La combustion en boucle chimique

Un procédé en rupture pour le captage du CO₂

Thierry Gauthier, Florent Guillou, Stéphane Bourgeon et Hélène Stainton

Résumé La combustion en boucle chimique (CLC) est une technique prometteuse de combustion d'hydrocarbures en l'absence d'azote qui permet de réduire la pénalité énergétique associée au captage du CO₂. À ce jour, le concept CLC est bien démontré. En 2008, IFPEN et Total ont démarré une collaboration ambitieuse pour développer le procédé. Cet article présente les principaux résultats obtenus dans ce cadre et les perspectives. Le CLC est une voie de captage prometteuse en comparaison avec les autres voies disponibles. Néanmoins, il faut prendre en compte les incertitudes liées à l'émergence du marché du CO₂ et d'autres applications du CLC doivent donc être également considérées.

Mots-clés Dioxyde de carbone, CO₂, captage, boucle chimique, combustion, CLC, lit fluidisé.

Abstract Chemical looping combustion: a break-through process for CO₂ capture

Chemical looping combustion (CLC) is a promising technique to achieve fuel combustion in a nitrogen free atmosphere. Energy penalty is reduced compared to other routes. Nowadays, the CLC concept is well demonstrated. In 2008, IFPEN and Total have started an ambitious collaboration to develop the CLC. This paper summarizes the main results and perspectives. CLC is a promising route for carbon capture and storage compared to other available technologies. However uncertainties around CO₂ capture market have to be accounted for and other applications of CLC have also to be investigated.

Keywords Carbon dioxide, CO₂, capture, chemical looping combustion, CLC, fluidized bed.

Le concept de combustion en boucle chimique

La réduction des émissions de CO_2 pour lutter contre le réchauffement climatique est un enjeu majeur qui concerne toutes les industries utilisant des combustibles fossiles. Des techniques existantes, comme la séparation en postcombustion ou l'oxycombustion, ont été adaptées pour permettre de capter le CO_2 dans les fumées des chaudières industrielles. Ces procédés sont en cours d'industrialisation. Cependant, ils induisent une pénalité énergétique importante, liée à la séparation de l'oxygène de l'air ou du CO_2 dans les fumées. Cela se traduit par une augmentation de la quantité d'énergie, allant jusqu'à 25 %. Des efforts importants sont donc conduits à travers le monde pour essayer de réduire cette pénalité énergétique, en optimisant ces procédés ou en étudiant de nouveaux concepts.

La combustion en boucle chimique – ou CLC pour « chemical looping combustion » – est une technique de combustion alternative basée sur l'utilisation de **matériaux transportant l'oxygène** (MTO) qui travaillent sur des cycles d'oxydoréduction et circulent entre deux zones réactionnelles (*figure 1*). Dans le *réacteur air*, on effectue l'oxydation du MTO au contact d'air. Le MTO s'oxyde et l'air s'appauvrit en oxygène. Dans le *réacteur fuel*, on effectue la réduction du MTO au contact du combustible. Le matériau cède son oxygène, ce qui permet de brûler le combustible en l'absence



Figure 1 - Le principe de la combustion en boucle chimique.

d'azote. Les effluents du réacteur fuel sont alors essentiellement constitués de CO₂ et de vapeur d'eau qu'il suffit de condenser pour obtenir un flux de CO₂ transportable et stockable. La circulation de MTO entre les deux réacteurs permet un transfert continu d'oxygène. Certains oxydes métalliques sont naturellement de bons MTO, notamment les oxydes de nickel, cuivre, manganèse, fer ou cobalt. À l'heure actuelle, la majorité des développements concernant le CLC sont réalisés en lit fluidisé (comme représenté conceptuellement sur la *figure 2*). Les oxydes sont alors conditionnés sous la forme de fines particules pour faciliter leur circulation. Dans la combustion en boucle chimique, il n'y a pas de dépense énergétique associée à la séparation des gaz (O_2 de l'air ou CO_2 dans les fumées). Dans ces conditions, on estime qu'il est possible de réduire d'au moins 50 % la pénalité énergétique de captage, et que celle-ci pourrait idéalement se résumer au coût de compression du CO_2 pour le transport et le stockage. Les défis associés au développement du CLC sont liés à la mise en œuvre en lit fluidisé à très haute température, mais aussi à la stabilité du MTO dans le temps, à son coût et à sa disponibilité.



