Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2737663 A1 2010/04/22

(21) 2 737 663

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/10/06
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2010/04/22
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2011/03/17
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2009/051894
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2010/043797
(30) Priorité/Priority: 2008/10/15 (FR0856995)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *F23C 10/01* (2006.01),
F23C 13/00 (2006.01)

(71) Demandeur/Applicant:
L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
JALLAIS, SIMON, FR;
SANCHEZ-MOLINERO, IVAN, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ENERGIE ET CAPTURE DU CO2
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ENERGY AND CAPTURING CO2

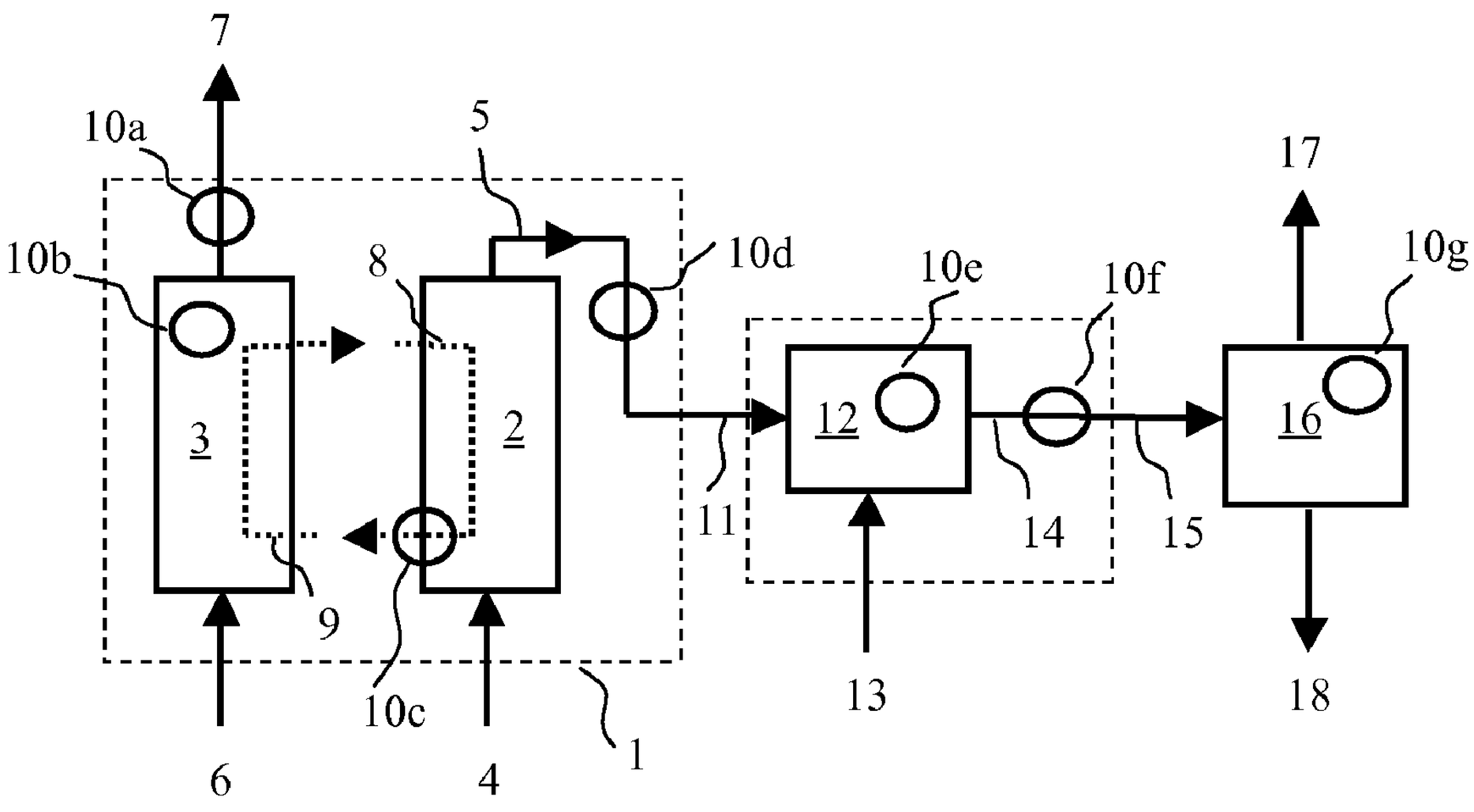


FIG. 1

(57) Abrégé/Abstract:
Procédé de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné (4) et de capture du dioxyde de carbone (CO2) résultant, comprenant : - une étape de boucle chimique (1) - une étape d'oxydation secondaire (12), - un transfert par échange de chaleur (10a-10f), - un post-traitement (16).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
22 avril 2010 (22.04.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/043797 A1

(51) Classification internationale des brevets :
F23C 10/01 (2006.01) *F23C 13/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2009/051894

(22) Date de dépôt international :
6 octobre 2009 (06.10.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0856995 15 octobre 2008 (15.10.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **JALLAIS, Simon** [FR/FR]; 8, route du Pavé des Gardes, F-92370 Chaville (FR). **SANCHEZ-MOLINERO, Ivan** [ES/FR]; 16, rue Saint-Louis, F-78000 Versailles (FR).

(74) Mandataire : **PITTIS, Olivier**; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75 Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING ENERGY AND CAPTURING CO_2

