

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ PROMETTEUR DE CAPTAGE DE CO₂ : LE « CHEMICAL LOOPING COMBUSTION »

1

Airy TILLAND
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
Thèse MESR encadrée par Ludivine Franck-Lacaze et Eric Schaer

26/03/2014

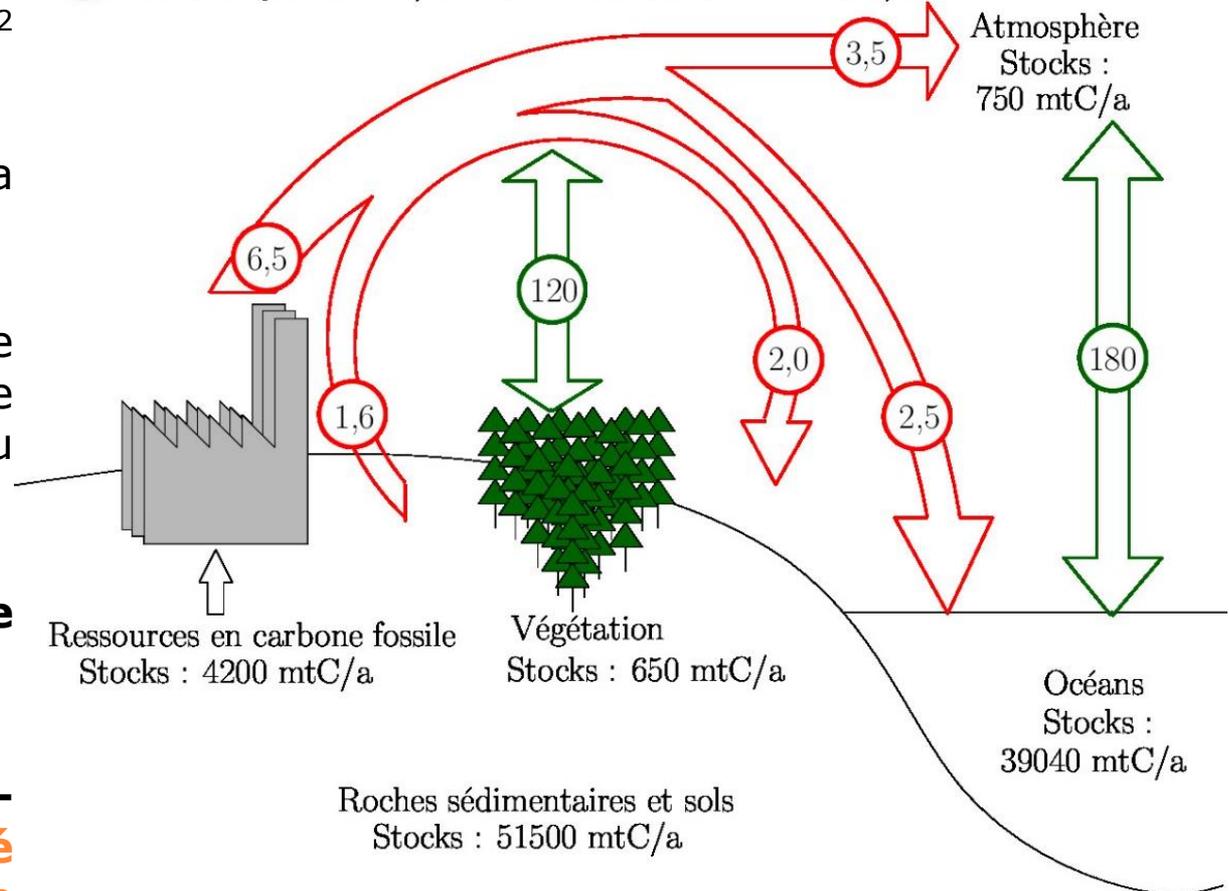
INTRODUCTION

Le cycle du carbone

- Accumulation du CO_2 dans l'atmosphère.
- Volonté de limiter la production de CO_2 ,
- Développement de procédés permettant de faciliter la capture du CO_2 ,
- Etude des **procédés de captage du CO_2** ,
- **Captage par oxy-combustion : Procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique.**

mtC : milliard de tonne de carbone

○ flux échangés en mtC/a : milliard de tonne de carbone/an

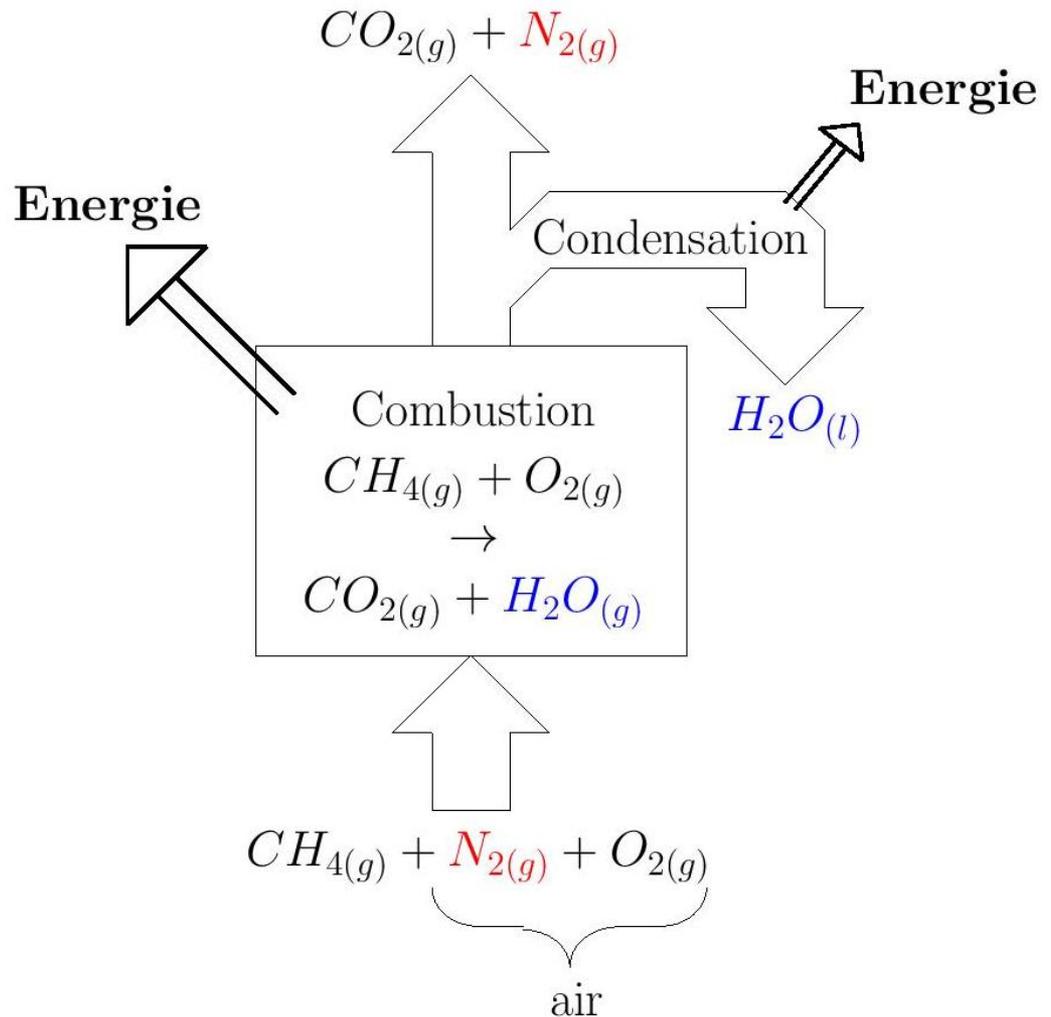


Données Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) 2007

LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Principe:

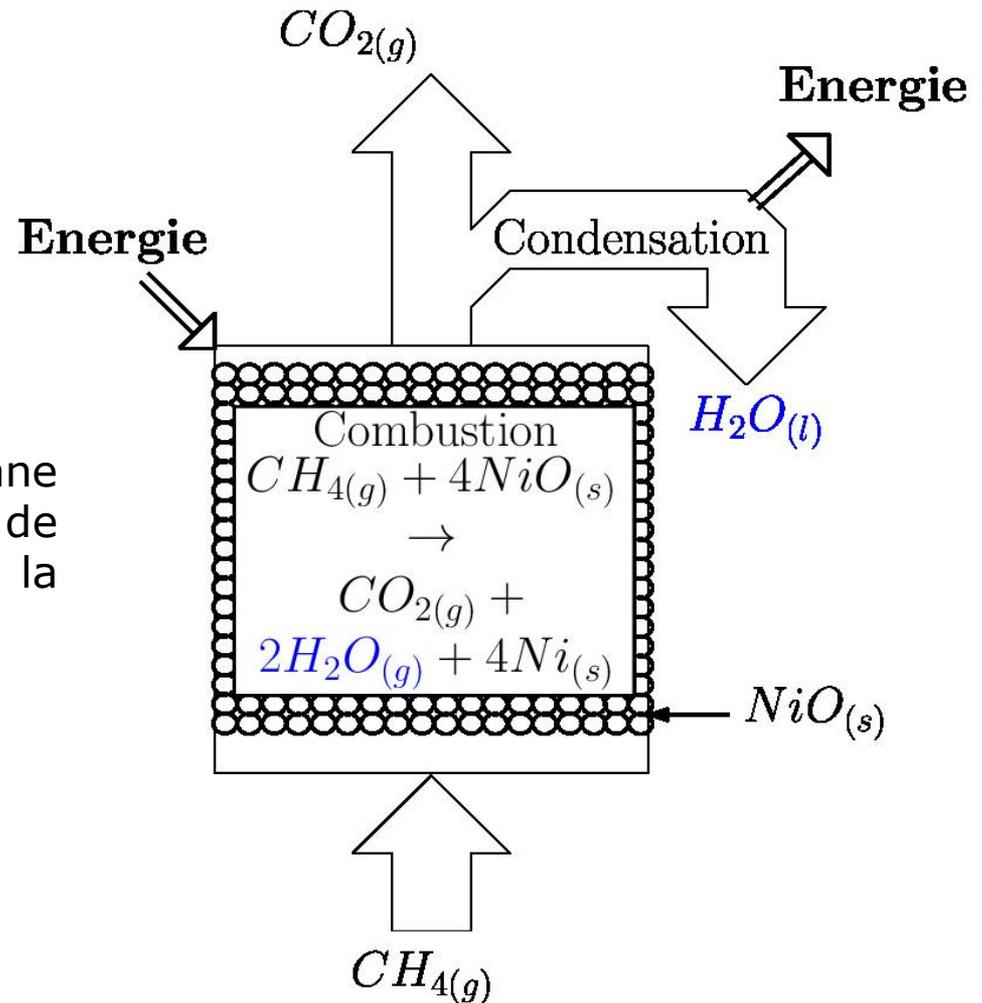
- Objectif : Production d'énergie par oxydation d'un combustible C_xH_y (CH_4 ici).
- Défauts des systèmes standards: Le combustible brûle avec de l'air → Dilution des produits de combustion (CO_2 et H_2O) dans l'azote inerte.
- Nécessité de séparer le CO_2 de l'azote (très coûteux) pour éviter le rejet de CO_2 dans l'atmosphère.
- Solution: Utilisation d'un matériau porteur d'oxygène MeO ($NiO/NiAl_2O_4$ dans notre cas).



LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Principe:

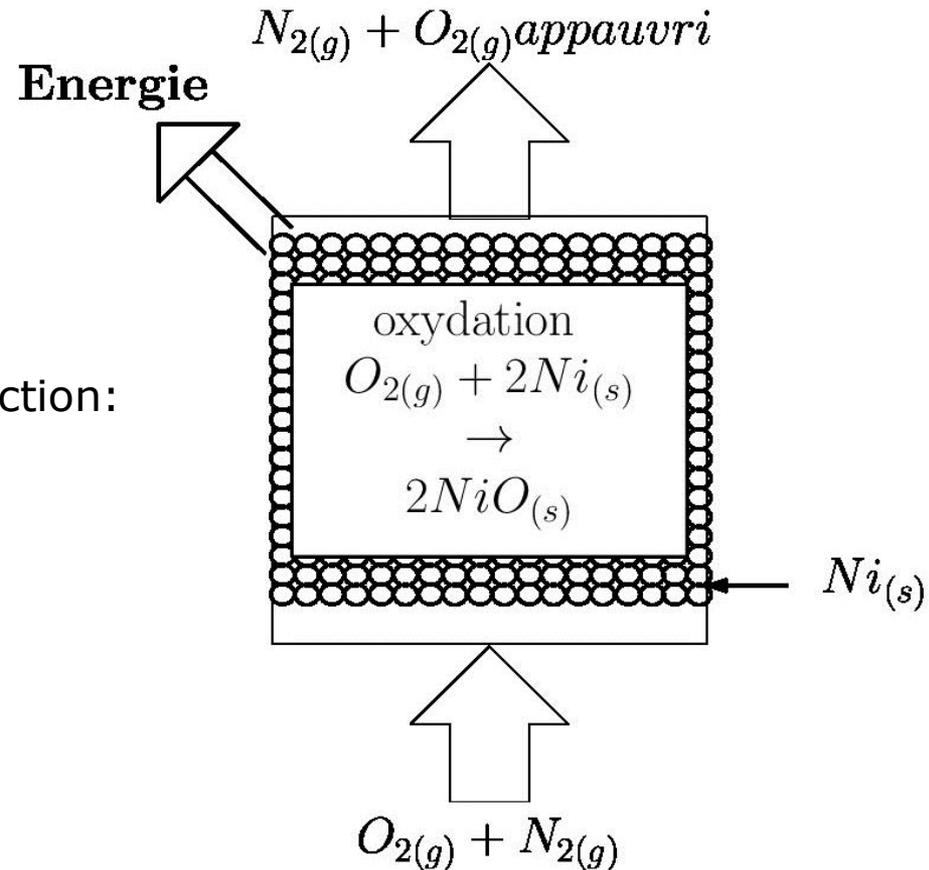
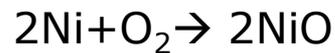
- Réaction en deux étapes :
 1. Combustion du méthane (CH_4) grâce à l'oxyde de nickel (NiO) selon la réaction:



LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Principe:

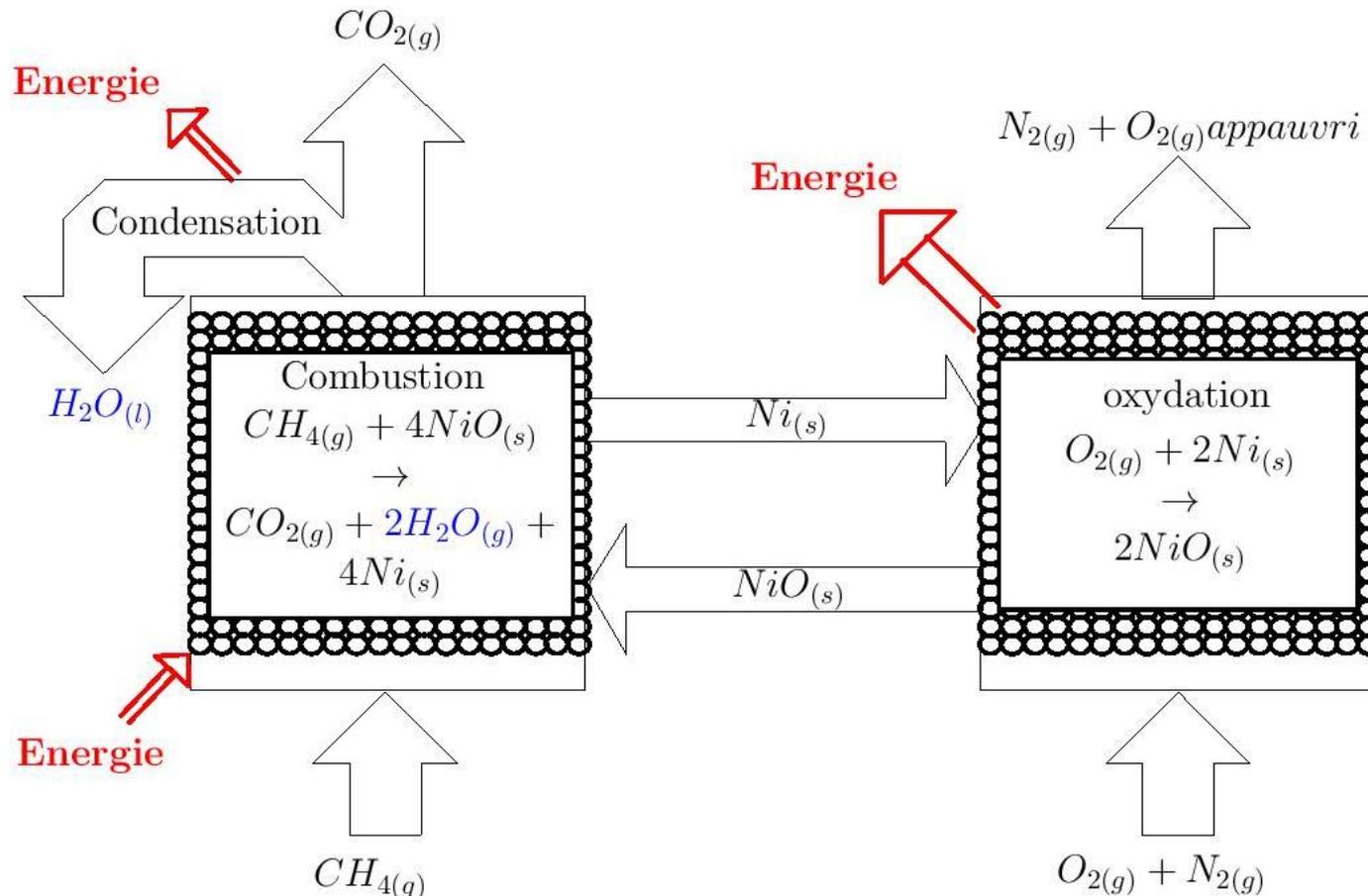
- Réaction en deux étapes :
 1. Ré-oxydation du nickel réduit (Ni) selon la réaction:



LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Principe:

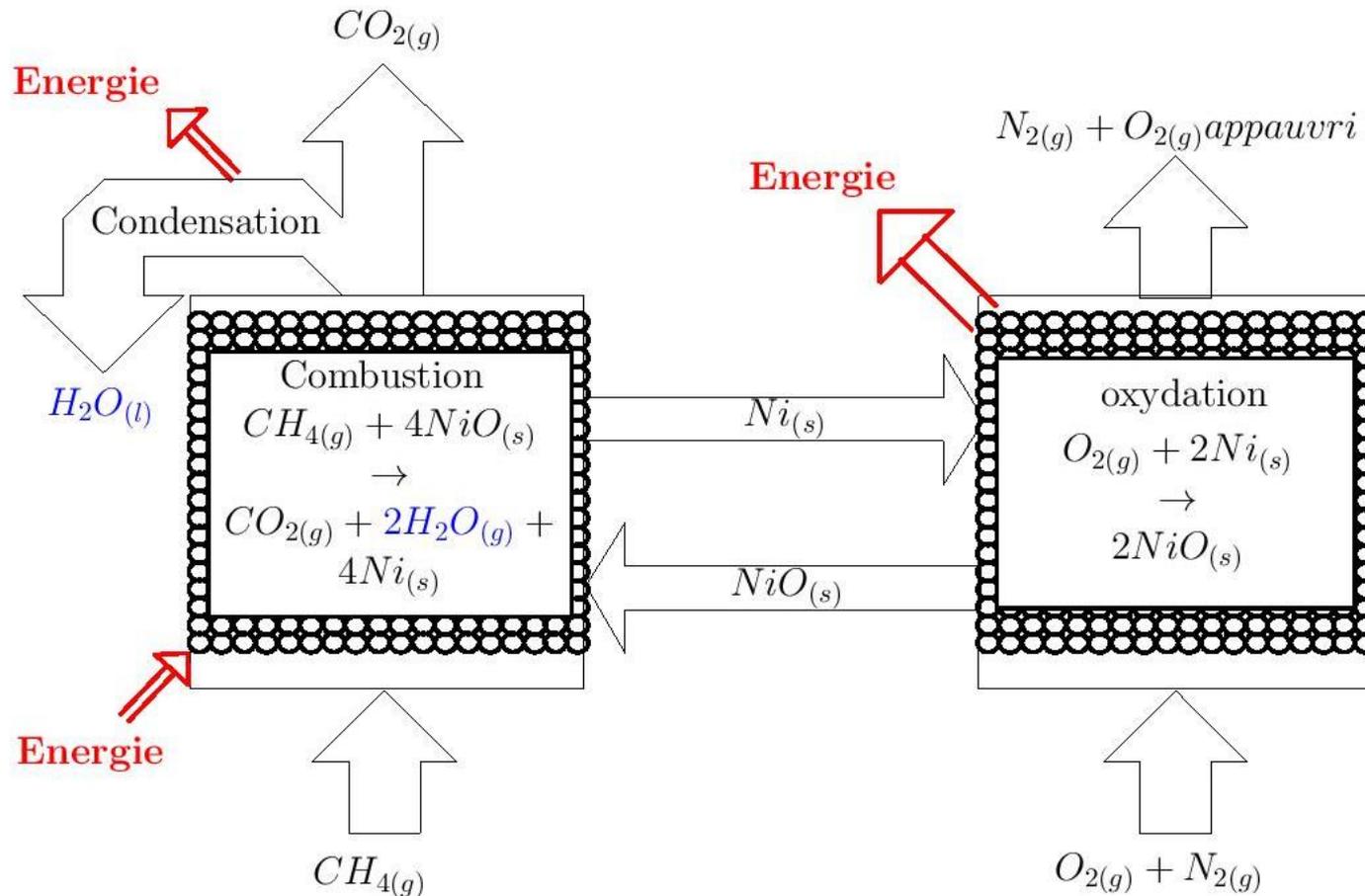
- Réalisation successive de ces deux étapes en boucle → cycle d'oxydation-réduction du nickel.
- Pas de procédés de séparation de gaz (CO_2/N_2 ou O_2/N_2) coûteux en énergie.



LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Avantages :

- **Pas de dilution du CO_2** en sortie de procédé
- Possibilité de produire du gaz de synthèse ($CO+H_2$)
- **Aucun besoin de procédé de séparation** de gaz (coûteux)

