



Combustion en boucle chimique : Etude des performances d'un transporteur d'oxygène et estimation de la contribution du liant

Lucia Blas Montesinos

► To cite this version:

Lucia Blas Montesinos. Combustion en boucle chimique : Etude des performances d'un transporteur d'oxygène et estimation de la contribution du liant. Génie des procédés. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2014. Français. NNT : 2014MULH7133 . tel-01223332

HAL Id: tel-01223332

<https://theses.hal.science/tel-01223332>

Submitted on 2 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2014

THESE

présentée pour l'obtention du grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

Spécialité : Génie des Procédés

par

Lucia Blas Montesinos

**Combustion en boucle chimique : étude des
performances d'un transporteur d'oxygène
et estimation de la contribution du liant.**

Soutenue le 23 Septembre 2014 devant la commission d'examen formée de :

Francis Luck

Rapporteur

Gregory S. Patience

Rapporteur

Sophie Dorge

Examineur

Patrick Dutournié

Examineur

Arnold Lambert

Examineur

Jacques Mercadier

Examineur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire Gestion des Risques et Environnement de l'Université de Haute-Alsace, sous la direction de Patrick Dutournié et Sophie Dorge et en collaboration avec IFP Energies nouvelles.

Je tiens d'abord à remercier monsieur Jean-Francois Brilhac pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Un grand merci à Patrick Dutournié et Sophie Dorge qui ont encadré cette thèse. Merci pour tout ce temps que vous m'avez accordé, votre disponibilité, votre aide, votre soutien et votre implication.

Je remercie vivement à Arnold Lambert, David Chiche et Stéphane Bertholin pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée au cours de ces travaux de thèse et leurs conseils scientifiques.

Je tiens à remercier les membres du jury, messieurs Gregory Patience et Francis Luck pour avoir accepté de juger ce travail, ainsi que messieurs Jacques Mercadier et Arnold Lambert pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Enfin je remercie chaleureusement tous mes collègues du laboratoire pour leur aide et l'ambiance qu'ils ont su créer au cours de ces trois années, et ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements.

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES.....	3
----------------------------	----------

I.1. L'effet de serre et le réchauffement climatique	3
---	----------

<i>I.1.1. L'effet de serre.....</i>	<i>3</i>
-------------------------------------	----------

<i>I.1.2. Le réchauffement climatique.....</i>	<i>5</i>
--	----------

<i>I.1.3. Potentiel de Réchauffement Global (PRG) des GES.....</i>	<i>6</i>
--	----------

<i>I.1.4. Le cycle biogéochimique du carbone.....</i>	<i>7</i>
---	----------

<i>I.1.5. Les émissions de CO₂ liées à l'activité humaine</i>	<i>8</i>
--	----------

<i>I.1.6. Législation sur les émissions de GES.....</i>	<i>10</i>
---	-----------

<i>I.1.7. Conclusion sur les émissions de GES.....</i>	<i>11</i>
--	-----------

I.2. Capture et séquestration du dioxyde de carbone (CSC).....	12
---	-----------

<i>I.2.1. Séparation et capture du CO₂.....</i>	<i>13</i>
--	-----------

<i>I.2.1.1. Capture du CO₂ en précombustion</i>	<i>13</i>
--	-----------

<i>I.2.1.2. L'oxycombustion</i>	<i>13</i>
---------------------------------------	-----------

<i>I.2.1.3. Capture du CO₂ en postcombustion.....</i>	<i>13</i>
--	-----------

<i>I.2.2. La séquestration de CO₂</i>	<i>14</i>
--	-----------

<i>I.2.3. Autre solution envisageable pour la capture du CO₂</i>	<i>14</i>
---	-----------

II. LA COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE (CLC).....	15
--	-----------

II.1. Historique	15
-------------------------------	-----------

II.2. Le principe de fonctionnement	15
--	-----------

<i>II.2.1. Configurations utilisées pour le CLC</i>	<i>17</i>
---	-----------

<i>II.2.2. Les combustibles utilisés.....</i>	<i>18</i>
---	-----------

II.3. Les transporteurs d'oxygène	19
--	-----------

<i>II.3.1. Caractéristiques et propriétés</i>	<i>19</i>
---	-----------

<i>II.3.1.1. Capacité de transport de l'oxygène</i>	<i>20</i>
---	-----------

<i>II.3.1.2. Thermodynamique</i>	<i>22</i>
--	-----------

<i>II.3.1.3. Température de fusion.....</i>	<i>23</i>
---	-----------

<i>II.3.1.1. Coût, abondance sur Terre et environnement</i>	<i>24</i>
---	-----------

II.3.1.2. Agglomération, attrition et dépôt de carbone.....	25
II.3.2. Synthèse des transporteurs d'oxygène.....	26
II.3.2.1. Le liant	26
II.3.2.2. Méthodes de préparation	26
II.3.3. Développement de transporteurs d'oxygène	31
II.4. Transporteurs d'oxygène à base de nickel	34
II.5. Etudes expérimentales du procédé CLC - Dispositifs expérimentaux	37
II.5.1. Modèles cinétiques.....	37
II.5.2. Etudes thermogravimétriques.....	41
II.5.3. Etudes à échelle laboratoire	44
II.5.3.1. En lit fixe traversé.....	44
II.5.3.2. En lit fluidisé	47
II.6. Etat de développement des technologies en boucle chimique	49
II.6.1. Deux lits fluidisés interconnectés	49
II.6.2. Etudes à l'échelle pilote	52
II.6.3. Réacteurs à lit fixe en fonctionnement alternatif	54
III. CONCLUSION.....	57

CHAPITRE II : MATERIAUX ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX UTILISES

I. MATERIAUX UTILISES	59
I.1. Le transporteur d'oxygène	59
I.2. Les liants utilisés.....	60
II. DISPOSITIFS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	61
II.1. Dispositif et protocole expérimentaux utilisés pour les essais en réacteur à lit fixe traversé	61
II.1.1. Système d'injection des gaz.....	64
II.1.2. Le réacteur.....	64
II.1.3. Analyse des gaz	65
II.1.4. Mise en sécurité de l'installation	66

II.1.5. Conditions opératoires	66
II.1.6. Déroulement des essais	66
II.1.7. Expression des résultats	67
II.2. Etudes thermogravimétriques.....	68
III. METHODES DE CARACTERISATION.....	69
III.1. Diffraction de Rayons X (DRX)	69
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX).....	70
III.3. Réduction en Température Programmée (TPR)	71
 CHAPITRE III : ETUDE DU TRANSPORTEUR D'OXYGENE NiO/NiAl₂O₄	
I. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	73
I.1. Répétabilité des cycles.....	73
I.2. Présentation des réponses étudiées au cours des cycles	75
I.2.1. Capacité Totale de réduction (CT) : bilan de matière	75
I.2.2. Temps de croisement (tc)	77
I.2.3. La forme des courbes de percée de CO et de CO ₂	77
I.3. Etude de la dynamique du mélange gazeux au sein du lit de transporteur	78
I.3.1. Comparaison de trois réacteurs de diamètres différents.....	78
I.3.2. Détermination de la distribution de temps de séjour (DTS)	79
I.4. CO ₂ observé en fin des cycles de réduction.....	81
I.4.1. Vérification de la présence éventuelle d'oxygène dans le montage	83
I.4.1.1. Quantification de l'oxygène présent dans le montage : analyse par micro-chromatographie (μGC).....	83
I.4.1.2. Essais sans lit de transporteur d'oxygène	83
I.4.1.3. Essais avec des barboteurs remplis de copeaux de cuivre	84
I.4.2. Réaction du liant NiAl ₂ O ₄ avec le combustible CO pour former CO ₂	86
I.5. Validation du montage expérimental : conclusion	86
II. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES	88
II.1. Température	88

II.1.1. Cycles de réduction à différentes températures.....	88
II.1.2. Evolution de la capacité de réduction : cycles réalisés à 750 °C et à 900 °C.....	90
II.1.3. Tests d'agglomération du lit : influence de la température de fonctionnement .	92
II.1.4. Analyses MEB - EDX.....	94
II.1.5. Dilution du lit de transporteur d'oxygène avec du carbure de silicium.....	99
II.1.6. Cycles d'oxydation - réduction réalisés en thermogravimétrie (TG)	102
II.1.7. Conclusions sur l'influence de la température de fonctionnement	106
II.2. Influence de la phase de réoxydation	106
II.2.1. Comparaison des deux protocoles d'oxydation.....	106
II.2.2. Influence de la concentration d'oxygène injecté.....	108
II.2.3. Conclusions sur l'influence de la phase d'oxydation	117
II.3. Influence de la concentration de CO injecté pendant la réduction	118
II.4. Influence du débit de gaz injecté.....	118
II.5. Conclusions	120
III. PLAN D'EXPERIENCES : ANALYSE DE SENSIBILITE	122
III.1. Analyse des résultats	125
III.2. Influence des facteurs sur les réponses	129
III.3. Evolution du transporteur au cours des cycles du plan composite	134
III.4. Etude de sensibilité : conclusion	136
IV. MODELISATION	137
IV.1. Modélisation à l'échelle du procédé.....	137
IV.2. Modélisation spatiale du lit fixe traversé	142
V. CONCLUSIONS DU CHAPITRE III.....	148

CHAPITRE IV : ETUDE DU LIANT NiAl_2O_4

I. MATERIAUX ETUDIES ET PROTOCOLE OPERATOIRE.....	149
I.1. Caractérisation des liants par DRX.....	149
I.2. Protocole opératoire	151
II. REACTIVITE DU LIANT (1)	151

II.1. Analyse des résultats de la série de tests I-2.....	153
II.2. Evolution de la capacité totale de réduction du liant (1)	159
III. CARACTERISATION DU LIANT (1) PAR DRX ET MEB-EDX.....	161
III.1. DRX du liant (1) neuf, partiellement réduit et complètement réduit	161
III.2. Modification structurale du liant au cours des cycles.....	163
III.2.1. Etude par DRX du liant (1) obtenu lors de la série I-1	163
III.2.2. Caractérisation par DRX du liant (1) obtenu lors de la série de tests I-3	165
III.2.3. Caractérisation par microscopie électronique du liant (1) (série I-3).....	167
III.2.4. Conclusion de l'étude du liant (1)	170
IV. COMPARAISON DES DEUX LIANTS : INFLUENCE DE LA METHODE DE PREPARATION	170
IV.1. Comparaison de l'évolution de la capacité totale des deux liants (1) et (2) au cours des cycles.....	171
IV.1.1. Résultats obtenus du fonctionnement en mode cyclé.....	171
IV.1.2. Caractérisation par DRX du liant (2) obtenu après la série de tests II-1	174
IV.2. Estimation quantitative de l'oxyde de nickel présent dans le liant	175
IV.3. Estimation quantitative de NiO dans le liant par Réduction en Température Programmée (TPR)	179
IV.4. Estimation quantitative : comparaison des résultats	182
IV.5. Comparaison des réactivités des liants et du transporteur d'oxygène	183
IV.6. Comparaison des performances des deux liants : conclusion	186
IV.7. Vérification de l'évolution du liant sur le transporteur d'oxygène	188
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	190
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	194

INTRODUCTION

Introduction

A l'heure actuelle, la réduction des émissions anthropiques des gaz à effet de serre constitue un enjeu majeur pour notre environnement. Une des solutions envisagées pour permettre la diminution des émissions est le captage et le stockage du CO₂ et ce, directement au niveau du producteur. Pour capturer le dioxyde de carbone issu des gaz de combustion, il est nécessaire de le séparer des autres effluents gazeux. Cette séparation est possible par l'utilisation de procédés classiques de séparation, mais reste très onéreuse, ce qui entraîne une diminution importante de l'efficacité globale du procédé.

Une des alternatives étudiées actuellement pour le captage du CO₂ est le *Chemical Looping Combustion* (CLC) (ou combustion en boucle chimique) qui présente un potentiel intéressant avec un coût de captage du dioxyde de carbone limité. La technologie CLC consiste à produire de l'énergie à partir de la combustion d'énergies fossiles (gaz naturel, charbon) ou de biomasse, en présence d'oxygène pur. Ce dernier est fourni par un oxyde métallique (appelé transporteur d'oxygène) en lieu et place de l'air atmosphérique utilisé dans les combustions classiques. Le transporteur d'oxygène s'enrichit en oxygène au contact de l'air et le restitue au contact du combustible. Les produits de combustion sont ainsi exclusivement composés de CO₂ et de vapeur d'eau. Le dioxyde de carbone peut alors être séparé de l'eau par simple condensation, sans apport d'énergie supplémentaire. L'effluent gazeux issu de la régénération du transporteur d'oxygène est de l'air légèrement appauvri, qui peut être rejeté directement à l'atmosphère.

Les matériaux utilisés (transporteurs d'oxygène) dans le procédé CLC sont soumis à de fortes contraintes chimiques et thermiques lors des différents cycles successifs de réduction et d'oxydation, ce qui peut entraîner une baisse de leurs performances. La viabilité du procédé CLC à échelle industrielle dépend donc des performances des oxydes métalliques utilisés et également de leur durée de vie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail, à travers l'étude des performances et du vieillissement d'un transporteur d'oxygène (NiO/NiAl₂O₄) et de la contribution de son liant.

Le premier chapitre présente dans un premier temps des généralités sur les gaz à effet de serre, leur impact sur l'environnement et les techniques utilisées pour réduire leurs

émissions dans l'atmosphère. Après avoir présenté le concept du CLC, les résultats majeurs issus de la littérature sont ensuite exposés, à différentes échelles et avec la plupart des transporteurs d'oxygène et en particulier, avec le transporteur $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ (objet de cette étude).

Le deuxième chapitre précise ensuite les dispositifs expérimentaux et les matériaux utilisés. Les principales techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail sont également employées.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la réactivité et des performances du transporteur d'oxygène ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$) avec le monoxyde de carbone comme combustible. Tout d'abord, l'influence des conditions de fonctionnement (température, débit, phase d'oxydation) sur les performances du transporteur d'oxygène est présentée. Ces études ont été réalisées avec deux dispositifs expérimentaux de laboratoire : le lit fixe traversé et la thermobalance. Ces études ont été couplées avec des essais de caractérisation du transporteur d'oxygène (MEB-EDX et DRX par exemple) afin de comprendre les modifications de performance du matériau observées au cours des cycles d'oxydation-réduction. Dans une deuxième partie, une étude de sensibilité a été effectuée afin de connaître les paramètres les plus influents sur le procédé. Pour finir, la dernière partie est consacrée à la cinétique, et l'étude des mécanismes réactionnels à travers la modélisation de la vitesse de réduction du transporteur d'oxygène.

L'étude de la réactivité du liant NiAl_2O_4 seul fait l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit. Le liant utilisé dans les transporteurs d'oxygène (censé être inerte) assure une plus grande surface de réaction, augmente la résistance mécanique et la durée de vie du matériau. L'objectif premier de ces études est d'estimer la contribution du liant à la modification des performances du transporteur. Pour cela, sa réactivité, en fonction des conditions opératoires et de la méthode de préparation utilisée pour sa synthèse, a été étudiée lors de cycles d'oxydation-réduction en présence de monoxyde de carbone. Son vieillissement au cours des cycles d'oxydation - réduction a également été examiné et a permis d'estimer la contribution du liant à la réactivité globale du transporteur d'oxygène.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Ce premier chapitre est une synthèse bibliographique articulée autour du procédé de combustion en boucle chimique (ou Chemical Looping Combustion CLC) et est composée de deux paragraphes :

- Le premier replace le contexte et l'enjeu de cette étude, à savoir la problématique et les conséquences des émissions anthropiques de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.
- Le second rassemble les résultats majeurs concernant le procédé CLC à différentes échelles et sur la plupart des transporteurs d'oxygène testés, en insistant tout particulièrement sur les performances du matériau $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ faisant l'objet de cette étude.

I. Généralités

I.1. L'effet de serre et le réchauffement climatique

I.1.1. L'effet de serre

L'atmosphère terrestre est une enveloppe gazeuse entourant la planète, qui agit comme une couche semi-transparente protectrice. En effet, elle laisse passer une partie du rayonnement solaire, apportant l'énergie sur notre planète, tout en réfléchissant ou absorbant la plupart des rayonnements électromagnétiques solaires de haute énergie (rayons ultraviolet de grande énergie, rayons X et gamma), dangereux pour les écosystèmes terrestres.

Les 70%, environ, du rayonnement solaire atteignant la surface de la terre (domaine allant des ondes radios à l'ultraviolet de faible énergie en passant par le domaine du visible) est absorbé par le sol et restitué en continu, sous forme de rayonnement infrarouge (IR) de grande longueur d'onde en direction de l'atmosphère. Ces rayonnements IR sont en partie absorbés par les gaz atmosphériques semi-transparentes (environ 20%). Ces gaz atmosphériques, appelés gaz à effet de serre (GES), assurent ainsi une température moyenne terrestre voisine de +15 °C. Il s'agit de l'effet de serre naturel. Sans eux, la température moyenne diminuerait très rapidement, ce qui aurait pour conséquence directe d'augmenter la part du rayonnement réfléchi et donc de rendre la planète inhabitable¹. Une augmentation de la quantité de gaz semi-transparentes dans l'atmosphère (due à l'activité humaine) a pour conséquence de déplacer l'équilibre thermodynamique vers une réduction des flux réfléchis et donc une augmentation de la température moyenne de la planète. Cet effet est la partie

anthropique de l'effet de serre. Donc, plus la concentration en GES dans l'atmosphère sera importante, plus la température terrestre au sol sera élevée.

Parmi les principaux gaz responsables de l'effet de serre nous pouvons citer :

- **la vapeur d'eau (H_2O)** : C'est le gaz à effet de serre le plus abondant. Il est responsable d'environ les deux tiers de l'effet de serre naturel. La vapeur d'eau est naturellement présente dans l'atmosphère, elle fait partie du cycle de l'eau. Sa durée de vie est relativement courte et les activités humaines n'augmentent pas sa concentration dans l'atmosphère.
- **le dioxyde de carbone (CO_2)** : Faisant partie du cycle du carbone, ce gaz est naturellement présent dans l'atmosphère. Toutefois depuis quelques décennies, les activités anthropiques augmentent sa concentration dans l'atmosphère. Les émissions anthropiques de CO_2 proviennent principalement de la combustion des énergies fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) et de la biomasse pour la production d'énergie et du secteur automobile.
- **le méthane (CH_4)** : Comme pour le dioxyde carbone, les émissions de ce gaz sont soit naturelles, soit anthropiques. Les sources naturelles sont essentiellement issues de la dégradation anaérobie de matières organiques (estuaire, marais, ...). Les sources anthropiques proviennent essentiellement de l'agriculture (élevage intensif de ruminants, rizières, ...), des décharges (enfouissement technique) et des pertes liées à l'extraction, au transport et à l'utilisation du gaz naturel.
- **l'ozone ou trioxygène (O_3)** : On distingue celui naturellement présent dans la stratosphère (qui filtre la plus grande partie du rayonnement solaire ultraviolet) et celui très nocif pour la santé humaine, créé en basse atmosphère (troposphère) par l'action du rayonnement solaire (UV) sur des polluants automobiles et industriels (issus des centrales thermiques, incinérateurs...).
- **le protoxyde d'azote (N_2O)** : gaz qui provient essentiellement de la dégradation anaérobie de l'azote dans les sols et les eaux. Il est la troisième source anthropique de gaz à effet de serre.
- **les gaz fluorés (CFC, HCFC, SF_6)** : utilisés dans les systèmes de production de froid, comme gaz propulseur dans les aérosols ou dans l'industrie des semi-conducteurs. Outre le fait qu'ils aient un impact très important sur l'effet de serre, ils contribuent aussi à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

L'effet de serre non anthropique ne constitue donc pas un problème, au contraire il est nécessaire pour maintenir la vie sur terre. Toutefois, depuis la Révolution Industrielle du 19^{ème}

siècle, les activités humaines produisent des GES en quantités importantes, avec pour conséquence, une augmentation notable de leur concentration dans l'atmosphère, contribuant ainsi à une accélération du réchauffement climatique terrestre.

I.1.2. Le réchauffement climatique

L'observation de l'évolution des données climatiques dans le monde a débuté depuis le milieu du 19^{ème} siècle pour certaines variables telles que la température au sol et depuis les années 1950, d'autres paramètres ont été pris en compte (mesure de concentrations de GES, température et niveau des mers...).

Le GIEC, Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (appelé IPCC en anglais : Intergovernmental Panel of Climate Change), créée en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) et l'Organisation des Nations Unies (ONU), est en charge de suivre les publications scientifiques, techniques et socio-économiques concernant l'évolution du climat terrestre et l'impact des émissions anthropiques sur le réchauffement climatique. Il est également en charge d'évaluer l'état des connaissances sur le changement climatique. Dans son dernier rapport d'évaluation (cinquième rapport), le GIEC indique que la température moyenne de la surface de la terre a augmenté depuis la fin du 19^{ème} siècle². Cette augmentation s'élève à environ 0,85 °C entre 1880 et 2012 et concerne principalement la période actuelle 2003-2012. Depuis les années soixante-dix, c'est l'océan qui a emmagasiné l'essentiel de l'augmentation de l'énergie absorbée par la planète et plus particulièrement l'océan superficiel (profondeur comprise entre 0 m et 700 m). Depuis 1971, il est observé un réchauffement des 75 premiers mètres des océans, de 0,11 °C par décennies.

La cryosphère est également touchée par ce réchauffement climatique : au niveau des calottes glaciaires du Groenland et de l'Antarctique (diminution moyenne de 215 et 147 GT an⁻¹ respectivement depuis le début du siècle), de la banquise Arctique et de l'ensemble des glaciers (diminution moyenne de 275 GT an⁻¹ depuis 1993)². Une des conséquences de la diminution de la cryosphère et de l'expansion thermique des océans, est une augmentation du niveau des mers qui s'est élevé de 10 à 25 cm au cours des 100 dernières années.

Le réchauffement climatique est un phénomène observé depuis de très nombreuses années et quantifié de manière précise depuis le 19^{ème} siècle. La contribution des GES à ce réchauffement climatique est évidente et en particulier les émissions anthropiques de ces gaz, qui accélèrent le réchauffement. Toutefois, l'impact climatique des GES n'est pas le même

d'un gaz à l'autre, et va dépendre de leur Potentiel de Réchauffement Global (PRG), qui est présenté dans le paragraphe suivant.

I.1.3. Potentiel de Réchauffement Global (PRG) des GES

Chaque gaz à effet de serre a un temps de résidence dans l'atmosphère et une capacité d'absorption du rayonnement thermique qui lui sont propres. Afin de comparer l'impact relatif de ces gaz sur le réchauffement climatique, le concept de Potentiel de Réchauffement Global (PRG) a été élaboré par le GIEC. Cet indice permet de comparer, sur une période donnée, la contribution d'un GES au réchauffement climatique² par rapport à celle du CO₂ dont le PRG est défini à 1. Il est estimé à partir du forçage radiatif des GES et de leur durée de vie dans l'atmosphère. Il exprime le forçage climatique sur une période donnée, que peut produire les émissions de 1 kg de GES par rapport à celles de 1 kg de CO₂. Dans le Tableau I.1 sont indiqués les temps de vie moyens et les Potentiels de Réchauffement Global (PRG) des principaux GES².

Tableau I.1 : Temps de séjour dans l'atmosphère et Potentiel de Réchauffement Global (PRG) sur 100 ans des principaux GES. Source: 5^{ème} rapport du GIEC de 2013².

Gaz à effet de serre		PRG sur 100 ans	Temps de séjour	Concentration atmosphérique (2011)
Dioxyde de Carbone	CO ₂	1	50-200 ans	391 ppm
Méthane	CH ₄	28	12 ans	1803 ppb
Protoxyde d'azote	N ₂ O	265	121 ans	324 ppb
Dichlorodifluorométhane	CCl ₂ F ₂	10900	100 ans	0,52 ppb
Hexafluorure de soufre	SF ₆	22800	3200 ans	<< ppb

Le dioxyde de carbone est, mise à part la vapeur d'eau, le gaz à effet de serre le plus abondant dans l'atmosphère. Il contribue au réchauffement climatique, tout comme les autres GES (CH₄, N₂O, gaz fluorés) dont le PRG est largement supérieur à celui du CO₂ (Tableau I.1). Les rejets de tous les GES doivent donc être pris en compte et réglementés.

Le dioxyde de carbone reste toutefois une priorité car c'est le principal GES émis par l'homme, dont la concentration atmosphérique n'a cessé d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle, d'une valeur préindustrielle de 280 ppm à 397 ppm (donnée de décembre 2013)³. Une partie des émissions de CO₂ peut être naturellement éliminée par différents phénomènes naturels faisant partie du cycle du carbone qui seront détaillés dans le paragraphe suivant.

I.1.4. Le cycle biogéochimique du carbone

Le carbone est naturellement présent sur terre sous différentes formes, dans l'eau, les sols, l'atmosphère et les organismes vivants. On le trouve essentiellement dans la lithosphère (réservoir principal de carbone) principalement sous forme minérale (carbonate de calcium CaCO_3) et sous forme organique dans les matières fossiles (charbon, pétrole et gaz). Dans l'atmosphère, on le rencontre sous la forme gazeuse, principalement à l'état oxydé (n.o. +IV) dans le CO_2 . Dans les océans (hydrosphère), il se trouve sous forme d'ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}). Enfin, le carbone est un élément essentiel à la vie, constitutif des protéines et présent sous forme organique dans tous les organismes vivants (terrestres, marins : biosphère). Il est également présent dans les sols et les détritiques issus de l'activité des êtres vivants.

La prise de conscience du rôle important du CO_2 dans le réchauffement climatique terrestre a conduit à porter un intérêt croissant au cycle biogéochimique du carbone représenté de manière simplifiée sur la Figure I.1.