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'ÉNERGIE ET CAPTURE DU CO2

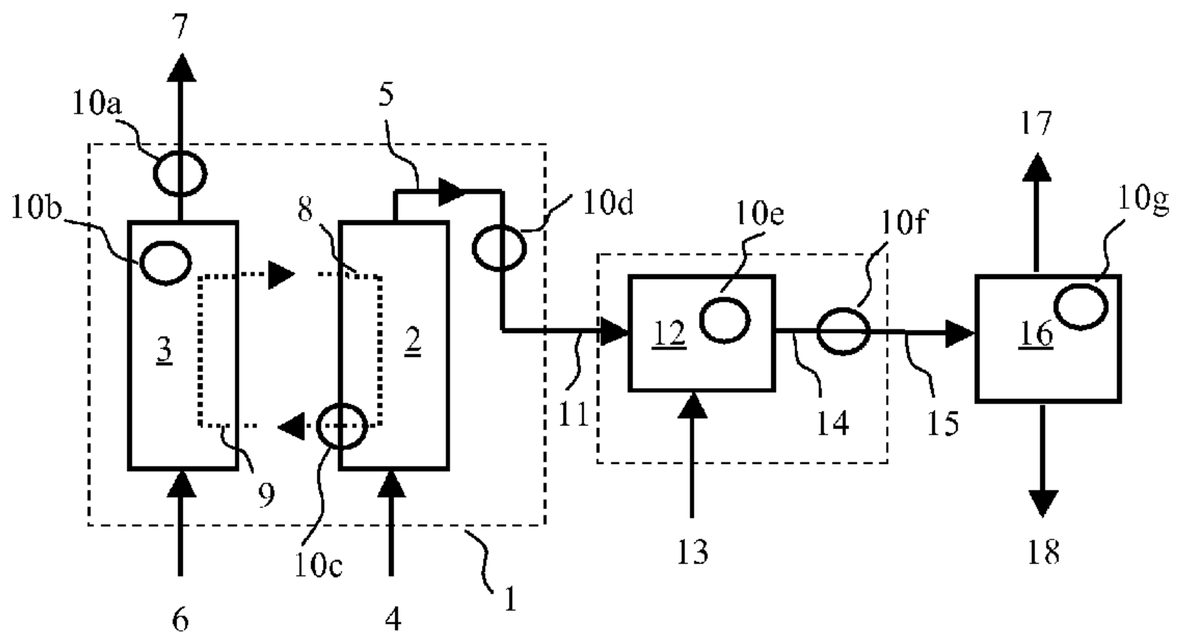


FIG. 1

(57) Abstract : Method for producing energy by oxidizing a carbon-containing fuel (4) and for capturing the resultant carbon dioxide (CO_2), comprising: - a chemical loop step (1), - a secondary oxidation step (12), - a heat exchange transfer (10a-10f), - a post-treatment (16).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/043797 A1

WO 2010/043797 A1

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

Procédé de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné (4) et de capture du dioxyde de carbone (CO2) résultant, comprenant : - une étape de boucle chimique (1) - une étape d'oxydation secondaire (12), - un transfert par échange de chaleur (10a-10f), - un post-traitement (16).

Procédé de production d'énergie et capture du CO2

La présente invention concerne un procédé de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné, comprenant la capture du dioxyde de carbone produit, ainsi qu'un dispositif mettant en œuvre ce procédé.

Du dioxyde de carbone (CO_2) est produit en grande quantité par certaines activités humaines, en particulier lors de la production industrielle d'énergie reposant sur l'oxydation de composés carbonés, typiquement la combustion de combustibles dits « fossiles » (gaz naturel, charbon, pétrole et leurs dérivés). Pour des raisons environnementales et/ou économiques, les industriels souhaitent de plus en plus réduire, voire annuler, les rejets de CO_2 dans l'atmosphère, en le stockant dans des couches géologiques appropriées ou en le valorisant en tant que produit.

En l'absence de traitements particuliers, le CO_2 se retrouve dans les fumées, mélangé à d'autres produits des réactions mises en jeu, et/ou à des composés n'ayant pas, ou pas complètement réagi, et/ou éventuellement à des composés peu réactifs ou inertes, par exemple l'azote dans le cas d'une combustion classique à l'air. Or, pour stocker ou valoriser ce CO_2, il est souhaitable, voire nécessaire, de l'obtenir sous une forme suffisamment concentrée. Par exemple, pour des raisons de coût énergétique et économiques, on ne souhaite pas comprimer, transporter ou stocker autre chose que du CO_2. En outre, certains composés résiduels peuvent être néfastes pour une utilisation donnée, comme par exemple l'oxygène ou les oxydes d'azote dans le cas de l'EOR (en anglais : *Enhanced Oil Recovery* ou récupération améliorée du pétrole).

Un certain nombre de techniques ont donc été développées pour oxyder ledit combustible, récupérer la chaleur dégagée et obtenir un mélange post réactionnel riche en CO2. On peut les diviser en deux grandes familles.

La première englobe les procédés qui comprennent un post-traitement important des fumées ou des purges s'apparentant à des séparations ou des purifications du CO2. Citons notamment les post-traitements suivants :

- le lavage aux amines. Celles-ci fixent le CO2, puis le restituent par chauffage. La solution d'amines utilisée présente certains inconvénients de corrosion et de toxicité, ainsi qu'une demande énergétique élevée pour régénérer la solution d'amines par chauffage et une dégradation de la solution en question au contact de polluants présents dans les fumées. Le document US 4440731 décrit par

exemple le procédé d'absorption de CO2 dans des fumées de combustion à l'air, par contact avec une solution aqueuse d'alkanolamine. Il propose l'utilisation d'additifs pour diminuer la dégradation de la solution et pour réduire la corrosion que cette solution provoque dans les métaux. Le document US 5318758 présente un dispositif pour enlever le CO2 de gaz d'échappement grâce à un absorbant contenant une solution aqueuse d'alkanolamine ;

- le lavage par une solution d'ammoniac. Il réalise un cycle régénératif carbonate/bicarbonate d'ammonium. L'étape de régénération est moins consommatrice d'énergie que dans le procédé précédent, mais l'énergie nécessaire reste néanmoins considérable et l'industrialisation du procédé est en cours. Ce procédé est décrit dans le brevet US 7255842 B1, dans lequel des fumées de combustion classique à l'air sont refroidies, puis oxydées, pour les faire réagir avec des composés ammoniaqués et produire de ce fait des sels ammoniaqués ;
- la séparation par adsorption sélective, par exemple sur des tamis moléculaires par des techniques PSA/VSA (en anglais : *pressure swing adsorption/vacuum swing adsorption*). Elle présente l'inconvénient d'être limitée en taille. En outre, une dégradation des adsorbants par des polluants peut se produire ;
- la séparation par perméation à travers des membranes. Elle présente également des limites de taille et le même problème de dégradation des membranes par certains polluants ;
- la distillation ou la solidification cryogéniques. Ces deux technologies sont assez difficiles à mettre en œuvre. Ces procédés sont l'objet des documents EP 13555716 et EP 1601443, qui ajoutent à la capture du CO2 celle du SO2 potentiellement présent dans les fumées.

La seconde famille comprend les procédés visant réaliser l'oxydation dudit combustible et la récupération de chaleur sans introduire de composés non souhaités se retrouvant tels quels dans les fumées ou purges, ou entraînant la présence d'éléments non souhaités dans ces fumées ou purges.

