

CLC-MAT

Matériaux pour le procédé de "Chemical Looping Combustion"

Date de rédaction : mai 2009

IDENTIFICATION DU PROJET

Programme ANR : CO2

Edition : 2005

Partenaire coordinateur : IFP

Autres partenaires du projet : Cirimat Marion Technologies École des Mines de Nantes
GDF Suez Total

Contact : Thierry Gauthier Email : thierry.gauthier@ifp.fr

Date de début – date de fin du projet : 12 / 2005 à 11 / 2008

RÉSUMÉ DU PROJET

Parmi les différentes technologies envisageables pour la capture du CO₂, la combustion en boucle chimique (ou Chemical Looping Combustion- CLC), présente à priori un potentiel important en terme d'efficacité énergétique et de réduction des coûts. Ce procédé permet la production directe de CO₂ à partir d'un combustible, en évitant la pénalité énergétique liée à la séparation de l'oxygène de l'air. Il repose sur la capacité à transférer l'oxygène avec des matériaux transportés tels que les oxydes métalliques. Le projet CLC-MAT visait à développer des matériaux réactifs et peu coûteux pour cette application, à les tester puis à évaluer la faisabilité d'intégration du CLC dans différents secteurs industriels. Le projet s'est déroulé conformément aux prévisions et l'ensemble du travail planifié a été réalisé.

Dans une première phase de l'étude, de nombreux matériaux (environ 80) ont été synthétisés par co-précipitation, combustion uréique ou synthèse hydrothermale par le CIRIMAT, Marion Technologies et l'IFP, puis caractérisés par DRX, physisorption d'azote, MEB, ICP. Le screening des propriétés redox des différents matériaux a été effectué à l'IFP sur une thermobalance modifiée. En parallèle, l'IFP a réalisé, sur les principaux systèmes étudiés, des calculs d'équilibres réactifs permettant d'accéder à la stoechiométrie des espèces, présentes à l'équilibre lors des cycles de combustion, et aux chaleurs de réaction pendant les phases d'oxydation et de réduction. Sur la base des informations disponibles, plusieurs oxydes mixtes ont été synthétisés et mis en forme à l'échelle semi-industrielle (5-10 kg) par Marion Technologie et par l'IFP. 6 lots ont ainsi été préparés pour comparaison avec un lot de référence constitué de NiO/NiAl₂O₄.

Les lots préparés à l'échelle semi industrielle ont été ensuite testés dans un pilote de 10 KW opérant en lit fluidisé, construit à l'École des Mines de Nantes, et permettant de tester leur stabilité. Ces essais ont révélé, pour beaucoup des matériaux testés, des phénomènes d'agglomération rédhibitoires qui n'avaient pas été mis en évidence au laboratoire. Seul un des échantillons testés a présenté un comportement mécanique satisfaisant, mais malheureusement, sa réactivité était beaucoup plus faible que celle du lot de référence à base de NiO/NiAl₂O₄ testé au préalable. Ces deux matériaux ont montré une réactivité très stable pendant 60 cycles successifs (oxydation à l'air /réduction par combustion du méthane).

Sur la base des résultats obtenus, l'intégration potentielle du CLC a été étudiée par Total et GDF. Total a conduit une étude technico-économique d'intégration du CLC dans une raffinerie conduisant au pré-dimensionnement d'une installation de 120 MW de combustion de gaz naturel. La faible réactivité de l'oxyde développé dans le cadre du projet conduit à des tailles d'installation non réalistes. Par contre, le dimensionnement réalisé pour le solide de référence à base de NiO/NiAl₂O₄ est à priori acceptable. L'intérêt économique d'une telle installation reste cependant conditionné par une maîtrise ou une gestion rigoureuse de l'attrition en fonction du coût des matériaux.

GDF a étudié les applications dans l'industrie de l'acier et de l'aluminium. Un pré-dimensionnement sommaire a été réalisé conduisant à des installations de 16 à 100 MW par combustion de gaz naturel.