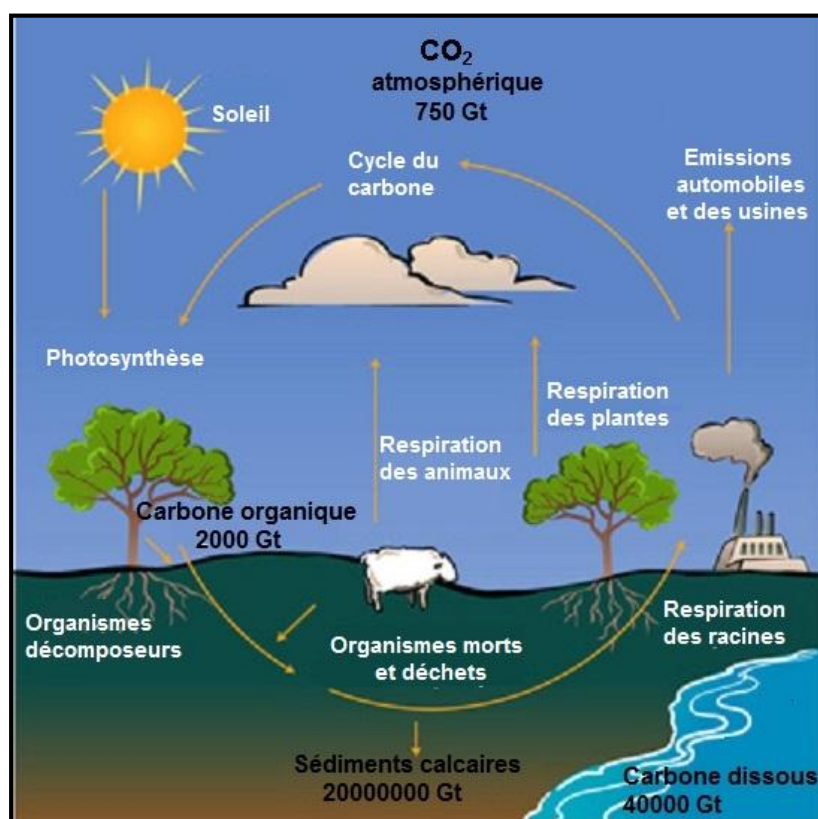
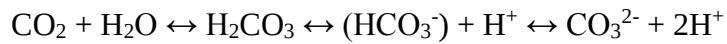


Figure I.1 : Le cycle du carbone.

Il existe des échanges carbonés entre les différents réservoirs de carbone (lithosphère, atmosphère, biosphère et hydrosphère) naturels ou anthropiques. Les échanges naturels entre

l'atmosphère et la biosphère vont dans les deux sens. La biosphère émet du CO₂ atmosphérique via la respiration des êtres vivants et la fermentation, qui est fixé à son tour, par les végétaux chlorophylliens et certaines bactéries au cours de la photosynthèse.

Du fait de sa bonne solubilité dans l'eau, le CO₂ atmosphérique peut également se dissoudre lentement dans les océans pour former des ions carbonates et hydrogénocarbonates selon les réactions :



Cet équilibre va dépendre de la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère et de la température des océans (la solubilité diminue avec l'augmentation de la température de l'eau).

L'augmentation de la concentration en CO₂ atmosphérique va donc déplacer l'équilibre ci-dessus et entraîner une augmentation de la teneur en ions hydronium dans les océans, conduisant ainsi à leur acidification. Le carbonate des océans va ensuite réagir avec le calcium pour former du carbonate de calcium qui se précipite et qui va ensuite se déposer au fond des océans créant ainsi les roches sédimentaires formant la lithosphère.

La lithosphère va ensuite relâcher du carbone selon deux processus : le volcanisme qui génère brutalement et ponctuellement une quantité importante de CO₂, et l'érosion des sols qui libère constamment le carbone contenu dans les roches.

Il existe également des échanges biosphère - lithosphère extrêmement lents dus à la fossilisation des organismes morts qui nécessite plusieurs millions d'années.

La composition de l'atmosphère est liée à un équilibre dynamique provenant des échanges entre les réservoirs de carbone. Or, actuellement, les émissions anthropiques de CO₂ modifient cet équilibre naturel avec pour conséquence des perturbations climatiques. La réduction des émissions de CO₂ est donc un enjeu majeur dans la lutte contre le réchauffement climatique. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer quelles sont les sources émettrices de CO₂ et de trouver des technologies capables de les réduire.

I.1.5. Les émissions de CO₂ liées à l'activité humaine

Depuis de nombreuses années, l'activité humaine génère des quantités élevées de CO₂ dans l'atmosphère. Ce gaz provient principalement de la combustion de matière organique fossile (pétrole, gaz, charbon) pour la production d'énergie, du transport et des feux de forêts.

Les Figures I.2 et I.3 montrent la répartition par source des émissions de CO₂ en 2008

pour les pays de l'Union Européenne (U.E.) et la France.

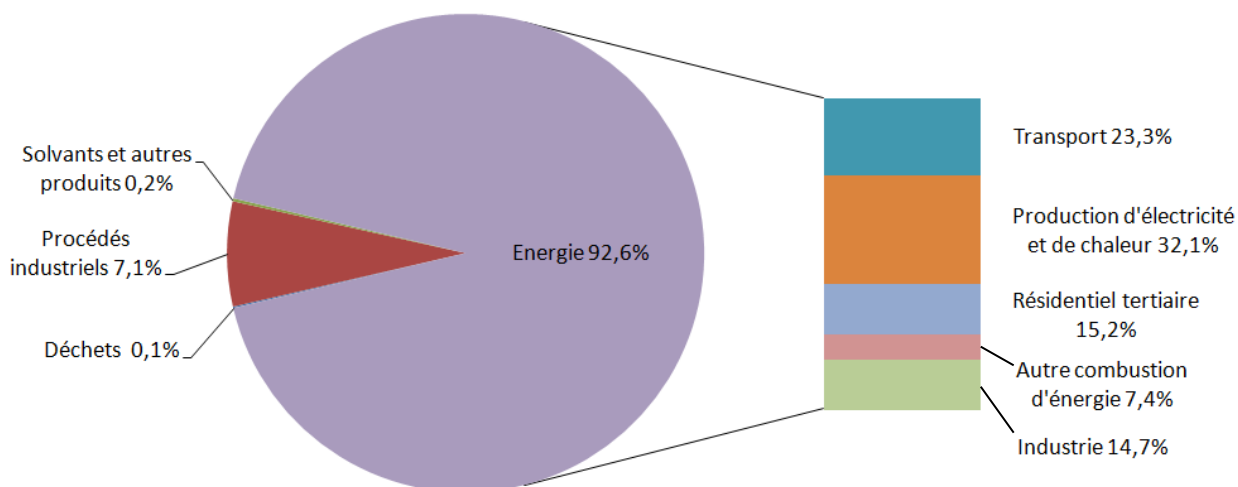


Figure 1.2 : Répartition par source des émissions de CO₂ dans l'UE en 2008. Source : Chiffres clés du climat. France et Monde (2011)⁴.

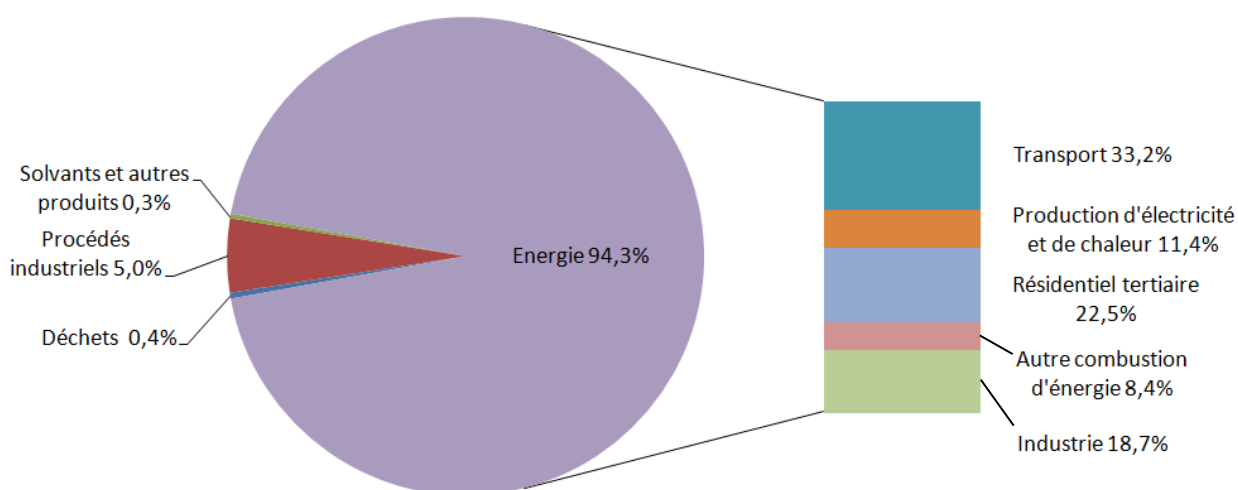


Figure 1.3 : Répartition par source des émissions de CO₂ en France en 2008. Source : Chiffres clés du climat. France et Monde (2011)⁴.

La combustion d'énergie fossile constitue la source principale d'émissions de CO₂ : elle est responsable de 93% des émissions anthropiques de CO₂ en Europe et de 94% en France. Le secteur le plus émetteur de CO₂ au niveau de l'UE est celui de la production d'électricité et de chaleur (32% des émissions), devant celui des transports (23%). En revanche en France, le secteur le plus émetteur est celui des transports (33%), tandis que celui de la production d'électricité et de chaleur est relativement peu émetteur (11%), en raison de

l'importance de la production nucléaire (74,8% de l'énergie électrique produite provient de centrales nucléaires⁵).

L'industrie est donc la principale source émettrice de CO₂, avec des émissions qui ne cessent d'augmenter. Cette tendance est loin de s'inverser, étant donné que la production d'énergie à partir de ressources renouvelables est encore minoritaire par rapport à l'utilisation de combustibles fossiles, qui reste la principale source d'énergie et de chaleur.

I.1.6. Législation sur les émissions de GES

Devant l'impact des émissions des GES sur le climat, les gouvernements ont réagi et mis en place des mesures pour diminuer ces émissions. Ainsi le protocole de Kyoto a été élaboré et signé en 1997 par de nombreux pays pour entrer en vigueur en 2005⁶. L'objectif était de réduire les émissions globales des GES d'au moins 5% par rapport aux niveaux de 1990, dans la période d'engagements 2008 à 2012. Il concernait six des principaux GES (CO₂, CH₄, N₂O et 3 CFC).

L'Union Européenne (UE) s'est également engagée à réduire ses émissions de GES dans le cadre de la directive européenne 2003/87/CE qui concerne la mise en place d'un système d'échanges de quotas d'émissions de GES⁷. Les installations réalisant des activités dans les secteurs de l'énergie, la production et transformation des métaux ferreux, l'industrie minérale et la fabrication de papier et de carton, sont obligatoirement soumises à ce système d'échange de quotas. L'UE a également proposé à ses états membres des **paquets énergie climat**, dont celui de 2030 prévoit une réduction de 40% des émissions de gaz à effet de serre d'ici 2030. L'UE cherche ainsi à respecter les engagements de réduction des émissions de GES prises dans le cadre du protocole de Kyoto.

En France, la lutte contre le changement climatique est également une priorité. Dans le cadre de la loi de programme fixant les orientations de la politique énergétique (loi POPE du 13 juillet 2005⁸), la France s'est fixée comme objectif de diviser par quatre ses émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050. Cet objectif a depuis été réaffirmé dans le cadre de la loi relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement⁹. Par ailleurs, la France considère qu'une action concertée au niveau mondial est un enjeu majeur pour répondre au défi du changement climatique. Ainsi elle s'est engagée au niveau européen (adoption du paquet énergie climat) et au niveau international, dans le cadre du protocole de Kyoto.

I.1.7. Conclusion sur les émissions de GES

Afin de limiter les émissions de CO₂, qui reste le GES le plus impactant au niveau climatique et d'éviter ainsi l'augmentation excessive de la température sur Terre, des actions peuvent être envisagées, principalement dans le domaine de la production énergétique qui reste le domaine le plus émetteur de GES. Ces actions sont la réduction de la consommation d'énergie, l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, l'utilisation d'énergies renouvelables ou alternatives, la réduction de la quantité de dioxyde de carbone produite et la capture et séquestration du dioxyde de carbone. Cette action sera détaillée dans le paragraphe suivant.

I.2. Capture et séquestration du dioxyde de carbone (CSC)

La capture et la séquestration de CO₂ (CSC) est une des technologies envisageables pour lutter contre le changement climatique et réduire les émissions de CO₂, au même titre que la maîtrise des énergies et l'utilisation d'énergies renouvelables.

Le procédé de capture et séquestration de CO₂ consiste à séparer (ou capturer) le CO₂ émis par les installations industrielles, puis à le compresser et le transporter pour enfin le stocker dans un lieu adapté^{10, 11} (Figure I.4). Cette technique est applicable dans des installations fixes de production d'énergie, grandes émettrices de dioxyde de carbone, comme les centrales thermiques alimentées en combustibles fossiles ou en biomasses, les usines de production de gaz naturel ou d'hydrogène (à partir de combustibles fossiles). Elle est également utilisée à grande échelle dans certains secteurs industriels (tels que le fer, l'acier et le ciment)¹² comme unique solution de réduction des GES.

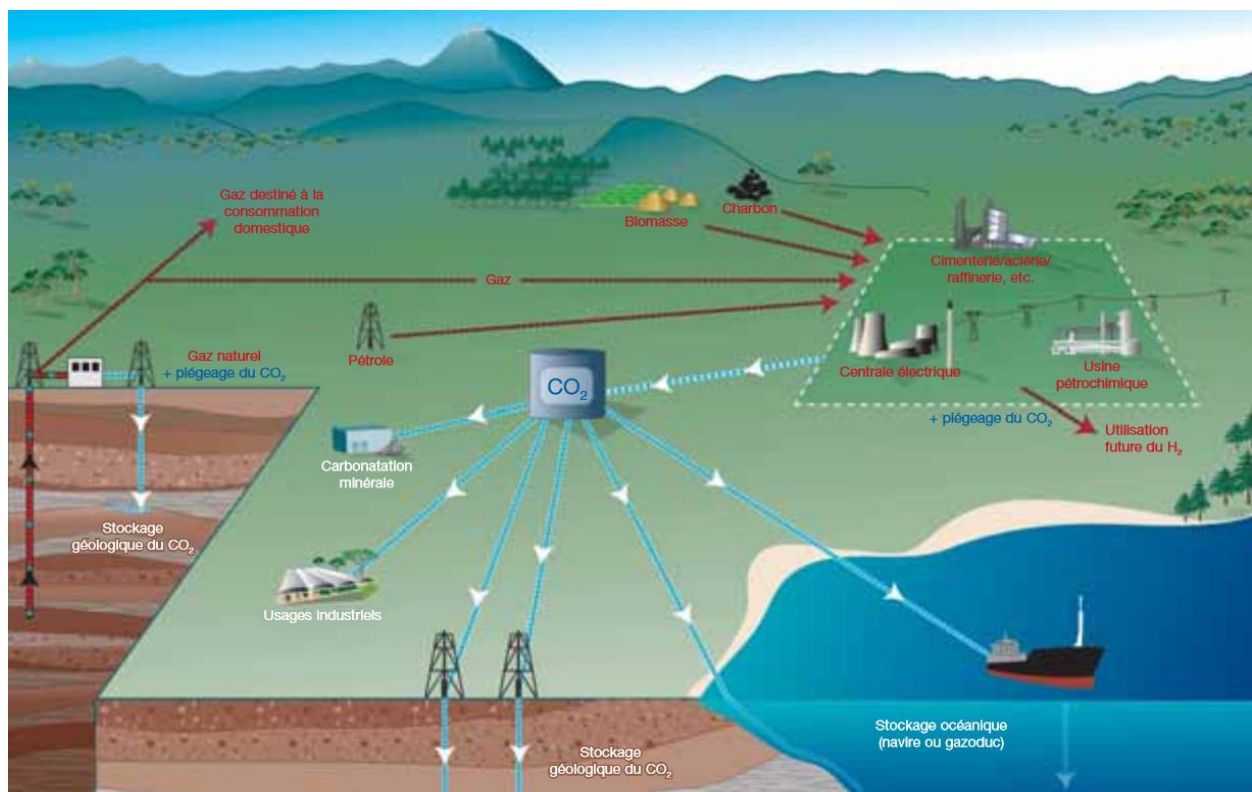


Figure I.4 : Diagramme des systèmes de CSC possibles (sources émettrices de CO₂, transport et stockage). Source : IPCC, 2005.

Toutefois ce procédé se révèle très coûteux et particulièrement l'étape de séparation du CO₂ qui est l'étape la plus onéreuse¹³. Il est donc impératif de réduire ses coûts, afin de rendre la CSC économiquement viable. Actuellement, des efforts sont réalisés afin de développer de

nouvelles technologies de CSC économiques et peu consommatrices d'énergie¹⁴.

I.2.1. Séparation et capture du CO₂

Les gaz émis en sortie de réacteur de combustion dans les installations conventionnelles contiennent des quantités de CO₂ variables (typiquement entre 10% et 15% volumique), selon les types d'installations et de combustibles utilisés. Ces concentrations relativement faibles en CO₂ sont problématiques et nécessitent une séparation du CO₂ des autres gaz de combustion, avant son transport et stockage. Cette étape de séparation est très onéreuse en raison de la quantité élevée de gaz à traiter en sortie de réacteur. Elle peut conduire à une réduction de 15-20% du rendement d'une installation^{15, 16}.

Actuellement plusieurs techniques existent pour séparer et capturer le CO₂, ou sont en cours de développement : la capture de CO₂ en précombustion, par oxy-combustion et la capture en postcombustion^{17, 18}.

I.2.1.1. Capture du CO₂ en précombustion

La capture de CO₂ en **précombustion** consiste à convertir le combustible en gaz de synthèse (CO+H₂) par vapo-reformage ou par oxydation partielle en présence d'oxygène. Le CO ainsi produit réagit ensuite avec de la vapeur d'eau pour former CO₂ et H₂ au cours de l'étape de shift-conversion^{19, 20}. Les fortes concentrations et pressions en CO₂ obtenues (15-60% et 10-40 bars, respectivement) permettent alors une séparation plus aisée des deux gaz émis. L'hydrogène ainsi obtenu est utilisé pour la production d'énergie. Cette technologie est utilisée actuellement pour la fabrication de fertilisants et la production d'hydrogène.

I.2.1.2. L'oxycombustion

Dans le cas de l'**oxycombustion**, la combustion est réalisée en présence d'oxygène pur, ce qui génère des fumées majoritairement constituées de CO₂ et de vapeur d'eau. Ces deux gaz sont facilement séparés par simple condensation de la vapeur d'eau^{21, 22}.

I.2.1.3. Capture du CO₂ en postcombustion

Le procédé de capture de CO₂ en **postcombustion** consiste à séparer le CO₂ des autres gaz émis au cours de la combustion²³. Cette technologie est applicable sur les installations déjà existantes. La séparation peut se faire via différents processus²⁴ : par absorption chimique par un solvant, tels que les amines (MonoEthanol-amine MEA,...) et le carbonate de

potassium (K_2CO_3)²⁵ ; par adsorption sur des matériaux adsorbants solides²⁶ (alumine, zéolithe, matériaux carbonés poreux) ; par des méthodes cryogéniques²⁷ permettant la production directe de CO_2 liquide ; et enfin la séparation membranaire²⁸.

I.2.2. La séquestration de CO_2

La dernière étape du CSC est la séquestration du CO_2 . Elle doit garantir la sécurité du stockage pendant de longues périodes (siècles), minimiser les coûts et les risques d'accident tout en réduisant au maximum l'impact environnemental. Plusieurs possibilités de stockage et de séquestration de CO_2 sont actuellement en développement, telles que la séquestration dans les aquifères salins, l'injection dans les océans ou encore la séquestration géologique²⁹.

Le stockage géologique est considéré actuellement comme l'option la plus économiquement intéressante, étant donné que le CO_2 peut être stocké en grande quantité pendant des millions d'années³⁰. Le CO_2 est injecté en conditions supercritiques dans des gisements de pétrole naturels épuisés, dans des gisements de charbon inexploités ou dans des réservoirs salins profonds.

I.2.3. Autre solution envisageable pour la capture du CO_2

Un certain nombre de technologies existent actuellement pour capturer et séquestrer le CO_2 , l'inconvénient de ces technologies est leur coût élevé et le fait qu'elles diminuent l'efficacité globale du procédé. Pour cette raison, de nouvelles technologies doivent être développées afin d'augmenter l'efficacité de capture du CO_2 avec un coût énergétique minimal.

Une option qui a notablement gagné en intérêt et avec laquelle cet objectif pourrait être atteint est le *Chemical Looping Combustion* (CLC) ou combustion en boucle chimique. La technologie CLC utilise des transporteurs d'oxygène (oxydes métalliques) recyclables qui vont fournir l'oxygène nécessaire à la combustion permettant ainsi d'obtenir du CO_2 non dilué dans les gaz de combustion et ne nécessitant donc pas de technologies de séparation supplémentaires.

II. La Combustion en boucle chimique (CLC)

II.1. Historique

Le *Chemical Looping Combustion* (CLC) a initialement été proposé par Lewis & Gilliland³¹ dans les années 1950 pour une finalité de production de CO₂ pur. En 1983, Richter et Knoche³² ont développé cette technologie comme procédé de combustion permettant d'augmenter le rendement thermique d'une installation de production d'énergie. Ultérieurement, dans les années 1990, le CLC est présenté par Ishida et Jin³³ comme une technologie permettant la séparation du CO₂ au cours de la combustion de combustibles fossiles. Ces auteurs ont contribué d'une façon importante au développement du CLC au cours des années 90 (e.g. Ishida *et al.* (1987)³⁴, Ishida and Jin (1996)³⁵, Jin *et al.* (1998)³⁶, Jin *et al.* (1999)³⁷), mais ce n'est qu'au début du XXI^{ème} siècle que le CLC commence à être considéré comme une alternative économiquement intéressante aux technologies conventionnelles de séparation des effluents gazeux issus de la combustion. A partir de ce moment, le nombre de publications scientifiques concernant le sujet n'a fait qu'augmenter, indiquant clairement l'intérêt certain et le potentiel de cette technologie.

II.2. Le principe de fonctionnement

La combustion en boucle chimique est un procédé mettant en œuvre un transporteur d'oxygène (généralement un oxyde métallique) recyclable qui est alternativement réduit et oxydé. Ce transporteur va fournir l'oxygène nécessaire à la combustion et permet ainsi d'éviter le contact direct entre l'air et le combustible (Figure I.5, réaction I). Les seuls gaz de combustion générés sont donc le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau qui peut être éliminée par simple condensation. Du CO₂ pur est ainsi obtenu via ce procédé qui peut être ensuite comprimé et stocké ou utilisé pour d'autres applications. L'oxyde métallique est ensuite régénéré dans un autre réacteur (réaction II) par l'oxygène de l'air, qui peut être directement réémis dans l'atmosphère.

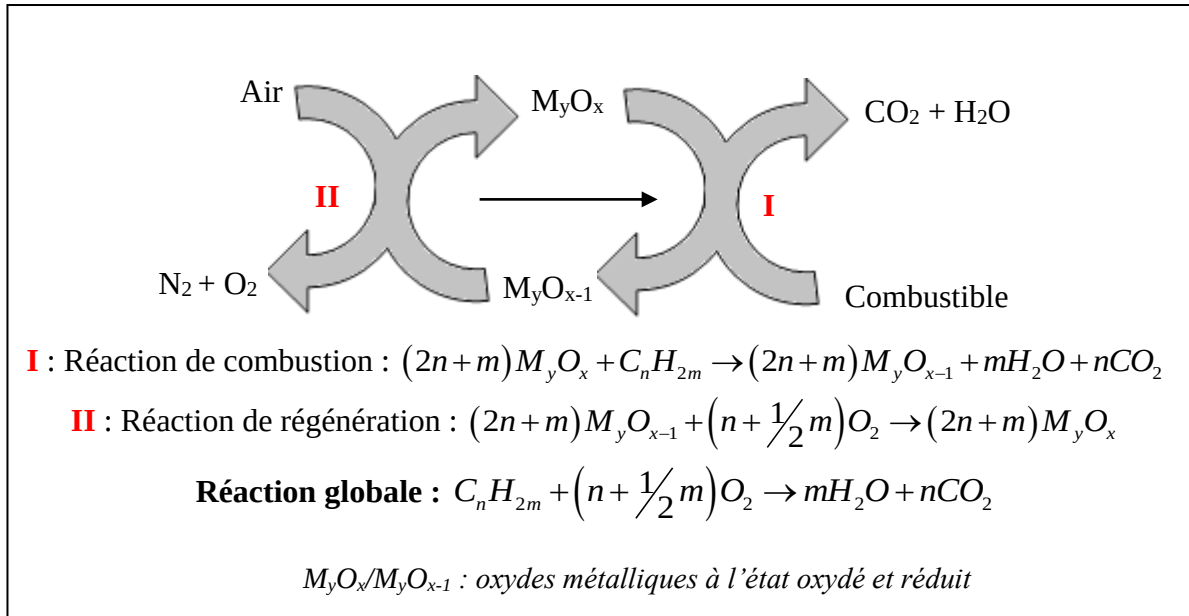


Figure I.5 : Schéma du principe du procédé de combustion en boucle chimique CLC.

La réaction d'oxydation est toujours exothermique alors que la réaction de réduction peut être exothermique ou endothermique selon le combustible et l'oxyde métallique utilisés. La quantité totale de chaleur libérée au cours du procédé CLC est la même que celle obtenue lors d'une combustion traditionnelle. Cependant, les analyses thermodynamiques indiquent des pertes énergétiques plus faibles dans le CLC que dans le procédé de combustion classique lié à une technologie de capture et séquestration de CO_2 , ce qui permet d'augmenter encore l'efficacité du procédé de combustion en boucle chimique³⁴. Un autre avantage de l'utilisation de cette technologie est la réduction des émissions de NO_x , espèces se formant habituellement à haute température (au-delà de $1000\text{ }^\circ\text{C}$), lors d'une combustion traditionnelle. En effet, le procédé CLC fonctionnant à plus basse température, sans contact entre le combustible et l'azote de l'air, ne génère que de très faibles émissions de composés azotés³⁵.

L'utilisation de la technologie CLC pour une production d'énergie intégrant un système de capture du CO_2 permet d'obtenir des rendements thermiques plus élevés que ceux obtenus dans un procédé d'énergie conventionnel (une production d'environ $0,4\text{ kg}$ de CO_2/kWh contre $0,5\text{ kg}$ dans le cas de la combustion classique associée à un procédé de séparation du CO_2 des fumées³⁸).

II.2.1. Configurations utilisées pour le CLC

Ce procédé cyclique peut être réalisé selon deux configurations possibles :

- le transporteur d'oxygène solide se déplace entre deux réacteurs
- le transporteur d'oxygène reste statique tandis que les courants de gaz sont échangés.

La première option est fréquemment réalisée dans deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés, et la deuxième dans deux réacteurs en lit fixe en fonctionnement alternatif (voir Figure I.6).