Citons en particulier l'oxycombustion, ou plus généralement les procédés ou l'oxydant est un mélange plus ou moins enrichi en oxygène, allant jusqu'à l'oxygène pur. De manière optionnelle, une fraction des fumées peut-être recyclée pour des raisons thermiques (effet de ballast) et/ou réactionnelles (si elles contiennent des réactifs intéressants). Ces méthodes consomment beaucoup l'oxygène, en général issu d'une séparation de l'air par distillation cryogénique. En outre, selon le degré d'enrichissement de l'oxydant en oxygène, des matériaux spéciaux peuvent s'avérer nécessaires, ou bien des dispositifs particuliers, tels que des brûleurs ou des échangeurs de chaleur. Le document US 6955051 décrit une

chaudière de production de vapeur par combustion d'un combustible avec un oxydant dont la concentration en oxygène est plus élevée que celle de l'air. Le document US 6436337 décrit quant à lui un système de combustion à l'oxygène comprenant un four avec au moins un brûleur, des moyens pour fournir un débit comprenant au moins 85% d'oxygène et un combustible carboné et des dispositifs de contrôle. Le rapport *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Desk Reference* publié par le DoE (Department of Energy) des Etats-Unis en mai 2007, fournit une description de cette technologie, avec des bilans masse et énergie détaillés.

Cette seconde catégorie comporte aussi la gazéification, qui consiste en une oxydation partielle du combustible, suivie de traitements pour décarboniser le gaz de synthèse produit. Le gaz de synthèse décarbonisé peut ensuite être utilisé comme combustible dans une turbine à combustion spécifique. Ce procédé consomme également de l'oxygène pressurisé assez pur. De plus, la turbine à combustion n'a pas encore été développée industriellement. Le rapport *Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants Desk Reference*, cité plus haut, fournit également une description détaillée de cette technologie.

Plus récemment, des techniques dites de « boucle chimique » (en anglais : *chemical looping*) ont fait leur apparition. Elles ne nécessitent pas d'utiliser un oxydant spécial, ce qui évite en particulier d'avoir à injecter de l'oxygène obtenu en général par distillation cryogénique. Elles mettent en œuvre un composé actif solide, en général métallique, qui fixe chimiquement l'oxygène d'un mélange gazeux en comportant et sert ensuite à oxyder un composé carboné solide, liquide ou gazeux. En général, ledit composé actif circule en boucle, d'un réacteur où s'opère son oxydation au contact d'un mélange gazeux comprenant de l'oxygène, vers au moins un autre réacteur où il est réduit au cours de la réaction d'oxydation dudit combustible carboné. Cette réduction régénère le composé, qui peut être à nouveau utilisé pour fixer de l'oxygène. Le composé actif est en général utilisé sous forme d'un lit de particules fluidisé et circulant. Il se sépare facilement des mélanges gazeux, par exemple par un cyclone.

On peut citer notamment le document WO2007104655A1 qui décrit une centrale thermique incluant une boucle thermochimique, comprenant des chambres d'oxydation et de réduction, des cyclones pour séparer des particules solides des gaz effluents, des échangeurs de chaleur et des moyens de production d'énergie électrique à partir de l'énergie thermique dégagée. La demande WO2008036902, « Chemical looping combustion », présente une mise en œuvre du principe de boucle chimique, en particulier grâce à un réacteur composé de compartiments rotatifs.

Malheureusement, en l'état actuel de la technique de boucle chimique appliquée à l'oxydation d'un combustible carboné, les fumées produites par la réaction contiennent en général des composés non souhaités, voire toxiques, comme le CO. Pour cette raison, les techniques de boucle chimique ne permettent pas une capture facile du CO2.

Un but de la présente invention est de pallier tout ou partie des inconvénients de l'art antérieur, en particulier la consommation d'une grande quantité d'un oxydant nécessitant en général une unité de séparation d'air par distillation cryogénique ou le recours systématique à des post-traitements importants des fumées ou purge du procédé.

L'invention concerne d'abord un procédé de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné et de capture du dioxyde de carbone (CO2) résultant, comprenant :

a) une étape de boucle chimique dans laquelle ledit combustible est oxydé par contact avec au moins un composé actif transporteur d'oxygène, cette oxydation produisant des effluents primaires et réduisant ledit composé actif, ledit composé actif réduit étant ensuite récupéré, régénéré par oxydation au contact d'un gaz comportant de l'oxygène, ladite régénération produisant des effluents de régénération et ledit composé actif régénéré étant récupéré pour oxyder ledit combustible ;
b) une étape de d'oxydation secondaire desdits effluents primaires par au moins un gaz comprenant majoritairement de l'oxygène, ladite oxydation secondaire produisant des effluents secondaires ;
c) un transfert par échange de chaleur vers au moins un fluide thermique d'au moins une partie de la chaleur dégagée par lesdites étapes de boucle chimique et d'oxydation secondaire ; et
d) un post-traitement desdits effluents secondaires comportant une ou plusieurs des opérations suivantes : séchage par condensation de l'eau, compression, refroidissement, passage à travers des adsorbants et/ou des membranes polymères et/ou céramiques, distillation cryogénique.

On voit que la solution selon l'invention combine principalement deux étapes d'oxydation a) et b), avec une étape c) de récupération de l'énergie dégagée par les étapes d'oxydation et une étape d) de traitement et de conditionnement des effluents. Bien que les étapes a) et b) s'opposent du point de vue de la consommation d'oxygène, les inventeurs ont établi qu'il est techniquement et économiquement intéressant de les combiner. En effet, l'étape a) de boucle chimique est connue pour ne pas nécessiter d'oxygène très pur, donc a priori pas de séparation d'air, tandis que l'étape b) requiert un oxydant contenant majoritai-

rement de l'oxygène, c'est à dire au moins 50% en volume, ce qui requiert en général une séparation de l'air. Il est en outre préférable que cet oxydant ne contienne pas d'éléments non souhaités (azote, inertes, composés non totalement oxydés...). De manière préférée, l'oxydant utilisé à l'étape b) contient au moins 95% d'oxygène en volume et, de manière encore plus préférée, au moins 99%.

La combinaison des deux étapes a) et b) a l'avantage de générer des fumées permettant une capture aisée du CO2. En particulier, des espèces non souhaitées, comme H2, CO, CH4, ou encore NH3, H2S ou des hydrocarbures, se retrouvent en quantités très réduites, voire nulle, dans les effluents. Grâce à l'étape b), qui utilise un oxydant enrichi en oxygène par rapport à l'air, les quantités de gaz inertes autres que CO2 et H2O, comme N2 ou Ar, sont considérablement réduites dans les effluents. Par ailleurs, les inventeurs ont déterminé que les quantités d'oxydant nécessaires à l'étape b) restent raisonnables.

