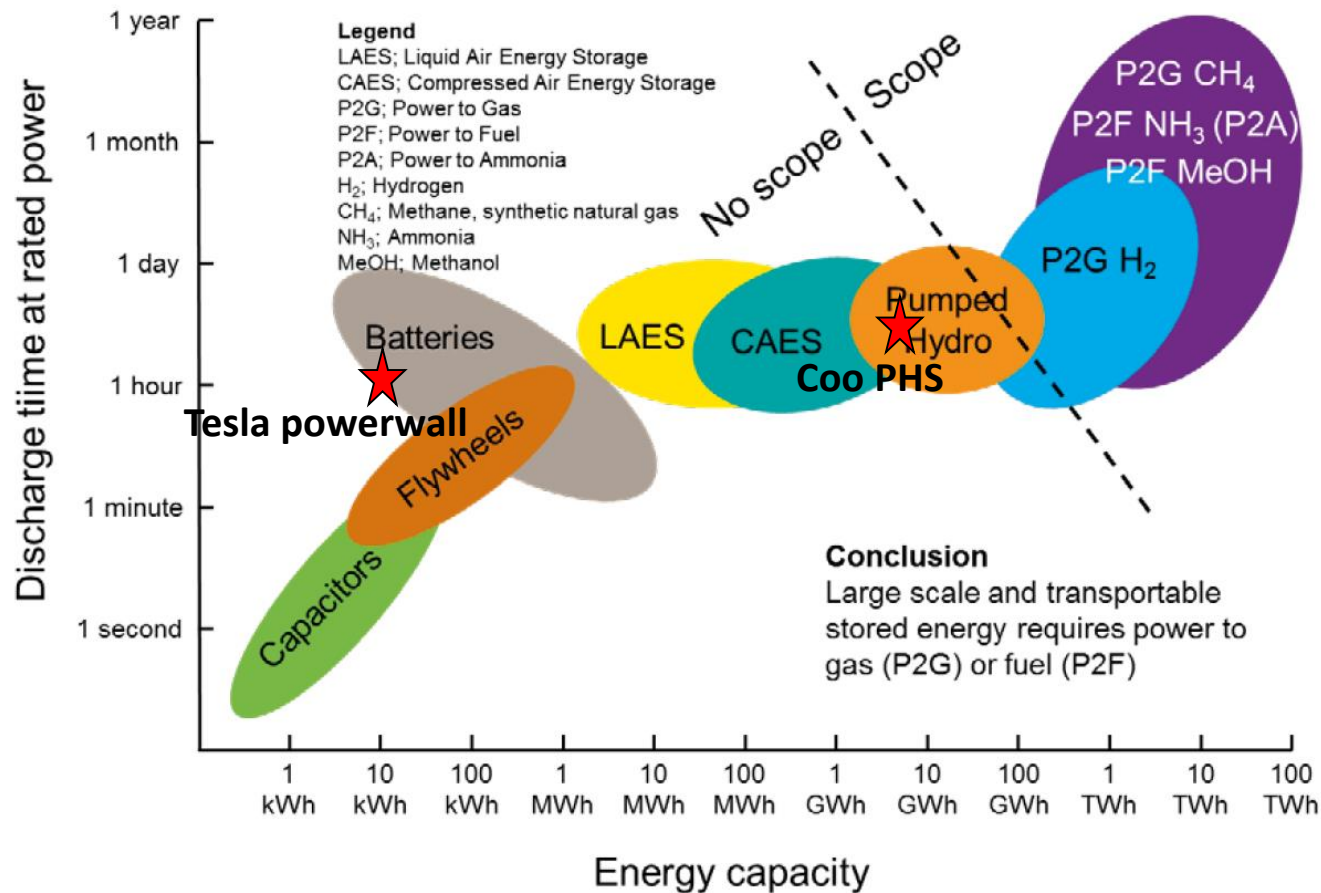
- Polyurethanes
 - Polyols + Isocyanate
=> Dream material



- Prochaine étape: supprimer les isocyanates → NIPU
 - Grignard B et al., Green Chem., 2016, 18, 2206

Stockage d'énergie

■ Quelques technologies de stockage d'énergie



Stockage d'énergie

■ Some technologies for electricity storage

■ Tesla Powerwall

- ❑ 114 kg of batteries Li-ion
- ❑ 13.5 kWh; 7 kW
- ❑ RTE (Round-trip efficiency) ~90%



■ Coo PHS

- ❑ 1080 MW
- ❑ 6 hours capacity
- ❑ Black start
- ❑ RTE ~ 75%

- 1 Bassin supérieur
- 2 Bassin supérieur
- 3 Conduites forcées
- 4 Salle des machines
- 5 Liaison bassin inférieur
- 6 Prise d'eau inférieure
- 7 Bassin inférieur
- 8 Digues inférieures
- 9 Lignes haute tension



■ What about long-term storage??