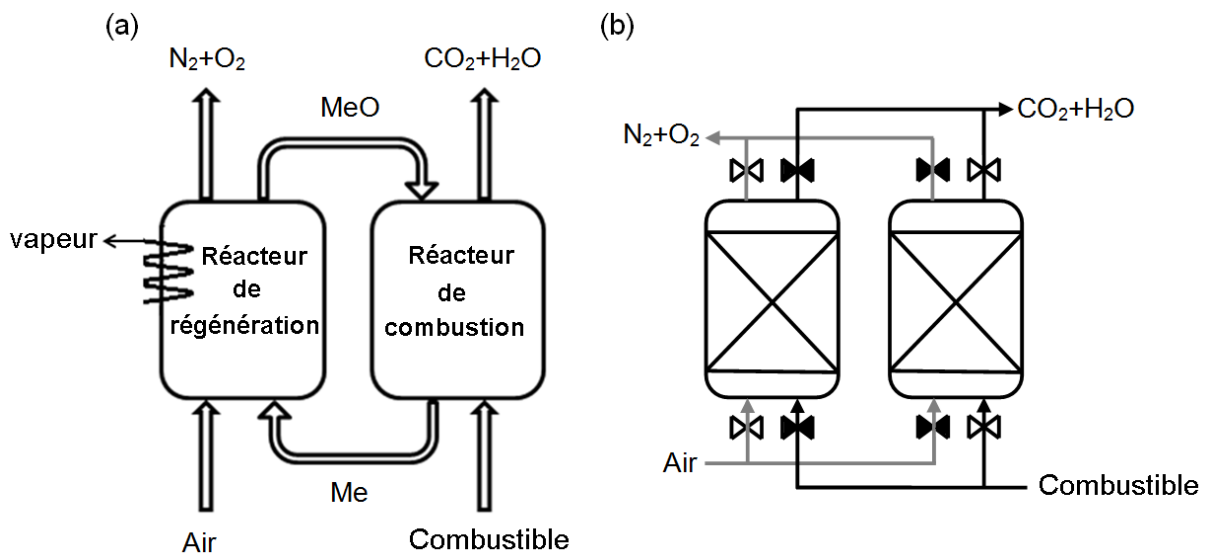


Figure I.6 : Configurations possibles pour le CLC: (a) Réacteurs à lit fluidisé interconnectés ; (b) Réacteur à lit fixe en fonctionnement alternatif.

Le concept de **deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés** a été proposé dans un premier temps par Lyngfelt *et al.* (2001)^{39,40}. Il consiste en deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés : le réacteur de combustion et celui de régénération (réoxydation) du transporteur d'oxygène. L'oxyde métallique circule entre les deux réacteurs. Dans le réacteur de combustion à lieu la première étape du procédé dans laquelle le combustible (C_nH_{2m}) est oxydé en CO_2 et H_2O par l'oxyde métallique Me_xO_y qui est réduit sous la forme Me_xO_{y-z} (z étant compris entre 1 et y). Le transporteur d'oxygène est ensuite transféré dans le deuxième réacteur dans lequel il est régénéré sous air avant d'être réacheminé dans le réacteur de combustion pour débiter le cycle suivant⁴¹. Cette configuration a été largement étudiée depuis les années 1980, et plusieurs unités pilote de CLC en lit fluidisé pour combustibles gazeux sont en cours d'essai et de développement dans différents centres de recherche mondiaux (de 10 kWth⁴²⁻⁴⁴ jusqu'à 1 MWth⁴⁵). L'avantage de cette configuration en lit fluidisé est un bon contact entre le gaz et le solide. Les inconvénients sont liés au transport de l'oxyde métallique,

qui nécessite un apport d'énergie additionnelle pour déplacer le transporteur entre les deux réacteurs. De plus un cyclone est également nécessaire afin de séparer les particules des courants de gaz. Cette séparation est particulièrement difficile, car même les particules fines doivent être séparées pour protéger la turbine en aval.

Noorman *et al.*^{46, 47} ont proposé pour la première fois la configuration de **réacteurs à lit fixe en fonctionnement alternatif**. Elle consiste à utiliser deux réacteurs à lit fixe en parallèle, où le transporteur d'oxygène reste statique et un système de vannes échange les courants de gaz périodiquement. De cette façon, les deux réacteurs sont utilisés en même temps, le premier en phase d'oxydation et le deuxième en phase de réduction, et inversement lorsque les courants de gaz sont échangés. Dans ce cas, il n'y a plus aucun problème lié à la séparation des gaz et du solide. De plus, la conception du réacteur peut être plus compacte, elle permet de travailler à haute pression et une meilleure utilisation du transporteur d'oxygène est atteinte (une différence plus élevée entre les degrés d'oxydation du matériau à l'état oxydé et à l'état réduit). Les inconvénients de cette conception sont que dans une installation à échelle industrielle, un système sophistiqué de vannes serait nécessaire, pour les entrées et sorties des gaz. De même, les transferts de chaleur dans le lit fixe doivent être bien contrôlés et maîtrisés, car d'importantes différences de température peuvent apparaître le long du lit.

II.2.2. Les combustibles utilisés

Les combustibles qui peuvent être utilisés dans un procédé CLC sont soit gazeux, soit sous forme solide. L'utilisation de combustibles gazeux a largement été étudiée dans la littérature ; dans ce cas le gaz réagit directement avec l'oxyde métallique. Les gaz les plus étudiés pour cette application sont le gaz naturel (CH_4) et le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$). Actuellement, différentes équipes étudient le traitement de combustibles solides comme le charbon ou la biomasse. Au vu du faible coût et de l'abondance des combustibles fossiles solides, il serait en effet intéressant de pouvoir adapter la technologie CLC pour la combustion du charbon. Dans ce but, deux alternatives ont été proposées⁴⁸ :

- une gazéification préalable du charbon en gaz de synthèse, oxydés ensuite dans le réacteur de combustion.
- l'introduction directe du charbon dans le réacteur de combustion où les réactions de gazéification et de combustion avec l'oxyde métallique auraient lieu simultanément. Dans ces

conditions, le charbon est gazéifié par la vapeur d'eau et le CO_2 produits et présents dans le réacteur l'hydrogène et le CO générés réagissent ensuite avec le transporteur pour former CO_2 et H_2O . Dans ce cas, la vitesse de réaction est limitée par les vitesses des réactions de gazéification, qui sont relativement lentes à des températures inférieures à 1000°C . Dans cette technologie, une partie des particules du transporteur d'oxygène est perdue : une part lors de l'extraction des cendres du charbon et une autre est perdue par attrition (formation de particules fines due au frottement), ce qui limite la durée de vie moyenne des transporteurs. Les transporteurs à base de fer ont été les plus étudiés et sont considérés comme les plus performants pour l'application du CLC avec des combustibles solides (charbon, coke de pétrole, lignite...) ^{49,50}. Le procédé a été étudié dans des réacteurs fluidisés à échelle laboratoire ⁵¹⁻⁵⁵ et à échelle pilote (10kWth ^{56, 57}, 25kWth ^{58, 59}, 100kWth ⁶⁰, 1MWth ⁴⁵).

L'utilisation de la biomasse dans des systèmes CLC a également été étudiée plus récemment^{61, 62} et les résultats obtenus sont prometteurs pour la poursuite du développement du procédé.

II.3. Les transporteurs d'oxygène

II.3.1. Caractéristiques et propriétés

Les matériaux utilisés dans le procédé CLC sont soumis à de fortes contraintes chimiques et thermiques lors des différents cycles de réduction et d'oxydation, ce qui peut entraîner une baisse de leurs performances. La viabilité du procédé CLC à échelle industrielle va donc dépendre des performances des oxydes métalliques utilisés et également de leur durée de vie. Ces matériaux doivent donc répondre aux propriétés suivantes afin de satisfaire aux exigences requises pour le procédé^{63, 64} :

- Avoir une haute réactivité vis-à-vis des combustibles.
- Bénéficier d'une capacité de transport d'oxygène élevée, afin de réduire la quantité d'oxyde métallique utilisée.
- Avoir une bonne stabilité chimique, physique et thermique.
- Assurer une conversion complète du combustible en CO_2 et en H_2O .
- Minimiser le dépôt de carbone sur la surface de l'oxyde métallique.
- Être résistant à l'attrition, pour minimiser les pertes de solide.
- Avoir de bonnes propriétés de fluidisation (pas de présence d'agglomérat).
- Être abondant et respectueux de l'environnement.
- Entraîner un faible coût de préparation.

De nombreux travaux ont été réalisés concernant l'élaboration et le développement de matériaux adéquats pour le transport d'oxygène dans le procédé CLC. Plus de 700 produits différents ont ainsi été testés : des matériaux synthétiques, des oxydes mixtes, des minéraux, des déchets de fabrication... Des revues bibliographiques complètes ont listé l'ensemble des matériaux testés pour le CLC (Adánez *et al.* (2012)⁶³ et Hossain *et al.* (2008)⁶⁵). Les oxydes métalliques et plus particulièrement les oxydes de métaux de transition comme NiO⁶⁶, CuO^{67,68}, Mn₃O₄^{69,70} et Fe₂O₃^{71,72}, se sont révélés être les plus performants et ont été proposés comme candidats potentiels pour le CLC. Ces oxydes métalliques ne peuvent pas être utilisés seuls, car la phase d'oxydation est extrêmement lente (même à haute température). En effet seule la surface externe des particules s'oxyde rapidement et donc l'accessibilité interne des particules est limitée par la diffusion. De plus, cette surface externe diminue assez rapidement par agrégation des particules^{35, 73}. Pour cette raison ils sont généralement préparés sur des liants poreux (Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ stabilisé...) qui augmentent la résistance mécanique des transporteurs et assurent une plus grande surface pour la réaction⁶⁵.

II.3.1.1. Capacité de transport de l'oxygène

La capacité de transport de l'oxygène (R_O) d'un oxyde métallique est une propriété très importante. Une valeur élevée de R_O traduit une importante quantité d'oxygène disponible pour la réaction de combustion. Elle détermine donc la quantité de matériau qu'il faudra utiliser pour avoir une bonne combustion. R_O est définie comme étant le rapport entre la masse d'oxygène capable d'être transférée, sur la masse totale de transporteur (sous forme oxydée) :

$$R_O = \frac{\text{masse d'oxygène transférable}}{\text{masse du transporteur}} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \quad (\text{éq. I.1})$$

Où m_{ox} est la masse du transporteur complètement oxydé, et m_{red} correspond à la masse du matériau à l'état réduit.

La présence d'un liant peut modifier la capacité de transport intrinsèque du transporteur. Le Tableau I.2 indique les valeurs de capacité de transport d'oxygène de différents oxydes métalliques :

Tableau I.2 : Capacité de transport d'oxygène, R_O , pour différents systèmes redox. Source : Adánez et al. (2012)⁶³.

Système redox	R_O
CaSO ₄ / CaS	0,470
Co ₃ O ₄ / Co	0,270
NiO / Ni	0,210
CoO / Co	0,210
CuO / Cu	0,200
Cu ₂ O / Cu	0,110
Mn ₂ O ₃ / MnO	0,100
Fe ₂ O ₃ / FeO	0,100
CuO / Cu ₂ O	0,100
NiAl ₂ O ₄ / Ni.Al ₂ O ₃	0,091
CuAl ₂ O ₄ / Cu.Al ₂ O ₃	0,089
Mn ₃ O ₄ / MnO	0,070
Co ₃ O ₄ / CoO	0,067
CuAlO ₂ / Cu.Al ₂ O ₃	0,066
Fe ₂ TiO ₅ / FeTiO ₃	0,050
Fe ₂ O ₃ .Al ₂ O ₃ / FeAl ₂ O ₄	0,045
CuAlO ₄ / CuAlO ₂	0,044
Mn ₂ O ₃ / Mn ₃ O ₄	0,034
Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	0,034

CaSO₄ qui est un transporteur naturel, présente la capacité de transport la plus élevée. Les oxydes de métaux de transition (Ni, Cu, Co, Fe et Mn) ont également une R_O intéressante pour l'utilisation en CLC. Les valeurs indiquées dans le Tableau I.2 correspondent aux valeurs de capacité de transport intrinsèques des oxydes métalliques (sans liant). La capacité totale du transporteur (avec liant) dépendra donc des quantités d'oxyde métallique et de liant utilisées.

Abad *et al.* (2007)⁷⁴ ont montré que des valeurs de R_O (avec liant) inférieures à 0,004 ne sont pas souhaitables pour l'application CLC, car il faudrait une quantité de transporteur d'oxygène très élevée (expérimentalement infaisable) pour convertir le combustible en CO₂ et H₂O. Ils ont également observé qu'une quantité de 2% massique de NiO ou CuO dans le transporteur était suffisante pour avoir de bons résultats, grâce à la capacité de transport élevée de ces deux oxydes ; par contre des quantités plus importantes sont nécessaires avec Mn₃O₄ ou Fe₂O₃ (quantités supérieures à 6 et 12% massique respectivement).

II.3.1.2. Thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques du transporteur et sa réactivité avec le combustible sont des paramètres importants à prendre en compte dans le choix du matériau utilisé pour le CLC. A partir de l'étude des propriétés thermodynamiques de certains oxydes métalliques, Jerndal *et al.* (2006)⁷⁵ et Adánez *et al.* (2012)⁶³ ont déterminé les constantes thermodynamiques des réactions d'oxydation du CO et de l'hydrogène par différents oxydes métalliques (Figure I.7). Plus la constante d'équilibre est élevée, plus le taux de conversion des gaz sera important.

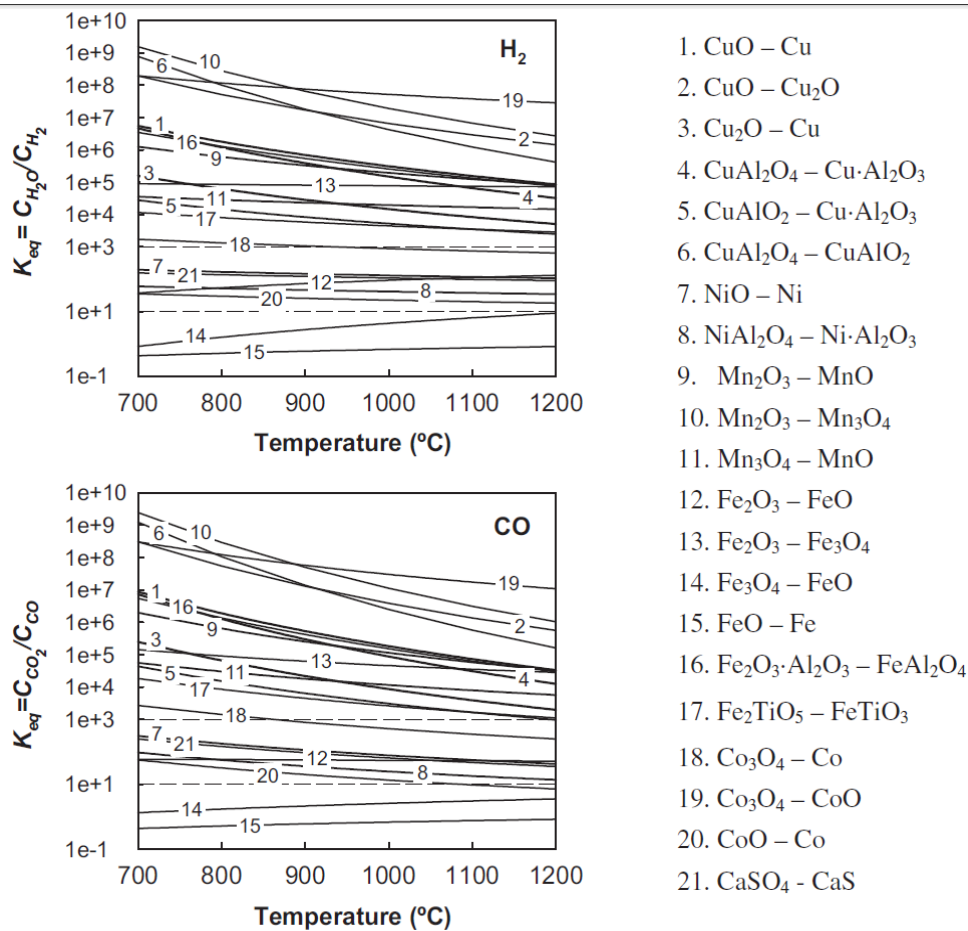


Figure I.7 : Constantes thermodynamiques K_{eq} , pour les réactions d'oxydation de CO et de l'hydrogène par différents oxydes métalliques. Source : Adánez *et al.* (2012)⁶³.

A partir des valeurs des constantes d'équilibre trouvées, Adánez *et al.* ont classé les oxydes en trois groupes différents : un premier groupe caractérisé par une constante K_{eq} supérieure à 10^3 , ce qui correspond à une conversion quasi complète du combustible en CO₂ et en H₂O. Les couples redox CuO/Cu, Mn₃O₄/MnO et Fe₂O₃/Fe₃O₄ appartiennent à cette

catégorie. Le second groupe comprend les systèmes redox avec une constante d'équilibre d'environ 100 qui représente un taux de conversion du combustible dans la gamme 95-99,5%: NiO/Ni, CoO/Co et Fe₂O₃/FeO en font partie. Enfin le troisième groupe comprend les systèmes avec une constante K_{eq} assez faible (<10) : Fe₃O₄/FeO et FeO/Fe ont des constantes acceptables pour une application en CLC.

De plus, l'étude du critère d'évolution ($\Delta rG = RT \ln \frac{Q_r}{K_{eq}}$) pour un quotient réactionnel

donné Q_r , montre que pour la grande majorité des oxydes métalliques cités ci-dessus, il n'y a aucune limitation thermodynamique à la réaction de réduction (et il en va de même pour la réaction d'oxydation) dans la plage de température (700-1200 °C).

II.3.1.3. Température de fusion

La température de fusion des oxydes métalliques utilisés est également une propriété importante. En effet, ceux-ci doivent avoir une température de fusion élevée qui évite l'agglomération des particules dans le liant, pouvant diminuer ainsi les performances du transporteur. Le Tableau I.3 indique les températures de fusion de différents oxydes métalliques et métaux pouvant être utilisés en tant que transporteur.

Tableau I.3 : Températures de fusion de différents oxydes métalliques et métaux. Source : Jerndal et al. (2006)⁷⁵.

Température de fusion (°C)	
Ni	1455
NiO	1955
Cu	1085
Cu ₂ O	1235
CuO	1446
Fe ₃ O ₄	1597
Fe ₂ O ₃	1565
MnO	1842
Mn ₃ O ₄	1562
CoO	1347

Pour le domaine de températures utilisées en CLC (750 °C - 1100 °C), les transporteurs indiqués sur le Tableau I.3 conviennent parfaitement, à l'exception des transporteurs à base de cuivre, qui ne peuvent pas être utilisés à des températures supérieures à 900 °C, en raison de la faible température de fusion du cuivre (1085 °C).

II.3.1.1. Coût, abondance sur Terre et environnement

Le coût du transporteur d'oxygène est également un facteur important à prendre en compte, qui va influencer le coût global du procédé. Il va dépendre de l'oxyde métallique, du liant utilisé et du procédé de fabrication. Le Tableau I.4 indique le prix des métaux pouvant être utilisés comme phase active dans les transporteurs.

Tableau I.4 : Prix et abondance des métaux utilisés comme phase active dans les transporteurs d'oxygène (2013)^{76,77}.

Métaux	Prix (\$/kg)	Abondance sur Terre (%)
Nickel	17,6	0,0089
Cuivre	8,2	0,0068
Fer	0,1	6,3
Cobalt	30,9	0,003
Manganèse	0,07	0,11

Le nickel et le cobalt sont les métaux les plus onéreux, suivis du cuivre. Le fer et le manganèse, restent les moins chers. Il faut également prendre en compte, dans le coût global du transporteur, sa durée de vie moyenne.

L'abondance des métaux utilisés comme phase active dans les transporteurs d'oxygène est également un facteur important à considérer. Les valeurs d'abondance sur la croûte terrestre de chaque métal (le 100% correspond à tous les éléments présents sur la croûte terrestre) sont indiquées sur le Tableau I.4. Le métal qui est largement le plus disponible est le fer, suivi par le manganèse. Le nickel, le cuivre et le cobalt sont les moins abondants.

D'un point de vue environnemental, peu d'études ont été réalisées concernant les problèmes environnementaux et les problèmes de santé qui pourraient résulter de l'émission de particules de transporteurs d'oxygène dans l'atmosphère. La seule étude concernant les aspects environnementaux a été réalisée par García-Labiano *et al.* (2007)⁷⁸ qui ont travaillé sur le traitement de déchets solides à base de cuivre dans une installation CLC. La conclusion

obtenue était que ces transporteurs à base de cuivre étaient considérés comme des déchets stables et non réactifs, donc non dangereux. Par contre, le nickel et le cobalt, matériaux toxiques, sont considérés comme les transporteurs présentant le risque le plus élevé pour la santé humaine. Le nickel et ses dérivés (NiO et NiAl₂O₄) sont, quant-à-eux, des produits cancérogènes (CMR). Les possibles émissions de ces particules méritent donc une attention particulière et doivent être contrôlées. Les transporteurs à base de fer et de manganèse sont considérés comme non-toxiques pour les applications CLC.

Au vu de ces résultats, il s'avère que l'impact environnemental est une donnée à prendre en considération dans la synthèse industrielle de transporteurs d'oxygène, même si ce paramètre n'influence pas directement les performances du matériau.

II.3.1.2. Agglomération, attrition et dépôt de carbone

D'autres aspects importants pouvant apparaître au cours du procédé sont également à prendre en compte, à savoir l'agglomération, l'attrition ou le dépôt de carbone à la surface des particules d'oxydes métalliques.

L'agglomération qui est définie comme l'accroissement de la taille des particules solides d'oxydes métalliques, engendre une diminution de la surface active des matériaux et peut également conduire à une réduction de la porosité et donc réduire le transfert gaz-solide. Ceci peut entraîner une diminution significative de la réactivité globale du transporteur. De plus, en réacteur à lit fluidisé, l'agglomération doit être évitée car elle peut être à l'origine d'une perte de fluidisation du lit et de dysfonctionnements majeurs. Généralement, l'utilisation d'un liant et l'optimisation des conditions de calcination, permettent d'éviter ou de limiter le phénomène d'agglomération des particules du transporteur. L'agglomération des transporteurs à base de nickel, fer, manganèse et cuivre a été étudiée par plusieurs auteurs^{66, 79,80}. Les transporteurs à base de cuivre sont ceux qui ont tendance à s'agglomérer le plus facilement^{81, 82}.

La résistance à l'attrition d'un transporteur d'oxygène dépend directement de sa résistance mécanique, propriété physique très importante pour l'utilisation d'un transporteur à l'échelle industrielle. L'attrition est un problème rencontré principalement dans la configuration des deux lits fluidisés ; elle consiste en la formation de particules fines dues aux frottements et aux chocs entre particules. Ces particules fines ainsi formées, peuvent être difficilement extraites de la phase gazeuse, ce qui entraîne une perte de masse du transporteur disponible dans le système au cours des cycles.

Pendant l'étape de combustion, il peut se former un dépôt de carbone à la surface de l'oxyde métallique qui peut être issu de la décomposition du méthane (qui entraîne la formation de carbone et d'hydrogène) ou de la dismutation du CO (pour former du carbone et du CO₂). Le métal joue alors un rôle de catalyseur⁸³. Mais aussi, lorsque la quantité d'oxygène disponible sur le transporteur devient trop faible, ce dernier peut à son tour, réduire partiellement le combustible et former du carbone. Ce carbone peut ensuite être éliminé sous air à haute température, pendant la phase de réoxydation du transporteur. Toutefois, de nombreux travaux ont montré que ce dépôt pouvait provoquer une désactivation partielle du transporteur^{83, 84}. Le dépôt de carbone dépend du métal utilisé (favorisé avec le nickel et le cuivre, presque inexistant avec le fer).

II.3.2. Synthèse des transporteurs d'oxygène

Il a été observé que la nature du liant, ses proportions et la méthode de synthèse utilisée, influencent la réactivité et la stabilité des transporteurs d'oxygène au cours des cycles d'oxydation-réduction^{65, 85-87}. L'étape de synthèse est donc primordiale pour avoir un matériau performant et stable au cours du temps. Différentes méthodes existent et les matériaux les plus performants sont ceux à base d'un liant et d'un ou plusieurs oxydes métalliques.

II.3.2.1. Le liant

Comme cela a été introduit précédemment, la phase active d'un transporteur d'oxygène est généralement un oxyde métallique (NiO, CuO, Fe₂O₃, Mn₂O₃...) couplé à un liant poreux. Ce dernier augmente la résistance mécanique, assure une plus grande surface de réaction et augmente la durée de vie du transporteur.

Plusieurs liants ont été étudiés dans la littérature : l'alumine (Al₂O₃)^{43,81,85,88,89}, l'aluminate de nickel (NiAl₂O₄)^{36,37,73,90,91}, l'oxyde de magnésium (MgO)^{80,92}, l'aluminate de magnésium (MgAl₂O₄)⁹³⁻⁹⁶, de calcium (CaAl₂O₄)^{94,97}, le dioxyde de silicium (SiO₂)^{93,98}, de zirconium (ZrO₂)^{67,85}, de titane (TiO₂)^{72,99}, la zircone stabilisée à l'yttrium (*Ytria-Stabilized Zirconia* : (YSZ)^{84,100}, la bentonite¹⁰¹, la sépiolite¹⁰², ...

Il a été montré que le type de liant utilisé dans la préparation du transporteur d'oxygène influence les performances du matériau, à savoir sa réactivité, sa sélectivité, sa résistance mécanique...). Le type de liant va dépendre de l'oxyde métallique utilisé.

II.3.2.2. Méthodes de préparation

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour l'élaboration des transporteurs

d'oxygène. Elles vont permettre d'obtenir des matériaux de différentes morphologies avec des performances plus ou moins bonnes. Elles peuvent être classées en trois groupes : les méthodes de mélange direct de poudres (par voie humide ou sèche), les méthodes de précipitation et d'imprégnation.