En outre, la combinaison des deux étapes a) et b) permet de générer davantage d'énergie à partir du même débit de référence en combustible que s'il n'y avait eu qu'une oxydation par boucle chimique.

A l'étape d), une purification du CO2 peut s'avérer utile dans certains cas, par exemple si on a utilisé à l'étape b) un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie et qu'on ne souhaite pas d'oxygène résiduel dans les fumées, ou bien encore si le CO2 est destiné à une application particulière requérant une très grande pureté. Dans tous les cas, les étapes a) et b) font que les contraintes à satisfaire à l'étape d) ne sont pas trop sévères. Ceci permet des économies sur le ou les procédés unitaires qui la constituent.

Le combustible carboné peut être solide, liquide ou gazeux, ou polyphasique. Il peut être un combustible classique, comme du gaz naturel ou du naphta, ou une purge d'un autre procédé, ou du charbon, du coke, du coke de pétrole, de la biomasse ou des résidus pétroliers.

A l'étape a), il est mis en contact avec un ou plusieurs composés actifs transporteurs d'oxygène. Cette mise en contact peut être simultanée ou successive. Ces composés actifs peuvent être notamment des métaux, sous une forme tantôt oxydée, tantôt réduite. Ici il faut donner une sens relatif à « oxydé » et « réduit ». L'essentiel est que les composés actifs puissent fixer l'oxygène en passant à un degré d'oxydation plus élevé et relâcher de l'oxygène en repassant à un degré d'oxydation inférieur.

Le combustible carboné réagit avec une forme oxydée des composés actifs. Il en résulte, d'une part, le ou les composés actifs sous une forme réduite et, d'autre part, des effluents qui sont les produits de l'oxydation dudit combustible. Les composés actifs sont récupérés, par exemple par une séparation physique, puis mis en contact avec un gaz contenant de l'oxygène. A son contact, les composés actifs fixent de l'oxygène. Ceci peut se faire simultanément ou successivement et peut prendre plusieurs étapes. A l'issue de cette régénération, ils sont à nouveau prêts à être utilisés pour l'oxydation dudit combustible.

En général, l'oxydation des composés actifs de la boucle chimique est exothermique, tandis que leur réduction au contact du combustible est endothermique. Elle se passe néanmoins à haute température. L'oxydation secondaire dans l'étape b) est également exothermique.

A l'étape b), les effluents primaires sont oxydés par un gaz contenant de l'oxygène. Les inventeurs ont établi qu'il est préférable de réaliser l'oxydation en présence d'un ou plusieurs catalyseurs. Ils peuvent contenir en particulier un ou plusieurs des éléments chimiques suivants : Fe, V, Co, Rh. La réaction a normalement lieu à une pression absolue inférieure à 50.10^5 Pa (soit 50 bars absolus), à une température normalement inférieure à 1000°C. Elle produit des effluents chauds dans lesquels on s'arrange pour que la teneur résiduelle en oxygène soit en général inférieure à 5% en volume, de préférence inférieure à 2% en volume. On s'arrange en général aussi pour que la teneur résiduelle en gaz réactifs (CO, H2, CH4, hydrocarbures) soit inférieure à 5% en volume, de préférence inférieure à 2% en volume. Il s'agit donc de réaliser une réaction chimique avec addition de réactifs dans des proportions proches de la stœchiométrie et d'obtenir des taux de réaction élevés, de façon à diminuer la présence de réactifs en excès.

Une partie de la chaleur dégagée par les réactions chimiques mises en œuvre aux étapes a) et b) est récupérée par échange thermique. Ceci fait l'objet de l'étape c) du procédé selon l'invention. Il est important de noter que cette étape c) peut comprendre de nombreux échanges thermiques de façon à récupérer la chaleur là où elle se trouve. Celle-ci peut être récupérée notamment dans ou autour des milieux réactionnels, ou bien dans les effluents primaires, secondaires, et/ou de régénération. L'énergie thermique est en partie transférée à un ou des fluides caloporteurs, comme de la vapeur ou de l'huile chaude, selon des modalités connues de l'homme du métier. Ces fluides, éventuellement produits à différents niveaux de pression et/ou de température, peuvent être utilisés tels quels ou pour produire de l'énergie mécanique et/ou électrique.

L'étape exothermique d'oxydation secondaire peut intervenir sur un effluent chaud en sortie de la boucle chimique, avec l'avantage de générer lors de la réaction d'oxydation secondaire une chaleur qui sera disponible à plus haute température. Ceci permet un rendement de conversion plus élevé en travail ou en électricité. L'oxydation secondaire peut également intervenir sur un effluent ayant subi un refroidissement en sortie de la boucle chimique, ce qui facilite ladite oxydation secondaire, avec moins de contraintes de construction ou de matériaux. Si le refroidissement cité est important, il peut conduire à la condensation de l'eau contenue dans les fumées, avec l'avantage de diminuer le volume total de gaz à traiter dans b).

L'eau contenue dans les effluents des étapes a) et/ou b) peut éventuellement être séparée du débit principal par un refroidissement aboutissant à sa condensation et/ou par une opération supplémentaire de séchage. Ceci peut aussi n'avoir lieu qu'à l'étape d).

Les effluents secondaires sont post-traités à l'étape d). Celle-ci peut comprendre une ou plusieurs opérations. Leur type et l'ordre dans lequel elles sont réalisées dépendent de la finalité de la capture du CO2, selon des modalités classiques pour l'homme de la technique. On peut citer en particulier les opérations suivantes :

- refroidissement des effluents, permettant la condensation de l'eau et sa séparation, ledit refroidissement pouvant se faire par échange avec un fluide thermique, en circuit ouvert ou fermé. L'énergie récupérée peut être valorisée ou dissipée dans l'environnement ;
- désazotation des fumées (traitement de-NOx), par ajout d'ammoniaque, d'urée ou d'autres composés azotés, de façon catalytique ou non (procédés industriels usuels dits SCR ou NSCR) ;
- désulfuration des fumées, selon des procédés industriels usuels, par exemple par réaction avec CaCO3 ou Ca(OH)2, par lavage avec des composés aminés (procédé Cansolv), ou autres ;
- dépoussiérage, par exemple par filtration (i.e. filtre à manches, filtre céramique), et/ou par précipitation électrostatique (sèche ou humide) ;
- lavage, enlevant certains composés par mise en contact avec des solutions aqueuses et permettant de refroidir ces fumées ;
- compression, dans des équipements selon l'état de l'art, par exemple par des moyens isothermes ou adiabatiques, avec ou sans échange de chaleur avec d'autres fluides, avec ou sans valorisation de cette chaleur ;
- séchage et/ou adsorption de composés non-souhaités, par exemple par des procédés régénératifs comme l'adsorption sur alumine, gel de silice, zéolithe, ,tamis

moléculaire, charbon actif (seul ou en association) ou l'absorption physique avec des alcools ;