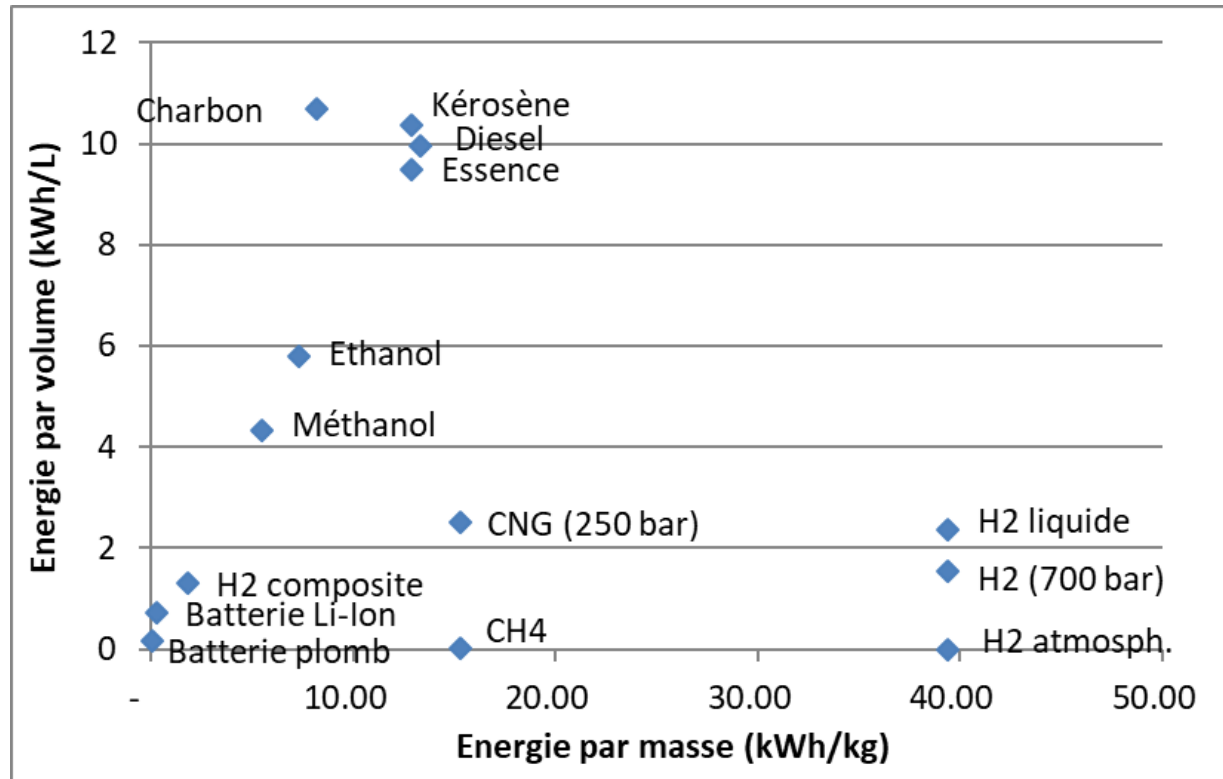
PEPs

CHEMICAL
ENGINEERING

Source: Tesla, Engie

Stockage d'énergie

- L'avantage: une densité énergétique fantastique!
 - => Stockage intersaisonnier possible



Stockage d'énergie

■ Calculs rapides

- ❑ Combien de voitures faisant le plein faut-il pour développer la puissance d'une centrale nucléaire (1 GW)?
- ❑ Quel serait le salaire horaire d'un travailleur s'il était payé à l'énergie qu'il développe?

Stockage d'énergie

■ Calculs rapides

- Combien de voitures faisant le plein faut-il pour développer la puissance d'une centrale nucléaire (1 GW)?
 - 1 L/s débit de carburant
 - Carburant ~ 35 MJ/L
 - \Rightarrow 1 voiture = $35 \text{ MW}_{\text{th}} \sim 10 \text{ MW}_{\text{el}}$
 - 1 GW ~ 100 cars

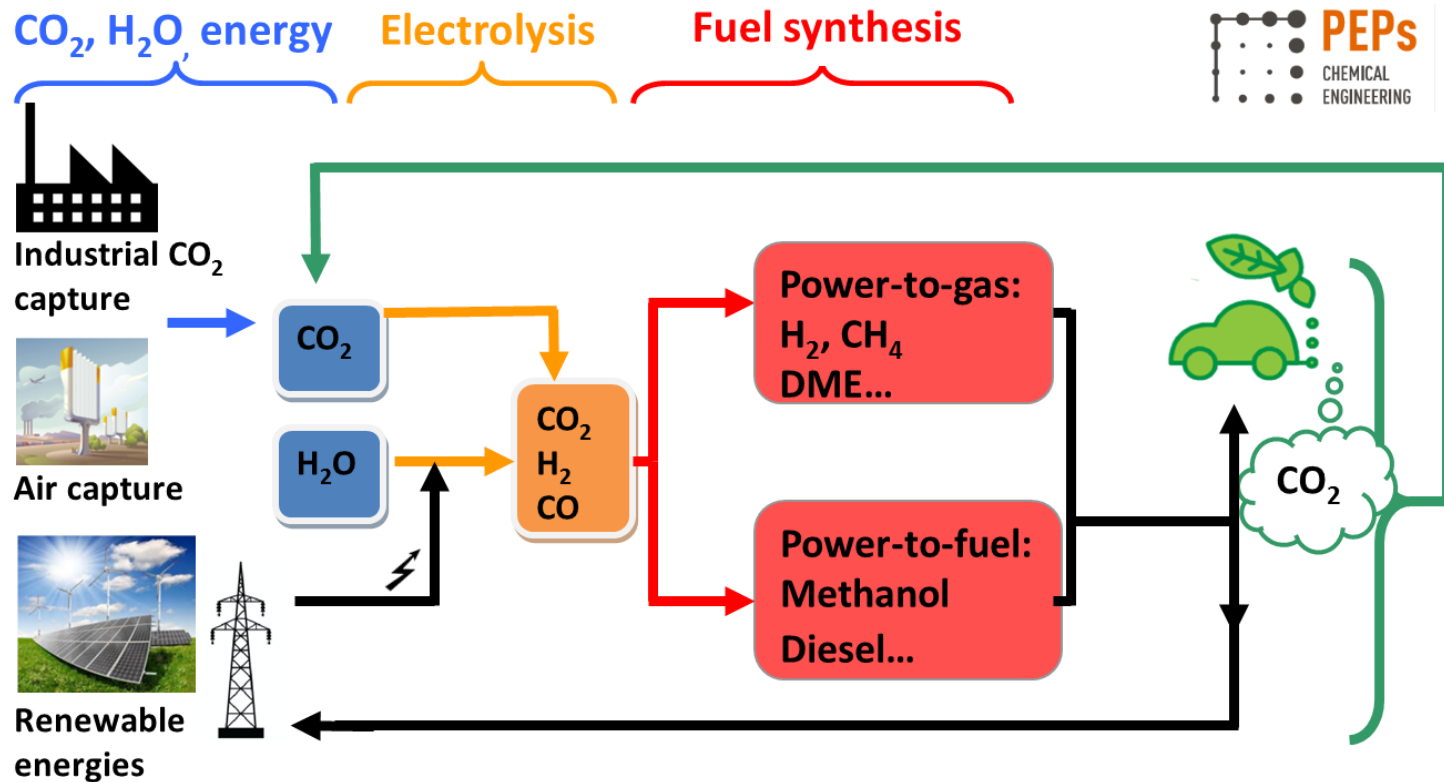
- Recharge rapide d'une voiture électrique: jusqu'à 50-250 kW!