Les méthodes de **mélange de poudres** les plus utilisées sont : le simple mélange mécanique par voie sèche ou humide (*mechanical mixing*), la granulation par trempe rapide (*freeze drying granulation*), la granulation par atomisation-séchage (*spray drying*) et le procédé *spin flash*. Ces méthodes consistent à mélanger directement les poudres d'oxyde métallique et de liant par voie sèche ou humide. Pour le mélange mécanique, une quantité d'eau est ajoutée au mélange de poudres, afin d'obtenir une pâte d'une viscosité appropriée, qui est ensuite séchée, broyée puis calcinée^{85, 103}. La granulation par trempe rapide consiste à mélanger les poudres avec de l'eau et un agent de dispersion dans un broyeur à billes. La suspension résultante est pulvérisée dans l'azote liquide pour obtenir des particules congelées, l'eau contenue dans les particules est ensuite éliminée par lyophilisation (*freeze drying*). Les particules subissent une pyrolyse afin d'éliminer le contenu organique, puis sont calcinées^{66, 75}. Dans le cadre du procédé de granulation par atomisation-séchage, les poudres sont mélangées avec de l'eau et des petites quantités de liants organiques et de dispersants, le mélange est ensuite broyé et séché par un courant de gaz chaud (*spray drying*) et finalement calciné à la température souhaitée^{104,105}. Le procédé *spin flash* est similaire à celui du *spray drying*, mis à part que le séchage du mélange est effectué dans une chambre qui est agitée et balayée par un courant de gaz chaud (*spin flash dryer*)^{42,52}.

Les méthodes de synthèse par **précipitation** (co-précipitation, dissolution, procédé sol-gel, méthode de combustion) consistent à préparer les transporteurs par formation d'un solide dans une solution à partir d'une réaction chimique. La méthode de co-précipitation consiste à faire précipiter au minimum deux espèces métalliques dans une solution aqueuse.

Les précurseurs métalliques (sels) sont préalablement dissouts dans l'eau, puis précipitent en présence d'un agent précipitant (NaOH, (NH₄)₂CO₃..). Le précipité est ensuite filtré, lavé à l'eau, séché puis calciné^{106, 107}. Dans la méthode par dissolution, le précurseur métallique et le liant sont dissouts dans l'eau : la solution est agitée et chauffée jusqu'à l'obtention d'une suspension. Cette dernière est ensuite séchée et calcinée^{36, 108}. Le procédé sol-gel (solution-gélification) est un procédé d'élaboration de différents matériaux (verres, céramiques, composés hybrides organo-minéraux) à partir de précurseurs en solution, dans

des conditions dites de chimie douce, à des températures relativement basses (proches de l'ambiante), à partir d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Le système est initialement à l'état liquide, constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés (solution appelée « sol »). Le gel est ensuite formé et correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel par liaisons de type van der Waals. Il est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable..). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont la voie inorganique ou colloïdale (à partir de sels métalliques en solution aqueuse) et la voie métallo-organique ou polymérique (à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques^{109, 110}). Pour la méthode de combustion, la quantité stœchiométrique nécessaire d'oxydant (nitrate ou oxalate de métal) est mélangée avec un combustible (composé organique) dans l'eau. Cette solution aqueuse est ensuite chauffée sur une plaque chauffante, ce qui provoque l'évaporation de l'eau puis, lorsque la température critique est atteinte, l'auto-allumage et la combustion ont lieu et permettent l'obtention d'une poudre fine d'oxyde métallique^{111, 112}.

La méthode **d'imprégnation** consiste, quant-à-elle, à imprégner un support solide poreux par une solution contenant le précurseur métallique dissout. Il existe plusieurs méthodes d'imprégnation : par échange d'ions, la méthode à deux solvants, l'imprégnation par voie humide (*wetness impregnation*) ou à humidité naissante (*incipient wetness impregnation*). La différence entre les deux dernières techniques citées, est le volume de solution utilisé, qui est dans le premier cas, en large excès et dans le second cas, égal au volume poreux du support utilisé. Après imprégnation, le matériau est séché puis calciné^{81, 113}.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la méthode de préparation du transporteur, sur la morphologie des matériaux obtenus et leurs performances au cours des cycles d'oxydation-réduction. Par exemple en 2004, Adánez *et al.*⁸⁵ et de Diego *et al.*⁶⁷ ont préparé des transporteurs par la méthode de **mélange mécanique**. Ils observent que les particules synthétisées présentent une résistance mécanique faible, pouvant provoquer une diminution de la réactivité du matériau au cours des cycles.

L'équipe de recherche de l'Université Technologique de Chalmers (Göteborg, Suède) a largement étudié la méthode de granulation par trempe rapide (**freeze granulation**) avec

différents métaux (Ni, Fe, Mn et Cu) et liants (α -Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, ZrO₂ et TiO₂). Leurs transporteurs ont été testés en lit fluidisé à l'échelle laboratoire (Matisson *et al.* (2006)⁶⁶, (2007)¹¹⁴, (2008)¹¹⁵, Johansson *et al.* (2006)^{80,116}, Jerndal *et al.* (2006)⁷⁵, (2009)⁸⁷, Rydén *et al.* (2008)⁹⁵, Cho *et al.* (2004)⁸², (2005)⁸³, (2006)⁷⁹) et à l'échelle pilote de 10 kW (Johansson *et al.* (2006)¹¹⁷). Dans ces études, ils ont étudié les performances de chaque couple (oxyde métallique / liant). L'inconvénient de la méthode de granulation par trempe rapide est qu'elle ne peut être utilisée qu'à l'échelle du laboratoire et que seulement de très faibles quantités de transporteur peuvent être obtenues à partir de cette méthode. C'est pour cette raison que Jerndal *et al.* (2010)¹¹⁸ ont décidé d'étudier le comportement de transporteurs (NiO/NiAl₂O₄, avec 40% massique de NiO) préparés à partir de la méthode de **spray drying**. Ils ont observé que les matériaux obtenus à partir de cette méthode avaient des propriétés physiques similaires (masse volumique apparente et résistance mécanique) à celles des transporteurs obtenus par *freeze granulation*. Ces transporteurs ont été étudiés dans un réacteur de type batch à lit fluidisé (Matisson *et al.* (2011)¹¹⁹) et également dans un réacteur prototype de CLC de 10 kW pendant 405 h, pour la combustion de gaz naturel (Linderholm *et al.* (2009)¹²⁰). Shulman *et al.* (2009)¹²¹ ont étudié les possibles modifications physico-chimiques des particules après les 405 heures de fonctionnement en CLC : ils ont observé de faibles variations de la résistance mécanique et de la surface spécifique des matériaux par rapport aux propriétés initiales (la résistance mécanique diminue légèrement avec la durée de fonctionnement, tandis que la surface BET augmente). Ils ont également noté qu'une infime partie des transporteurs s'était agglomérée et déposée sur les parois du réacteur. Comme les résultats obtenus étaient prometteurs, ces matériaux ont été utilisés dans une installation de 140 kW avec du gaz naturel comme combustible (Kolbitsch *et al.* 2009)¹²². Les essais obtenus se sont révélés être similaires à ceux obtenus sur l'installation de 10 kW.

Linderholm *et al.* (2008)⁴² ont également étudié le transporteur NiO/NiAl₂O₄ (60% massique de NiO) préparé par la méthode de **spin flash drying**, dans une installation CLC de 10kW pour la combustion de gaz naturel, pendant 160 h. Ils ont obtenu une conversion élevée mais avec une forte tendance du matériau à l'attrition.

Les transporteurs préparés par la méthode de **dissolution** sont, quant-à-eux, très poreux, ce qui permet d'atteindre des vitesses de réaction élevées. Par contre, la résistance mécanique de ces transporteurs est faible et, après quelques cycles d'oxydation – réduction, les particules montrent des fissures à la surface (Jin *et al.* (2001)⁷³ et Ishida *et al.* (1998)⁸⁴).

La méthode **sol-gel** a été étudiée par Zhao *et al.* (2008)^{110,123} pour synthétiser des particules de NiO/NiAl₂O₄. Ils ont montré que cette méthode permettait d'avoir une bonne

dispersion du NiO sur le liant et que les particules avaient une bonne stabilité après de nombreux cycles d'oxydation-réduction avec des combustibles gazeux et solides. Solunke et Vesper (2009)¹²⁴ ont également utilisé cette méthode pour synthétiser des nanoparticules de nickel et de cuivre dans une matrice céramique nanostructurée (hexa-aluminate de baryum). Ils ont observé que ces types de transporteurs avaient un potentiel important pour l'application CLC grâce à leurs vitesses de réduction relativement rapides et leurs bonnes stabilités thermiques par rapport à celles des transporteurs conventionnels.

Erri et Varma (2007, 2009)^{112,125} ont utilisé la méthode de **combustion** pour préparer NiO, NiO/NiAl₂O₄ et NiO_(1-y)MgO_y/Ni_{1-x}Mg_xAl₂O₄. Ces particules ont montré une bonne résistance mécanique et une faible attrition. De plus, la présence de magnésium stabilise le nickel et évite le frittage et la réduction de la phase spinelle (Ni_{1-x}Mg_xAl₂O₄).

Enfin, la méthode d'**imprégnation** a également été largement utilisée pour synthétiser de nombreux transporteurs à base de différents métaux : nickel (Sedor *et al.* (2008)^{126,127}, Gayán *et al.* (2009)¹²⁸, Dueso *et al.* (2009, 2010)^{88,129}, Linderholm *et al.* (2010)¹³⁰), cuivre (de Diego *et al.* (2005)¹³¹, Adánez *et al.* (2006)⁴³, Chuang *et al.* (2008)¹³²), fer (Zafar *et al.* (2005)⁹⁸),... Cette méthode est relativement simple, les particules présentent une réactivité élevée et une bonne résistance mécanique.

La plupart des méthodes de préparation des transporteurs d'oxygène citées dans ce paragraphe sont utilisées à l'échelle du laboratoire (mélange mécanique, *freeze granulation*, dissolution, sol-gel et combustion). Parmi celles-ci, la méthode de *freeze granulation* a été la plus étudiée. Avec cette méthode les particules obtenues présentent les meilleures performances : réactivité élevée, bonne résistance mécanique et faible attrition. Les procédés de synthèse à l'échelle industrielle, sont quant-à-eux, le *spray drying*, le *spin flash* et l'imprégnation. Avec la méthode de *spray drying*, des particules similaires à celles obtenues à partir de la méthode de *freeze granulation*, sont obtenues. Les transporteurs élaborés à partir de cette méthode présentent également de bonnes propriétés et l'avantage est que cette méthode peut être utilisée à grande échelle. Les méthodes citées précédemment ont été utilisées pour préparer des transporteurs avec une proportion élevée de NiO. Afin de réduire ce pourcentage, la méthode d'imprégnation a été étudiée et les particules obtenues présentent également de bonnes performances. Les méthodes de *spray drying* et d'imprégnation sont donc les plus appropriées pour la production de particules de transporteur d'oxygène à l'échelle industrielle.

II.3.3. Développement de transporteurs d'oxygène

Comme décrit précédemment, les transporteurs les plus performants et les plus étudiés sont ceux à base de nickel, cuivre, fer, cobalt et manganèse. Les oxydes mixtes et d'autres matériaux à faible coût ont également été testés dans de nombreux travaux de la littérature.

Etant les plus performants, les **transporteurs d'oxygène à base de nickel** ont été les plus étudiés dans la littérature. Ces matériaux présentent en effet une réactivité et une capacité de transport d'oxygène élevées (NiO pur : $R_O=0,21$). De plus, les températures de fusion élevées du nickel métallique et de l'oxyde de nickel (1455 °C et 1955 °C respectivement), en font des matériaux présentant une résistance thermique importante, qui permet une utilisation à haute température (900°-1100 °C). Toutefois les études thermodynamiques réalisées par Jerndal *et al.* (2006)⁷⁵, indiquent que la conversion du méthane en CO₂ est limitée thermodynamiquement par la formation de faibles quantités de CO et d'hydrogène résiduelles, entraînant une conversion du CH₄ en CO₂ non complète avec ce matériau. Faisant l'objet de cette thèse, ce transporteur sera étudié en détail dans le paragraphe suivant.

Les **transporteurs d'oxygène à base de cuivre** ont également montré une réactivité et une capacité de transport d'oxygène élevées. Moins coûteux et beaucoup moins toxique que le nickel, le cuivre en tant que transporteur ne présente pas de limitations thermodynamiques vis-à-vis de la conversion complète du combustible. Toutefois, en raison de la basse température de fusion du cuivre (1085 °C), son utilisation est limitée à des températures inférieures à 900 °C. Sa faible température de fonctionnement limite ainsi l'efficacité énergétique du procédé. De plus, De Diego *et al.* (2004)⁶⁷ ont montré que CuO ne peut être utilisé seul et qu'il doit être préparé avec un liant pour répondre aux exigences du procédé (résistance à l'attrition...). Les liants utilisés avec CuO sont l'alumine, la bentonite, CuAl₂O₄, MgO, MgAl₂O₄, SiO₂...

Les **transporteurs à base de fer** sont également intéressants en raison de l'abondance du fer sur terre, de son faible coût et de sa non toxicité. Par contre, ces matériaux ont de faibles capacités de transport car les oxydes ferreux sont moins facilement réductibles. L'oxyde de fer Fe₂O₃ (ferrite ou hématite) se réduit en magnétite (Fe₃O₄), puis en wustite (FeO) et finalement en fer (Fe), si la réduction est totale. Seule la transformation de l'hématite en magnétite peut être utilisée dans le procédé CLC, les autres réactions de réduction sont limitées thermodynamiquement, ce qui augmente la concentration de CO et de H₂ à l'équilibre et par conséquent diminue la pureté du CO₂ obtenu en sortie de réacteur⁷⁵.

Toutefois, des réactivités acceptables peuvent être observées avec ce type de transporteurs¹³³⁻¹³⁵, avec le gaz de synthèse $\text{CO}+\text{H}_2$. Les oxydes ferreux ont tendance à s'agglomérer, ce phénomène va dépendre du liant et de la méthode de préparation utilisés^{113, 134}. Plusieurs matériaux ont été testés comme liants pour ce type de transporteurs (Al_2O_3 , MgAl_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ...); le plus utilisé étant l'alumine gamma, qui peut réagir avec Fe_2O_3 pour former FeAl_2O_4 , qui est également une phase active pour fournir de l'oxygène nécessaire à la réaction de combustion. Par contre, l'utilisation de SiO_2 comme liant n'est pas une bonne option car la silice réagit avec le fer pour former des silicates de fer non réactifs⁹⁸.

Les **transporteurs à base de manganèse** sont également performants, peu onéreux mais présentent une toxicité avérée. Ils ont toutefois une capacité de transport plus élevée que celle des oxydes ferreux. Peu d'études sur ces transporteurs ont été réalisées. Le manganèse peut avoir différents états d'oxydation, mais seulement la réduction de Mn_3O_4 en MnO est utilisable dans le procédé CLC. Il a été observé que les oxydes de manganèse seuls ont une réactivité faible et ne peuvent pas être utilisés comme transporteurs^{92, 136}. Pour améliorer leurs performances, ils ont été testés avec plusieurs liants (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgAl_2O_4), mais ils se sont révélés être peu efficaces car Mn_3O_4 interagit avec le support pour former des composés non réactifs^{81, 93}. Ce problème peut être évité en utilisant de la bentonite ou de l'oxyde de zirconium ZrO_2 stabilisé, qui augmentent la réactivité des transporteurs. Par contre, Tian *et al.* (2009)¹³⁷ ont noté une baisse de la capacité au cours des cycles avec la bentonite. Cette baisse n'est pas observée avec ZrO_2 stabilisé (avec CaO , MgO , CeO_2)⁶⁹.

Les **transporteurs à base de cobalt** présentent des propriétés intéressantes pour le procédé CLC : ils sont caractérisés par une capacité de transport d'oxygène élevée, mais le cobalt est un métal coûteux et toxique pour l'Homme et l'environnement. Dans le procédé, seule la réduction de CoO en Co est utilisable, même si le cobalt peut avoir d'autres états d'oxydation. Par contre, cette réduction n'est pas favorable thermodynamiquement et la conversion du combustible n'est pas complète. Jin *et al.* (1998, 1999)^{36,37} ont développé des transporteurs à base de CoO avec différents liants : zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), Al_2O_3 , TiO_2 et MgO . Ils ont observé que l'utilisation de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) comme liant permet d'atteindre une activité élevée. Par contre avec Al_2O_3 , TiO_2 et MgO , la capacité de réduction est diminuée, à cause de la formation de composés non réactifs (CoAl_2O_4 , CoTiO_3 et $\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{O}$).

Les **oxydes mixtes** sont des oxydes métalliques complexes qui peuvent avoir des propriétés intéressantes du fait de la synergie possible entre les métaux. La préparation de ces oxydes mixtes peut se réaliser soit en mélangeant directement les deux oxydes métalliques et le liant (par exemple $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{AlO}_4$), soit en mélangeant les deux transporteurs d'oxygène monométalliques. Dans le projet CLC-MAT (ANR coordonné par IFPEN) plusieurs études sur le développement et les performances d'oxydes mixtes ont été réalisées¹³⁸⁻¹⁴². De tous les oxydes mixtes étudiés (à base de mélanges de Ni, Cu, Fe et Co), celui qui a la réactivité la plus élevée est $\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{1,05}\text{AlO}_4$; sa réactivité est tout de même inférieure à celle de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ (transporteur utilisé comme référence). D'autres oxydes mixtes à base de Mn-Fe^{102, 107}, Ni-Co³⁶, Cu-Ni¹⁴³ ont été étudiés par différents auteurs : en général il a été observé que ces transporteurs ont des réactivités inférieures à celle du transporteur de référence.

Des **matériaux à faible coût**, comme des minéraux naturels ou des déchets industriels ont également été étudiés lors de différents travaux. Par exemple, l'ilménite (FeTiO_3) qui est un oxyde minéral de fer et de titane, a été étudiée par plusieurs auteurs^{45, 134, 144-146} : ce type de transporteur montre des performances et une réactivité acceptables, par contre certains types d'ilménite ont une tendance à s'agglomérer. Des recherches récentes ont également montré un intérêt croissant vis-à-vis du matériau CaSO_4 , relativement peu onéreux et caractérisé par une capacité d'échange élevée.

Parmi les transporteurs d'oxygène étudiés dans la littérature et présentés précédemment, les transporteurs à base de nickel présentent de bonnes propriétés et des performances élevées. Parmi ces transporteurs, $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ est considéré comme un transporteur d'oxygène modèle, donc il a fait l'objet de ce travail de thèse. Le paragraphe suivant fait un état des lieux des résultats obtenus lors des études précédentes effectuées sur ce type de transporteurs à base de nickel.

II.4. Transporteurs d'oxygène à base de nickel

Les transporteurs d'oxygène à base de nickel ont été et sont les transporteurs les plus étudiés dans la littérature de par leurs très bonnes propriétés réactionnelles et thermophysiques.

Quelques auteurs (Ishida *et al.* (1996)³⁵ et Jin *et al.* (2001)⁷³) ont étudié la possibilité d'utiliser l'oxyde de nickel pur comme transporteur d'oxygène. Même si NiO a une capacité d'oxydation intrinsèque intéressante, la quantité d'oxyde participant effectivement à la réaction (taux de conversion) en conditions réelles est souvent faible, y compris à hautes températures. Ces auteurs expliquent ce comportement par le fait que seule la surface extérieure des particules participe à la réaction et que cette surface diminue assez rapidement par agglomération des particules.

Par contre, en associant à l'oxyde de Nickel un liant inerte (ZrO₂ stabilisé à l'Yttrium (YSZ), alumine, aluminat de nickel, ...) la surface disponible augmente, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de conversion du transporteur d'oxygène.

Les premières études utilisant l'alumine (γ -Al₂O₃) comme liant pour les transporteurs à base de nickel ont donné des résultats intéressants en termes de performance du transporteur d'oxygène. Toutefois, l'inconvénient majeur de ce liant est qu'à températures élevées (> 800 °C), il peut partiellement réagir avec NiO pour former NiAl₂O₄^{94, 106,112}. En effet, la présence de NiAl₂O₄ après la calcination du mélange NiO/Al₂O₃, a été vérifiée par Villa *et al.* (2003)¹⁰⁶ à partir d'essais de Réduction en Température Programmée (TPR), où deux pics bien différenciés ont été observés, le premier entre 400 °C et 600 °C qui correspond à la réduction de NiO et un pic à environ 850 °C correspondant à la réduction de NiAl₂O₄. Cette phase spinelle (NiAl₂O₄) est en équilibre thermodynamique avec l'alumine et se réduit beaucoup plus difficilement que l'oxyde de nickel et ce, même lorsque la température est supérieure à 700 °C¹⁴⁷. Aussi, l'aluminat de nickel NiAl₂O₄ ainsi formé, semble pouvoir réagir à haute température avec le combustible, mais sa vitesse de réduction est beaucoup plus lente que celle de l'oxyde de nickel. Pour avoir un transporteur d'oxygène à base de nickel ayant une réactivité importante, la quantité de nickel doit être suffisamment élevée pour maintenir une proportion importante d'oxyde de nickel par rapport à l'alumine et/ou l'aluminat de nickel. Gayán *et al.* (2008)⁹⁴ ont étudié la réactivité de l'alumine (comme liant) en fonction de sa phase, et les résultats montrent que les alumines α et γ n'ont pas les mêmes propriétés. En effet, lors d'essais d'oxydation du méthane en lit fixe traversé, il a été observé que le transporteur d'oxygène avec comme liant γ -Al₂O₃ présente une réactivité assez faible, que les auteurs interprètent par la formation de NiAl₂O₄. Au contraire, le transporteur à base de α -

Al_2O_3 présente une réactivité élevée (faible formation d'aluminate de nickel).

Jin *et al.* (1999)³⁷ ont étudié l'utilisation de NiAl_2O_4 comme matériau pour limiter et ou éviter l'interaction du liant avec NiO . Ce nouveau mélange a montré une réactivité intéressante avec plusieurs combustibles (CH_4 , CO et H_2) et une très bonne stabilité au cours des cycles réactionnels^{73, 90, 100,148}. Plusieurs auteurs ont ainsi étudié la réactivité du transporteur $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ dans différentes configurations opératoires :

- en thermogravimétrie^{91, 110, 123, 149,150} où d'excellentes performances réactionnelles ont été observées.

- en lit fluidisé^{87, 115, 118, 119, 139,151} et en lit fixe^{100, 152} à l'échelle du laboratoire. Aucune agglomération n'a été notée au cours des cycles en lit fluidisé et le dépôt de carbone est rarement observé.

- sur des unités CLC pilotes (10 kW^{42, 117,121}, 120 kW¹⁵³, 140 kW¹²²), où il a été observé que les propriétés du transporteur étaient conservées même après plusieurs heures de fonctionnement.

D'autre part, Adánez *et al.* (2009)⁸⁹ et Dueso *et al.* (2010)⁸⁸, (2012)¹⁵⁴ ont observé que NiAl_2O_4 pouvait partiellement réagir avec le combustible et être une source additionnelle d'oxygène pour la réaction d'oxydation du combustible. Adánez *et al.*⁸⁹ ont étudié la combustion de méthane dans un système CLC de 500 Wth, pendant 100 h, avec un transporteur d'oxygène composé de 18% massique de NiO imprégné sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont observé deux phases différentes de nickel présentes sur le transporteur : NiO et NiAl_2O_4 (NiO réagit avec Al_2O_3 à haute température pour former NiAl_2O_4). Les deux phases sont actives pour transférer l'oxygène, c'est-à-dire que les deux peuvent réagir avec le combustible. Par conséquent, NiAl_2O_4 ne peut pas être considéré comme un matériau totalement inerte au cours de la réaction de réduction du transporteur d'oxygène. Dueso *et al.*^{88, 154} ont réalisé des analyses thermogravimétriques simulant des cycles d'oxydation-réduction du même transporteur d'oxygène. Ils ont observé que la vitesse de réaction de NiAl_2O_4 est beaucoup plus faible que celle de NiO . De plus, ils ont observé qu'il y a une relation directe entre la conversion du solide atteinte pendant la réduction et les quantités de NiO et NiAl_2O_4 présentes sur le transporteur, car une partie du nickel qui a été réduit se ré-oxyde vraisemblablement sous forme de NiO et le reste sous forme de NiAl_2O_4 . Cependant, ces auteurs n'ont pas testé la réactivité du liant (NiAl_2O_4) seul.

L'aluminate de nickel (NiAl_2O_4) a été utilisé comme support dans le domaine de la catalyse car il est stable, hautement résistant aux acides, et a un point de fusion élevé¹⁵⁵. Il a été largement étudié comme catalyseur, en particulier pour la réaction de reformage du méthane à la vapeur^{156, 157}. Cesteros *et al.* (2000)¹⁵⁸ ont étudié l'influence des conditions de préparation et de calcination du NiAl_2O_4 sur sa structure finale et sa capacité de réduction. Ils ont observé que l'augmentation de la température de calcination entraînait une diminution de la surface (augmentation de la taille des particules) et par conséquent, limitait la réaction de réduction. Les essais en TPR ont également montré que plus la température de calcination est élevée, plus la température de démarrage de la réaction de réduction est élevée.

L'utilisation de NiAl_2O_4 comme liant pour les transporteurs d'oxygène présente des avantages certains par rapport à l'utilisation de l'alumine ; une meilleure stabilité et une meilleure efficacité du transporteur d'oxygène. Néanmoins, l'inconvénient de ce transporteur est qu'une importante quantité de nickel doit être utilisée pour sa préparation, et outre le fait que le nickel est un métal coûteux il présente des risques pour la santé et l'environnement. C'est pour cette raison que la désactivation chimique de l'alumine (comme liant) a été étudiée, pour éviter la formation de NiAl_2O_4 . Cette méthode consiste à rajouter d'autres composés (Mg, Ca, La ou Co) pour réduire la réactivité du liant. Certains auteurs^{87, 96, 106} ont observé que l'addition de petites quantités de MgO réduit l'interaction du liant avec NiO , grâce à la formation préférentielle d'aluminate de magnésium. De plus, cette addition limite les problèmes de frittage et améliore la régénérabilité du transporteur. L'addition de Ca(OH)_2 a également été étudiée par Jerndal *et al.* (2009)⁸⁷. Ils ont observé que cet ajout augmentait sensiblement la résistance mécanique des particules. D'autres auteurs ont étudié l'utilisation directe de MgAl_2O_4 ^{66, 93} ou CaAl_2O_4 ^{94, 97} comme liants. Ils ont effectivement observé que l'utilisation de ces liants limitait la formation d'aluminate de nickel et que les transporteurs présentaient des réactivités importantes et constantes au cours du temps.

D'autres liants que l'alumine et ses dérivés ont été étudiés et utilisés comme par exemple la zircone ZrO_2 , la bentonite ou la zircone stabilisée par ajout d'oxyde d'yttrium (YSZ), mais généralement ils présentent des performances moins intéressantes que celles des liants à base d'alumine ; réactivités plus faibles, des phénomènes d'attrition, de cokage ou une agglomération de particules.