Figure 2 - La boucle chimique mise en œuvre en lit fluidisé pour le captage du CO₂.

Dans ce contexte, les applications du CLC concernent essentiellement la production d'énergie dans les centrales thermiques ou dans des complexes industriels énergivores pour capter le CO_2 émis. Dans le domaine des hydrocarbures, des applications plus spécifiques sont envisageables : dans la production de pétrole assistée par réinjection de CO_2 (EOR, « enhanced oil recovery »), dans la production de vapeur associée à la production d'huiles lourdes en Alberta (Canada), ou dans la production d'énergie pour les complexes de liquéfaction de charbon (CTL, « coal-to-liquids »). Le concept de la boucle chimique peut également être utilisé pour produire de l'hydrogène ou convertir le gaz de synthèse.

Du concept au développement

De nombreuses recherches sont conduites à travers le monde, et aujourd'hui, le concept est bien validé. Des développements sont en cours et le déploiement industriel de la technologie pourrait intervenir sur la période 2020-2030 en fonction de l'évolution du contexte du CO_2 .

Dans les années 1990, le concept de combustion en boucle chimique a été appliqué pour la première fois au captage du CO₂ [1] avec la combustion de gaz naturel. Plusieurs pilotes ont ensuite été construits dans les universités européennes de Chalmers (Suède), Vienne (Autriche) et Saragosse (Espagne), ainsi qu'en Corée [2a], pour étudier la combustion en boucle chimique sur du gaz, du charbon ou du coke de pétrole et tester de nombreux MTO synthétiques (à base de nickel, cuivre, fer ou manganèse) et des minerais naturels tels que l'ilménite [3-4]. En France, dans le cadre du programme ANR CLC-MAT, nous avons également testé de nombreux matériaux et démontré la faisabilité de la combustion de charges liquides en CLC [2b].

La majorité des travaux ont été conduits jusqu'à présent sur des pilotes de petite taille en batch ou en continu (< 150 kW). Des projets de pilotes de plus en plus puissants apparaissent, comme celui de 1 MW construit à Darmstadt en Allemagne (projet Eclair) pour opérer sur des charges solides. Aux États-Unis, un gros pilote est en projet pour convertir le gaz de synthèse en hydrogène en aval d'un gazéifieur. Enfin, Total et IFPEN ont en projet la construction d'un pilote de 3 MW pour la combustion de charges solides et de charges gazeuses.

Les nombreux travaux conduits sur la combustion du méthane [2c, 5-7] montrent qu'il est possible d'effectuer rapidement une combustion quasi totale avec l'oxyde de nickel, le MTO le plus réactif connu à ce jour avec le méthane. Cependant, le coût de ce matériau, sa disponibilité et sa toxicité rendent son utilisation industrielle difficile. De plus, il n'est pas aussi performant sur les charges liquides ou solides.

Avec les charges liquides ou solides, le processus réactionnel est plus compliqué et plus contraignant. Les travaux réalisés ont permis de bien montrer que la combustion s'effectue en deux étapes [2b, 8] : la gazéification puis la combustion du gaz de synthèse produit au contact de l'oxyde métallique. La gazéification est un processus lent favorisé par la présence de vapeur d'eau et les hautes températures. Ceci est illustré sur la figure 3 qui montre la conversion du carbone X_c obtenue expérimentalement pendant la combustion en batch du charbon avec de l'oxyde de nickel [8]. La conversion Xc augmente instantanément dès l'injection du charbon à cause de la combustion des matières volatiles. Elle est ensuite beaucoup plus lente et son avancement dépend de la pression partielle en eau. La gazéification est donc l'étape limitante. Il faut ainsi envisager à la sortie du réacteur fuel une séparation dans un équipement appelé « carbon stripper » [9] pour recycler le combustible imbrûlé et