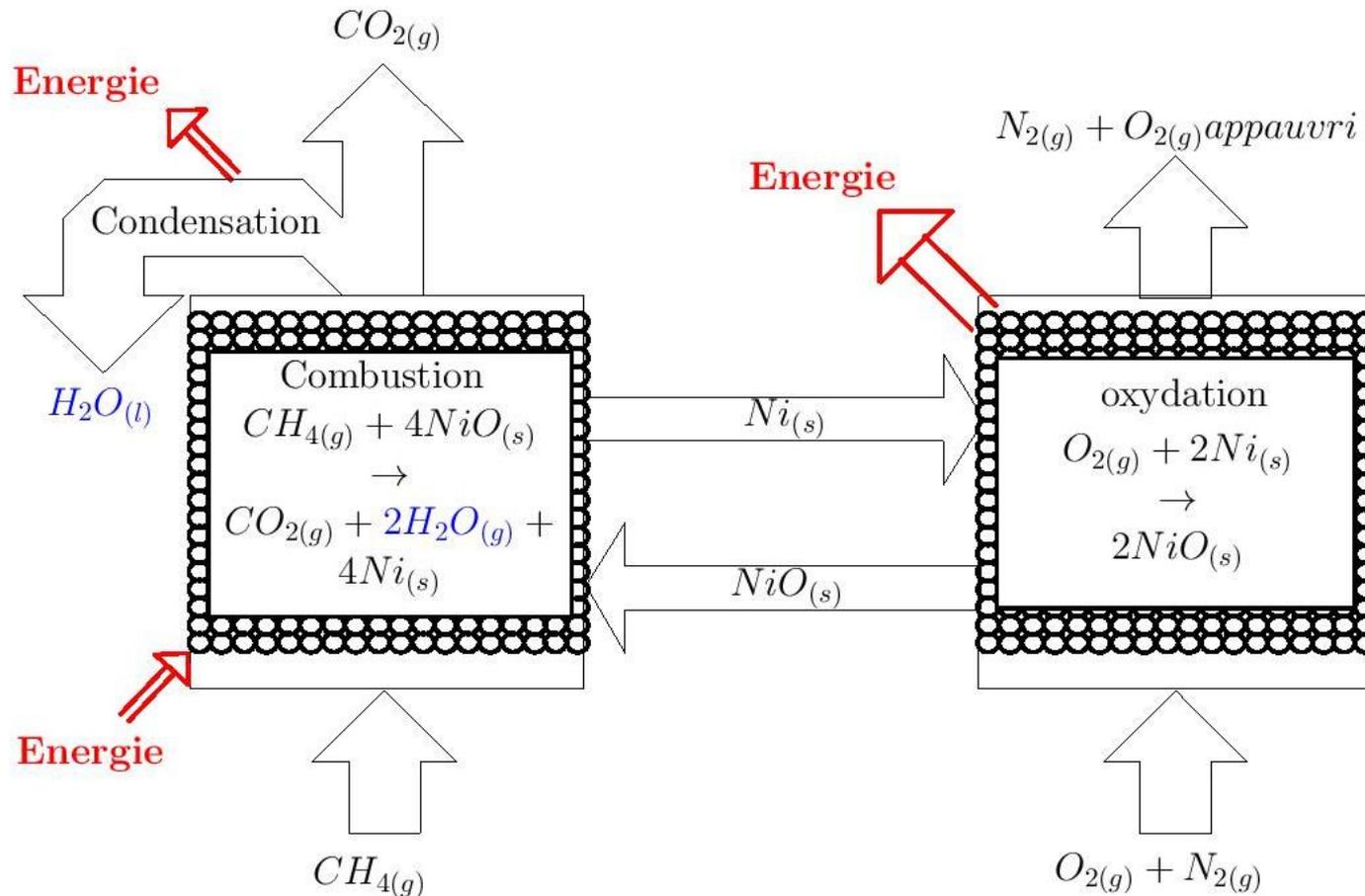


LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

Inconvénients :

- **Dégradation du matériau** au cours du temps

→ **Choix du matériau très important**



LE MATÉRIAU PORTEUR D'OXYGÈNE

Contraintes:

- Résistance à l'attrition,
- Résistance à l'agglomération,
- Forte capacité de transport d'oxygène,
- Facilité de régénération (réoxydation),
- Tenue mécanique aux températures de travail,
- Evite la formation de sous produits (Ex : Carbone),
- Toxicité,
- Prix.

Éléments les plus utilisés (phases actives) :

- **NiO/Ni** (Référence)
- **Fe₂O₃/Fe₃O₄**
- **Mn₂O₃/Mn₃O₄, Mn₃O₄/MnO**
- **Co₃O₄/CoO, CoO/Co**
- Mélange d'oxydes
- Nous étudions ici NiO supporté par NiAl₂O₄ qui est une référence

OBJECTIF DE NOTRE ÉTUDE

Comprendre :

- Les réactions mises en jeu dans le procédé,
- Les phénomènes à l'origine de la dégradation du matériau,
- L'impact de ces modifications sur les performances du procédé (rendement énergétique, régénération du matériau...).

Prédire :

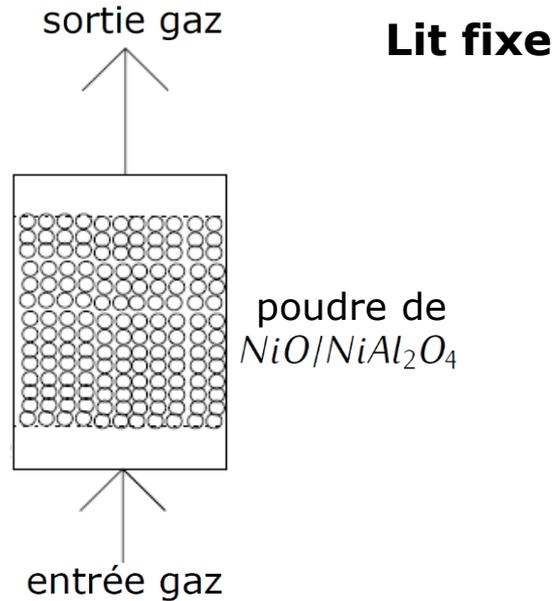
- Modéliser le procédé,
- Prévoir les pertes de performance du procédé,
- Limiter la dégradation du matériau.

Travail préliminaire requis :

- Expériences de détermination de cinétiques réactionnelles.

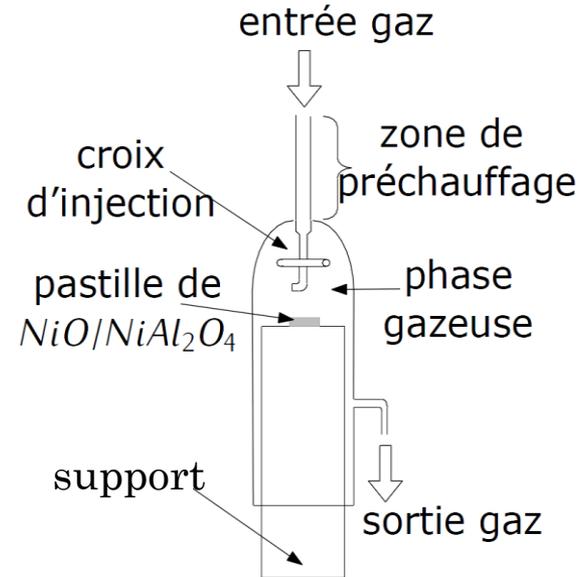
EXPÉRIENCES EN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Pourquoi changer de réacteur ?



- Gradient de concentration entre l'entrée et la sortie du réacteur,

RPA

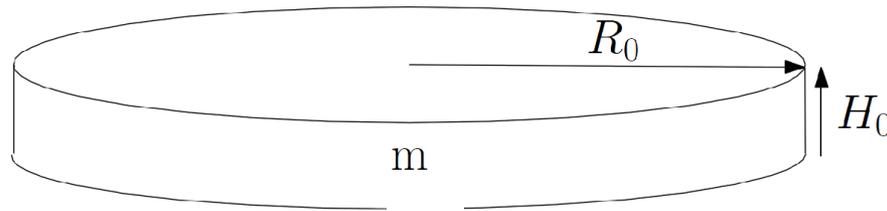


- Composition de la phase gazeuse identique en tout point du réacteur à la composition en sortie de réacteur,
- Peu de limitations au transfert de matière dans le réacteur.
- Informations complémentaires à celles obtenues en lit fixe