Les principales méthodes de préparation utilisées et présentées dans la littérature pour synthétiser les transporteurs d'oxygène à base de nickel sont : la dissolution, le mélange

mécanique, la combustion de solution, le sol-gel, le séchage par centrifugation flash (*spin flash*), la granulation par trempe rapide, le séchage par atomisation et l'imprégnation. Cependant, la plupart d'entre elles ont été utilisées dans le seul but de préparer de petites quantités de transporteur en vue d'une utilisation à l'échelle du laboratoire.

II.5. Etudes expérimentales du procédé CLC - Dispositifs expérimentaux

Les performances des oxydes métalliques ont été largement étudiées dans différents dispositifs expérimentaux (Thermogravimétrie, lit fixe traversé, lit fluidisé et pilote CLC). La connaissance de la réactivité des transporteurs, des mécanismes réactionnels, des paramètres cinétiques, de leurs propriétés thermiques et mécaniques, sont nécessaires pour la conception de réacteurs à l'échelle industrielle. C'est pour cette raison qu'un travail important a été réalisé par le passé sur les mécanismes réactionnels et la détermination des paramètres cinétiques des réactions de réduction et d'oxydation des transporteurs d'oxygène.

Afin d'établir les lois de vitesse et de déterminer les paramètres cinétiques liés aux réactions impliquant le transporteur d'oxygène, différents modèles de réaction gaz-solide ont été utilisés dans la littérature pour prédire l'évolution du taux de conversion du solide au cours du temps, et l'effet des paramètres de fonctionnement, sur la vitesse de réaction.

Plusieurs équipes ont utilisé des modèles cinétiques pour simuler les résultats observés expérimentalement. Cette partie de chapitre présente une description des modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature. Elle précèdera la description des études expérimentales réalisées à différentes échelles (thermogravimétrie, à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote).

II.5.1. Modèles cinétiques

Les réactions où le transporteur d'oxygène est considéré comme un réactif dans ce procédé sont des réactions non catalytiques. Les modèles cinétiques les plus utilisés pour déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions sont :

- Modèle de Grain à taille variable ou *Changing Grain Size Model* (CGSM)

Ce modèle considère que la particule est formée à partir d'un grand nombre de grains sphériques, non-poreux, de même rayon initial (r_0). A mesure que la réaction avance la taille des grains change (r_1) à cause de la différence de volume molaire de produit formé par rapport au volume du réactif et la taille de chaque grain qui n'a pas réagi diminue (r_2). Chaque grain

réagit en suivant la théorie du noyau rétrécissant muni d'une interface réactionnelle. Les résistances inhérentes au système sont : la diffusion externe du réactif (du gaz vers la surface de la particule), la diffusion dans les pores des grains, la diffusion dans les interstices du matériau (espace entre les grains) et la réaction chimique à l'interface. Le temps caractéristique est la somme des différentes limitations (résistances) exprimée par l'équation suivante, proposé par Szekely *et al.* (1976)¹⁵⁹ :

$$\begin{aligned}
 t &= t_{dif_ext} + t_{dif_part} + t_{dif_grain} + t_{react} \\
 &= \tau_{dif_ext} f_{Fp}(X) + \tau_{dif_part} p_{Fp}(X) + \tau_{dif_grain} p_{Fg}(X) + \tau_{react} g_{Fg}(X)
 \end{aligned}
 \quad (\text{éq. I.2})$$

Où :

$f_{Fp}(X)$, $p_{Fp}(X)$, $p_{Fg}(X)$ et $g_{Fg}(X)$ sont des fonctions de conversion détaillées sur le Tableau I.5.

τ est le temps nécessaire pour atteindre la conversion totale du solide (s).

Ce modèle a été, entre autre, utilisé par García-Labiano *et al.* (2005)¹⁶⁰ et Dueso *et al.* (2012)¹⁵⁴.

Tableau I.5 : Expressions algébriques utilisées dans différents modèles. Source Adánez et al. (2011)⁶³.

Diffusion externe vers la particule	
$f_{Fp}(X) = X$	$\tau_{dif_ext} = \frac{\rho_m L_p}{F_p b k_g C_g}$
Diffusion interne dans la particule	
Particules sphériques de taille constante	
$p_{Fp}(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$	
Particules sphériques de taille variable pendant la réaction	
$p_{Fp}(X) = 3 \left[1 - (1 - X)^{2/3} + \frac{1 - [Z + (1 - Z)(1 - X)^{2/3}]}{Z - 1} \right]$	$\tau_{dif_part} = \frac{\rho_m L_p^2}{2 F_p b D_g C_g}$
Diffusion externe (entre les grains)	
Grains sphériques de taille constante	
$p_{Fg}(X) = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)$	
Grains sphériques de taille variable pendant la réaction	
$p_{Fg}(X) = 3 \left[1 - (1 - X)^{2/3} + \frac{1 - [Z + (1 - Z)(1 - X)^{2/3}]}{Z - 1} \right]$	$\tau_{dif_grain} = \frac{\rho_m L_g^2}{2 F_g b D_s C_g}$
Réaction chimique dans le grain	
$g_{Fg}(X) = 1 - (1 - X)^{1/F_g}$	$\tau_{react} = \frac{\rho_m L_g}{b k_s C_g}$

Avec :

ρ_m = rapport de la masse volumique du matériau par la masse molaire (mole m⁻³)

L_p et L_g = longueurs caractéristiques de la particule et du grain (m)

F_p et F_g = facteurs de forme pour la particule et pour le grain ($F=1$ pour les plaques, $F=2$ pour les cylindres, $F=3$ pour les sphères)

b = coefficient stœchiométrique de la réaction du solide (mole)

D_g = coefficient de diffusion du gaz (m² s⁻¹)

D_s = coefficient de diffusion du gaz entre les particules (m² s⁻¹)

C_g = concentration du gaz (mol m⁻³)

k_g = coefficient de diffusion intergranulaire ($m s^{-1}$)

k_s = constante cinétique de la réaction référence surface du matériau ($mol^{1-n} m^{3n-2} s^{-1}$)

X = taux de conversion du solide (nombre de moles d'oxygène consommées / nombre de moles d'oxygène disponibles).

Z = facteur d'expansion volumique entre le produit solide et le réactif.

n = ordre de la réaction

- Modèle de grain à Noyau Rétrécissant (MNR) ou *Shrinking Core Model* (SCM)

Ce modèle est le même que le modèle précédent en négligeant le transfert dans les pores des particules.

$$\begin{aligned} t &= t_{dif_ext} + t_{dif_part} + t_{react} \\ &= \tau_{dif_ext} X + \tau_{dif_part} p_{Fp}(X) + \tau_{react} g_{Fg}(X) \end{aligned} \quad (eq. I.3)$$

Ce modèle a été de nombreuses fois utilisé comme par exemple par Ishida *et al.* (1996)¹⁰⁹, Ryu *et al.* (2001)¹⁰¹, Abad *et al.* (2007)^{74,161}, ...

- Modèle de nucléation et croissance (MNC) ou *Nucleation and nuclei growth model*

L'oxydation et la réduction des transporteurs d'oxygène peuvent se produire par nucléation (ou germination). Conformément au modèle de nucléation et croissance, le processus se produit par une génération de noyaux métalliques qui croissent et se développent. Ce processus s'arrête lorsque les particules sont en contact les unes avec les autres. Ce modèle est conceptuellement l'inverse du modèle du grain à noyau rétrécissant. L'équation qui représente ce modèle est :

$$\frac{dX}{dt} = kC_g^n \left(\nu(1-X) \left[-\ln(1-X) \right]^{(\nu-1)/\nu} \right) \quad (eq. I.4)$$

Où ν est l'exposant d'Avrami qui est l'indicatif du mécanisme de réaction (mono, bi ou tridimensionnel) et k est la constante cinétique de la réaction ($mol m^{-3})^{-n} s^{-1}$. Il a été utilisé entre autre par Sedor *et al.* (2008)¹²⁷ et Hossain *et al.* (2010)¹⁶².

- Modèle Volumétrique Modifié ou *Modified Volumetric Model* (MVM)

Ce modèle est utilisé quand la réaction a lieu uniformément autour de la particule, par exemple lorsque la résistance diffusionnelle peut être négligée. Dans ce cas l'équation devient :

$$t = -\frac{1}{kC_g^n} \ln(1-X) \quad (\text{éq. I.5})$$

Ce modèle a été utilisé, entre autres, par Son *et al.* (2006)⁷² et Iliuta *et al.* (2010)¹⁶³

- Modèle de réaction uniforme ou *Uniform Reaction Model*

Ce modèle classique a aussi été utilisé pour modéliser macroscopiquement ces réactions. Par exemple, Son *et al.* (2006)⁷² l'ont utilisé à titre de comparaison avec le modèle du grain à noyau rétrécissant et le modèle volumétrique modifié.

II.5.2. Etudes thermogravimétriques

Une grande partie des études des performances des oxydes métalliques a été réalisée en thermogravimétrie (TG). Cette technique est utilisée principalement pour caractériser la réactivité des oxydes métalliques et les comparer entre eux. Lors des essais en TG, l'échantillon, qui est déposé dans une nacelle à l'intérieur de la thermobalance, est exposé alternativement à un gaz oxydant et à un gaz réducteur. L'appareil mesure la variation de masse de l'échantillon au cours des réactions de réduction et d'oxydation et permet ainsi de déterminer le taux de conversion du matériau étudié selon les équations suivantes¹⁶⁴:

$$X_{red} = 1 - \frac{(m - m_{red})}{(m_{ox} - m_{red})} \quad (\text{éq. I.6}) \quad X_{ox} = \frac{(m - m_{red})}{(m_{ox} - m_{red})} \quad (\text{éq. I.7})$$

Où m est la masse du matériau à l'instant t , m_{ox} et m_{red} sont les masses de l'échantillon correspondant respectivement à la forme complètement oxydée et à la forme complètement réduite.

Le principal inconvénient lié à cette technique est qu'il existe des limitations diffusionnelles au cours de la réaction gaz-solide. Ces limitations limitent alors l'extrapolation ou la comparaison des données cinétiques avec d'autres configurations opératoires. De plus,

les analyses TG ne permettent généralement pas de détecter la présence d'intermédiaires de réaction (hydrogène et CO), qui est une donnée indispensable pour le procédé CLC.

Adánez *et al.* (2004)⁸⁵ ont étudié la réactivité avec le méthane, de différents oxydes métalliques à base de Cu, Fe, Mn et Ni synthétisés avec différents liants (alumine, sépiolite, silice, oxyde de titane et zircone) par mélange mécanique. Ils ont observé que la réactivité des transporteurs dépend de l'oxyde métallique utilisé, de sa quantité, de la température de calcination et du liant utilisé. Mattisson *et al.* (2003)⁸¹ ont étudié la réactivité avec le méthane de CuO, CoO, NiO et Mn₂O₃ avec γ -Al₂O₃ comme liant, préparés par imprégnation en voie humide (les particules de γ -Al₂O₃ sont exposées à une solution de nitrate du métal considéré). Ils ont observé des réactivités élevées pour les transporteurs à base de cuivre et de nickel et par contre la formation de phases non réactives avec les transporteurs à base de manganèse et de cobalt. Ces transporteurs d'oxygène ne semblent pas adaptés pour le procédé CLC. Zafar *et al.* (2006)⁹³ ont étudié la réactivité en TG d'oxydes de nickel, cuivre, fer et manganèse en présence de SiO₂ et MgAl₂O₄, avec un mélange de 10% vol. de CH₄, 10% vol. de vapeur d'eau et 5 % vol. de CO₂ comme combustible. Ils ont observé que les transporteurs à base de Fe et Mn sur SiO₂ sont peu réactifs ; en effet la formation de silicates à haute température diminue leurs réactivités. Cependant, tous les autres transporteurs montrent des réactivités suffisantes pour être utilisés dans le procédé. La réactivité en TG de NiO et Fe₂O₃ avec différents liants (bentonite, Al₂O₃ et TiO₂) a été étudiée par Son *et al.* (2006)⁷². Ils ont observé que NiO est plus réactif que Fe₂O₃ et que les transporteurs utilisant TiO₂ comme liant sont les moins réactifs. Ils observent également que la réactivité augmente avec la température de fonctionnement et avec la quantité de NiO disponible. De plus, ils ont constaté que le Modèle Volumétrique Modifié (MVM) est celui qui représente le mieux la réaction de réduction de l'oxyde métallique, tandis que pour représenter la réaction d'oxydation, le Modèle du grain à Noyau Rétrécissant (MNR) semble le plus approprié. Abad *et al.* (2007)¹⁶¹ ont étudié en TG les performances de NiO, CuO et Fe₂O₃ avec γ -Al₂O₃ comme liant pour oxyder un mélange CO+H₂. Une réactivité très élevée des transporteurs au cours de la réaction de réduction a été observée. Ils ont également déterminé les paramètres cinétiques de la réaction avec CO et H₂. Le Modèle du grain à Noyau Rétrécissant (MNR), avec contrôle de la réaction chimique, a été utilisé pour la détermination cinétique de l'énergie d'activation (14 - 33 kJ mol⁻¹) et l'ordre de réaction (0,5 - 1) pour chaque transporteur et chaque gaz.

Les transporteurs à base de **cuivre** ont été étudiés majoritairement en TG. De Diego *et al.* (2004)⁶⁷ ont montré que le transporteur $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a une bonne stabilité chimique au cours des cycles d'oxydation-réduction, par contre seuls les transporteurs préparés par imprégnation présentent des propriétés mécaniques constantes au cours des cycles. En effet, les propriétés mécaniques des transporteurs préparés par mélange mécanique et co-précipitation se dégradent au cours des cycles (niveau de performances devenant non acceptable). En général, les transporteurs à base de cuivre présentent des vitesses d'oxydation et de réduction élevées^{165, 166}. García-Labiano *et al.* (2004)¹⁶⁶ ont déterminé les paramètres cinétiques de la réduction (en utilisant le modèle du grain à noyau rétrécissant) de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par imprégnation avec CH_4 , CO et H_2 . Les ordres de réaction pour CH_4 , H_2 et CO sont respectivement de 0,4, 0,6 et 0,8, et les énergies d'activation varient entre 14 et 60 kJ mol^{-1} .

Différentes études des oxydes métalliques à base de **fer** ont été réalisées en TG^{85, 167}, en général ces études montrent que ce type de transporteur peut être intéressant pour l'application CLC. Il est cependant nécessaire pour conserver des performances acceptables de bien maîtriser la réduction de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , et d'éviter la formation de FeO ou de fer métallique qui diminue rapidement les performances du transporteur. Aussi, Fe_2O_3 a été considéré par Rubel *et al.* (2009)¹⁶⁸ comme le meilleur candidat pour le procédé CLC avec des combustibles solides. Ils ont réalisé des essais en TG où aucune agglomération n'a été observée, son activité est restée constante, garantissant des performances du transporteur durables tout au long des cycles. Par contre, les performances d'autres matériaux comme par exemple NiO , CuO et CoO évoluent trop rapidement pour ne pas être utilisables dans le procédé CLC avec des combustibles solides.

Abad *et al.* (2011)¹⁴⁴ ont étudié en TG la cinétique de réaction de l'ilménite (FeTiO_3) avec H_2 , CO et CH_4 comme combustibles et ont utilisé le modèle de grain à taille variable pour prédire l'évolution du taux de conversion du solide au cours du temps et déterminer les paramètres cinétiques.

Les performances des oxydes **mixtes** ont également été étudiées en thermogravimétrie. Lambert *et al.* (2009)¹⁰⁷ ont réalisé des cycles d'oxydation-réduction avec des transporteurs à base de mélange métallique Mn-Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ dans différentes proportions et par différentes méthodes de préparation) avec CH_4 comme combustible. Ils ont observé que ce type de transporteur a une capacité de transport inférieure à celle des

matériaux à base de nickel. Ksepko *et al.* (2010)¹⁰² ont préparé des transporteurs à base de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ avec ZrO_2 et la sépiolite comme liant (matériau du groupe des argiles de formule générale retenue dans la littérature : $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 - 6\text{H}_2\text{O}$). L'étude des performances de ces matériaux en TG montrent une réactivité élevée et une bonne stabilité thermique à 800 °C. Il a également été montré que la sépiolite est, dans ce cas, le meilleur liant pour ces deux transporteurs. Les transporteurs à base de mélange de NiO et de CoO avec YSZ (zircone stabilisée avec de l'oxyde d'Yttrium) comme liant ont été étudiés par Jin *et al.* (1998)³⁶. L'étude a montré que ces transporteurs présentent de bonnes performances (réactivité importante) et évitent le cokage. De plus, Adánez *et al.* (2006)¹⁴³ ont étudié les performances d'un transporteur mixte Cu-Ni supporté sur de l'alumine. L'objectif était de conférer, par ajout de cuivre à un transporteur à base de nickel, des propriétés lui permettant d'oxyder en totalité CO et H_2 (ce qui n'est thermodynamiquement pas réalisable avec le nickel seul). Les analyses TG indiquent que l'oxyde de cuivre réagit avant l'oxyde de nickel ; au cours de cette première période, la concentration en CO et H_2 est nulle. De plus, il semble que la présence de NiO stabilise CuO et permet ainsi de travailler à hautes températures (environ 950 °C) sans dégradation rapide des propriétés et des performances du transporteur d'oxygène.

II.5.3. Etudes à échelle laboratoire

II.5.3.1. En lit fixe traversé

L'étude des performances des oxydes métalliques a également été réalisée à l'échelle du laboratoire dans des configurations plus proches de celles du procédé industriel. Par exemple, le lit fixe traversé est un dispositif étudié par plusieurs auteurs présentant plusieurs avantages :

- l'échelle est plus importante qu'en thermogravimétrie ; la masse de transporteur engagée pour travailler en lit fixe traversé est de l'ordre du gramme, alors qu'elle est de l'ordre du milligramme en thermogravimétrie,

- il n'y a plus de limitation diffusionnelle ; en lit fixe traversé, l'ensemble du flux de gaz combustible traverse le lit de transporteur d'oxygène. Ainsi, le transfert de matière est principalement régi par la convection forcée et assure un bon contrôle du contact gaz/solide. Par contre, cette technologie comporte un certain nombre d'inconvénients liés à la difficulté d'évacuer la chaleur réactionnelle et à la complexité des écoulements dans le lit fixe traversé. La conjonction des deux phénomènes peut notamment conduire à la formation de points chauds, de chemin préférentiel, etc...

Afin de s'approcher des conditions de fonctionnement d'un pilote CLC, les essais en lit fixe traversé peuvent également être réalisés alternativement en conditions oxydantes puis réductrices.

Ryu *et al.* (2003)¹⁶⁹ ont étudié les performances du couple NiO/bentonite avec du méthane comme combustible. Une augmentation de la réactivité des particules avec la température a été observée sans aucune modification des performances mécaniques et réactionnelles jusqu'à 900 °C (pas d'agglomération). Par contre, à partir de 1000 °C les particules de transporteur commencent à fritter. Le comportement du même oxyde métallique avec un liant différent (NiO/TiO₂) a été étudié par Corbella *et al.* (2005)¹⁷⁰ (2006)⁹⁹. Des essais ont été réalisés avec du méthane comme combustible (cycles successifs d'oxydation et de réduction en lit fixe). L'évolution des gaz en sortie du réacteur et les modifications chimiques et structurales du transporteur ont été étudiées à partir de différentes techniques de caractérisation. Ils ont observé un dépôt de carbone dû à la décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) et des émissions de CO, qu'ils expliquent par la réduction partielle de TiO₂, qui agit comme une source additionnelle d'oxygène et qui réduit l'efficacité globale du procédé. La même étude a été réalisée avec un autre transporteur d'oxygène (CuO/SiO₂) et les résultats¹⁷¹ montrent que le cuivre ne favorise pas la décomposition thermique du méthane (pas de dépôt de carbone).

Jin *et al.* (2002)¹⁰⁰ ont étudié les performances de deux transporteurs d'oxygène NiO/NiAl₂O₄ et CoO-NiO/YSZ dans un réacteur à lit fixe traversé avec le méthane comme combustible. Aucun dépôt de carbone n'est observé avec le matériau CoO-NiO/YSZ. Le dépôt est évité avec NiO/NiAl₂O₄ par addition d'eau (ratio de concentration volumique H₂O/CH₄=2).

Iliuta *et al.* (2010)¹⁶³ ont étudié les cinétiques de réaction de NiO/Al₂O₃, dans la gamme de température de 600 °C à 900 °C dans un microréacteur à lit fixe traversé et en lit fluidisé. Ils ont observé une conversion complète du méthane en lit fluidisé pendant plusieurs minutes. En lit fixe traversé, la conversion du méthane est maximale pendant une dizaine de secondes après l'injection du combustible. Les paramètres cinétiques des réactions gaz-solides (non catalytiques) ont été estimés (réduction de NiO avec CH₄, H₂ et CO) en tenant compte des réactions catalysées par Ni produit pendant la réduction de l'oxyde métallique (reformage du méthane, méthanation, *shift* et gazéification), à partir de données expérimentales obtenues dans le microréacteur à lit fixe traversé. Ils ont ainsi résolu les équations de conservation de la matière et des espèces chimiques combinées avec des modèles cinétiques pour simuler le

comportement en lit fluidisé. Ces auteurs ont étudié deux modèles pour les réactions gaz-solide non catalytiques (Le Modèle Volumétrique Modifié et le Modèle du Grain à Noyau Rétrécissant) : ils ont observé que ces deux modèles pouvaient être utilisés pour représenter la réduction de $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mais que le modèle MVM donnait des résultats légèrement plus proches de l'expérience. Les énergies d'activation déduites pour les réactions varient entre 23,6 et 77,4 kJ mol^{-1} .

Les transporteurs à base de fer ont également été étudiés en lit fixe traversé. Schwebel *et al.* (2013)¹⁴⁶ ont réalisé des cycles d'oxydation et de réduction avec deux ilménites différentes en lit fixe traversé et en lit fluidisé. Ils ont observé qu'après les cycles en lit fixe, 1/3 du lit était aggloméré et ce problème d'agglomération semble visiblement plus important en lit fixe qu'en lit fluidisé. Les courbes de perte de charge au cours des cycles en lit fixe traversé révèlent une augmentation de la résistance à l'écoulement uniquement entre les phases d'inertage entourant l'étape d'oxydation du transporteur. Ceci montre que l'agglomération se produit pendant la phase d'oxydation et pourrait être due à l'augmentation de la température du lit qui a lieu pendant cette étape de régénération du matériau.

He *et al.* (2007)¹⁶⁷ ont étudié l'application de particules composites de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ comme transporteurs d'oxygène dans les procédés CLC. En lit fixe traversé, ils ont observé que le nombre de cycles d'oxydation et de réduction réalisés sur le transporteur a une influence sur sa réactivité a posteriori. En effet, les vitesses de réaction augmentent faiblement avec le nombre de cycles, grâce à une augmentation de la taille de pores (observée par des analyses de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) réalisées sur le transporteur) ce qui améliore la diffusion des gaz au sein des particules. Cette observation peut être expliquée par les contraintes thermiques qu'a subies le matériau au cours des cycles.

Des essais en lit fixe traversé ont également été entrepris avec des combustibles solides. En effet Yang *et al.* (2007)¹³³ ont étudié la faisabilité du procédé CLC avec lignite et Fe_2O_3 comme transporteur d'oxygène, dans un réacteur à lit fixe équipé d'un agent de gazéification (vapeur d'eau). Ils ont observé que les particules de Fe_2O_3 peuvent être réduites complètement en Fe_3O_4 par les gaz intermédiaires de la gazéification du charbon (CO et H_2 principalement) et que la pureté des gaz en sortie de réacteur était supérieure à 95%.

Une équipe de recherche chinoise a testé CaSO_4 dans un réacteur à lit fixe traversé avec CH_4 comme combustible^{172, 173}. Ce matériau à faible coût est prometteur compte tenu de sa capacité de transport d'oxygène élevée. Ils ont observé que ce transporteur a une bonne

réactivité et est stable au cours des cycles, mais aux températures de fonctionnement les plus basses, la conversion de CH_4 n'est pas complète et aux températures plus élevées, la formation de SO_2 devient importante. Ces problèmes semblent à priori, pouvoir être évités en optimisant les conditions opératoires.

II.5.3.2. En lit fluidisé

Parmi les dispositifs expérimentaux à l'échelle laboratoire utilisés pour étudier les performances des transporteurs d'oxygène, le lit fluidisé a été et est le plus utilisé. Ce montage permet, en effet, de se rapprocher des conditions opératoires présentes dans un procédé CLC (dans la configuration de deux lits fluidisés interconnectés). Par contre, l'inconvénient de cette technologie est que ce système présente de nombreux paramètres variables et pour certains difficiles à maîtriser. Ainsi, l'obtention de données cinétiques et de performances des transporteurs d'oxygène est complexe.

De manière identique aux essais en lit fixe traversé, le protocole expérimental des essais réalisés en lit fluidisé consiste à exposer alternativement le transporteur à des atmosphères oxydantes puis réductrices.

Cho *et al.* (2004)⁸² ont étudié les performances de transporteurs d'oxygène à base de fer, nickel, cuivre et manganèse, synthétisés par granulation par trempe rapide avec l'alumine et le kaolin (argile blanche naturelle composée principalement de silicates d'aluminium) comme liants. La réactivité des transporteurs a été étudiée dans un réacteur à lit fluidisé avec 50% volumique de CH_4 et 50% d' H_2O , comme mélange combustible. La température de fonctionnement était de 950 °C pour tous les transporteurs sauf pour ceux à base de cuivre qui ont été étudiés à 850 °C, à cause de la température de fusion plus basse de ce transporteur. Ils ont observé que les transporteurs à base de nickel, de cuivre et de fer présentent des réactivités élevées, permettant leur utilisation dans un procédé CLC. Par contre, les matériaux à base de cuivre présentent une tendance à l'agglomération et donc ne conviennent pas pour le procédé CLC. L'oxyde de nickel est le transporteur dont la vitesse de réduction est la plus élevée. Johansson *et al.* (2006)⁸⁰ ont également étudié et comparé les performances de différents transporteurs d'oxygène à base de fer, de nickel, et de manganèse, avec différents liants et préparés par *freeze granulation*. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par Cho *et al.* Les particules de nickel sont les plus réactives suivies par celles de manganèse. Les particules de fer qui présentent de bonnes propriétés de résistance à l'attrition, ont une

réactivité plus faible.