Stockage d'énergie

- Calculs rapides
 - Quel serait le salaire horaire d'un travailleur s'il était payé à l'énergie qu'il développe?
 - Activité physique ~300 W
 - 1 h = 300 Wh = 0.3 kWh = 1.08 MJ
 - Coût du barril (159 L) ~85 €
 - 159 L pétrole @ 40 MJ/L = 6360 MJ
 - => 1 heure de travail humain au coût de l'énergie fossile
= $1.08 \text{ MJ} * 85 \text{ €/}6360 \text{ MJ} = 0.01 \text{ € / h}$

Valorisation chimique pour énergie

■ Power-to-X

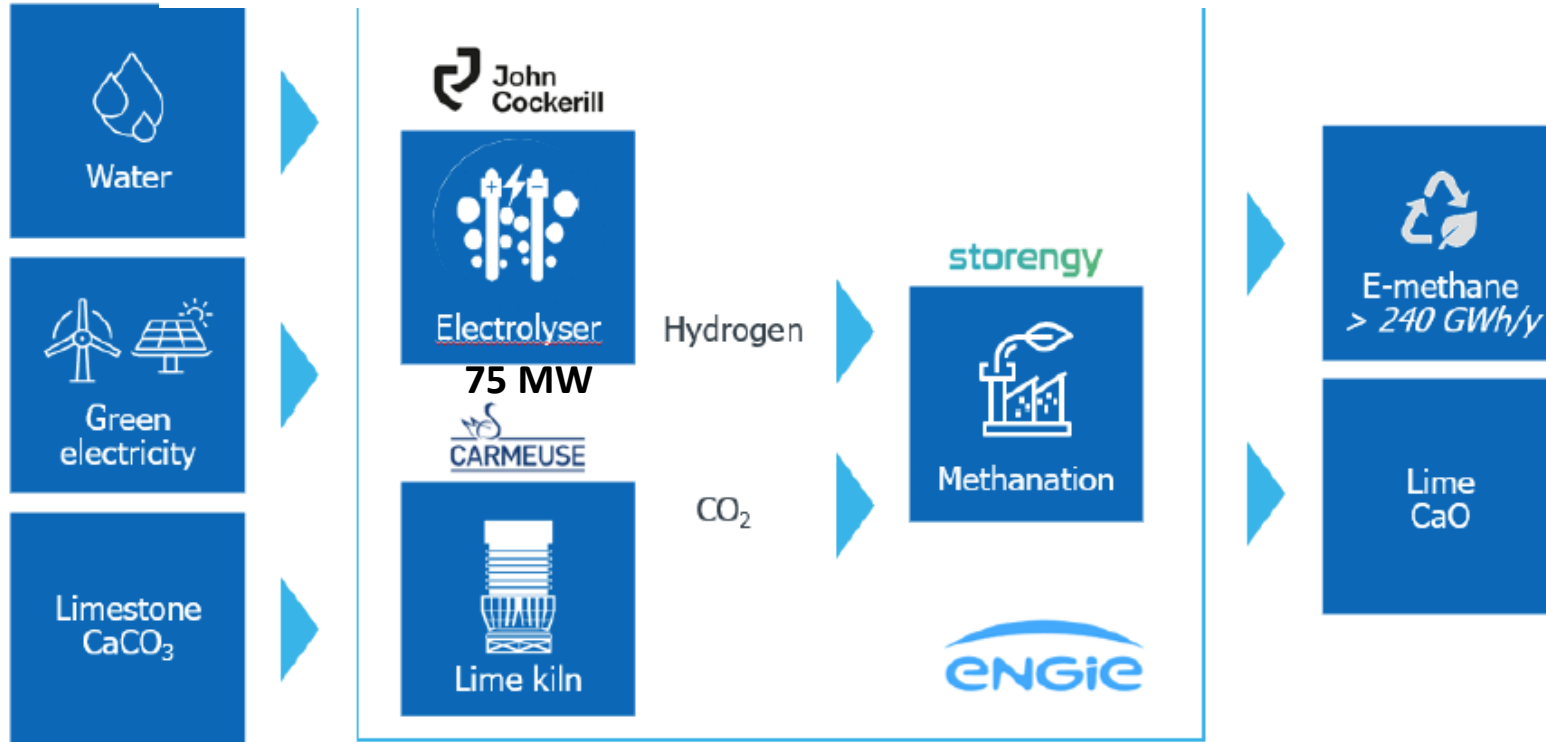


⇒ Un système énergétique durable ET carboné est possible !

CO₂ to fuels

- Methane
 - $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - Sabatier reaction
 - $\Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$
- Applications commerciales:
 - Great Plain synfuel plant
 - Methanation pour synthèse d'ammoniac
 - Production de carburant sur Mars
 - $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - CH₄ comme carburant
 - H₂O => électrolyse pour H₂ et O₂
 - Jupiter1000 in Marseille (Fos-sur-mer)
 - Power-to-gas in Germany
 - E.g. Audi e-gas plant, 54% efficiency (without heat reuse)

Recent announcement - Methane



Methane challenges...

