Nouveau procédé de combustion par bouclage chimique opéré en milieu liquide

Michel MOLIERE[1], Romain PRIVAT[1], Jean-Noël JAUBERT[1]

[1]Laboratoire LRGP, Equipe ThermE, Université de Lorraine

Introduction

Dans un procédé de bouclage chimique (« Chemical Looping ») on réalise une transformation chimique en deux étapes par l'intermédiaire d'un agent chimique auxiliaire que l'on régénère dans la deuxième étape. Parmi ces procédés « régénératifs », les plus connus sont :

- le captage en « mode postcombustion » du CO_2 et des SOx, procédés dans lesquels, par exemple, les agents chimiques auxiliaires, du type « sorbants », sont respectivement l'oxyde de calcium et l'oxyde cuivre [Liu et al.; Berger et al.]

- la combustion avec « captage inhérent » du CO_2 connue sous l'acronyme « CLC » (« Chemical Looping Combustion ») [Coppola et al.]. L'agent chimique auxiliaire, du type redox, est initialement sous forme d'oxyde métallique (« A_{ox} ») ; on le fait réagir avec un combustible (C_nH_m) au sein d'un premier réacteur ; cette réaction génère un flux gazeux de H_2O et de CO_2 qui est exempt d'azote et dont on peut isoler le CO_2 par simple condensation de H_2O ; l'espèce A_{ox} qui a été corrélativement réduite à l'état de métal (« A_{red} »), est ré-oxydé par de l'air en A_{ox}, dans un autre réacteur. A_{red} et A_{ox} sont donc les deux éléments d'un couple redox. Les équations chimiques simplifiées du processus complet s'écrivent par exemple dans le cas de la combustion du méthane :

(1) $\mathbf{a}\ CH_4 + b\ A_{ox} \rightarrow a\ CO_2 + 0{,}5\ a\ H_2O + c\ A_{red} + Q_1$

(2) $\mathbf{d}\ (O_2 + 3{,}76\ N_2) + e\ A_{red} + \rightarrow f\ A_{ox} + 3{,}76\ d\ N_2 + Q_2$

où la notation simplifiée (O_2 + 3,76 N_2) désigne l'air et Q_1 et Q_2 sont les chaleurs des deux réactions, la production thermique exploitable étant donc $Q_1 + Q_2$.

Lorsque d = 2a, le bilan des réactions (1) et (2) est la combustion stœchiométrique du méthane.

Dans les procédés de CLC actuels, les agents auxiliaires sont des solides granulaires (par exemple Ni et NiO), que l'on transfère en permanence d'un réacteur à l'autre pour rendre le procédé continu.

Toutefois, l'utilisation de tels agents solides comporte un certain nombre d'inconvénients :

- les transferts, en mode continu, d'un réacteur à l'autre nécessitent un dispositif de transport de solides qui doit fonctionner à haute température, ce qui requiert un mode de transport pneumatique (plutôt que mécanique), impliquant un gaz vecteur et entraînant l'érosion et l'attrition progressive des grains solides avec émission de fines particules

- la cinétique d'oxydation des grains d'A_{red} par l'air est limitée par la diffusion de ce gaz à travers le film d'oxyde superficiel qui se forme autour du grain de métal et qui croît au cours du temps; il en va de même - mutatis mutandis - pour la cinétique de réduction des grains d'A_{red}.

- surtout, le fonctionnement en continu, à haute température, entraîne un « frittage » progressif et une perte corrélative de réactivité du solide qui doit être périodiquement régénéré ou renouvelé.

En vue de s'affranchir de ses limitations, une étude a été entreprise au laboratoire LRGP pour mettre au point un procédé de CLC réalisé en phase liquide et pouvant opérer également en continu, le combustible étant un gaz ou un liquide.

Conception d'un procédé de CLC opérant en milieu [Molière et al.]

Le principal avantage d'un procédé de CLC en phase liquide réside dans le fait que les contacts, d'une part, entre l'air et l'agent A_{red} et, d'autre part, entre le combustible et l'agent A_{ox}, se font sans barrière de diffusion, les surfaces de contacts gaz/liquide étant constamment renouvelées de par l'hydrodynamique du procédé. Un second avantage est qu'il est possible d'accélérer les cinétiques de réaction en introduisant le combustible et l'air sous forme de bulles ou de gouttes très fines, moyennant des injections sous pression.

Dans la conception développée, l'espèce A_{ox} est l'oxyde MO_x d'un métal « M » et l'espèce A_{red} est ce métal M ou bien un oxyde inférieur MO_{x-k} du même métal. Ces deux espèces peuvent être à l'état fondu, constituant alors deux phases liquides non miscibles, la forme réduite étant la plus dense. Alternativement, elles peuvent être mises en solution dans une phase tierce fondue.

On peut réaliser les réactions d'oxydation et de réduction de l'agent A dans deux « demi-boucles » séparées au sein de deux réacteurs. Les opérations de transfert entre réacteurs des agents A_{ox} et A_{red} peuvent être effectuées à l'aide de dispositifs hydrauliques du type de ceux communément utilisés dans les industries pétrolière et nucléaire (air lifts ; éjecteurs) : on peut utiliser comme fluides-moteurs (i) de l'air pour le transport d'A_{red} et (ii) le combustible lui-même pour le transport d'A_{ox}.

Au plan de la formulation chimique, on utilise des couples redox dans lesquels A_{red} et A_{ox} sont (i) soit des espèces facilement fusibles avec, par exemple : A_{red} = {Bi ; Pb} et A_{ox} = {Bi_2O_3 ; PbO ; eutectique Bi_2O_3-PbO}), soit (ii) des espèces telles que $A_{red} = Cu^+$ et $A_{ox} = Cu^{2+}$, dissoutes dans une phase tierce fondue chimiquement inerte, constituée par exemple par un mélange eutectique de sulfates alcalins.

En outre, pour obtenir un fonctionnement continu, il suffit d'injecter le combustible et l'air dans un rapport molaire (C_nH_m/air) égal au rapport des coefficients **a** et **d** des équations (1) et (2) car il ya alors égalités de vitesses de consommation et de production de l'agent A_{ox} d'un part, et de l'agent A_{red} d'autre part. Le fonctionnement est souple car il suffit de jouer sur les débits d'air et de C_nHm.

Conclusion

Les inconvénients inhérents aux procédés de CLC classiques à base d'agents auxiliaires solides et notamment la décroissance des cinétiques réactionnelles liées aux effets de frittage progressif incitent à concevoir de nouveaux procédés de CLC opérant en phase liquide. De tels procédés permettent d'utiliser des modes de transfert hydrauliques des agents oxydants et réducteurs et sont susceptibles de fonctionnement aisé en mode continu.

Références bibliographiques

M. Berger, A. Brillard, S. Dorge, D. Habermacher, H.Nouali, J-F Brilhac, Modeling SO x trapping on a copper-doped CuO/SBA-15 sorbent material, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 385, 5 March 2020, 121579.

A. Coppola, F. Scala, Chemical Looping for Combustion of Solid Biomass: A Review, *Energy Fuels* 2021, 35, 23, 19248–19265

W. Liu, H. An, C. Qin, J. Yin, G. Wang, B. Feng, M. Xu, Performance Enhancement of Calcium Oxide Sorbents for Cyclic CO_2 Capture, *Energy Fuels*, 2012, 26, 5, 2751–2767.

M. Molière, R. Privat, J-N Jaubert, dépôt de brevet français d'invention « Dispositif de combustion en boucle chimique en milieu liquide », Octobre 2021.