éviter son entraînement vers le réacteur air où le CO_2 produit n'est pas capté. La combustion du gaz de synthèse au contact de l'oxyde métallique est un processus très rapide, mais il faut limiter les dégagements de gaz de synthèse imbrûlés du réacteur fuel à cause du contact gaz-solide imparfait en lit fluidisé [9]. Il a été montré que des minerais naturels (comme l'ilménite) permettent d'obtenir des résultats *a priori* satisfaisants. Enfin, il faut souligner que certains matériaux comme le cuivre ou le manganèse favorisent dans certaines conditions le relarguage d'oxygène, et donc la combustion directe, ce qui permettrait de s'affranchir en partie de l'étape limitante de gazéification [2d].

Actuellement, le concept de la boucle chimique est largement démontré. Les principales émissions de CO_2 dans le monde associées à la production d'énergie concernent les centrales thermiques opérant avec des combustibles solides (charbon, pet-coke, biomasse...). Pour ces applications, le développement du CLC doit relever les principaux défis suivants :

 optimiser la zone réactionnelle et contrôler la circulation d'oxyde métallique en fonction des contraintes du procédé en minimisant la pénalité énergétique;

- mettre au point des MTO peu chers, mais aussi résistants à l'attrition [2e], tout en maîtrisant les interactions entre les cendres et le MTO (agglomération...);

- maîtriser l'impact environnemental du procédé.

Dans le cas des développements liés aux charges gazeuses, les challenges technologiques sont assez similaires, mais il faut trouver des MTO réactifs en substitution à l'oxyde de nickel.

Le programme de développement de IFPEN et Total

Total et IFPEN collaborent activement au développement d'un procédé de combustion en boucle chimique depuis 2008. La feuille de route de cette collaboration a été orientée autour des axes suivants : bien comprendre le procédé, se doter d'outils expérimentaux adaptés, trouver des solutions technologiques adaptées aux contraintes spécifiques du procédé, estimer les performances atteignables et les coûts associés à l'échelle industrielle.

Les études conduites

IFPEN a mis en place sur le site de Lyon des outils pour tester la réactivité et la résistance des matériaux, et étudier les performances et l'extrapolation du procédé à plus grande échelle.

Des balances thermogravimétriques (ATG) classiques permettent de mesurer la capacité de transfert d'oxygène d'un matériau. Pour étudier la réactivité, il faut utiliser des petits réacteurs spécifiques minimisant la quantité de MTO mise en œuvre et opérant cycliquement en oxydation puis en réduction, avec des charges gazeuses, liquides ou solides. Il est alors possible de tester un grand nombre de charges et de MTO. Une installation dédiée a donc été construite [8] et automatisée sur charges gazeuses afin de réaliser jusqu'à 500 cycles en série. Elle permet donc de comparer la réactivité des charges et des matériaux et d'étudier l'évolution de leurs performances au cours du temps. La résistance mécanique des matériaux ayant réagi peut ensuite être estimée sur un banc test attrition spécifique⁽¹⁾. Un microréacteur développé par l'École Polytechnique de Montréal [10] a également été utilisé pour étudier les cinétiques de combustion des phases gazeuses et d'oxydation.

Un pilote d'une puissance thermique de 10 kW a été construit pour étudier le procédé en continu (*figure 4a*). Ce pilote a démarré à IFPEN-Lyon en mars 2010 sur charges gazeuses [6-7]. Il est constitué de trois lits fluidisés en série pouvant opérer entre 750 et 940 °C en isotherme avec 20-50 kg de MTO. La circulation entre les lits fluidisés est contrôlée avec des « vannes en L », de simples coudes aérés permettant le contrôle du débit de solide. Après une première série de tests concluants sur méthane et sur gaz de synthèse, le pilote a été modifié pour permettre l'injection de charbon (*figure 4b*). Cela a permis de tester en continu le mode d'injection des charges solides et d'étudier précisément l'avancement des réactions en fonction des conditions opératoires.