- Trouble with methane: leakages and GHG effect!
 - US- Russia: ~1-2% leakage rate, also in some EU countries
 - But topic of high interest => being tackled, most probably leakage rates can be reduced
 - Requires more hydrogen than methanol, you need to take one more oxygen atom out
 - Reforming (to get back H₂) occurs at higher temperature than for methanol
 - But lock-in effect of existing infrastructure is important
 - And methane not so useful as such, it is used for energy rather than for its chemical nature specifically

CO₂ to fuels

■ Methanol

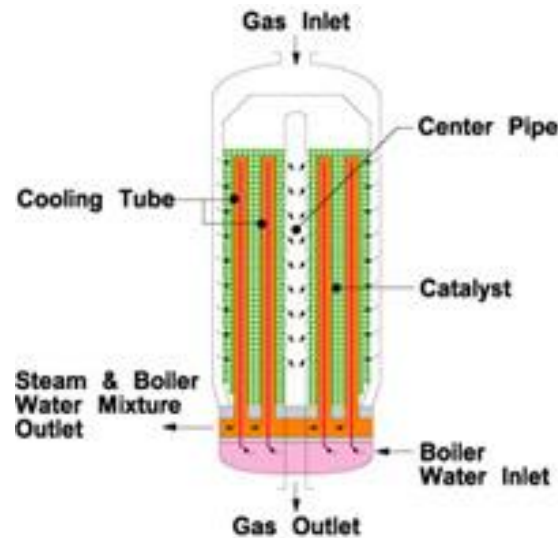
- $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$