- purification des composés présents sous forme de traces, par exemple des métaux lourds (i.e. Hg, V, Pb), des halogénures (i.e. Na, K), des acides (i.e. HCl, HF), des composés azotés (i.e. oxydes d'azote, ammoniac), des composés soufrés (i.e. oxydes de soufre, H2S), par exemple par adsorption physique ou chimique sur des lits de charbon actif dopé ou non, ou d'autres matériaux ;
- séparation de phases, qui permet de réduire la teneur en composés plus volatiles (i.e. N2, Ar, O2) dans la phase liquide, qui sera enrichie en CO2 ;
- distillation cryogénique, qui permet d'approfondir la séparation des composés plus volatiles, et en particulier, d'atteindre des concentrations très basses en oxygène et oxydes d'azote dans le produit principal riche en CO2 ;
- pompage pour augmenter la pression du débit riche en CO2, une fois en phase liquide ou en état supercritique.

Les caractéristiques de l'étape d) peuvent être influencées par les étapes précédentes. Par exemple, si des catalyseurs sensibles à des polluants présents dans les effluents à traiter sont mis en oeuvre à l'étape b), certaines des opérations citées ci-dessus comme pouvant faire partie de l'étape d) sont plutôt réalisées avant l'étape b). En particulier, si le catalyseur contient du cobalt (Co) métallique, il peut être inactivé par la présence de soufre dans l'effluent à oxyder. Dans ce cas, il est nécessaire d'inclure des opérations de désulfuration et de purification de traces avant l'étape b).

Selon des modes de réalisation particuliers, le procédé en question peut en outre comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ledit composé actif mis en œuvre par ladite étape de boucle chimique) est sous la forme de particules solides ;
- ledit procédé comprend un transfert par échange de chaleur vers au moins un fluide thermique d'au moins une partie de la chaleur contenue dans lesdites particules solides.

A l'étape a), le ou lesdits composés actifs transporteurs d'oxygène sont en général mis en oeuvre sous la forme de particules solides. Ces particules sont constitués du ou des composés actifs, éventuellement agglomérés par un matériau liant selon des techniques connues de l'homme du métier. Celui-ci s'attachera notamment à :

- leur donner une capacité spécifique (par unité de masse) à fixer et à relâcher l'oxygène la plus élevée possible,
- à leur conférer une bonne résistance mécanique, notamment à l'attrition,
- favoriser la cinétique de réaction entre lesdites particules et ledit combustible carboné, et entre lesdites particules et le gaz comprenant de l'oxygène. Cette caractéristique peut être nommée réactivité.

Lesdites particules sont en général mises en œuvre sous la forme d'un lit fluidisé, par exemple par des injections de vapeur ou de gaz riche en CO2 ou de gaz combustible dans un réacteur, et des injections d'air ou d'autre gaz contenant de l'oxygène ou de la vapeur dans un autre réacteur. Cette vapeur peut être produite dans les échangeurs de chaleur. Ce lit fluidisé circule des zones où ont lieu la réduction desdites particules, c'est à dire l'oxydation dudit combustible, vers les zones où ont lieu la régénération desdites particules, c'est à dire l'oxydation des composés actifs qu'elles contiennent.

Lesdites particules sont en général séparées des autres produits de l'oxydation dudit combustible par séparation physique, par exemple dans un cyclone. Ils sont aussi séparés d'éventuels autres solides provenant de l'oxydation du combustible (cendres et/ou suies et/ou combustible solide non-converti). Il en va de même lors de la régénération desdites particules. D'autres éléments de séparation peuvent être prévus pour séparer les éventuels produits solides des réactions du composé actif transporteur d'oxygène, de façon à récupérer le matériau porteur et à augmenter l'efficacité de conversion.

Comme les réactions d'oxydation du combustible au contact du composé actif et de régénération dudit composé actif au contact d'un gaz comprenant de l'oxygène se passent en général à haute température, il peut être avantageux d'extraire la chaleur contenue dans le composé actif une fois séparé desdits effluents primaire et/ou de régénération.

Selon d'autres modes de réalisation particuliers, le procédé selon l'invention peut en outre comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- ledit gaz servant à oxyder ledit composé actif à ladite étape de boucle chimique est de l'air ;
- les effluents issus de ladite régénération dudit composé actif transporteur d'oxygène servent à la préparation d'un gaz à teneur réduite en oxygène.
- une partie de l'énergie contenue dans ledit fluide thermique est convertie en énergie mécanique et/ou électrique.

De manière optionnelle, on peut également recycler au moins une partie des effluents issus de l'oxydation secondaire b) et/ou du post-traitement d). Ce ou ces débits peuvent être incorporés à l'étape a) en amont de la réaction d'oxydation dudit combustible carboné et/ou à l'étape b) en amont de la réaction d'oxydation secondaire. Ceci peut procurer un avantage si les effluents en question contiennent encore des réactifs utiles, ou bien s'il y a lieu de créer un effet de ballast.

Par ailleurs, les effluents issus de la régénération des composés actifs à l'étape a) sont appauvris en oxygène. En réalisant un appauvrissement suffisant, l'invention présente l'avantage supplémentaire de fournir un gaz résiduel pouvant servir dans des applications d'inertage.

Une partie des fluides thermiques produits par échange de chaleur peut être convertie en énergie mécanique, par exemple en turbinant de la vapeur. Une partie de cette énergie mécanique peut ensuite être convertie en électricité.