Plusieurs maquettes ont été construites pour étudier les écoulements et développer les technologies appropriées. Une première maquette à l'échelle du pilote de 10 kW [2f, 7, 11] a permis d'étudier et d'optimiser les moyens de contrôle de la circulation (vannes non mécaniques, dites « vannes en L », et siphons), mais aussi de développer un séparateur de particules (« carbon stripper »). Une maquette de 12 m de haut, contenant des équipements de 0,6 m de diamètre et des lignes de transfert de 0,2 m, a ensuite été construite à l'échelle 1 MW (voir *figure 5*) pour étudier spécifiquement l'extrapolation du procédé et collecter les données nécessaires à la validation des simulations multidimensionnelles des écoulements (CFD).

Principaux résultats obtenus

En partant d'un minerai naturel peu cher et abondant, un MTO prometteur a été identifié. Ce matériau est adapté à la



Figure 4 - a) Le pilote de 10 kW installé à IFPEN-Lyon pour l'étude de la combustion en boucle chimique ; b) le pilote de 10 kW modifié pour la combustion de charges solides.



Figure 5 - Maquette d'étude des écoulements de particules à l'échelle 1 MW.

combustion des charges solides : il favorise la gazéification du charbon et possède une bonne réactivité avec le gaz de synthèse et les matières volatiles. Il est suffisamment résistant pour envisager une mise en œuvre en lit fluidisé. Nous avons pu montrer que sa capacité de transfert d'oxygène, sa réactivité et sa résistance mécanique se stabilisent après un nombre de cycles limité. Ce matériau a ensuite été testé en pilote sur un charbon d'Afrique du Sud. Il a été possible de cumuler environ 80 h d'opération stable. L'avancement des réactions obtenu est suffisamment prometteur pour envisager un dimensionnement réaliste à l'échelle industrielle.

Un concept de zone réactionnelle original a été développé. Ainsi, le réacteur fuel (*figure* 6) développé pour la combustion des charges solides concilie les impératifs liés aux contraintes de gazéification du charbon, tout en permettant la conversion des effluents gazeux. Le « carbon stripper » est intégré dans le réacteur fuel. Des taux de combustion par passe de la charge solide supérieurs à 60 % permettent alors d'atteindre un taux de captage du CO₂ de l'installation supérieur à 90 %. Le réacteur air permet de capter au moins 90 % de l'oxygène de l'air. La circulation entre les deux réacteurs est contrôlée par la mise en œuvre de vannes en L et de siphons.

Sur la base des résultats obtenus, des projections à grande échelle ont été réalisées afin d'estimer la pénalité énergétique et le coût d'évitement du $\text{CO}_2^{(2)}$ d'une centrale thermique au charbon opérant avec la technologie CLC. L'étude a été conduite en comparant une centrale thermique classique (lit circulant avec cycle de vapeur supercritique) d'une puissance de 630 MWe à une centrale thermique CLC de puissance électrique nette équivalente. La centrale classique a un rendement électrique net rapporté au PCI (pouvoir calorique inférieur)⁽³⁾ de 44,9 %. Les estimations



Figure 6 - Le concept proposé pour la combustion dans le réacteur fuel.

conduites montrent qu'avec la technologie CLC, il serait possible de conserver un rendement électrique net de 40 % en incluant la dépense énergétique associée à la compression du CO₂ qui représente 80 % de la pénalité énergétique du CLC. Dans les mêmes conditions, les technologies alternatives plus classiques pour le captage (oxycombustion ou postcombustion par captage à la MEA, une solution agueuse de monoéthanolamine) ne permettraient d'atteindre gu'un rendement électrique net de 35 % environ à iso-production électrique⁽⁴⁾. Nous avons pu estimer le coût d'évitement du CO₂ par combustion en boucle chimique aux environs de 35 €/t CO₂ capté (hors coût de transport et de stockage). Ce coût est environ 30-40 % moins élevé que le coût d'évitement obtenu en postcombustion ou en oxycombustion dans des conditions comparables. Il reste cependant élevé en comparaison avec le cours du CO₂, valorisé à moins de 10 €/t sur le marché BlueNext en avril 2012. Pour arriver à cette estimation, nous avons pris en compte les réalités financières et économigues d'un grand projet novateur, en faisant abstraction des éventuelles subventions ou incitations financières.