Haldor Topsoe, > 10 000 t/d



3,000 t/d methanol plant at Oman Methanol Company L.L.C., TOYO Engineering



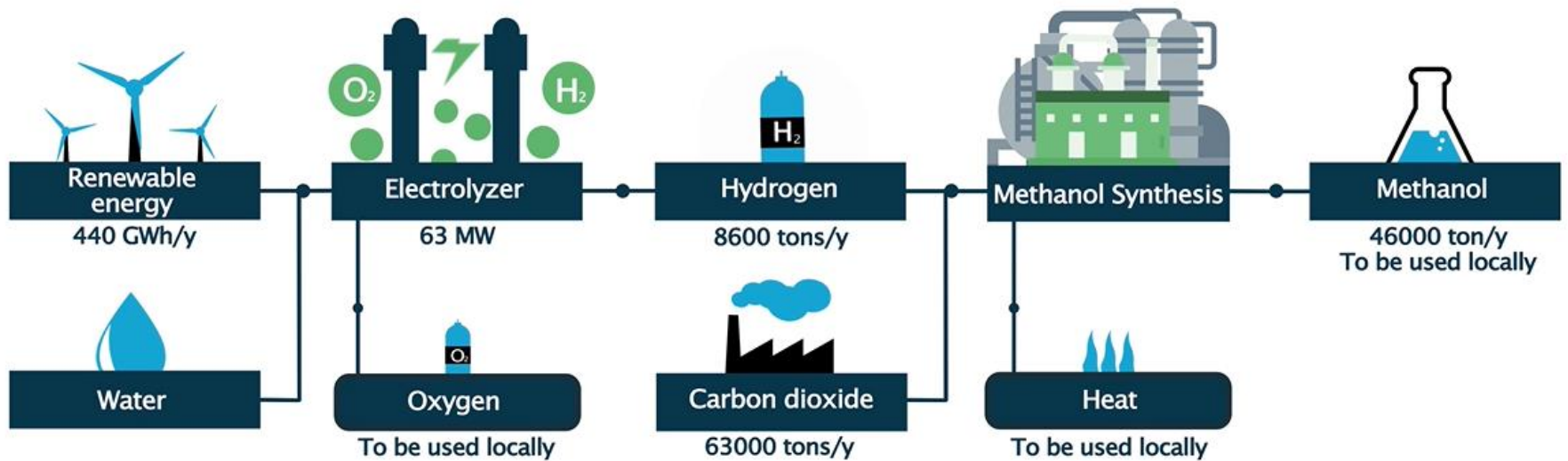
12 t/d renewable methanol - CRI

Annonce récente



The North-C-Methanol project

<https://northccuhub.eu/>



Antwerp: power-to-methanol: 8000 ton/y

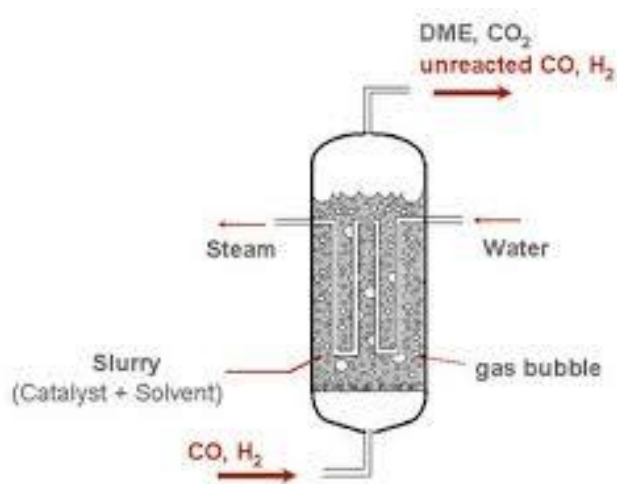
PEPs

CHEMICAL
ENGINEERING

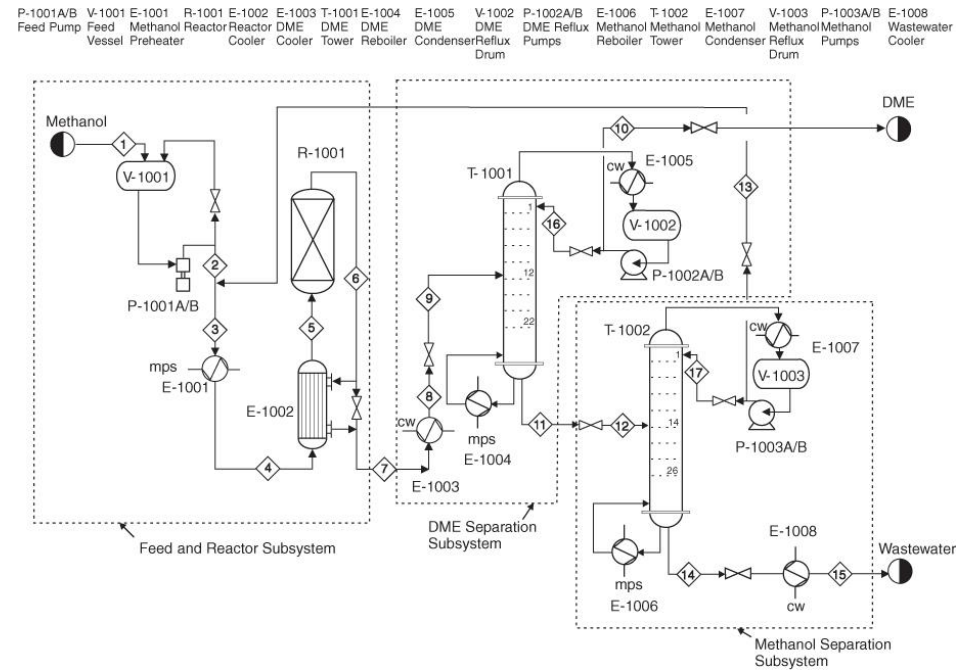
CO₂ to fuels

■ DME (CH₃-O-CH₃)

- Similaire au diesel, mais réservoir sous pression
- A partir de méthanol, ou directement de CO₂



Yagi et al., 2010. DOI: 10.2202/1542-6580.2267



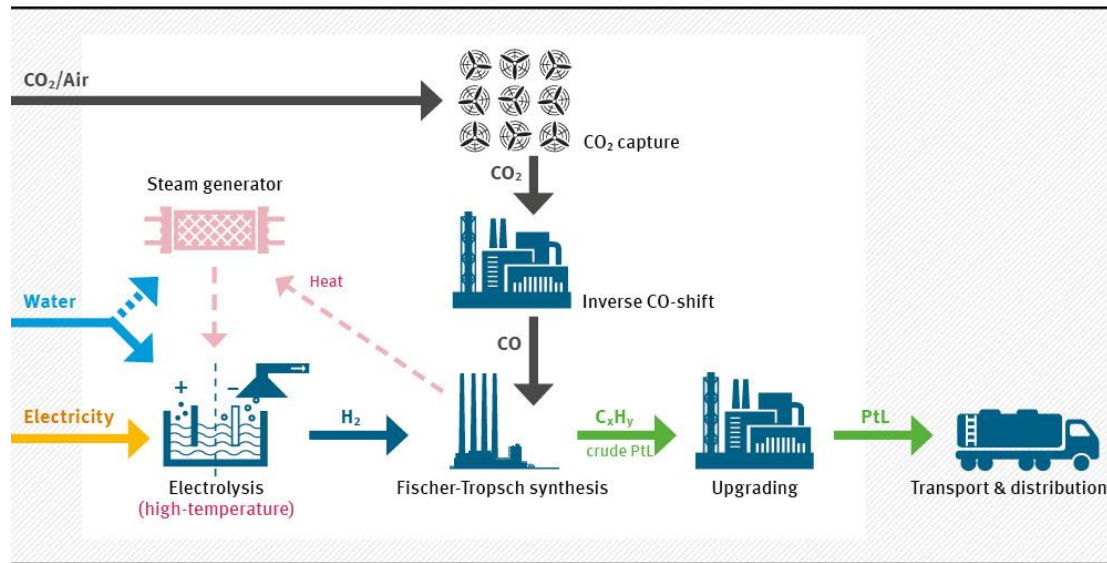
Turton et al., Prentice Hall, 2012

CO₂ to fuels

- Carburants Fischer-Tropsch
 - Diesel ou essence synthétique
 - Sunfire: 58 m³/a, Rendement ~70%

Figure 3

PTL production via Fischer-Tropsch pathway (high-temperature electrolysis optional)



Source: LBST

Figure 5

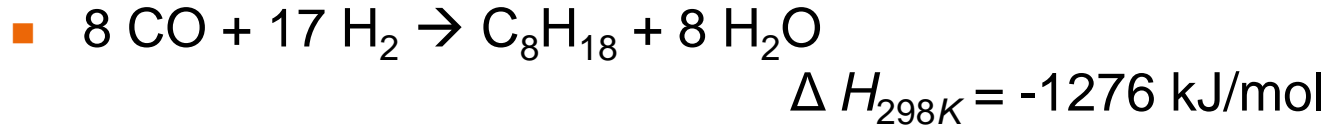
Sunfire PTL demonstration plant (top)
using high-temperature electrolysis (middle)
for the production of Fischer-Tropsch crude (bottom)



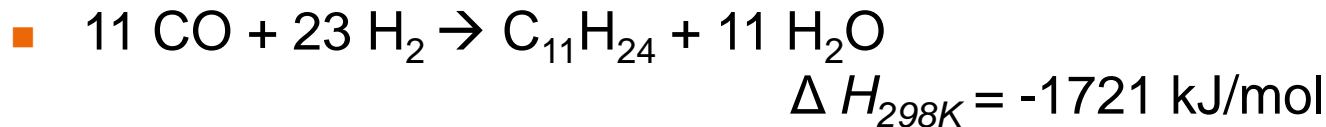
Sources: top: sunfire GmbH Dresden/CleantechMedia; sunfire GmbH Dresden/renedeutscher.de

CO₂ to fuels

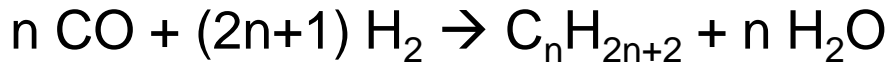
Gasoline:



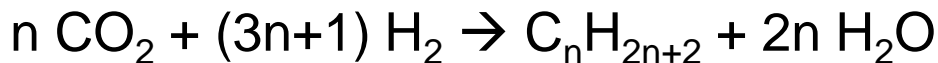
Jet fuel



Global reaction from CO



Global reaction from CO₂



Difference is the RWGS: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Annonce récente