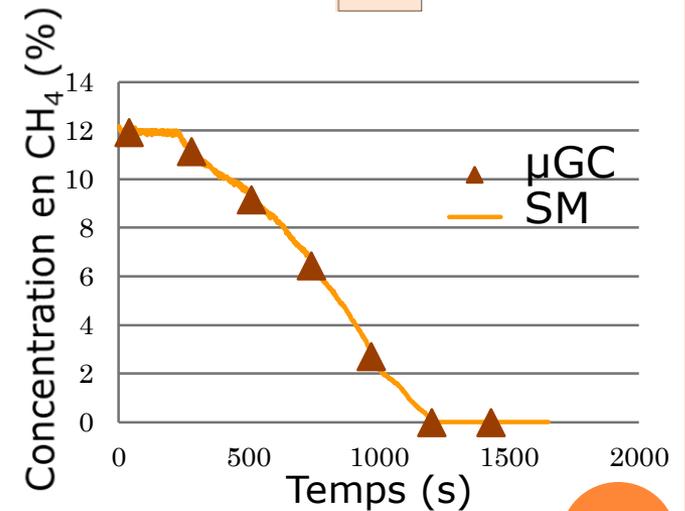
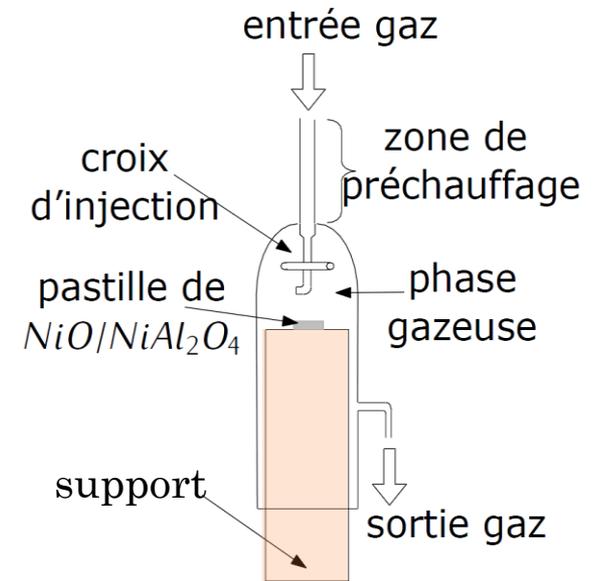
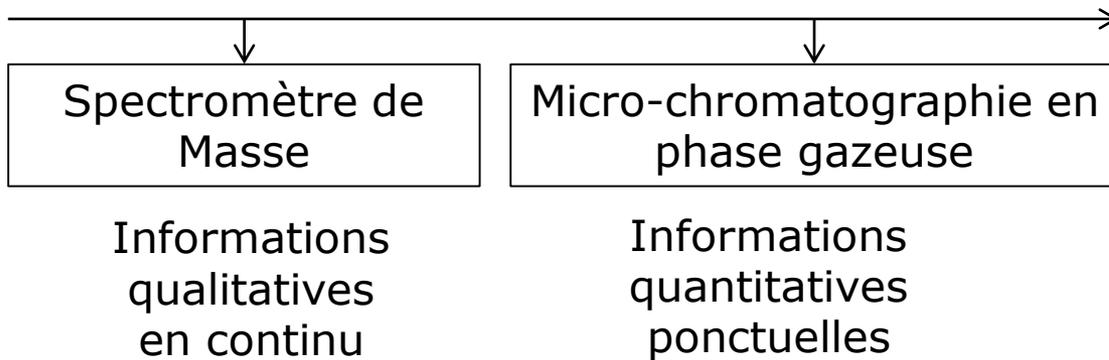
EXPÉRIENCES EN RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Matériel utilisé :

- Réacteur parfaitement agité :
- Pastille de $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$:



- Appareils de mesure :



MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Choix des réactions à considérer :

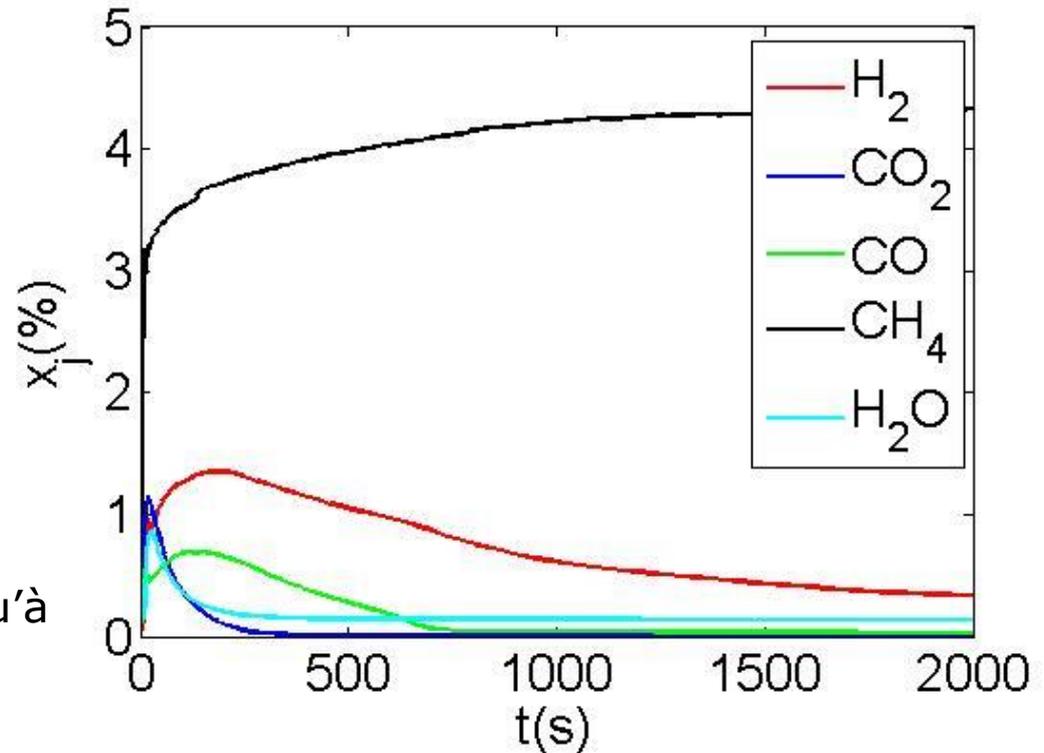
1	$CH_4 + 4NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni$	Oxydation totale du méthane	G/S
2	$CH_4 + 3NiO \rightarrow CO + 2H_2O + 3Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
3	$CH_4 + 2NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 2Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
4	$CH_4 + NiO \rightarrow CO + 2H_2 + Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
5	$H_2 + NiO \leftrightarrow H_2O + Ni$	Oxydation de l'hydrogène	G/S
6	$CO + NiO \leftrightarrow CO_2 + Ni$	Oxydation du monoxyde de carbone	G/S
7	$CH_4 \xrightarrow{Ni} C + 2H_2$	Craquage du méthane	G
8	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Réaction de Boudouard	G/S
9	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Reformage du carbone à la vapeur	G/S
10	$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{Ni} 2CO + 2H_2$	Reformage à sec du méthane (7+8)	G/G
11	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni} CO + 3H_2$	Reformage du méthane à la vapeur (7+9)	G/G

MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Choix des réactions à considérer :

- Présentation des résultats d'une expérience:
 - Production de H_2O , CO_2 en premier,
 - Production de H_2 and CO après,
 - Diminution rapide de la production de composés totalement oxydés,
 - Haute production d' H_2 jusqu'à la fin
 - Observation de dépôts de carbone



$T = 800^\circ\text{C}$, $[\text{CH}_4]^e = 5\%$, $[\text{H}_2\text{O}]^e = 0,1\%$, $m_{oc} = 0,5 \text{ g}$

MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Choix des réactions à considérer :

1	$CH_4 + 4NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 4Ni$	Oxydation totale du méthane	G/S
2	$CH_4 + 3NiO \rightarrow CO + 2H_2O + 3Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
3	$CH_4 + 2NiO \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 2Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
1	$CH_4 + NiO \rightarrow CO + 2H_2 + Ni$	Oxydation partielle du méthane	G/S
2	$H_2 + NiO \leftrightarrow H_2O + Ni$	Oxydation de l'hydrogène	G/S
3	$CO + NiO \leftrightarrow CO_2 + Ni$	Oxydation du monoxyde de carbone	G/S
4	$CH_4 \xrightarrow{Ni} C + 2H_2$	Craquage du méthane	G
8	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	Réaction de Boudouard	G/S
9	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	Reformage du carbone à la vapeur	G/S
5	$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{Ni} 2CO + 2H_2$	Reformage à sec du méthane (7+8)	G/G
6	$CH_4 + H_2O \xrightarrow{Ni} CO + 3H_2$	Reformage du méthane à la vapeur (7+9)	G/G