Kuusik *et al.* (2009)¹⁰⁵ ont étudié le comportement à haute température de plusieurs transporteurs à base de nickel préparés par séchage par atomisation ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ et $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$) dans un réacteur à lit fluidisé. Ils ont observé que les transporteurs sont chimiquement stables, même à haute température (1185 °C). De plus, les transporteurs auxquels MgO a été ajouté ne présentent pas d'agglomération contrairement aux autres qui commencent à s'agglomérer à une température voisine de 1100 °C.

Les transporteurs à base de cuivre ont aussi été étudiés en lit fluidisé, car ils sont des transporteurs prometteurs, mais leurs faibles points de fusion peuvent accentuer l'agglomération des particules et la défluidisation du lit. Des efforts importants ont donc été réalisés pour trouver un transporteur à base de cuivre pour lequel aucune agglomération n'est observée au cours des cycles. Chuang *et al.* (2008)¹³² ont étudié les transporteurs $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ préparés par imprégnation humide, mélange mécanique et co-précipitation, dans un lit fluidisé avec CO comme combustible. Les transporteurs obtenus à partir des deux premières méthodes ont été rejetés parce qu'ils ont montré une tendance à l'agglomération et la conversion de CO en CO_2 était relativement faible. Par contre, les transporteurs préparés par co-précipitation ont montré de bonnes propriétés (capacité de transport élevée après 18 cycles de fonctionnement) et ils ne s'aggloméraient pas à des températures opérationnelles de 800 °C-900 °C. Ils ont également observé une interaction entre Al_2O_3 et CuO pour former CuAl_2O_4 , qui est totalement réductible et qui ne pénalise donc pas la capacité de réduction du transporteur. Les cinétiques d'oxydation¹⁷⁴ et de réduction avec CO ⁶⁸ et H_2 ¹⁷⁵ de ces transporteurs (préparés par co-précipitation) ont été ultérieurement étudiées par les mêmes auteurs. Ils ont déterminé que les particules se réduisent et s'oxydent en accord avec un modèle de type Modèle de grain à Noyau rétrécissant (MNR) et à haute température, Cu_2O apparaît comme un intermédiaire de réaction. Ils ont estimé les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels de ces réactions.

De Diego *et al.* (2005)¹³¹ ont également étudié l'influence de la méthode de préparation des transporteurs à base de cuivre, afin d'en trouver une qui limite les phénomènes d'agglomération des particules. Ils ont montré que l'utilisation de la méthode d'imprégnation humide pour la préparation du transporteur $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (teneur en CuO inférieure à 10% massique) évitait les problèmes d'agglomération.

En ce qui concerne les transporteurs à base de manganèse, Johansson *et al.* (2006)⁶⁹ ont étudié les performances de Mn_3O_4 avec ZrO_2 stabilisé (avec CaO , MgO ou CeO_2). Ils ont montré que ces transporteurs avaient une réactivité élevée et que les changements physiques des particules au cours des cycles étaient très faibles. Le transporteur (ZrO_2 stabilisé avec MgO comme liant) est le moins affecté par les cycles d'oxydation-réduction et montre toujours une réactivité élevée avec une faible tendance à s'agglomérer.

Des études en lit fluidisé ont également été entreprises sur des transporteurs à base de fer. Mattisson *et al.* (2004)¹⁷⁶ ont étudié les performances de Fe_2O_3 avec Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , ou MgAl_2O_4 comme liants, préparés par granulation par trempe rapide. Ils ont observé que certains transporteurs présentaient des problèmes d'agglomération et principalement ceux qui avaient été calcinés aux températures les plus élevées (1300 °C).

II.6. Etat de développement des technologies en boucle chimique

La plupart des études réalisées sur le procédé CLC ont été focalisées autour du développement du transporteur d'oxygène (détermination de la réactivité, caractérisation structurale, analyse du dépôt de carbone, comportement dans un lit fixe traversé ou fluidisé discontinu...). Cependant, pour évaluer la viabilité d'un transporteur d'oxygène, il est également nécessaire de tester les performances du transporteur dans un système CLC à échelle pilote, où le transporteur circule entre les réacteurs de réduction et d'oxydation en continu. Dans cet objectif, plusieurs unités pilotes ont été construites de puissances allant de 300 Wth à 1 MWth.

II.6.1. Deux lits fluidisés interconnectés

Depuis les années 2000, plusieurs unités pilotes ont été construites et mises en fonctionnement. La conception la plus courante (dans la catégorie de deux lits fluidisés interconnectés) a été proposée la première fois par Lyngfelt *et al.* (2001)³⁹. Elle est basée sur un réacteur à lit fluidisé circulant classique (LFC - noté 1 sur la Figure I.8) comme réacteur d'oxydation, avec l'addition d'un deuxième réacteur (lit fluidisé bouillonnant, LFB - noté 3 sur la Figure I.8) comme réacteur de combustion. Le flux d'air dans le réacteur d'oxydation est approximativement 10 fois plus important que celui dans le réacteur à combustible. Les particules sont collectées dans un cyclone (noté 2 sur la Figure I.8) placé après le réacteur d'oxydation et amenées à nouveau dans le réacteur de réduction. L'avantage de cette

technologie est la similarité avec le procédé de combustion en LFB conventionnel, technologie qui a été largement développée, étudiée et utilisée industriellement.

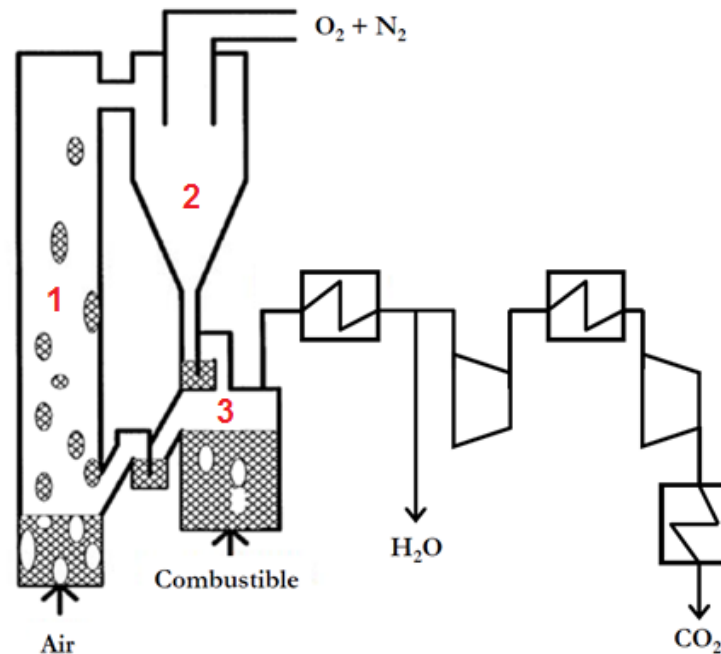


Figure I.8 : Schéma du procédé CLC comportant deux lits fluidisés interconnectés : (1) Réacteur d'oxydation; (2) Cyclone; (3) Réacteur de réduction.

La principale limitation de cette technologie est que le flux de particules solides ne peut être contrôlé indépendamment des autres paramètres de fluidisation. Afin d'améliorer le contrôle de la circulation des particules entre les réacteurs, d'autres chercheurs ont préféré utiliser un lit fluidisé bouillonnant comme réacteur d'oxydation au lieu d'un lit fluidisé circulant⁴³. Cette modification permet de faire varier le flux de particules sans modifier le débit de combustible.

Avec ce même objectif, une technologie utilisant deux lits fluidisés circulants interconnectés a également été utilisée, spécialement dans les unités conçues pour la combustion de combustibles solides^{45, 60}.

Le Tableau I.6 présente une liste détaillée des principales installations CLC dans le monde, classées en fonction du type de combustible utilisé.

Tableau I.6 : Unités de Chemical Looping Combustion existantes dans le monde avec une puissance supérieure à 10 kWth.

Etablissement	Emplacement	Puissance (kWth)	Fuel	Configuration	Références
Combustibles gazeux					
Chalmers University of Technology	Chalmers, Suède	10	Gaz naturel	LFC et LFB interconnectés	42, 117,120
Intituto de Carboquímica -CSIC	Saragosse, Espagne	10	CH ₄	Deux LFB interconnectés	43,177
IFPEN-TOTAL	Solaize, France	10	CH ₄	Trois LFB interconnectés	44
Xi'an Jiaotong University	Xi'an, Chine	10	Gaz de cokerie	LFC et LFB sous pression interconnectés	178
Korea Institute of Energy Research	Kier, Corée	50	CH ₄ , CO et H ₂	KIER1 : LFC et LFB interconnectés KIER2 : Deux LFB interconnectés	103, 179,180
Technical University of Viena	Tuwien, Autriche	120	CH ₄ , CO et H ₂	Deux LFC interconnectés	122, 153,181
SINTEF Energy Research	Trondheim, Norvège	150	CH ₄	Deux LFC interconnectés	182
Combustibles solides					
Chalmers University of Technology	Chalmers, Suède	10	Charbon, coke de pétrole	LFC et LFB interconnectés	57
Southeast University	Nanjing, Chine	10	Charbon, biomasse	LFB et lit fluidisé jaillissant interconnectés	61
Ohio State University	Ohio, USA	25	Charbon	Lit mobile et lit entraîné	59,183
ALSTOM	Windsor, USA	65	Charbon	Deux LFC interconnectés	184
Chalmers University of Technology	Chalmers, Suède	100	Charbon	Deux LFC interconnectés	60,185
Darmstadt University of Technology	Darmstadt, Allemagne	1000	Charbon	Deux LFC interconnectés	45,186

II.6.2. Etudes à l'échelle pilote

Les unités pilotes utilisées actuellement pour réaliser des études de performances de transporteurs d'oxygène ont été présentées précédemment. Plusieurs études ont été réalisées à l'échelle pilote, les plus nombreuses utilisent des transporteurs à base de nickel.

Johansson *et al.* (2006)¹¹⁷ ont testé NiO/NiAl₂O₄ (40% massique de NiO) préparé par granulation par trempe rapide pendant 100 heures (sur 12 jours) dans un réacteur CLC prototype (10kWth Chalmers) avec le méthane comme combustible. Ils ont étudié les modifications physiques et chimiques des particules, et les résultats montrent qu'elles n'ont pas subi de changement majeur (augmentation de la résistance mécanique, aucun signe de désactivation, et aucun changement de composition chimique). Linderholm *et al.* (2008)⁴² ont étudié les performances du transporteur NiO/NiAl₂O₄ (60% massique de NiO) préparé par séchage - centrifugation flash (*spin-flash*) dans la même unité pilote (10 kWth) pendant 160 heures avec le méthane comme combustible. Le pilote fonctionnait à des températures comprises entre 650 °C et 900 °C dans le réacteur de réduction et à 1000 °C dans le réacteur d'oxydation. Comme cela a été observé précédemment, aucune diminution de la réactivité n'a été observée durant les essais. Ils ont aussi observé que la fraction de CH₄ présente en sortie du réacteur dépendait de la vitesse de circulation des particules (i.e. de la conversion du solide). Ces mêmes auteurs ont également réalisé des études sur le transporteur NiO/NiAl₂O₄ (avec 40% massique de NiO), mais cette fois-ci, préparé par séchage par atomisation¹²⁰, pendant plus de 1000 heures (avec les mêmes conditions de température que celles de l'étude précédente). Les premières 405 heures de fonctionnement ont été réalisées avec le transporteur non modifié, puis le réacteur a été vidé et les particules ont été mélangées avec NiO/NiAl₂O₄ dopé avec 5% massique de MgO (avec un mélange de 50% massique de chaque type de transporteur). Le temps de fonctionnement additionnel avec le mélange de transporteurs était de 611h. L'objectif était d'étudier ce mélange afin d'optimiser les performances du transporteur vis-à-vis de la conversion du combustible. Une concentration de CO plus élevée en sortie de réacteur a été observée en présence de l'oxyde de magnésium. Le taux de conversion du transporteur d'oxygène au cours des cycles a été calculé à partir de la circulation de particules entre les réacteurs et est égale à 0,59 pour le réacteur de réduction et 0,98 pour le réacteur de régénération. La durée de vie du transporteur estimée à partir de la perte de particules fines dans ces conditions de fonctionnement a été d'environ 33000 heures.

Une autre unité pilote de 10 kWth constituée de trois lits fluidisés interconnectés (un utilisé comme réacteur à combustible et les deux autres comme réacteurs de régénération) a été développée par IFP Energies nouvelles et TOTAL⁴⁴. Cette unité met en œuvre le concept

des lits fluidisés interconnectés en utilisant des vannes-en-L (vannes pneumatiques) pour contrôler le débit de transporteur d'oxygène, indépendamment du débit des gaz dans les réacteurs. Elle a été utilisée pour réaliser des essais avec le transporteur NiO/NiAl₂O₄ (60/40% massique respectivement) préparé par précipitation et le méthane comme combustible. L'influence des paramètres de fonctionnement (température du réacteur et degré de réduction des particules) sur la conversion du gaz a été étudiée. Un taux de conversion du méthane de l'ordre de 99% est observé pour toute la gamme étudiée de conversion du transporteur d'oxygène (8-33%). De plus, aucun effet visible de la température (750 °C-850 °C) sur la conversion du combustible n'a été constaté. La modélisation du réacteur a été réalisée en utilisant un modèle hydrodynamique du lit fluidisé bouillonnant à deux phases et en ajoutant un schéma réactionnel à cette configuration¹⁸⁷. 6 mécanismes réactionnels ont été pris en compte (décomposition du CH₄, combustion de CO et H₂, reformage de CH₄ avec H₂O et avec CO₂ et la réaction catalytique du gaz à l'eau) par le modèle de réaction uniforme (1^{er} ordre). Le modèle a été comparé et validé avec les résultats expérimentaux obtenus avec le pilote 10 kWth précédemment décrit (représentation correcte des concentrations de CH₄, CO et H₂ en sortie de réacteur).

Les transporteurs à base de nickel ont également été étudiés dans des unités pilotes plus importantes, comme par exemple Ryu *et al.* (2010)^{179,180} qui ont étudié les performances du transporteur NiO/bentonite préparé par séchage par atomisation, dans une unité pilote de 50 kWth (KIER2, Korea : deux LFB interconnectés) avec du gaz naturel et du gaz de synthèse (ou syngas) comme combustibles. Les résultats obtenus montrent un bon fonctionnement (pendant 52 heures) de l'installation en régime permanent avec une conversion du combustible élevée (> 99%) et avec des faibles concentrations de CO en sortie du réacteur (< 1,5% volumique).

L'équipe de recherche de TUWIEN (Autriche) a également réalisé des études sur le transporteur NiO/NiAl₂O₄ (40/60% massique respectivement) dans une installation de 140 kWth^{41, 122,188} (configuration : deux LFC interconnectés) avec du gaz naturel comme combustible. Ils ont observé de bonnes performances du transporteur (conversion > 0,95, faible génération de produits secondaires et absence de cokage durant la phase de réduction).

Comme pour les matériaux à base de NiO, des études sur les transporteurs à base de cuivre ont été réalisées à l'échelle pilote (500 Wth¹⁸⁹ et 10 kWth^{43, 177}) principalement à l'ICB-CSIC (Saragosse, Espagne). Les performances de différents transporteurs d'oxygène préparés par imprégnation humide en utilisant CuO comme phase active et γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, MgAl₂O₄ et NiO/ γ -Al₂O₃ comme liants, ont été suivies. Les résultats obtenus lors des études réalisées

dans l'unité pilote de 10 kWth^{43, 177} (deux LFB interconnectés) montrent que les transporteurs à base de cuivre peuvent être utilisés à des températures élevées comprises entre 900 °C et 1000 °C sans problème de fonctionnement particulier. Les résultats indiquent également que ces transporteurs conservent une réactivité élevée, une bonne résistance à l'attrition et qu'aucune agglomération des particules n'a été observée. Il s'agit de la première étude montrant des performances correctes des transporteurs à base de cuivre sur des durées de fonctionnement importantes (200 heures). Ceci a permis de valider l'usage de ce type de transporteurs dans le procédé CLC.

L'unité pilote pressurisée de l'équipe "School of Energy and Power Engineering" de l'Université de Jiaotong de Xi'an¹⁷⁸ fonctionnant à une température maximale de 950 °C et à une pression constante de 0,3 MPa, a été utilisée pour étudier les performances du transporteur Fe₂O₃/CuO avec MgAl₂O₄ comme liant¹⁷⁸ (produit par mélange mécanique). L'étude a été effectuée avec le gaz de cokerie comme combustible pendant 15 heures de fonctionnement. Le transporteur présente une réactivité élevée sans aucune agglomération et une bonne résistance à l'attrition. La conversion maximale obtenue est de 92,3%.

II.6.3. Réacteurs à lit fixe en fonctionnement alternatif

Noorman *et al.* (2007)⁴⁶ ont proposé une nouvelle configuration pour le procédé CLC utilisant des **réacteurs à lit fixe en fonctionnement alternatif**. Cette configuration consiste à utiliser deux réacteurs à lit fixe en parallèle, dans lesquels le transporteur d'oxygène reste statique. Ces réacteurs sont équipés d'un système de vannes permettant le changement périodique du gaz d'alimentation afin de permettre l'exposition alternative du matériau, aux gaz réducteur et oxydant. A partir d'une étude théorique, ces auteurs ont montré pour la première fois, qu'il était possible d'utiliser ce type de configuration pour le procédé CLC⁴⁶. Toutefois, afin d'atteindre une efficacité énergétique élevée, un flux d'air à haute température doit être injecté dans la turbine à gaz placée en aval du réacteur. Noorman *et al.* (2007)⁴⁶ ont démontré (à partir de l'étude de faisabilité) que ceci pouvait être réalisé en utilisant au moins deux réacteurs à lit fixe placés en parallèle. A partir du suivi de la température, ils ont observé que les températures maximales atteintes par le système au cours de l'oxydation du transporteur d'oxygène, étaient indépendantes du débit massique de gaz et de la vitesse d'oxydation du transporteur d'oxygène. Ils ont également montré que les transporteurs à base de nickel, de fer et de manganèse présentaient les performances (en termes d'efficacité

d'oxydation) les plus élevées.

Ultérieurement, dans le but de valider les résultats obtenus précédemment, une étude complémentaire (Norman *et al.* (2010)⁴⁷) a été réalisée à l'aide d'un montage expérimental de 100 W construit à l'*Eindhoven University of Technology* (Eindhoven, Pays Bas). Le montage est décrit sur la Figure I.9 et consiste en un tube cylindrique en acier inoxydable (résistant aux hautes températures, de diamètre extérieur 35 mm, de diamètre intérieur 30 mm et de longueur 1500 mm), sur lequel 48 piquages ont été réalisés afin d'insérer des thermocouples de contrôle de températures pour déterminer les profils de température sur toute la longueur du lit au cours du temps. Pour limiter les pertes de chaleur radiales à travers la paroi du réacteur, celui-ci a été placé dans un boîtier isolant. En sortie du réacteur, les concentrations de CH₄, CO₂ et CO sont mesurées. Le transporteur d'oxygène utilisé dans cette étude est CuO/Al₂O₃ (12,5% en masse de CuO). Ce transporteur a été choisi simplement en raison de sa disponibilité (même si la température de fusion du cuivre est relativement basse, ce qui limite les utilisations industrielles possibles).

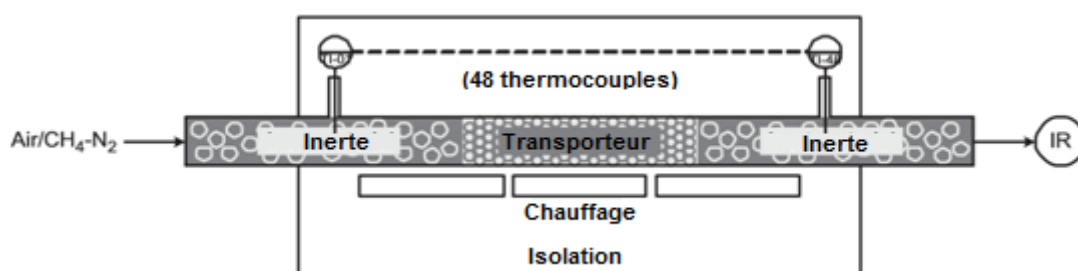


Figure I.9 : Schéma du réacteur à lit fixe utilisé dans le cadre de l'étude de Noorman *et al.* (2010)⁴⁷.

Au cours de cette étude, les auteurs ont constaté que l'augmentation de la température maximale et des profils de vitesse mesurés expérimentalement dans le lit fixe au cours des cycles d'oxydation, sont en accord avec les résultats obtenus à partir de l'étude théorique.

Ils ont également développé un modèle pour une particule¹⁹⁰ (Modèle Homogène de réaction gaz-solide non catalytique) et puis un modèle du réacteur intégrant celui de la particule¹⁹¹, afin d'étudier les vitesses d'oxydation et de réduction du transporteur d'oxygène au cours du procédé. Pour développer le modèle de la particule un Modèle Homogène a été utilisé, qui contrairement au Modèle du grain à Noyau Rétrécissant (MNR), néglige la variation de la porosité de la particule en fonction du taux de conversion. Ce modèle est constitué d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles (conservation de l'énergie, bilan de

matière et espèces chimiques). Les contributions diffusives des flux des espèces sont représentées par les équations de Fick généralisées, et il a été constaté que pour des systèmes relativement simples (comme ceux étudiés ici), ces équations peuvent bien représenter le processus, particulièrement lorsque les concentrations de gaz réactif sont faibles.

Dans le modèle de particule et de réacteur combinés, les bilans de matière et d'énergie sont résolus pour chaque position axiale, également à l'échelle de la particule. De cette façon une information détaillée sur les concentrations (axiales et/ou radiales) et sur les profils de température dans le lit fixe et dans la particule est obtenue.

Des études ultérieures réalisées par Hamers *et al.* (2013)¹⁹² ont approfondi l'étude et l'optimisation du fonctionnement des lit fixes en fonctionnement alternatif. Ils ont étudié l'effet de l'utilisation de gaz de synthèse comme combustible (au lieu du méthane). Ils ont pu constater que d'un point de vue thermodynamique, l'oxydation des gaz de synthèse est possible avec les quatre transporteurs d'oxygène les plus étudiés (nickel, cuivre, fer et manganèse).

Par la suite, une unité pilote de 1 kW a été construite et testée dans la même université¹⁹³. Même si précédemment il a été considéré que ce type d'installation n'était pas faisable pour le procédé CLC suite à l'agglomération des transporteurs d'oxygène, dans cette étude ils ont montré la faisabilité de ce mode de fonctionnement avec des conversions totales du gaz combustible.

III. Conclusion

Une des solutions envisagées pour permettre la diminution des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES) et particulièrement des émissions anthropiques de CO₂, est le captage et le stockage (CSC) au niveau des installations industrielles. Parmi les différentes technologies étudiées actuellement pour le captage du CO₂, le Chemical Looping Combustion (CLC) (ou combustion en boucle chimique) présente le plus grand potentiel, avec un coût de capture le plus faible possible.

La technologie CLC consiste à produire de l'énergie à partir de la combustion d'énergies fossiles (gaz naturel, charbon) ou de biomasse, en présence d'oxygène pur. Ce dernier est fourni par un oxyde métallique (appelé transporteur d'oxygène) qui s'enrichit en oxygène au contact de l'air et le restitue au contact de la charge à brûler, l'utilisation de ce transporteur d'oxygène permet d'éviter le contact direct entre l'air et le combustible. En sortie du réacteur de combustion, seuls les gaz CO₂ et H₂O sont émis. Ainsi, après une simple condensation de la vapeur d'eau produite, du CO₂ quasiment pur peut être obtenu. Le succès du CLC à échelle industrielle dépend donc des performances des oxydes métalliques utilisés dont les caractéristiques doivent répondre à de nombreux critères tels que des vitesses de réduction et d'oxydation élevées, une stabilité thermique, une résistance à l'attrition...

Les oxydes de métaux de transition comme NiO, CuO, Mn₃O₄ et Fe₂O₃, sont les plus performants et ont été proposés comme candidats potentiels pour le CLC. Ils sont généralement préparés sur des liants poreux (Al₂O₃, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, SiO₂, TiO₂ et ZrO₂ stabilisé à l'yttrium entre autres) qui augmentent la résistance mécanique des matériaux et assurent une plus grande surface pour la réaction.

Les transporteurs à base de nickel ont été les plus étudiés dans la littérature et malgré les inconvénients de ce type de matériaux (comme la toxicité et le coût de revient du nickel élevés), ils restent les plus appropriés pour être utilisés dans les procédés de combustion en boucle chimique du fait de leurs performances élevées (réactivité et capacité de transport d'oxygène importantes à températures élevées : 900 °C-1100 °C).

L'utilisation de l'oxyde de nickel en présence d'aluminate de nickel comme liant, constitue un des candidats les plus prometteurs, du fait notamment de la stabilité du liant au cours du fonctionnement à haute température. Toutefois des études ont révélé que l'aluminate de nickel pouvait partiellement réagir avec le combustible et être une source additionnelle d'oxygène pour la réaction de combustion.

Après une présentation des techniques et dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse, la suite de ce manuscrit est consacrée à l'étude des performances du transporteur NiO/NiAl₂O₄ vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et de la contribution éventuelle du liant en fonction des conditions de fonctionnement et ce, en mode cyclé en réacteur à lit fixe traversé.

CHAPITRE II

*Matériaux et dispositifs
expérimentaux utilisés*

Ce chapitre présente, dans un premier temps, les différents matériaux testés. La seconde partie décrit les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier les performances d'un transporteur d'oxygène lors de l'oxydation d'un combustible (monoxyde de carbone) à haute température et sa régénération, en mode cyclé. Un descriptif précis des différents protocoles utilisés est détaillé. Enfin, les différentes techniques analytiques utilisées pour suivre l'évolution structurale des matériaux au cours des essais seront présentées.

I. Matériaux utilisés

Deux types de matériaux ont été utilisés dans cette étude : le transporteur d'oxygène complet $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ et le liant seul NiAl_2O_4 . Ce transporteur a été retenu pour sa réactivité élevée lors des réactions d'oxydation et de réduction et sa haute stabilité thermique. Afin d'étudier précisément le rôle du liant sur les performances de ce transporteur, des essais ont également été réalisés sur le liant seul NiAl_2O_4 à titre comparatif et afin d'étudier l'évolution de ce liant au cours du régime cyclique à haute température.

I.1. Le transporteur d'oxygène

Le transporteur d'oxygène utilisé dans ce travail de thèse a été fourni par l'organisme de recherche IFP *Energie Nouvelles* (IFPEN). Il s'agit du matériau $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ dont la composition est la suivante :

- Teneur de la phase active oxyde métallique NiO : 60 % en masse
- Teneur du liant NiAl_2O_4 : 40 % massique.