- Kérosène neutre en carbone



**BELGIUM'S NEXT
CENTURY SAF / E-FUEL
ECOSYSTEM**

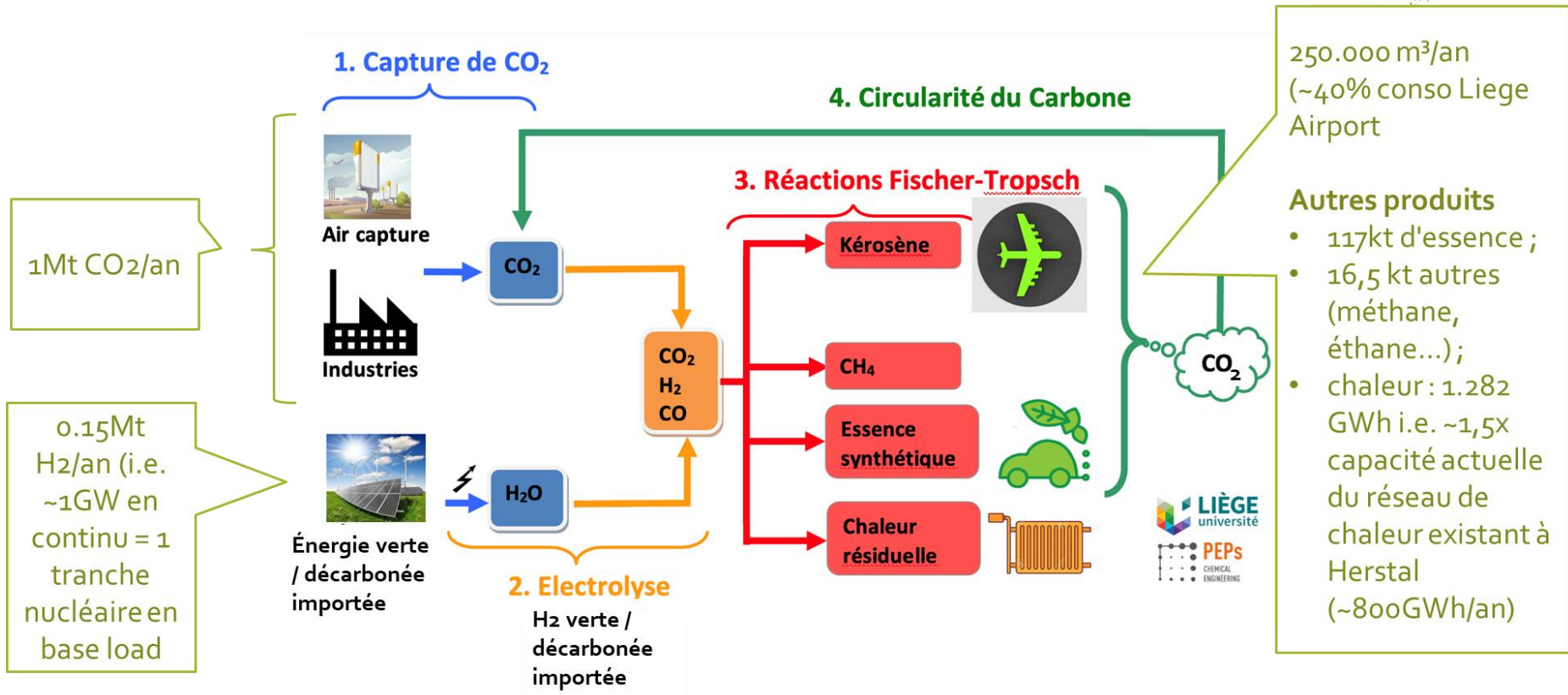
Neutral Kero Lime Presentation to Energia

Autoworld, Octobre 28th, 2021

Supported by        

Annonce récente

Capture de CO₂ + électrolyse + synthèse Fischer-Tropsch



https://trends.levif.be/economie/entreprises/du-kerosene-wallon-neutre-en-carbone/article-normal-1466097.html?cookie_check=1637791560

CO₂ to fuels

- Applications dans les transports
 - Ferries (Methanol, Stena, 24 MW)
 - Camions (DME, Volvo)
 - Voitures (GEM fuels, Gely...)



CO₂ to fuels

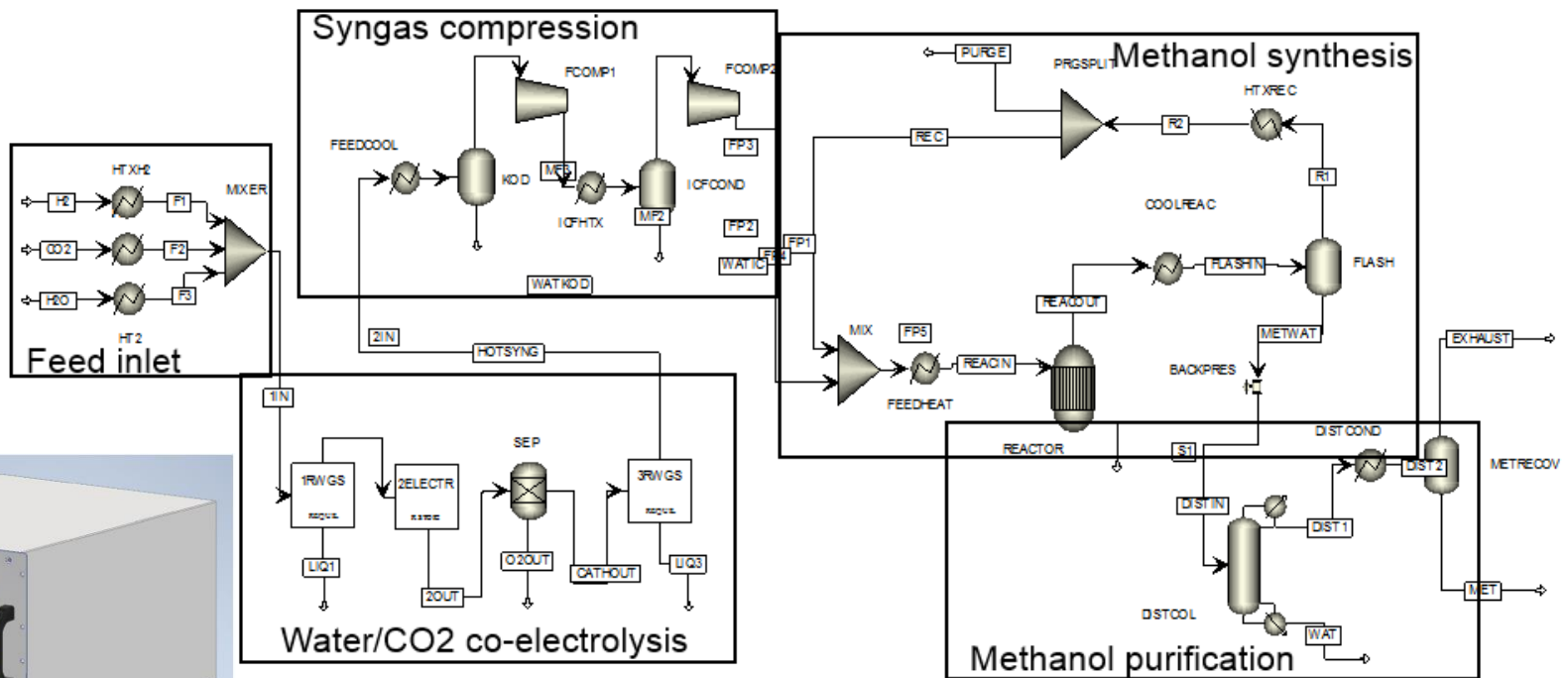
- Le marché potentiel est plus grand que celui de la pétrochimie!
 - Mais coûts énergétiques et faible valeur ajoutée
 - Il faut de l'énergie renouvelable!! => Stockage
- Défis technologies
 - Variabilité de la source d'énergie
 - Coûts de capital
 - Rendement de conversion
 - Power-to-methanol @ CRI => 4000 T/a, Rendement ~50%
 - Power-to-diesel @ Sunfire => 58 m³/a, Rendement ~70%
- Intégration dans des industries existantes!