L'invention concerne d'autre part un dispositif de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné et de capture du CO2 résultant, comprenant :

- une installation comportant une boucle chimique incluant au moins un réacteur pour l'oxydation dudit combustible carboné au contact de particules solides intégrant au moins un composé actif transporteur d'oxygène, ladite boucle chimique portant sur lesdites particules ;
- un réacteur d'oxydation d'un gaz possédant au moins une entrée pour ledit gaz à oxyder et au moins une autre entrée connectée à une source de gaz comprenant majoritairement de l'oxygène ; et
- au moins deux échangeurs de chaleur permettant de chauffer au moins un fluide thermique, l'un situé dans ladite installation comportant une boucle chimique, l'autre au niveau dudit réacteur d'oxydation dudit gaz, lesdits échangeurs pouvant être au sein desdits réacteurs, ou bien traversés par lesdits effluents et/ou lesdites particules solides;

caractérisé en ce que ladite entrée de gaz à oxyder dudit réacteur d'oxydation catalytique est reliée à au moins une sortie dudit réacteur d'oxydation dudit combustible de manière à recevoir des effluents produits par ledit réacteur d'oxydation dudit combustible.

Lesdits échangeurs peuvent se situer au sein desdits réacteurs, ou bien traversés par lesdits effluents et/ou lesdites particules solides.

Selon des modes particuliers, le dispositif selon l'invention peut comporter l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- il comprend au moins une turbine à vapeur connectée en entrée et/ou dans ses étages intermédiaires à une ou plusieurs canalisations de vapeur provenant desdits échangeurs de chaleurs ;
- ladite turbine à vapeur est couplée mécaniquement à un générateur d'électricité de façon à pouvoir entraîner ledit générateur.

Le dispositif fonctionne de préférence à une pression supérieure à celle de l'entourage et incorpore des moyens pour assurer une bonne étanchéité des différents composants, pour éviter d'éventuelles entrées d'air qui introduiraient en particulier de l'azote et de l'oxygène dans les effluents. La pression de fonctionnement ne doit pas non plus être trop élevée. En effet, cela induirait des dépenses énergétiques supplémentaires de compression des gaz et des contraintes de construction. La pression idéale visée est entre -0,1 barg et 1 barg, de préférence entre -0,05 barg et 0,3 barg.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après, faite en référence à la figure 1, qui représente une installation mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

Sur la figure 1, un charbon 4 est oxydé au contact de d'ilménite solide dans le réacteur 2. Cette oxydation produit des effluents primaires 5 et de l'ilménite sous forme réduite 9. Celle-ci est introduite dans le réacteur 3 où elle subit une oxydation au contact de l'air 6. Cette réaction produit un air appauvri en oxygène 7 pouvant être utilisé pour ses propriétés inertantes et de l'ilménite envoyé à nouveau dans le réacteur 2 pour oxyder le charbon 4. Des échangeurs de chaleur tubulaires 10a, 10b, 10c, 10d sont mis en place sur les flux de sortie de ces réacteurs afin de produire de la vapeur. Cette vapeur est introduite dans une turbine à vapeur non représentée sur la figure afin de produire de l'électricité. Les effluents primaires 11 et de l'oxygène pur 13 sont ensuite introduits dans le réacteur d'oxydation secondaire 12 constitué d'un lit d'oxyde de vanadium solide et comportant en son sein un échangeur de chaleur 10e. Cette réaction produit des effluents secondaires 14 exempts de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'hydrogène sulfuré dont on récupère la chaleur par l'utilisation d'un échangeur tubulaire 10f. Les effluents secondaires refroidis 15 majoritairement constitués de dioxyde de carbone sont ensuite acheminés vers un post-traitement 16 constitué d'un séchage par adsorption et d'une distillation cryogénique. Ce post traitement produit du CO2 17 sous forme supercritique et un flux 18 comportant les impuretés résiduelles comme l'azote, l'oxygène et l'argon. Au cours du post-traitement, au moment de la compression du CO2, de la chaleur est récupérée dans l'échangeur 10g. Le produit 17 est ensuite envoyé vers un site de stockage souterrain approprié.

L'exemple suivant illustre notamment la combinaison des étapes a) et b) du procédé selon l'invention.

Un exemple chiffré de boucle chimique est donné dans l'article *Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels - Testing with South African coal*, de la revue *Fuel* n°87, 2008, p. 2713 - 2726. L'article relate une expérience dans laquelle le combustible carboné 4 est un charbon sud-africain. Son oxydation 2 a lieu en lit fluidisé et le composé actif transporteur d'oxygène 8, 9 est de l'ilménite, un oxyde naturel de fer et de titane, sous forme de granulés. Un réacteur de régénération 3 du composé actif est mis en oeuvre, avec de l'air 6 comme oxydant. Le débit de charbon 4 introduit correspond à une puissance thermique de 3,3 kW, la température étant supérieure à 850°C. Les tests ont duré plus de 22 heures.

En colonne A du tableau 1 ci-dessous, on peut voir la composition moyenne des effluents gazeux 5 en sortie du réacteur 2 d'oxydation du charbon 4, telle que calculée par les inventeurs à partir des données de l'article. On peut voir que le mélange 5 comporte encore des composés indésirables pour la capture du CO2, dont certains toxiques, comme le CO.

Les inventeurs ont ensuite réalisé des calculs procédés correspondant à la combinaison de la boucle chimique 1 réalisée à l'étape a) avec l'oxydation secondaire 12 réalisée à l'étape b). Pour la boucle chimique, ils ont intégré la composition moyenne estimée à partir de l'article. Ils ont dimensionné la réaction d'oxydation secondaire 12 sur la base d'un débit de 329 t/h d'effluents 11 du réacteur 2 de d'oxydation du charbon, correspondant à une taille globale d'installation capable de produire 450 MW électriques. La réaction d'oxydation secondaire 12 a été calculée dans des conditions adiabatiques (mais elle aurait pu l'être dans un réacteur échangeur), à partir de réactifs 11, 13 pris à la température ambiante.

La colonne B du tableau 1 donne, pour un oxydant 13 comprenant en volume 95% O2, 3% N2, 2% Ar : la composition et le débit du gaz 14 sortant du réacteur 12 d'oxydation secondaire, le débit requis d'oxydant 13 et la puissance thermique qui peut être récupérée à partir des fumées 14, en supposant que ces fumées 14 sont refroidies jusqu'à une température de 100°C dans un échangeur 10f. La colonne C du tableau 1 donne les mêmes paramètres pour un oxydant 13 comprenant 99,5% O2, 0,5% Ar

	A	B (O2 95%)	B (O2 99.5%)
CO2 % vol	80,00	83,10	83,58
H2O % vol	3,00	14,86	14,94
SO2 % vol	0,50	0,46	0,47
N2 % vol	1,00	1,31	0,93
CO % vol	6,00	0,00	0,00
H2 % vol	6,00	0,00	0,00
CH4 % vol	3,50	0,00	0,00
O2 % vol	0,00	0,01	0,01
Ar % vol	0,00	0,25	0,06
Fumées (t/h)	329	366	365
O2 injecté (t/h)	-	37,3	35,6
Energie sortie (MW th)	-	134	134

Tableau 1.