La combustion en boucle chimique s'affirme donc comme une technologie en rupture très prometteuse pour capter le CO_2 . Le déploiement des technologies de captage reste néanmoins conditionné par l'émergence d'un marché du CO_2 économiquement viable.

Perspectives

Le déploiement du procédé CLC nécessite de maîtriser l'extrapolation en taille, mais aussi de valider les solutions technologiques choisies, l'opération à des échelles de temps industrielles, et de maîtriser le recyclage des rejets dans les filières industrielles appropriées... Ce déploiement ne peut donc se faire que par étapes à différentes échelles intermédiaires.

Total et IFPEN envisagent donc de valider le procédé à une échelle suffisante pour démontrer les performances et l'opération dans un contexte d'exploitation industrielle. Un pilote industriel de 3 MWth opérant sur charges solides et gazeuses est donc à l'étude. L'étude de faisabilité a été réalisée en 2011 et l'étude d'engineering de base se termine actuellement (*figure 7*). Ce pilote est conçu pour fonctionner en continu pendant plusieurs mois afin de valider définitivement le MTO sélectionné. Il permettra de vérifier les performances attendues (taux de captage, avancement de la combustion, taux de captage de l'oxygène dans le réacteur air), de mesurer les émissions dans des conditions réelles, d'étudier les rejets pour développer les filières de recyclage, mais aussi de valider des composants technologiques importants comme les matériaux réfractaires. À l'heure actuelle, la décision de construire cette installation n'a pas encore été prise et devrait intervenir prochainement.



Figure 7 - Pilote 3 MW envisagé pour la validation du procédé.

Une démonstration industrielle du procédé sera ensuite nécessaire à plus grande échelle (30-50 MWe) pour produire de l'énergie et capter le CO_2 avant d'envisager la construction de centrales thermiques de plus grande puissance (supérieure à 100 MWe).

Sur les bases d'un développement intense et continu, une industrialisation à l'horizon 2020 est envisageable pour permettre un déploiement massif dans la décennie qui suivra afin de réduire les émissions de CO_2 du secteur de la production de l'énergie. Le développement de la technologie CLC va néanmoins nécessiter des efforts très importants, alors que le contexte économique du CO_2 est pour le moment très incertain. Si le marché du captage du CO_2 associé à la production d'énergie est potentiellement très important, d'autres applications plus spécifiques du concept de combustion en boucle chimique sont également à considérer (EOR, CTL...).

Conclusion

La combustion en boucle chimique est une solution alternative prometteuse pour le captage du CO_2 en combustion qui minimise la pénalité énergétique liée au captage. Les résultats obtenus dans le cadre de la collaboration entre Total et IFPEN sont très encourageants. Une validation des solutions retenues dans une logique d'exploitation industrielle est nécessaire avant d'envisager l'industrialisation. Un déploiement de la technologie sur la période 2020-2030 est possible, sous réserve de l'émergence d'une économie viable autour du CO_2 .

Notes

- (1) Banc test attrition spécifique : ce type d'outil permet d'évaluer la résistance mécanique d'un matériau vis-à-vis de l'attrition, à savoir son usure par les chocs et les frottements auxquels il est soumis dans les conditions opératoires du procédé. Cette attrition se mesure par la quantité de fines particules produites par la dégradation des particules. Il en résulte un indice d'attrition qui permet de classer les matériaux entre eux selon leur résistance mécanique.
- (2) Coût d'évitement en CO₂: coût des moyens mis en œuvre tant en termes d'investissements que de coûts opératoires pour extraire et conditionner le CO₂ issu d'un procédé de combustion. Ces moyens sont ramenés au différentiel d'émission de CO₂ entre une installation de référence et une installation dotée d'une technologie de captage. Ce différentiel correspond aux émissions de CO₂ qui ont été évitées en mettant en œuvre une technologie de captage.
- (3) Le PCI correspond au potentiel de chauffe d'un combustible dans une unité de combustion classique. Un rendement ramené au PCI indique la part de ce potentiel énergétique qui a été effectivement converti en électricité.
- (4) Dans un souci de pertinence de comparaison technico-économique des différentes technologies de captage, on compare leur mise en œuvre sur des unités produisant la même quantité d'énergie indépendamment de la pénalité énergétique liée à chacune de ces technologies.