Enfin, l'IFP a mis au point une expérimentation permettant de valider le concept de combustion de charges liquides sur NiO/NiAl₂O₄, ouvrant des perspectives nouvelles d'applications sur charges liquides.

Le projet a donc permis de tester de nombreux matériaux et d'accroître nos connaissances pour la mise en oeuvre du procédé CLC. Malheureusement, soit la réactivité des matériaux obtenus est plus faible que celle du système de référence NiO/NiAl₂O₄, soit ces matériaux s'agglomèrent dans les conditions du procédé. Il sera à l'avenir indispensable de développer ou d'adapter des outils à petite échelle permettant de mieux discriminer les solides en fonction de leur réactivité ou de leur tendance à l'agglomération.

PUBLICATIONS-COMMUNICATIONS MAJEURES

"Synthesis and characterization of bimetallic Fe/Mn oxides for chemical looping combustion", Arnold Lambert, Céline Delquié, I. Cléménçon, Elodie Comte, Véronique Lefebvre, J. Rousseau, B. Durand, *soumis à publication dans Energia Procedia*

"Nickel And Copper Based Oxygen Carriers For Chemical Looping Combustion". A. Hoteit, M. K. Chandel, A. Delebarre, *Chem. Eng. Technol.*, 32 (2009), n°3, pp. 1-8.

"Chemical Looping Combustion Process applied to liquid fuels", A. Forret, A. Hoteit and T. Gauthier, *4th European Combustion Meeting, 14 - 17 April 2009, Vienna, Austria*.

FAITS MARQUANTS

- Synthèse de 80 matériaux différents à l'échelle du laboratoire,,
- Synthèse de 6 lots semi-industriels permettant d'explorer plusieurs voies de production de matériaux,
- Conception et réalisation d'un pilote batch de 10 kW à l'Ecole des Mines de Nantes: ce pilote a permis de réaliser une expérimentation complexe et de révéler l'importance des phénomènes d'agglomération,
- Conception et réalisation d'un micro réacteur CLC opérant sur charges liquides: la combustion de charges liquides en CLC n'avait jamais été réalisée auparavant,
- Etude de faisabilité de l'intégration du CLC en raffinerie.

RETOMBÉES PRÉVISIBLES

Le projet CLC-MAT a permis de développer les synergies entre les différents partenaires du projet. Ce projet a permis au partenaire d'intégrer de jeunes chercheurs en faisant appel à des CDD (Cirimat, EMN). Mr Hoteit, post doc à l'EMN a pu, grâce au déroulement du projet trouver un CDI dans le domaine à l'IFP.

Marion Technologies durant ce projet a montré qu'elle avait le savoir faire et les capacités pour produire un matériau utilisable en CLC, il reste pour la suite à fixer la formulation de matériau.

Compte-tenu des développements restant à effectuer, les retombées à court et moyen terme concernent à priori surtout la recherche et le développement. Des efforts importants sont à conduire dans le domaine des matériaux et du procédé avant d'industrialiser le procédé CLC, à un horizon probable d'une dizaine d'année. En fonction des résultats, cela conduira à des investissements conséquents dans la recherche, le développement et la démonstration du procédé. Les retombées industrielles à long terme concerneront probablement la fabrication à très grande échelle d'oxydes métalliques adaptés et performants et la mise à disposition de technologies spécifiques adaptées au procédé (bailleur de licence, engineering). Il est trop tôt pour chiffrer les retombées induites compte-tenu des incertitudes et du travail restant à mener.

VERROUS RESTANT À FRANCHIR

- Amélioration de la réactivité des transporteurs d'oxygène tout en maîtrisant l'attrition et les coûts de production. Il faut développer un matériau aux performances proches des oxydes de nickel, mais sans ses inconvénients.
- Amélioration des outils au laboratoire permettant le screening des différents oxydes synthétisés vis à vis de leur tendance à l'agglomération aux conditions et vis à vis de leur réactivité,
- Test du procédé en continu et à plus grande échelle,
- Maîtrise de la séparation des fines particules entraînées dans les fumées et recyclage éventuel.