On voit donc que la composition des effluents 14 issus de l'oxydation secondaire 12 est beaucoup plus appropriée à la capture du CO2. En effet, il n'y a presque plus de CO, H2, CH4. La quantité d'oxygène résiduel et d'argon est minime. Un post-traitement extrêmement réduit, objet de l'étape d) du procédé selon l'invention, suffit alors à conditionner le CO2 en vue de son stockage ou de son utilisation comme produit. En outre, l'étape d'oxydation secondaire permet de dégager une énergie supplémentaire de 134 MW thermiques, pour un débit d'oxydant injecté de l'ordre de 35 à 37 tonnes/h.

A la lumière des explications ci-dessus, on comprend que les principaux avantages de l'invention sont d'augmenter la puissance thermique récupérée et de réduire la quantité de composés non-souhaités dans le CO2 à capturer, tels que des inertes, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'H2S, du NH3, du CO du CH4 et des hydrocarbures, moyennant une consommation raisonnable en oxydant contenant majoritairement de l'oxygène.

Revendications

1. Procédé de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné (4) et de capture du dioxyde de carbone (CO2) résultant, comprenant :

   a) une étape de boucle chimique (1) dans laquelle ledit combustible (4) est oxydé par contact (2) avec au moins un composé actif transporteur d'oxygène, cette oxydation produisant des effluents primaires (5) et réduisant ledit composé actif, ledit composé actif réduit étant ensuite récupéré, régénéré par oxydation au contact (3) d'un gaz (6) comportant de l'oxygène, ladite régénération (3) produisant des effluents (7) de régénération et ledit composé actif régénéré étant récupéré pour oxyder ledit combustible (4) ;
   b) une étape d'oxydation secondaire (12) desdits effluents primaires (11) par au moins un gaz (13) comprenant majoritairement de l'oxygène, ladite oxydation secondaire (12) produisant des effluents secondaires (14) ;
   c) un transfert par échange de chaleur (10a, 10b, 10c, 10d, 10e, 10f) vers au moins un fluide thermique d'au moins une partie de la chaleur dégagée par lesdites étapes de boucle chimique (1) et d'oxydation secondaire (12) ; et
   d) un post-traitement (16) desdits effluents secondaires (14) comportant une ou plusieurs des opérations suivantes : séchage par condensation de l'eau, compression, refroidissement (10g), passage à travers des adsorbants et/ou des membranes polymères et/ou céramiques, distillation cryogénique.

2. Procédé tel que décrit à la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé actif mis en œuvre (8, 9) par ladite étape de boucle chimique (1) est sous la forme de particules solides.

3. Procédé tel que décrit à la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend un transfert par échange de chaleur (10) vers au moins un fluide thermique d'au moins une partie de la chaleur contenue dans lesdites particules solides.

4. Procédé tel que décrit à l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit gaz (6) servant à oxyder ledit composé actif à ladite étape de boucle chimique (1) est de l'air.

5. Procédé tel que décrit à l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les effluents (7) issus de ladite régénération (3) dudit composé actif transporteur d'oxygène servent à la préparation d'un gaz à teneur réduite en oxygène.

6. Procédé tel que décrit à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une partie de l'énergie contenue dans ledit fluide thermique est convertie en énergie mécanique et/ou électrique.

7. Dispositif de production d'énergie par oxydation d'un combustible carboné (4) et de capture du CO2 résultant, comprenant :

- une installation (1) comportant une boucle chimique (8, 9) incluant au moins un réacteur (2) pour l'oxydation dudit combustible carboné (4) au contact de particules solides intégrant au moins un composé actif transporteur d'oxygène et au moins un réacteur (3) pour la régénération dudit composé actif, ladite boucle chimique (8, 9) portant sur lesdites particules ;
- un réacteur (12) d'oxydation d'un gaz (11) possédant au moins une entrée pour ledit gaz (11) à oxyder et au moins une autre entrée connectée à une source de gaz comprenant majoritairement de l'oxygène (13) ; et
- au moins deux échangeurs de chaleur (10a, 10b, 10c, 10d, 10e, 10f) permettant de chauffer au moins un fluide thermique, l'un situé dans ladite installation (1) comportant une boucle chimique, l'autre au niveau dudit réacteur (12) d'oxydation dudit gaz (11) ;

caractérisé en ce que ladite entrée (11) du gaz à oxyder dudit réacteur d'oxydation (12) est reliée à au moins une sortie (5) dudit réacteur (2) d'oxydation dudit combustible (4) de manière à recevoir des effluents produits par ledit réacteur (2) d'oxydation dudit combustible (4).

8. Dispositif tel que décrit à la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une turbine à vapeur connectée en entrée et/ou dans ses étages intermédiaires à une ou plusieurs canalisations de vapeur provenant desdits échangeurs de chaleurs (10).

9. Dispositif tel que décrit à la revendication 8, caractérisé en ce que ladite turbine à vapeur est couplée mécaniquement à un générateur d'électricité de façon à pouvoir entraîner ledit générateur.