Le matériau a été préparé par granulation humide dans un granulateur de type GUEDU. Les différentes étapes de la granulation sont : un pré-mélange des différents constituants sous forme de poudres microniques de NiO et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un mouillage, une granulation puis un séchage des granulés obtenus. Les granulés sont ensuite calcinés à 1200 °C pendant 2h et finalement tamisés entre 100 et 300 μm .

Afin d'augmenter au maximum le rapport de la concentration en CO injecté dans le mélange gazeux sur le nombre de moles de NiO présent dans le réacteur et tout en respectant une concentration maximale en CO injecté de 1% volumique (valeur maximale imposée par la gamme de mesure de nos analyseurs de gaz CO et CO_2), lors de certains essais, une dilution du lit de matériau a été effectuée avec du carbure de silicium SiC . Ce matériau,

thermiquement inerte, a été fourni par la Société VWR sous forme de poudre d'une granulométrie moyenne de 210 μm .

I.2. Les liants utilisés

Des études sur le liant seul (NiAl_2O_4) ont également été réalisées afin de déterminer la contribution de ce matériau sur les performances du transporteur complet. Deux lots différents ont été étudiés qui diffèrent de par leur méthode de synthèse :

- un premier lot noté **Liant (1)** : il a été synthétisé par la Société Cabot par spray-pyrolyse à partir des précurseurs nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et alumine gamma (Spectral 100). La poudre obtenue a ensuite été calcinée sous air à 800 °C puis à 1000 °C et ce, pendant 24 heures à chaque température. La mise en forme a été réalisée à l'IFPEN par pastillage et calcination à 600 °C. Les pastilles obtenues ont finalement été broyées et tamisées pour obtenir des particules de liant dont la taille se situe entre 125 et 300 μm .

- un second lot noté **Liant (2)** : IFPEN a réalisé le second lot de liant par calcination à 1200 °C pendant 24h à partir d'un mélange de poudres d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'alumine gamma finement broyées. Le mélange de poudres a été mis en forme par pastillage préalablement à la calcination. Les pastilles calcinées ont finalement été broyées et tamisées entre 100 et 300 μm .

La Figure II.1 représente des photographies des trois matériaux étudiés au cours de la thèse : le transporteur et les deux liants. Le transporteur $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ est une poudre de couleur verte due à la teneur élevée en oxyde de nickel. Les deux liants sont de couleur bleue, plus ou moins foncée. Leur couleur dépend de la teneur résiduelle en oxyde de nickel présent qui est fonction de la méthode de préparation. En effet, nous verrons dans les chapitres suivants que ces deux liants contiennent de faibles quantités de NiO qui diffèrent suivant le lot et qui peuvent expliquer la différence de nuance de couleur observée sur la Figure II.1.

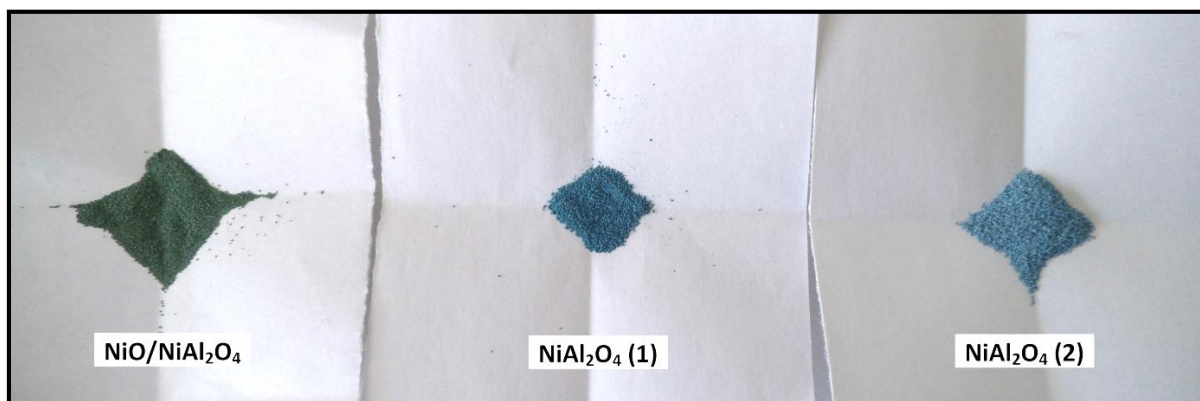


Figure II.1 : Photographies des échantillons de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$, NiAl_2O_4 (1) et NiAl_2O_4 (2).

II. Dispositifs et protocoles expérimentaux

L'étude des performances du transporteur d'oxygène et de son liant seul, en présence de monoxyde de carbone utilisé comme combustible, a été effectuée en mode cyclé à différentes échelles : en réacteur à lit fixe traversé et également par thermogravimétrie. L'objectif est d'étudier le comportement de ces matériaux en fonction des conditions opératoires et l'évolution de leur activité au cours des cycles et ce, dans deux configurations différentes.

II.1. Dispositif et protocole expérimentaux utilisés pour les essais en réacteur à lit fixe traversé

L'objectif des essais effectué avec ce dispositif expérimental est de réaliser une étude en mode cyclé des matériaux étudiés, avec l'analyse des gaz émis et la réalisation de bilans de matière, par un contrôle précis des conditions opératoires (température, débit de gaz, masse de matériau utilisé, concentration en combustible).

La Figure II.2 présente un schéma du montage de l'installation. Le montage expérimental est composé d'un dispositif d'injection des gaz dans un réacteur chauffé contenant le matériau étudié et d'une analyse en ligne des émissions gazeuses en sortie de réacteur.

La Figure II.3 présente deux photographies de l'installation utilisée. La première photographie (A) montre le système d'injection des gaz et la partie réacteur, la seconde (B), le système d'analyse de gaz en aval du réacteur.

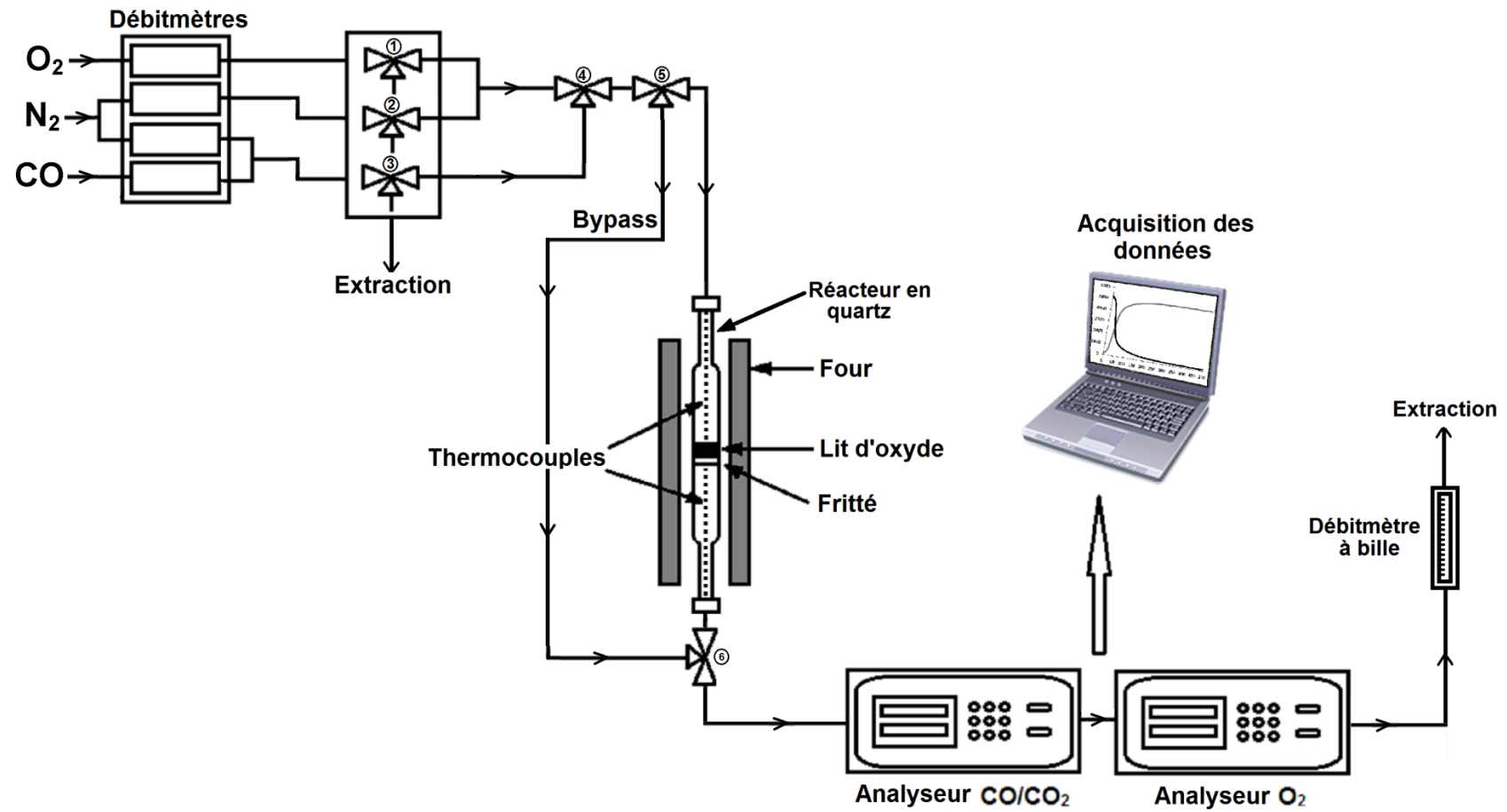


Figure II.2 : Schéma du montage expérimental en réacteur à lit fixe traversé.

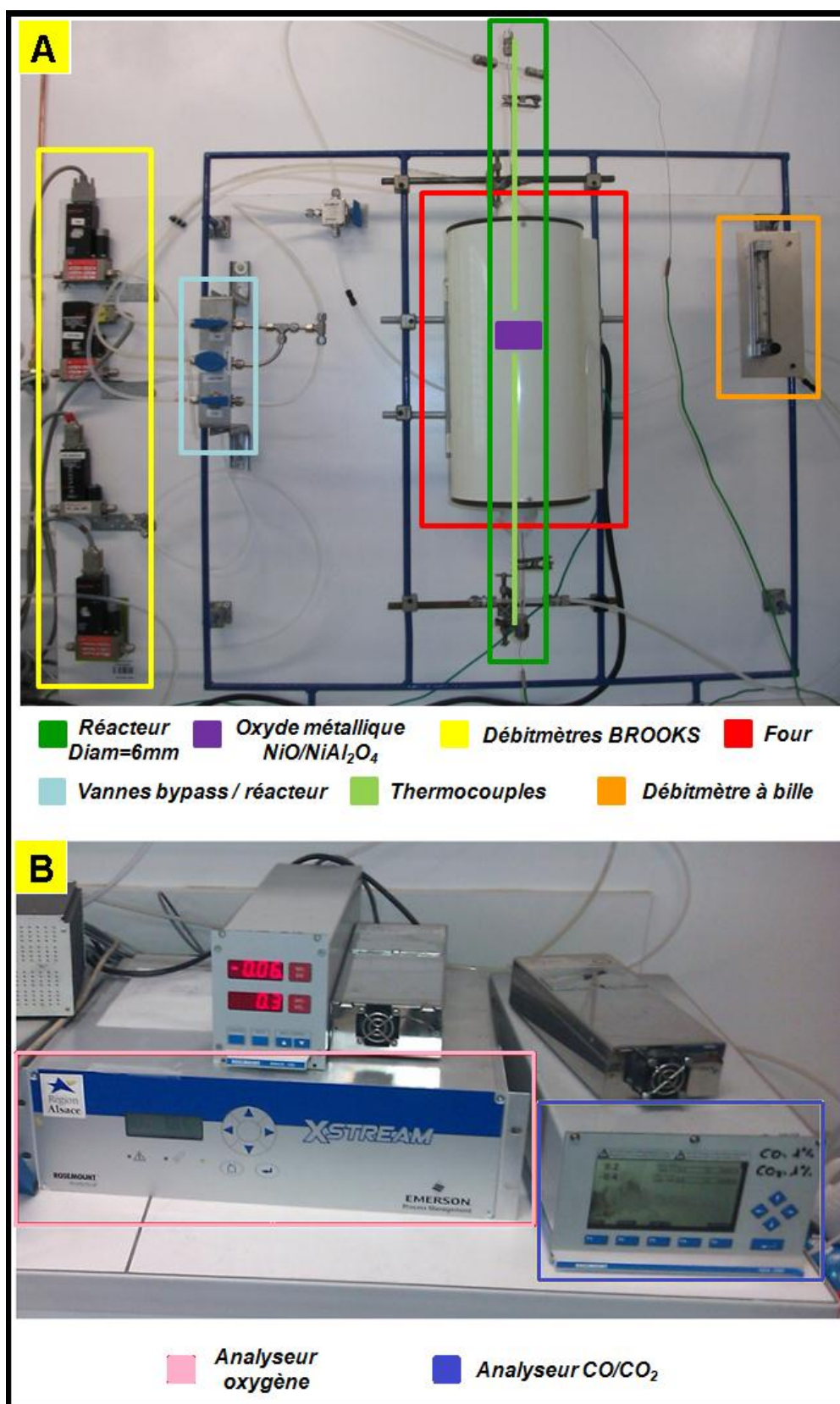


Figure II.3 : Photographies du dispositif expérimental : montage réacteur et injection des gaz (A) et analyseurs de gaz (B).

II.1.1. Système d'injection des gaz

L'introduction des gaz se fait par l'intermédiaire de bouteilles de composition fixe et connue, avec l'azote comme gaz vecteur. Le débit et la nature des mélanges gazeux injectés sont contrôlés par des débitmètres massiques BROOKS de type E et TR. Leur principe de fonctionnement garantit un débit indépendant de la pression en amont. Les ouvertures des débitmètres sont commandées à l'aide d'une console de type BROOKS 5850. Un débitmètre à bille situé en aval des analyseurs de gaz permet de vérifier le débit des gaz dans l'ensemble du dispositif expérimental. Un système de vannes 3 voies manuelles (vannes 1, 2 et 3 sur la Figure II.2) permet d'alterner le type de mélange gazeux injecté : oxydant ou réducteur, afin de réaliser l'étude en mode cyclé. Un circuit de dérivation des gaz (by pass) permet de vérifier la nature du mélange gazeux injecté et d'étalonner quotidiennement les analyseurs de gaz.

II.1.2. Le réacteur

Trois réacteurs en quartz différents ont été utilisés au cours de cette étude : respectivement de 6 mm, 12 mm et 16 mm de diamètre interne et d'épaisseur 1 mm, avec en leur centre un fritté de porosité 1 (diamètre des pores : 100 à 160 μm) sur lequel l'échantillon est déposé. Le réacteur est placé dans la zone isotherme d'un four tubulaire électrique (Pekly/Herrmann-Moritz équipé d'un corps de chauffe en Nickel-Chrome et d'un calorifugeage en fibres) disposé verticalement, qui assure une bonne régulation de la température dans le réacteur. La température à l'intérieur du réacteur est mesurée par deux thermocouples de type K placés à 2 mm du lit d'échantillon pour le thermocouple supérieur et à 2 mm du fritté pour celui inférieur. Le profil thermique du four a été réalisé en statique. La consigne du four a été réglée de manière à avoir une zone isotherme (à 750 °C) de 4 cm où l'écart de température n'excède pas 5 °C.

Le réacteur le plus utilisé au cours de ce travail a été celui de 6 mm de diamètre interne. Ce réacteur de faible taille permet de travailler à la fois avec une quantité d'oxyde métallique minimale tout en gardant une hauteur de lit significative permettant de limiter les chemins préférentiels du gaz lors de la traversé du lit de poudre. La faible masse de transporteur engagée permet ainsi d'augmenter au maximum le rapport de la concentration en CO injecté sur la quantité d'oxyde métallique présent, afin de pouvoir réaliser une étude de sensibilité des paramètres opératoires sur les performances du transporteur.

II.1.3. Analyse des gaz

Les concentrations des gaz CO, CO₂ et O₂ en sortie de réacteur sont mesurées en continu par des analyseurs de gaz spécifiques ayant une fréquence de mesure élevée (une mesure par seconde) et permettant d'établir des bilans quantitatifs sur la totalité d'une expérience. Les analyseurs utilisés au cours de cette étude sont des analyseurs commerciaux étalonnés quotidiennement à l'aide de bouteilles de gaz étalon qui assurent la précision des mesures. L'incertitude de mesure donnée par le constructeur est au maximum de 1% de la pleine échelle utilisée.

- L'analyse du **CO et du CO₂** a été réalisée par un analyseur à absorption infrarouge non dispersive ROSEMOUNT NGA 2000. La mesure est basée sur les propriétés d'absorption du CO et CO₂ dans le domaine de l'infrarouge. Son échelle de mesure est de 0 à 1% volumique pour le CO et pour le CO₂.

- L'analyse du dioxygène a été effectuée par un analyseur ROSEMOUNT Xstream. Il s'agit d'un analyseur de type paramagnétique avec deux gammes de mesure (0 - 20% et 0 - 100% en O₂).

L'analyse des traces de dioxygène dans le dispositif expérimental (concentrations en O₂ résiduelles de l'ordre de la dizaine de ppm) a été réalisée, quant-à-elle, par un micro chromatographe (μ GC) CP-4900 de la marque VARIAN, équipé d'un tamis moléculaire 5Å (permettant de séparer H₂, O₂, N₂, Ne, CH₄ et CO) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et les conditions opératoires de l'analyse ont été optimisées (T_{colonne}=110 °C, P=150 kPa) pour obtenir une bonne séparation des pics de N₂ et d'O₂. Les pics obtenus sur chaque chromatogramme permettent la quantification de la concentration en dioxygène en sortie du réacteur à chaque instant (après étalonnage).

Les signaux des analyseurs de gaz et des thermocouples sont récupérés et transférés sur ordinateur par des modules NUDAM. L'interface LABVIEW permet la visualisation et l'enregistrement des données en temps réel sur ordinateur (enregistrement des données toutes les secondes), pendant toute la durée des tests.

II.1.4. Mise en sécurité de l'installation

La mise en sécurité du montage expérimental est assurée par une vanne de sécurité trois voies (vanne n°4 sur la Figure II.2). Placée avant le réacteur, elle permet d'éviter de mélanger le gaz combustible et le comburant (CO et air respectivement).

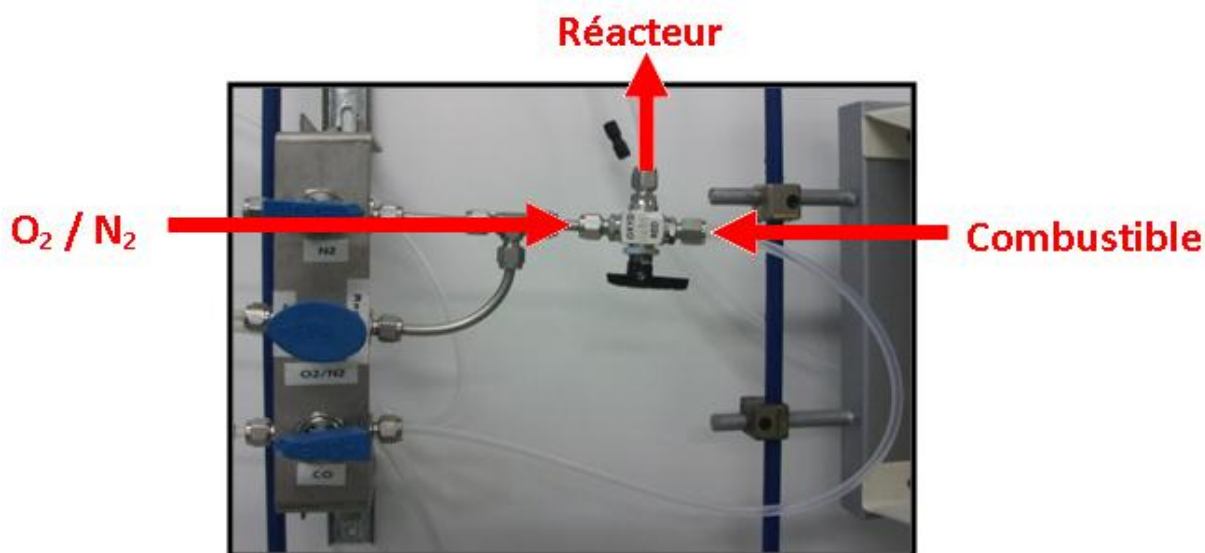


Figure II.4 : Vanne de sécurité 3 voies.

II.1.5. Conditions opératoires

Différents échantillons ont été testés dans le réacteur à lit fixe traversé : le transporteur seul, les deux liants et un mélange transporteur/ SiC . Pour chaque essai, la masse d'échantillon utilisée est calculée afin d'avoir une hauteur de lit de 5 mm. La densité apparente a été déterminée pour chaque échantillon en remplissant une fiole de capacité de 1 mL avec le matériau brut et en mesurant sa masse. Ainsi, suivant la densité des échantillons testés qui varient entre 1420 et 2220 kg m^{-3} , différentes masses ont été engagées dans le réacteur, comprises entre 0,20 et 0,28 g (pour le réacteur de diamètre interne 6 mm).

II.1.6. Déroulement des essais

Les essais dans le réacteur à lit fixe traversé ont été réalisés en mode cyclé sous différentes atmosphères gazeuses et températures. Il s'agit d'étudier les performances des matériaux durant la phase d'oxydation du CO et leur régénération au cours de cycles successifs d'oxydation et de réduction (du matériau), à haute température. Deux protocoles différents ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse, qui diffèrent seulement par l'étape de régénération (oxydation) du matériau. Cette étape est soit réalisée en montée en

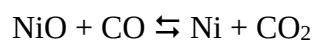
température, de l'ambiante à la température de la réduction (protocole1), soit effectuée directement à la même température que celle de la réduction (protocole 2). Les deux protocoles utilisés pour le mode cyclé sont détaillés ci-après.

Le déroulement des cycles selon le **protocole 1** consiste en une oxydation préliminaire de l'échantillon, en montée en température, de la température ambiante jusqu'à la température de fonctionnement (750 °C - 900 °C), avec un débit d'air fixé entre 20 et 60 NL h⁻¹ et une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹. Une fois la température du four stabilisée, une étape d'inertage sous azote (d'environ 10 min) est effectuée afin d'éliminer toute trace de dioxygène dans le dispositif. Après l'inertage, l'étape de réduction a lieu sous un mélange gazeux contenant le gaz réducteur CO (dont la concentration est comprise entre 0,1 et 1% vol.) dilué dans l'azote, avec un débit total fixé entre 20 et 60 NL h⁻¹. L'étape de réduction est considérée comme terminée lorsque la valeur de la concentration en CO₂ est stable et proche de 0 et que la valeur de la concentration en CO en sortie du réacteur est proche de celle injectée. Pour les cycles suivants, après la réduction, l'échantillon est refroidi sous azote jusqu'à la température ambiante, avant de recommencer une nouvelle étape d'oxydation (régénération de l'oxyde) sous air.

Le déroulement des cycles selon le **protocole 2** est similaire à celui du protocole 1 en ce qui concerne le premier cycle. Pour les cycles suivants, l'échantillon n'est pas refroidi jusqu'à température ambiante avant la phase d'oxydation, qui est réalisée à la même température que celle de la réduction (nommée température de fonctionnement).

II.1.7. Expression des résultats

La capacité d'échange de l'oxygène de nos matériaux au cours des cycles, a été déterminée à partir de l'intégration des courbes de percée représentant les concentrations en CO et en CO₂ en sortie de réacteur au cours de l'étape de réduction. Le détail du calcul sera donné dans le chapitre III. Cette capacité d'échange de l'oxygène correspond dans ce cas précis à la capacité de réduction du matériau. En effet, la réduction d'une mole de NiO (présent dans l'échantillon) en Ni libère une mole d'oxygène servant à l'oxydation d'une mole de CO injecté :



Le terme capacité « de réduction » du matériau sera employé dans la suite du manuscrit.

II.2. Etudes thermogravimétriques

Les performances du transporteur d'oxygène ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$) et du liant (aluminat de nickel) ont également été étudiées au cours d'analyses thermogravimétriques, à titre comparatif. Cette technique d'analyse mesure l'évolution de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une augmentation linéaire de température au cours du temps (mode anisotherme) ou lorsque la température est constante (étude en mode isotherme). L'échantillon est placé dans une atmosphère gazeuse contrôlée et les courbes obtenues représentent l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température.

Les essais de thermogravimétrie ont été réalisés dans une thermobalance à réacteur en quartz vertical de marque SETSYS TG12 SETARAM permettant d'atteindre une température maximale de 1200 °C (Figure II.5). L'échantillon est déposé dans une nacelle en quartz et la masse engagée est de 10 mg. Les débits de gaz sont ajustés à l'aide de débitmètres massiques à 15 NL h⁻¹. Les essais en mode cyclé ont été réalisés selon le protocole 2 décrit précédemment (régénération du matériau à haute température). Le mélange gazeux utilisé au cours de l'étape de réduction est composé de 4000 ppm de CO dans l'azote, l'oxydation est réalisée, quant-à-elle, sous air. La température de fonctionnement est fixée entre 750 °C et 900 °C. Entre chaque phase de réduction et d'oxydation, de l'azote est injecté afin d'éviter le mélange entre le comburant et le combustible.

Au cours de ces expériences de thermogravimétrie, la variation de la masse volumique des gaz injectés avec la température, modifie la poussée d'Archimède sur la nacelle et crée ainsi une prise de masse fictive qui est enregistrée et soustraite (ligne de base) à tous les thermogrammes obtenus.

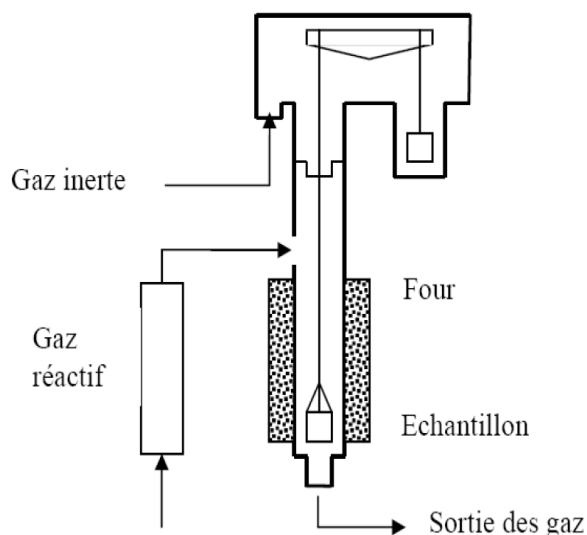


Figure II.5 : Schéma de la thermobalance SETSYS TG12 de SETARAM.