Recherche ULiège à l'échelle système

- Planning énergétique
- Modèle réseau électrique avec 100% énergie renouvelable + stockage :
 - Sur base de données historiques belges (demande, facteurs de charge)
 - Eolien on- et off-shore, PV, biomasse, stockage hydro, batteries...
 - On varie les capacités installées de façon à
 - Éviter les black-outs
 - Minimiser les coûts de système
- On arrive à un coût d'électricité ~ 150 €/MWh

Recherche ULiège à l'échelle procédé

- Intégration de procédé
 - Modèles d'électrolyse, de capture de CO₂ et de synthèse de carburants



CCU

- Produits CO₂-sourcés sont plus chers que les produits d'origine fossile
 - Mais les coûts évoluent!
 - Coût de la capture du CO₂ diminue, ainsi que le coût de l'énergie verte!
- Compétitivité économique ne peut être assurée que par un coût sur les émissions.
 - Pour atteindre la parité à long-terme, il faudrait un coût d'émission de ~ 120-225 \$/tCO₂.

CCU

- Pour diminuer les émissions de $> 1 \text{ GtCO}_2$, il faut un déploiement massif
 - ❑ Méthanol: ok en couvrant tout le marché actuel ainsi que le transport par camion (heavy-duty trucks) et les plastiques
 - ❑ Produits pétroliers (essence, diesel, kerosene): ok en couvrant tout le marché actuel de l'aviation et du transport routier (heavy-duty).
 - ❑ Acide formique: même si tout le marché était CO_2 -source, on n'arriverait qu'à $\sim 2 \text{ MtCO}_2$.
- Les technologies CCU doivent de plus être développées avec soin de façon à garantir des émissions de cycle de vie plus faibles que les voies alternatives!

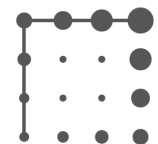
5. Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

- Le développement durable est un défi vital pour notre société, le CO₂ en est un élément crucial
- Il existe des technologies de capture, stockage et utilisation de CO₂
 - Elles sont à des niveaux de maturité différents
 - R&D est encore nécessaire => efficacité et coût
 - Besoin d'installations de démonstration!
 - Intégration dans des industries existantes
 - Quantités faramineuses!!
- L'acceptation de ces nouvelles technologies par la société est un défi en soi!
- Le rôle du politique et des industries est crucial, mais c'est toute la société qui doit agir!