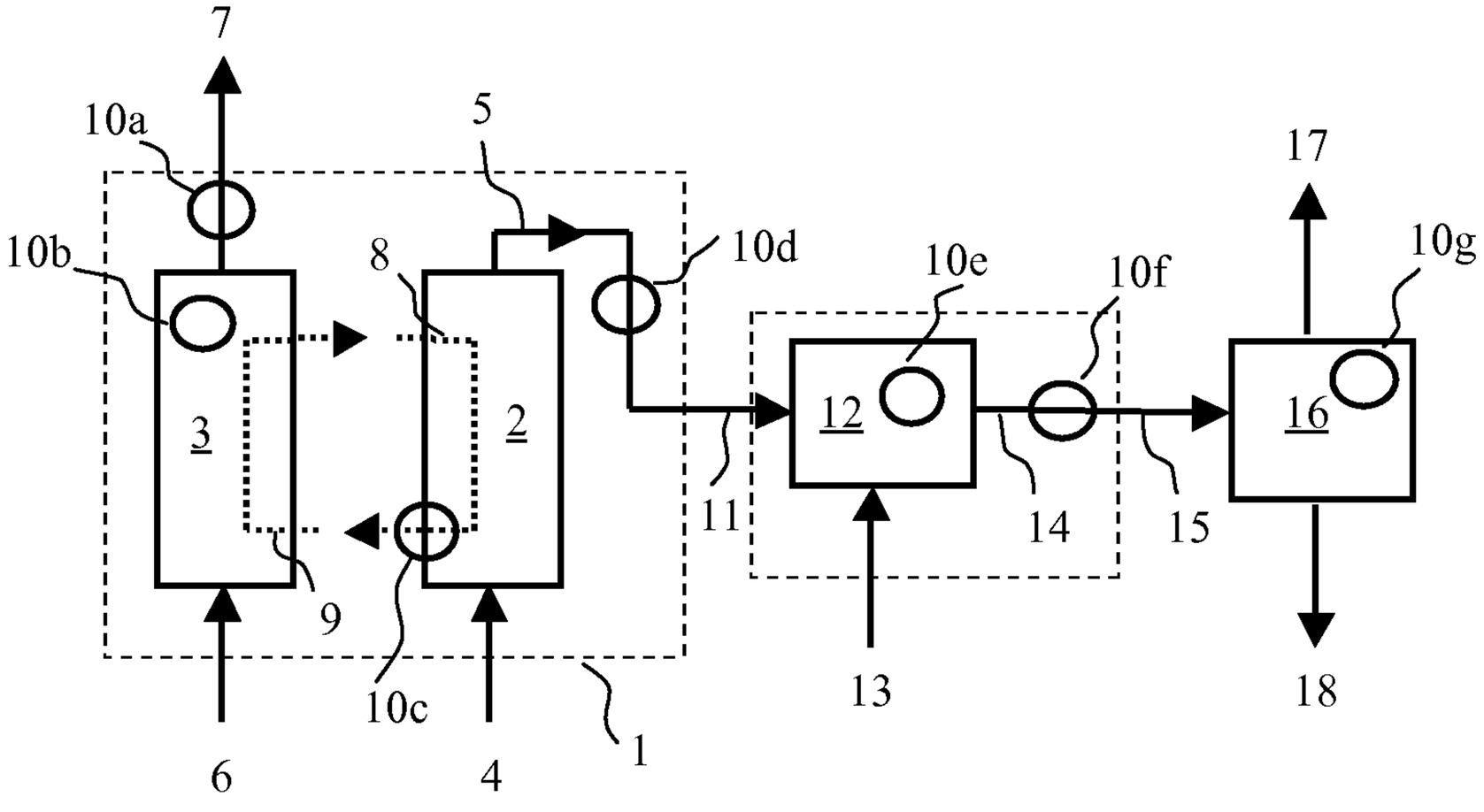


FIG. 1

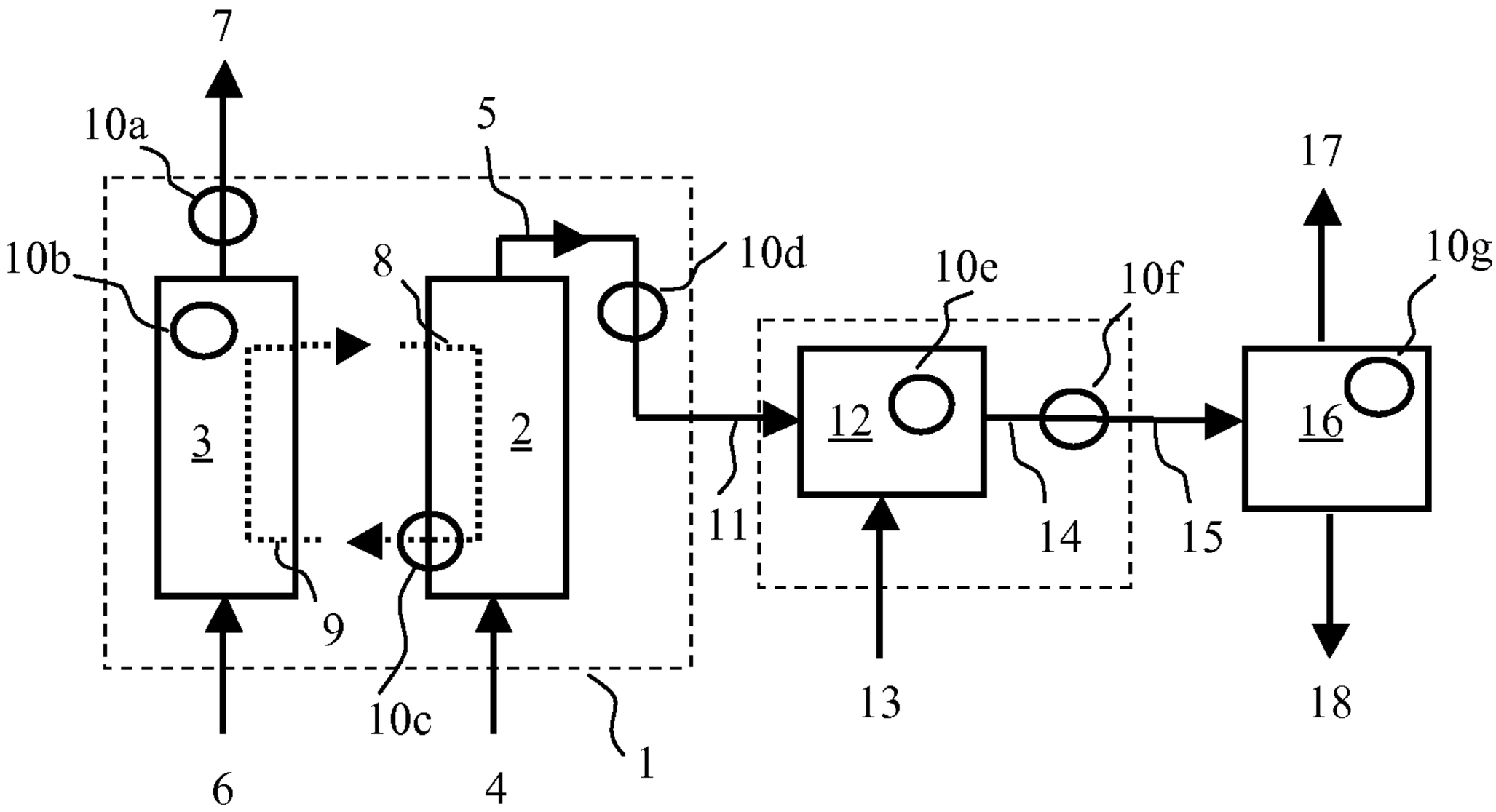


FIG. 1