- Choix basés sur les observations expérimentales

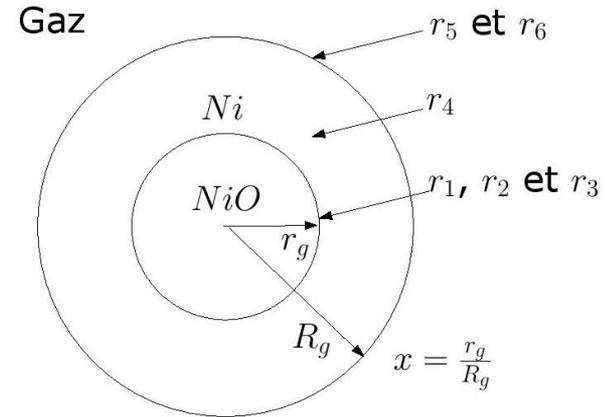
MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Lois de vitesse utilisées :

- Lois de vitesse des réactions gaz-solide basées sur le modèle à cœur rétrécissant,

$$r_1 = A \frac{3(1 - \varepsilon)P}{RTR_g^3} \frac{y_{CH_4}}{\frac{1}{k_1 x^2 R_g^2} + \frac{(1 - x)}{x R_g D_{ei}}}$$



- Lois de vitesse des réactions catalytiques basées sur des lois de type Langmuir Hinshelwood

$$r_4 = A \frac{k_4(1 - \varepsilon)P^Q \rho_{tablet} x'_{NiO} M_{Ni}}{M_{NiO}} (1 - x^3) \frac{y_{CH_4}^Q}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}\right)^Q}$$

$$r_5 = \frac{k_5 3(1 - \varepsilon)P^{n+m}}{R_g} \frac{y_{CH_4}^n y_{CO_2}^m}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}}\right)^{n+m}}$$

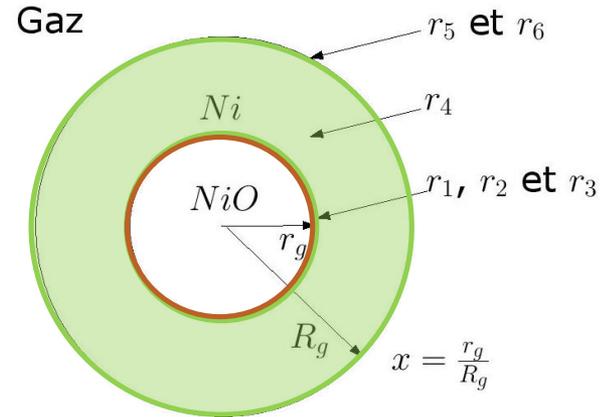
MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Lois de vitesse utilisées :

- Lois de vitesse des réactions gaz-solide basées sur le modèle à cœur rétrécissant,

$$r_1 = A \frac{3(1-\varepsilon)P}{RT R_g^3} \frac{y_{CH_4}}{\frac{1}{k_1 x^2 R_g^2} + \frac{(1-x)}{x R_g D_{ei}}}$$



- Lois de vitesse des réactions catalytiques basées sur des lois de type Langmuir Hinshelwood

$$r_4 = A \frac{k_4 (1-\varepsilon) P^Q \rho_{tablet} x'_{NiO} M_{Ni}}{M_{NiO}} \frac{y_{CH_4}^Q (1-x^3)}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^Q}$$

$$r_5 = \frac{k_5 3(1-\varepsilon) P^{n+m}}{R_g} \frac{y_{CH_4}^n y_{CO_2}^m}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^{n+m}}$$

○ Réaction

○ Diffusion

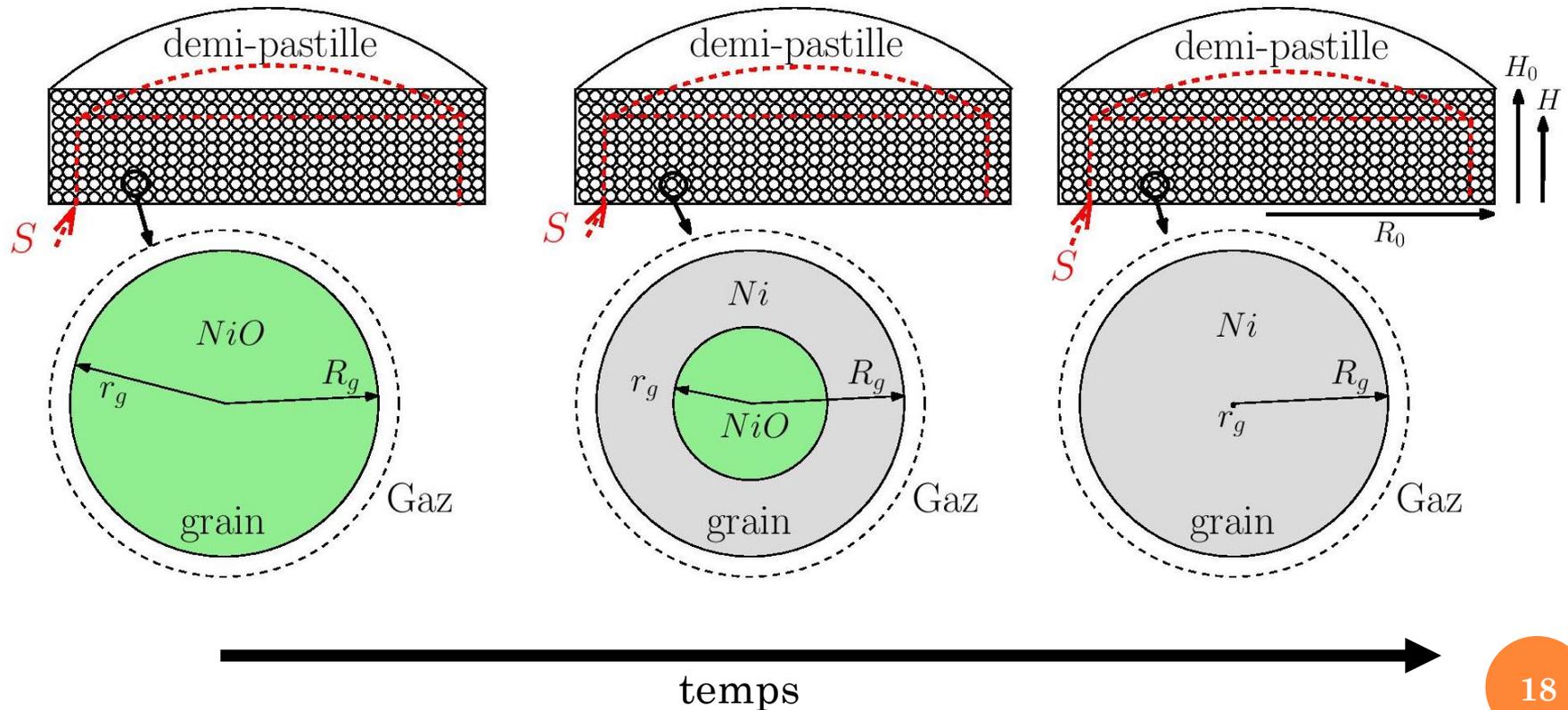
○ Influence de l'adsorption des espèces sur le catalyseur

○ Changement de référence

MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

- Adaptation du modèle appelé "grainy pellet model":
 - Diffusion à travers la tablet entre les grains,
 - Réaction des gaz à la surface de chaque grain.



MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

- Adaptation du modèle appelé "grainy pellet model":

- Diffusion des gaz à travers la pastille entre chaque grain,

$$S\varepsilon_p \frac{dy_j}{dt} = \frac{d}{dz} \left(\frac{D_{e,j} S}{H_0^2} \frac{dy_j}{dz} \right) + \frac{RTS}{P} \sum_{i=1}^6 \nu_{i,j} r_k$$

Accumulation

Diffusion

Réaction

- Variation du rayon adimensionnel ($x = \frac{r_g}{R_g}$) de l'interface entre Ni et NiO,

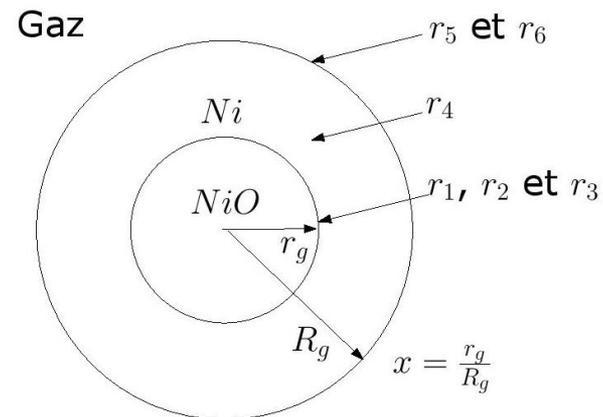
$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^6 \nu_{i,NiO} r_i M_{NiO}}{3(1-\varepsilon)\rho_{tablet} x' NiO x^2}$$

Accumulation Réaction

- Calcul du dépôt de carbone

$$\frac{dy_c}{dt} = \sum_{k=1}^6 \nu_{k,c} r_k$$

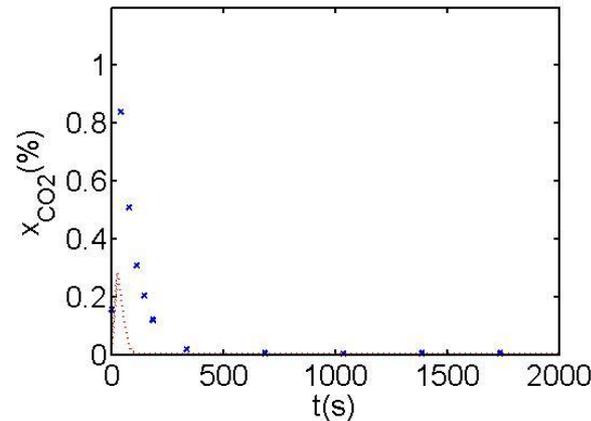
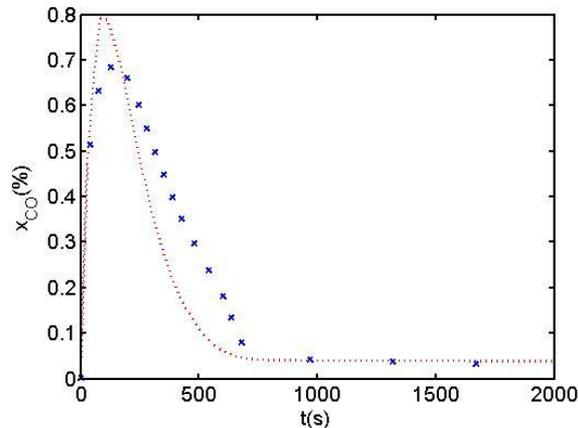
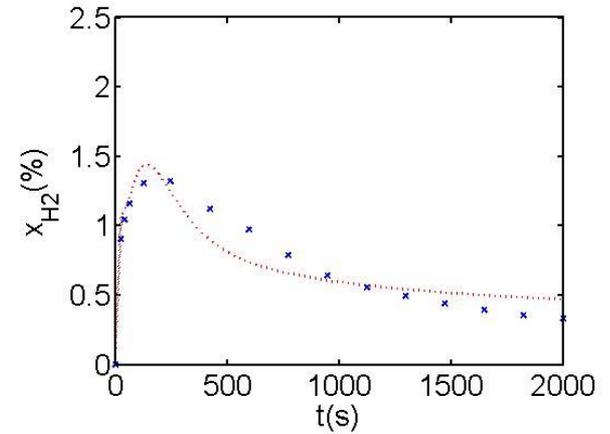
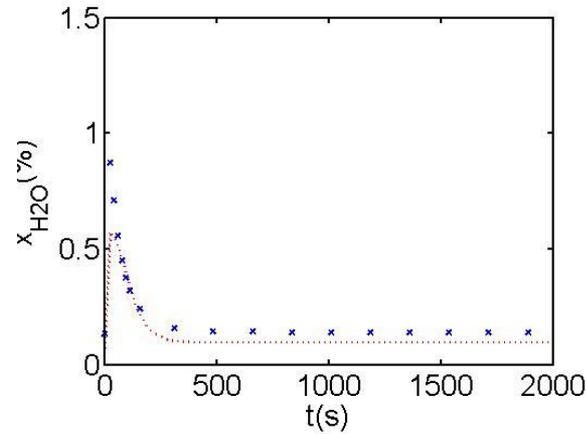
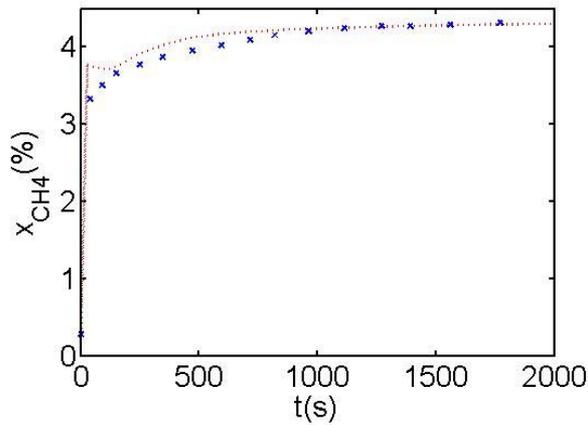
Accumulation Réaction



RÉSULTATS

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

- Résultats de l'expérience de référence $T=800^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_4]^e=5\%$, $[\text{H}_2\text{O}]^e=0,1\%$ et diluant : Argon

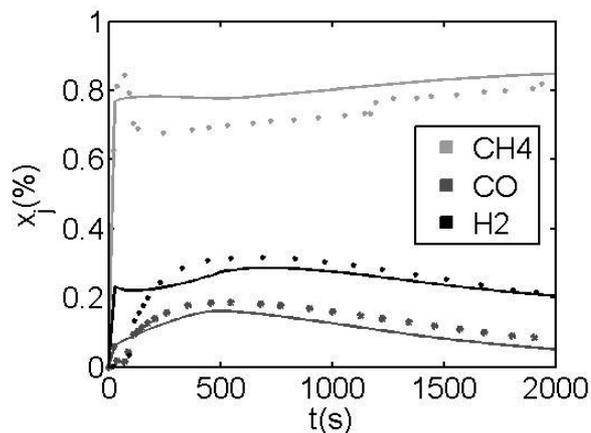


Bonne précision
du modèle

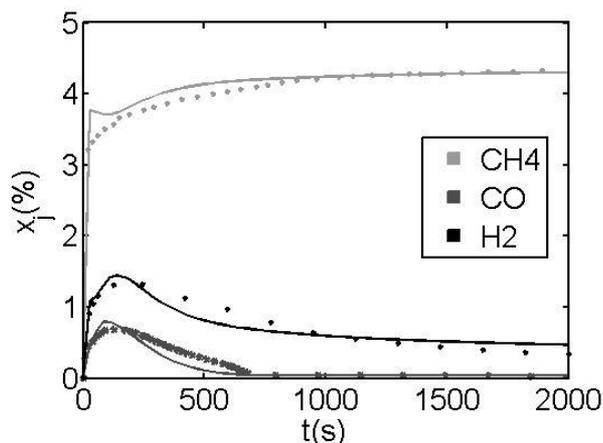
RÉSULTATS

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

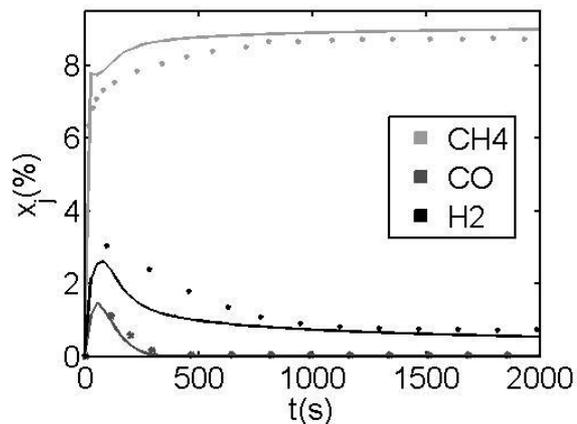
- Impacte des concentrations de méthane et eau ($T=800\text{ °C}$)