Références

- [1] Ishida M., Jin H., A new advanced power-generation system using chemical looping combustion, *Energy*, **1994**, *19*, p. 415.
- [2] Numéro spécial "Chemical looping An alternative concept for efficient and clean use of fossil resources", Oil & Gas Science and Technology - Rev. *IFPEN*, 2011, 66(2) ; a) Lyngfelt A., Oxygen carriers for chemical looping combustion - 4 000 h of operational experience, p. 161 ; b) Hoteit A., Forret A., Pelletant W., Rœsler J., Gauthier T., Chemical looping combustion with different types of liquid fuels, p. 193 ; c) Pröll T., Kolbitsch P., Bolhàr-Nordenkampf J., Hofbauer H., Chemical looping pilot plant results using a nickel-based oxygen carrier, p. 173 ; d) Leion H., Mattisson T., Lyngfelt A., Chemical looping combustion of solid fuels in a laboratory fluidized-bed reactor, p. 201 ; e) Kramp M., Thon A., Hartge E.-U., Heinrich S., Werther J., The role of attrition and solids recovery in a chemical looping combustion process, p. 277 ; f) Yazdanpanah M., Hoteit A., Forret A., Delebarre A., Gauthier T., A novel CLC configuration with independent solid flow control, p. 265.
- [3] Hossain M.M., de Lasa H.I., Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations - A review, *Chem. Eng. Sci.*, 2008, 63, p. 4433.
- Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P., de Diego L.F., Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2011**, *38(2)*, p. 215.
 Kolbitsch P., Pröll T., Bolhàr-Nordenkampf J., Hofbauer H., Characterization of abopting looping rolet production and reforming technologies, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2011**, *38(2)*, p. 215.
- [5] Kolbitsch P., Pröll T., Bolhàr-Nordenkampf J., Hofbauer H., Characterization of chemical looping pilot plant performance via experimental determination of solids conversion, *Energy Fuels*, **2009**, 23, p. 1450.
- [6] Rifflart S., Hoteit A., Yazdanpanah M.M., Pelletant W., Surla K., Construction and operation of a 10 kW CLC unit with circulation configuration enabling independent solid flow control, *Energy Procedia*, **2011**, *4*, p. 333.
- [7] Yazdanpanah M.M., Investigation of a chemical looping combustion (CLC) configuration with gas feed, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2011.
- [8] Stainon H., Ginet A., Surla K., Hoteit A., Experimental investigation of CLC coal combustion with nickel based particles in a fluidized bed, *Fuel*, 2012, 101, p. 205.
- [9] Berguerand N., Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels, Thèse de PhD, Chalmers University, Suède, 2009.
- [10] Iliuta I., Tahoces R., Patience G.S., Rifflart S., Luck F., Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling, AIChE Journal. 2010. 56(4).
- [11] Yazdanpanah M.M., Forret A., Gauthier T., Delebarre A., An experimental investigation of L-valve operation in an interconnected circulating fluidized bed system, *Powder Technol.*, 2012, 221, p. 236.





F. Guillou





T. Gauthier

S. Bourgeon

Thierry Gauthier est chef de projet et Florent Guillou (auteur correspondant), ingénieur process design, IFP Énergies nouvelles Solaize*.

Stéphane Bourgeon est chef de projet et Hélène Stainton, ingénieur R & D, chez Total**.

- * IFP Énergies nouvelles, Rond point de l'échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize. Courriels : thierry.gauthier@ifpen.fr, florent.guillou@ifpen.fr
- ** Total SA, 2 place Jean Miller, La Défense 6, F-92078 Paris la Défense. Courriels : helene.stainton@total.com, stephane.bourgeon@total.com