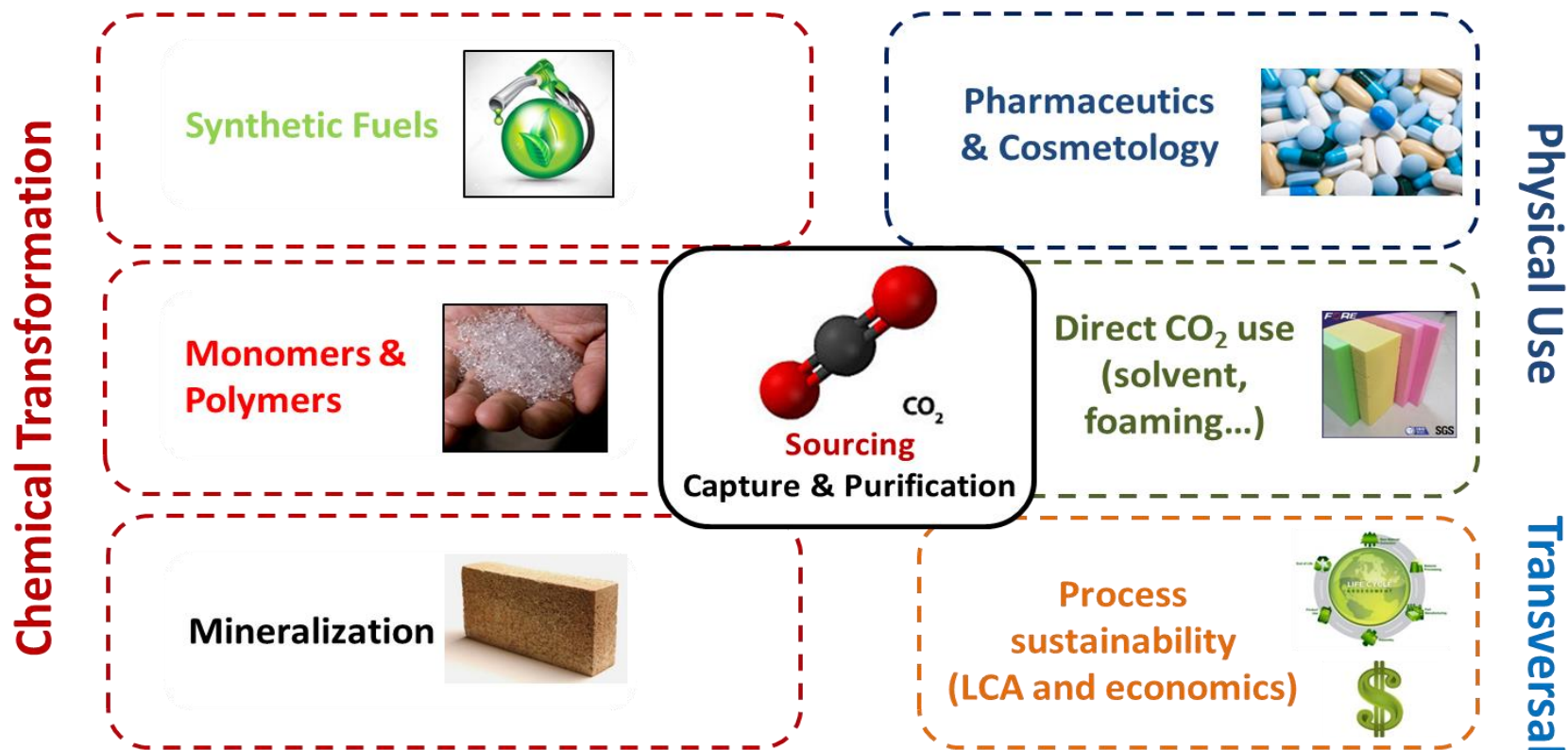


NEUTRALIZED BY
GREEN ENERGY
0% CO₂
CERTIFIED



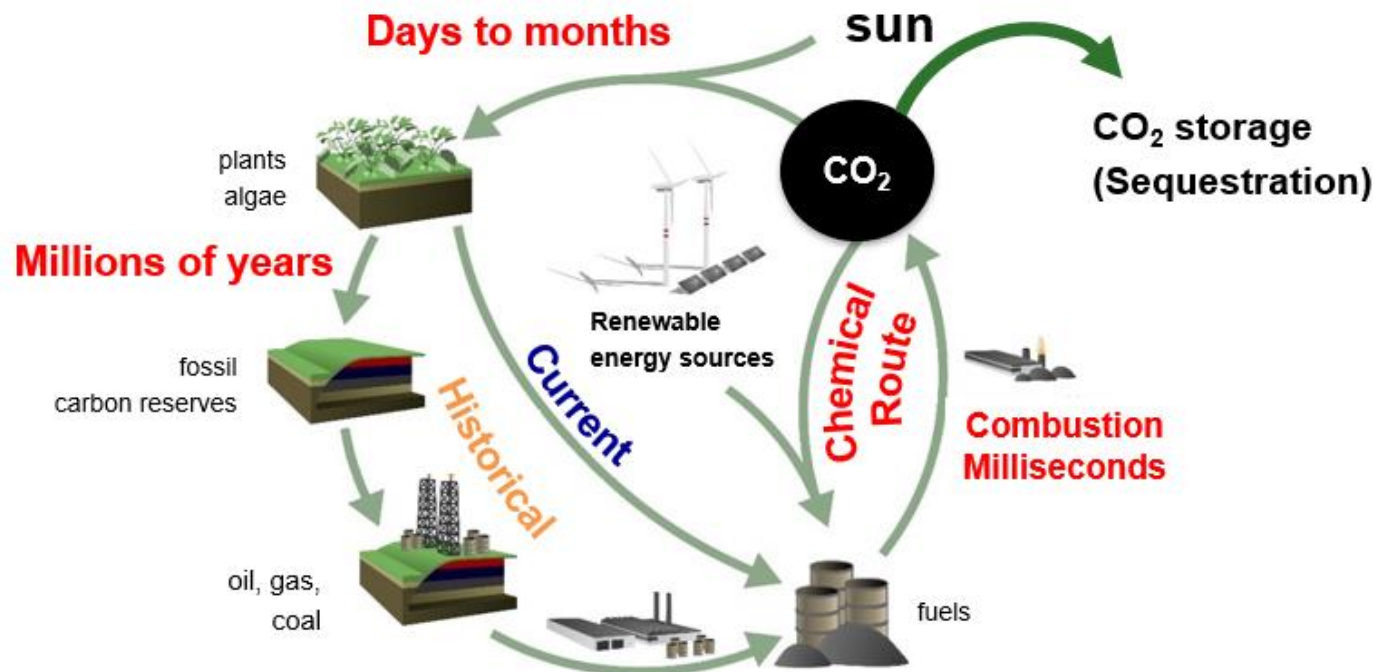
Perspective ULiège: plateforme FRITCO₂T

Federation of Researchers in Innovative Technologies for CO₂ Transformation



Perspective

- Nous vivons dans une société basée sur le carbone, et il y a de bonnes raisons à cela!
- Un futur neutre en CO₂ est possible et en vue, mais pas sans CO₂
- Il y a là de passionnants et gigantesques défis pour de jeunes ingénieurs!



Pour aller un peu plus loin...

- Effet de serre et vulgarisation des défis environnementaux: <https://jancovici.com>
- IPCC, 2015. Rapport du GIEC sur l'énergie et le changement climatique: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WE02015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>
- Politique européenne et vision 2050: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_fr
- Global CCS Institute, 2017. The Global Status of CCS: 2017. Rapport disponible sur : www.globalccsinstitute.com
- Publications ULiège: <https://orbi.uliege.be>

Merci pour votre attention!

g.leonard@uliege.be

www.chemeng.uliege.be/FRITCO2T