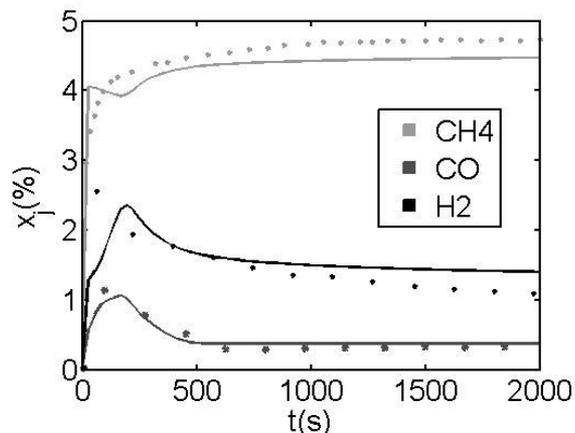
$T=800\text{ °C}$ $[\text{CH}_4]=1\%$ $[\text{H}_2\text{O}]=0.1\%$



$T=800\text{ °C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$ $[\text{H}_2\text{O}]=0.1\%$



$T=800\text{ °C}$ $[\text{CH}_4]=10\%$ $[\text{H}_2\text{O}]=0.1\%$



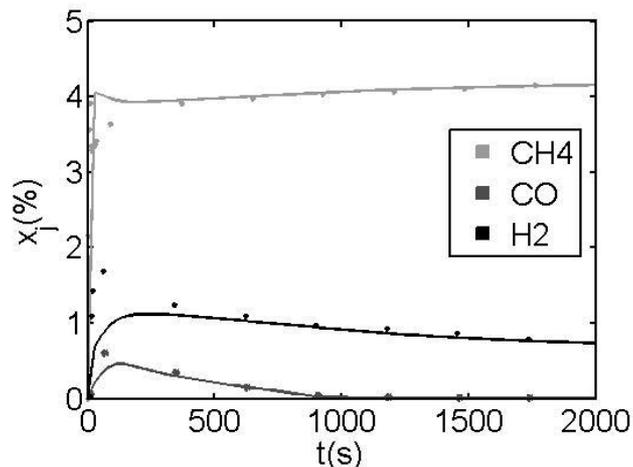
$T=800\text{ °C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$ $[\text{H}_2\text{O}]=1.1\%$

Bonne précision des résultats pour chaque concentration

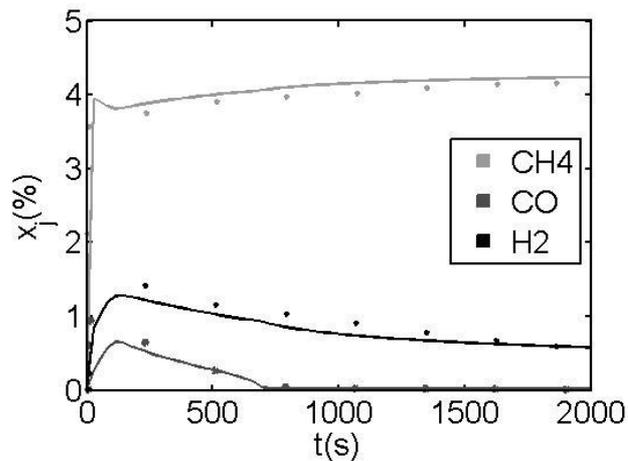
RÉSULTATS

Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

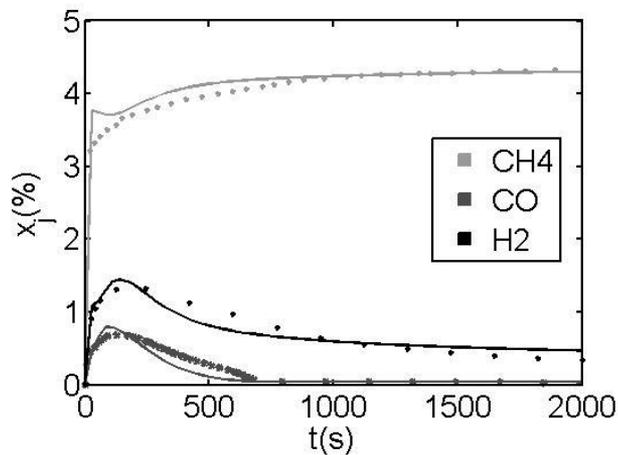
Impact de la température



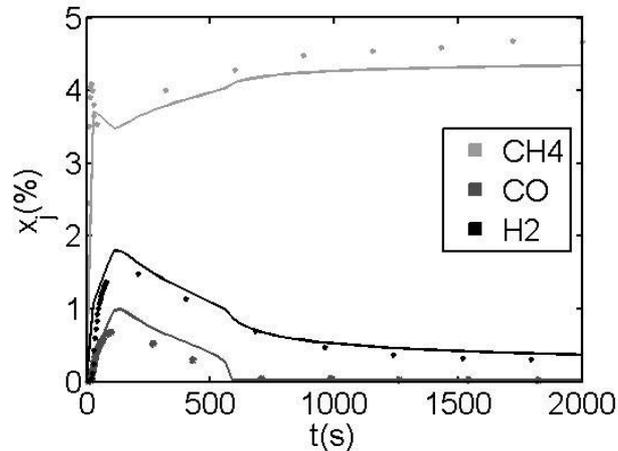
$T=700^\circ\text{C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$



$T=750^\circ\text{C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$



$T=800^\circ\text{C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$



$T=833^\circ\text{C}$ $[\text{CH}_4]=5\%$

CONCLUSIONS

Etude du procédé de combustion
fonctionnant en boucle chimique

Expériences et modélisation d'un
réacteur parfaitement auto-agité (RPAA)

Détermination des paramètres cinétiques
des réactions des étapes de réduction et
d'oxydation du procédé

Adaptation du modèle du RPAA un
réacteur lit fixe

Expériences et modélisation du lit fixe

Etude du vieillissement de la poudre au
cours des cycles d'oxydation réduction

Perspectives

MERCI DE
VOTRE
ATTENTION

MODÈLE DU RÉACTEUR PARFAITEMENT AGITÉ

- Adaptation du modèle appelé "grainy pellet model":

- Diffusion des gaz à travers la pastille entre chaque grain,

$$S\varepsilon_p \frac{dy_j}{dt} = \frac{d}{dz} \left(\frac{D_{e,j} S}{H_0^2} \frac{dy_j}{dz} \right) + \frac{RTS}{P} \sum_{i=1}^6 \nu_{i,j} r_k$$

- Variation du rayon adimensionnel ($x = \frac{r_g}{R_g}$) de l'interface entre Ni et NiO,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^6 \nu_{i,NiO} r_i M_{NiO}}{3(1-\varepsilon)\rho_{tablet} x' NiO x^2}$$

- Calcul du dépôt de carbone

$$\frac{dy_c}{dt} = \sum_{k=1}^6 \nu_{k,c} r_k$$

Avec : $S = \pi(3z^2 + 4(G - 1)z + (G - 1)^2)$ (-),

$G = \frac{H_0}{R_0}$: facteur géométrique (-),

$z = \frac{H}{H_0}$: hauteur adimensionnelle de la pastille (-),

y_j : fraction molaire de l'espèce j dans la phase gazeuse (-),

y_c : quantité de carbone déposée par volume de pastille (mol/m³)