III. Méthodes de caractérisation

Afin de mieux comprendre l'évolution des performances du transporteur et des deux liants au cours des cycles, il a été nécessaire de caractériser leurs propriétés à différentes étapes de l'opération. Les techniques de caractérisation utilisées sont présentées ci-après.

III.1. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X est une technique d'analyse physico-chimique basée sur l'interaction des rayons X avec la matière. Elle est utilisée pour identifier la nature et la structure cristalline de composés cristallisés.

Cette technique a été utilisée afin d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans le transporteur et le liant. Les analyses DRX ont été réalisées sur des échantillons tassés dans des capillaires en verre, à l'aide d'un diffractomètre Stadi-P STOE (équipé d'un détecteur PSD, géométrie Debye-Scherrer ou transmission). L'émission radiative du cuivre lors de la transition énergétique $K\alpha_1$ a été utilisée. L'identification des phases cristallines a été réalisée à partir de la base de données de l'ICDD (*International Center of Diffraction Data*).

Afin de pouvoir réaliser des mesures de la quantité de NiO présent dans le liant, la méthode des ajouts dosés a été utilisée en DRX. La quantification des phases cristallines est effectivement possible par DRX à partir de l'intégration de l'aire des pics de diffraction. Toutefois, l'intensité de ces pics de diffraction pour une phase donnée, va dépendre de la

matrice de l'échantillon et de la quantité de matériau analysé. Il est donc nécessaire de réaliser toutes les mesures à partir d'une même quantité d'échantillon et avec une matrice identique. C'est pourquoi la méthode des ajouts dosés a été utilisée dans ce cadre : il s'agit d'ajouter des quantités connues du composé à doser (ici NiO) dans l'échantillon à analyser et de réaliser le diffractogramme correspondant. Une droite d'étalonnage (représentant l'aire du pic de diffraction en fonction de la concentration en NiO ajouté) peut ainsi être obtenue et par extrapolation de cette droite, il est possible de déterminer la quantité de NiO initialement présent dans le matériau. Bien entendu, Il faut s'assurer que toutes les analyses de DRX soient réalisées avec la même quantité d'échantillon.

III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

Les analyses de surface par microscopie électronique vont permettre d'obtenir sur la matière solide, des informations résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons monocinétique avec un volume microscopique (dont une des dimensions est proche ou inférieure au micron) d'un échantillon étudié. Les informations obtenues portent sur la morphologie du matériau (imagerie électronique) ou sur sa composition (analyse qualitative et quantitative).

Le microscope électronique à balayage est une enceinte sous vide secondaire dans lequel un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons balaie la surface de l'échantillon selon deux directions. Ce sont principalement les électrons secondaires (ayant une énergie inférieure à 50 eV) émis par le matériau excité qui vont permettre après détection, de reconstruire une image en trois dimensions de la surface du matériau étudié, à fort grossissement, avec une résolution inférieure à 5 nm et une grande profondeur de champ¹⁹⁴. La microanalyse X de surface est également possible par la détection des rayons X émis par la matière excitée, analysés par un spectromètre à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray spectrometer*, EDX). Ainsi une image par émissions de rayons X d'un élément donné peut être obtenue en donnant une carte de répartition de cet élément dans une couche superficielle de 1 μm d'épaisseur.

Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées au laboratoire IS2M de l'Université de Haute-Alsace (UHA) sur un microscope Philips XL30

FEG équipé d'un spectromètre d'analyse dispersif d'énergie. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Qualité du vide au sein du MEB : pression inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ bars
- Tension du faisceau d'électrons : 7 kV.

Deux sortes d'analyses différentes ont été réalisées sur nos matériaux pour la caractérisation par MEB : des analyses sur échantillon non transformé, qui permettent d'obtenir des informations sur l'état de surface des particules ; des analyses sur section polie, qui renseignent à la fois sur la structure de l'intérieur et de la surface des grains.

La préparation des échantillons non transformés consiste à déposer l'échantillon sur un support en aluminium, à le fixer ensuite avec un adhésif en carbone et enfin à le recouvrir d'une fine couche d'or (inférieure à 100 nm) par pulvérisation cathodique (métallisation), afin de le rendre conducteur et permettre ainsi la génération d'électrons secondaires.

La préparation des sections polies consiste d'abord à enrober les grains dans une résine liquide de type époxy (Epoxyure de la marque Buehler). La réticulation de la résine se fait pendant 24h à température ambiante suivie d'un démoulage. Les particules enrobées dans la résine sont ensuite polies avec des disques abrasifs en carbure de silicium de plus en plus fins (P160, P400, P800, P1200). Le polissage final se fait sur feutre imprégné d'une suspension diamantée (1 μ m). La section polie est finalement nettoyée à l'éthanol au bain à ultrason (pendant 1 min) et puis séchée à l'air ambiant.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser l'évolution de la microstructure des particules de transporteur d'oxygène au cours de son fonctionnement en mode cyclé.

III.3. Réduction en Température Programmée (TPR)

La Réduction en Température Programmée (TPR) est une technique principalement utilisée dans le domaine de la catalyse hétérogène qui permet de caractériser la phase active (quantification du nombre de sites actifs) déposée sur des supports solides poreux^{195–197}. Elle est basée sur la quantification de l'hydrogène consommé au cours de la réduction de la phase active par H₂ en montée de température. L'hydrogène est analysé en général, par un détecteur à conductivité thermique. Ces TPR peuvent également être réalisées dans une thermobalance sous flux d'hydrogène : dans ce cas la perte en masse de l'échantillon au cours de la réduction

est enregistrée afin de quantifier et déterminer la nature des sites actifs.

Nous avons donc utilisé cette technique afin de quantifier la quantité de NiO présent dans nos matériaux lors d'essais en thermogravimétrie au cours du traitement thermique sous flux d'hydrogène^{106, 198–200}. En effet, NiO se réduisant à plus basse température (entre 350 et 600 °C) que le liant NiAl₂O₄ (qui se réduit vers 800-1000 °C), il est ainsi possible, à partir de la variation de masse enregistrée vers 350-600 °C, de quantifier la quantité de NiO présent dans l'échantillon analysé.

Les TPR ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance SDT Q-600 de marque TA, qui permet de réaliser simultanément des analyses thermogravimétriques couplées à de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une plage de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500 °C. Le débit du mélange gazeux contenant l'hydrogène a été fixé à 6 NL h⁻¹, avec une concentration en H₂ injecté de 5% vol. dans l'azote. La vitesse de chauffe a été fixée à 2 °C min⁻¹ avec une montée en température de l'ambiante jusqu'à 1200 °C.

CHAPITRE III

Etude du transporteur d'oxygène

NiO/NiAl₂O₄

Ce chapitre présente les résultats obtenus avec le transporteur d'oxygène (NiO/NiAl₂O₄). Une première partie est consacrée à la validation du dispositif expérimental (réacteur à lit fixe traversé) utilisé pour réaliser les essais. Le bon fonctionnement des analyseurs, la répétabilité des cycles et les bilans de matière ont ainsi été vérifiés. Le transport convectif dans le réacteur a également été étudié expérimentalement par évaluation de la distribution de temps de séjour. Après la validation du montage, une étude de l'influence de différents paramètres de fonctionnement (température, phase d'oxydation et débit) sur les performances du transporteur a été réalisée. Des modifications structurales du matériau ont été mises en évidence par microscopie électronique à balayage, en fonction des paramètres opératoires utilisés. Dans une troisième partie, un plan d'expériences a été utilisé afin d'étudier précisément l'influence de trois paramètres de fonctionnement (température, débit et rapport CO/NiO) sur deux réponses (capacité totale de réduction et temps de croisement). Enfin, la quatrième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des cinétiques réactionnelles. Tout d'abord, une estimation macroscopique de la vitesse de réaction a été réalisée (à l'échelle du lit du transporteur). Pour cela, trois modèles cinétiques fréquemment utilisés dans la littérature ont été testés pour représenter au mieux la réaction de réduction de NiO par le monoxyde de carbone. Enfin, une modélisation monodimensionnelle du lit fixe a été réalisée.

I. Validation du dispositif expérimental

Le premier objectif de ces travaux de thèse a été de valider le dispositif expérimental et le protocole opératoire utilisés pour pouvoir étudier et comparer les performances du transporteur d'oxygène (TO) à échelle laboratoire (lit fixe traversé). Pour cela, différentes séries de cycles d'oxydation-réduction ont été réalisées avec le transporteur d'oxygène NiO/NiAl₂O₄ et CO comme combustible. Différents paramètres opératoires ont ainsi été testés afin de vérifier le bon fonctionnement du dispositif.

I.1. Répétabilité des cycles

Une étude de la répétabilité des cycles d'oxydation-réduction a été effectuée, avec comme objectif de vérifier le bon fonctionnement des analyseurs et du dispositif utilisés. 5 cycles d'oxydation-réduction successifs ont été réalisés avec un réacteur de 16 mm de diamètre intérieur. La masse introduite dans le réacteur est de 1,83 g (calculée afin d'avoir une hauteur de lit de 5 mm). Le protocole expérimental utilisé est le protocole 1 (décrit dans le

chapitre II, section II.1.6), pour lequel l'oxydation est réalisée sous air en montée de température (10 °C min⁻¹) : de la température ambiante à la température de fonctionnement (750 °C dans ce cas). Le débit de gaz injecté est fixé à 50 NL h⁻¹ sur toute la durée du cycle.

La Figure III.1 présente l'évolution des concentrations de CO et de CO₂ mesurées par les analyseurs en sortie de réacteur au cours du cycle de réduction. Au début du cycle de réduction, tout le CO injecté réagit avec NiO pour former CO₂ et donc la concentration de CO₂ mesurée est approximativement égale à la concentration de CO injecté (2000 ppm). Lorsque la quantité d'oxygène disponible dans le système devient plus faible (c'est-à-dire quand la quantité de NiO qui a été réduit augmente), une partie du CO injecté commence à sortir sans réagir. A la fin du cycle de réduction, tout l'oxygène disponible provenant de NiO a réagi : la concentration de CO₂ sortant tend vers 0 et celle de CO en sortie de réacteur, vers la valeur de CO injecté.

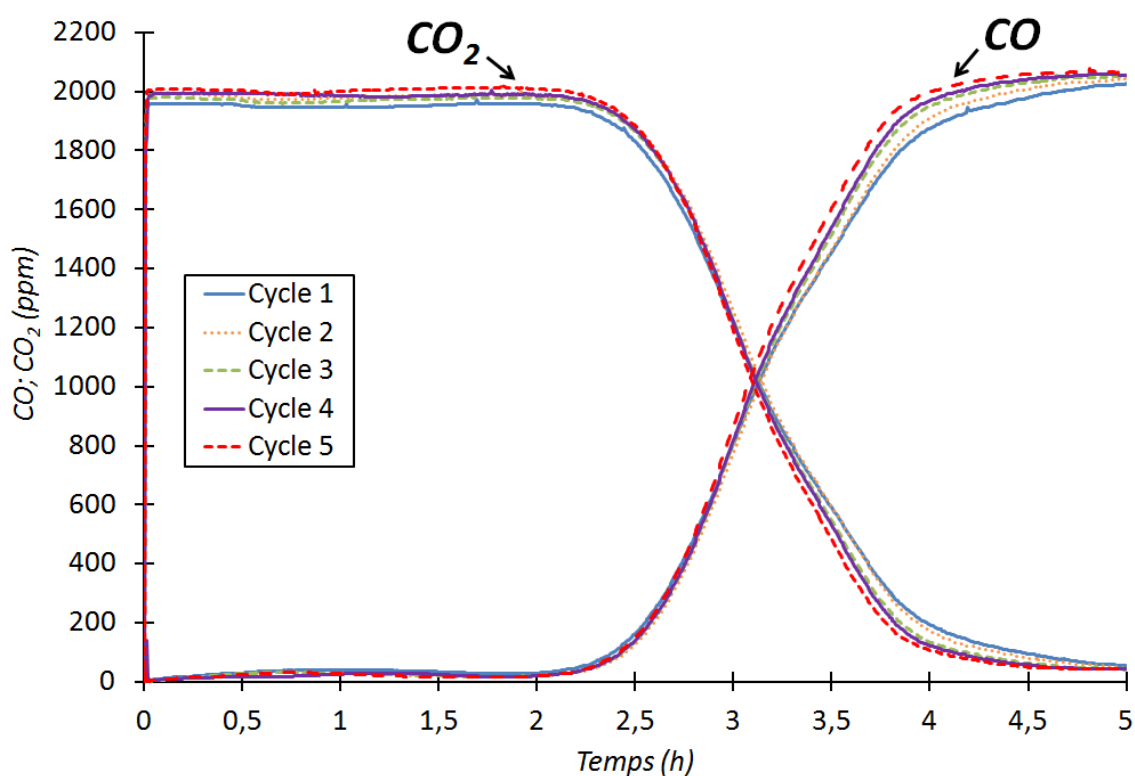


Figure III.1 : Cycles de réduction de 1,83g de NiO/NiAl₂O₄ (réacteur de 16mm de diamètre, oxydation en montée de température, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹) : évolution des concentrations de CO et de CO₂ en fonction du temps.

Les 5 cycles de réduction représentés sur la Figure III.1 sont répétables (les courbes de percée sont quasiment superposables), et le point d'intersection des courbes de CO et de CO₂ est le même pour les cinq cycles.

Au cours de cette première série de cycles, il a été observé que le premier cycle réalisé sur le transporteur (non représenté sur la Figure III.1) que nous appellerons "cycle d'activation" n'est pas forcément reproductible. Ce cycle d'activation n'est donc pas pris en compte pour l'analyse et la discussion des résultats.

Au cours de tous les essais, les profils de concentrations de CO et de CO₂ ont été systématiquement mesurés et utilisés (au cours de l'étape de réduction) pour les calculs du nombre de moles d'oxygène échangées. Toutefois, par soucis de clarté, seul un des deux profils (CO ou CO₂) sera représenté sur les figures suivantes.

I.2. Présentation des réponses étudiées au cours des cycles

Différentes études ont été réalisées afin de comprendre la réactivité et l'évolution des performances du transporteur d'oxygène. Pour cela, des fonctions représentatives (réponses) ont été étudiées en fonction des paramètres opératoires utilisés.

I.2.1. Capacité Totale de réduction (CT) : bilan de matière

Une des réponses étudiée au cours des cycles de réduction est la capacité totale de réduction du transporteur d'oxygène dans les conditions de fonctionnement. Cette capacité de réduction correspond au nombre total de moles de CO₂ produites (ou de moles de CO consommées) au cours de l'étape de réduction et est calculée par intégration des courbes de percée. L'intégration des courbes de percée est effectuée sur toute la durée de la réduction jusqu'à la stabilisation des signaux de CO et de CO₂ (à la valeur proche de 0 pour le CO₂ et à celle de la concentration en CO injecté pour le CO mesuré). Elle correspond au nombre total de moles d'oxygène échangées entre le transporteur et le combustible et correspond à la capacité d'échange de l'oxygène du matériau.

Cette capacité totale de réduction est soit exprimée en fonction de la masse de matériau introduite dans le réacteur (moles de CO₂ produites / g de NiO/NiAl₂O₄), soit pondérée par rapport au nombre de moles d'oxygène disponibles sur le matériau, estimé au

nombre total de moles de NiO sur le transporteur.

Pour les 5 cycles de réduction présentés sur la Figure III.1, les capacités totales de réduction calculées sont données sur le Tableau III.1 :

Tableau III.1 : Quantité de CO₂ produit et de CO oxydé au cours des cycles de réduction (1,83 g de NiO/NiAl₂O₄, réacteur de 16 mm de diamètre, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹).

	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄	Moles de CO oxydées / g NiO/NiAl ₂ O ₄
Cycle 1	$7,77 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$8,24 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$
Cycle 2	$7,88 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$8,26 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$
Cycle 3	$7,75 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$8,16 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$
Cycle 4	$7,77 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$8,12 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$
Cycle 5	$7,77 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$	$8,03 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \cdot 10^{-3}$

Considérant que l'oxygène disponible sur le transporteur d'oxygène provient uniquement de l'oxyde de nickel (selon l'équation III.1), $8,03 \cdot 10^{-3}$ moles d'oxygène par gramme de transporteur d'oxygène peuvent donc réagir pour former CO₂.



Les résultats présentés dans le Tableau III.1 montrent que les quantités de CO₂ produites et de CO consommées au cours des cycles de réduction correspondent quasiment à la quantité d'oxygène disponible sur l'oxyde métallique (provenant du NiO), pour l'ensemble des mesures. Ceci nous montre que toutes les particules de NiO sont réactives avec le combustible CO injecté, mais également valide les analyses de gaz et les bilans de matière qui en découlent.

Les valeurs des quantités de CO oxydé observées (calculées par intégration de la courbe de percée du monoxyde de carbone) parfois légèrement supérieures aux nombre de moles d'oxygène disponibles, sont dues en partie aux incertitudes de mesures des analyseurs de gaz et pourraient également provenir d'une activité intrinsèque du liant. Quelques auteurs^{88, 89,154} ont en effet observé avec du méthane, que le liant NiAl₂O₄ utilisé sur le transporteur pouvait dans certaines conditions, libérer de l'oxygène pouvant participer en partie à l'oxydation du combustible. Toutefois, cette réaction est extrêmement lente par

rapport à la réaction principale avec l'oxyde de nickel.

L'incertitude de mesure sur l'analyseur CO/CO₂ est donnée, quant-à-elle, par le constructeur à 1% maximum de la pleine échelle. Ce pourcentage est diminué avec un étalonnage journalier de l'analyseur. Afin d'estimer les erreurs pour chaque test expérimental, il a été considéré que l'erreur maximale de mesure sur l'analyseur CO/CO₂ était de ± 3 ppm. L'intégration de cette erreur pour chaque courbe en fonction du temps du cycle donne une erreur pour la capacité totale d'environ $0,02 \cdot 10^{-3}$ mole de CO₂ produite par gramme de NiO/NiAl₂O₄ (voir Tableau III.1).

I.2.2. Temps de croisement (tc)

Une deuxième fonction réponse étudiée au cours des cycles de réduction est le temps de croisement des courbes de percée de CO et de CO₂. Ce point correspond au temps pour lequel les concentrations de CO et de CO₂ sont les mêmes et correspond également à la moitié de la concentration de CO injecté. Ce temps de croisement dépend d'une part de la masse de transporteur introduite dans le réacteur (et donc de la hauteur du lit), du débit, de la concentration du combustible injecté et d'autre part, de la vitesse de réaction. Lorsque la masse introduite dans le réacteur augmente, le temps nécessaire pour réduire l'oxyde de nickel augmente, et donc le temps de croisement est plus important. De même si la concentration ou le débit de CO injecté sont plus élevés, la quantité de CO qui entre dans la partie réactive du lit est plus importante, ce qui a pour conséquence de diminuer le temps nécessaire pour réduire le transporteur d'oxygène.

I.2.3. La forme des courbes de percée de CO et de CO₂.

La forme des courbes des concentrations mesurées en sortie de réacteur au cours des cycles de réduction, peut donner des informations importantes pour comprendre les phénomènes qui se déroulent au sein du lit. Par exemple, une concentration importante de CO en sortie de réacteur en début de cycle pourrait révéler l'existence de chemins préférentiels du gaz combustible au sein du lit de transporteur d'oxygène.

I.3. Etude de la dynamique du mélange gazeux au sein du lit de transporteur

Afin de valider le montage expérimental utilisé (lit fixe traversé), la dynamique des gaz dans le lit de transporteur a été étudiée. Pour ce faire, les performances du transporteur dans trois réacteurs de diamètres différents ont été étudiées. De plus, une étude de la distribution de temps de séjour (DTS) a été effectuée afin d'estimer le comportement dynamique du fluide injecté dans le réacteur.

I.3.1. Comparaison de trois réacteurs de diamètres différents

Trois réacteurs de diamètres internes de 6 mm, 12 mm et 16 mm ont été étudiés dans les mêmes conditions de fonctionnement (débit de gaz, concentration de CO injecté et température) durant des cycles d'oxydation-réduction avec le transporteur NiO/NiAl₂O₄. La masse introduite dans chaque réacteur a été calculée afin d'avoir la même hauteur de lit dans les trois réacteurs. La Figure III.2 présente les courbes de percée de CO lors du premier cycle (après le cycle d'activation) réalisé avec chaque réacteur.

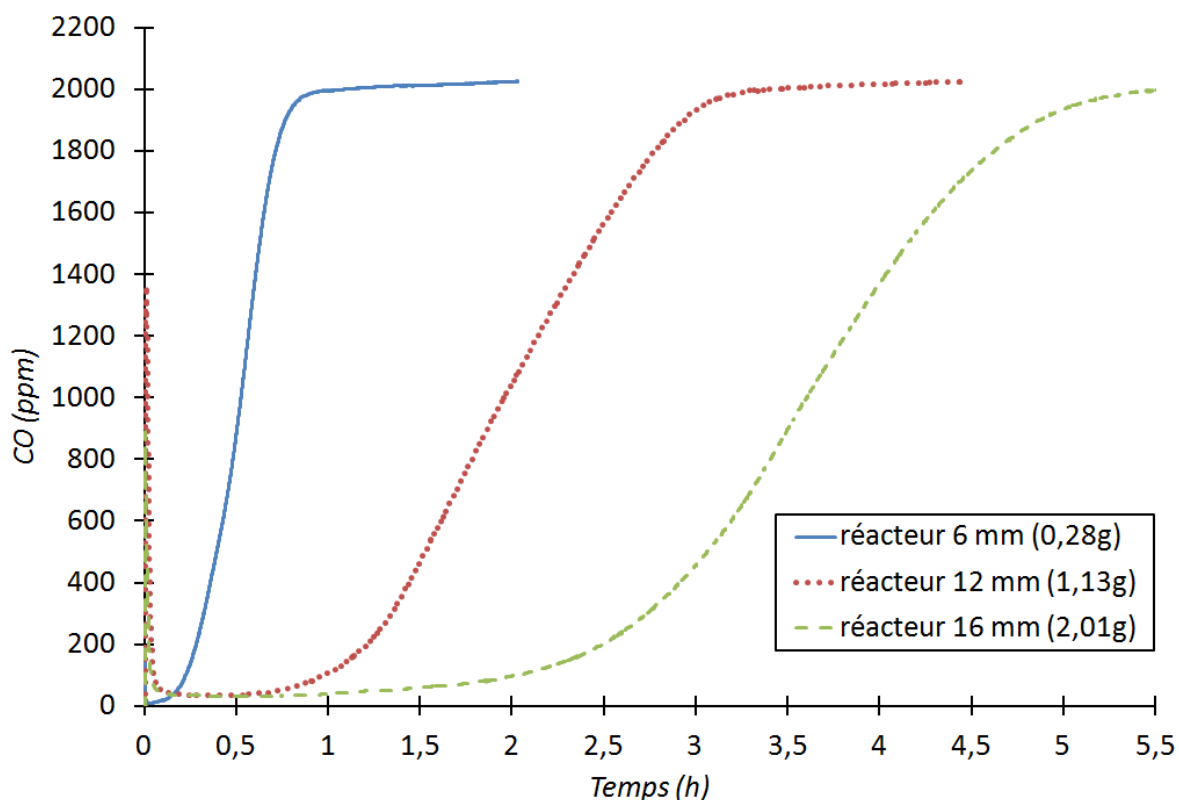


Figure III.2 : Cycles de réduction de NiO/NiAl₂O₄ réalisés dans trois réacteurs de diamètres différents (oxydation en montée de température, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹) : profils de concentration de CO en fonction du temps.

L'allure des courbes de percée de CO obtenues lors des cycles de réduction réalisés avec les trois réacteurs de diamètre différent est similaire. Tout le CO injecté est pratiquement oxydé au début de cycle, et à mesure que le temps de réduction augmente et que l'oxygène disponible sur le transporteur diminue, la concentration de CO en sortie du réacteur augmente pour atteindre la concentration injectée en fin de cycle.

Le temps nécessaire pour atteindre la concentration maximale de CO n'est pas le même pour les trois essais du fait des masses différentes de NiO/NiAl₂O₄ introduites dans les différents réacteurs (masses différentes pour conserver la même hauteur de lit). Par contre, le temps nécessaire pour consommer 50% de l'oxygène disponible sur le transporteur, rapportée à la masse introduite dans le réacteur, est quasiment le même pour les trois configurations.

Le nombre total de moles de CO oxydées (calculé par intégration des courbes de percée) au cours de la réduction par rapport à la masse de transporteur utilisé, est plus ou moins similaire pour les trois essais réalisés (voir Tableau III.2). La taille du réacteur utilisé n'influence pas la capacité totale du transporteur d'oxygène.

Tableau III.2 : Bilans molaires calculés pour les 3 cycles réalisés avec trois réacteurs de diamètre différent.

Diamètre réacteur	Moles de CO oxydées	Masse de NiO/NiAl ₂ O ₄	Moles de CO oxydées par gramme de NiO/NiAl ₂ O ₄
6 mm	2,46 10 ⁻³	0,28	8,8 10 ⁻³
12 mm	9,37 10 ⁻³	1,13	8,3 10 ⁻³
16 mm	1,70 10 ⁻²	2,01	8,5 10 ⁻³

I.3.2. Détermination de la distribution de temps de séjour (DTS)

Afin d'estimer la dynamique du fluide dans le réacteur utilisé, une étude de distribution de temps de séjour a été réalisée. La DTS est une étude pseudo-expérimentale utilisée pour caractériser l'écoulement du fluide et obtenir des informations sur les transferts de matière ayant lieu dans le réacteur. Plus précisément, le comportement réel du fluide dans le réacteur est modélisé par une combinaison de réacteurs idéaux.

Les expériences réalisées afin de déterminer la DTS ont consisté à injecter un échelon d'un traceur dans le réacteur (concentration nulle à une concentration connue puis retour à la concentration nulle) et à mesurer et étudier la concentration en sortie du réacteur.

Pour cela, le réacteur de plus grand diamètre (16 mm) a été utilisé. Le traceur choisi est le dioxygène, qui ne réagit pas avec l'échantillon de NiO/NiAl₂O₄ à l'état oxydé. Un échelon de concentration de 20,55% vol. d'O₂ dans l'azote est injecté dans le système pendant 60 secondes avec un débit total de 50 NL h⁻¹ (Re = 74 < 1500 : écoulement laminaire). La réponse des analyseurs est enregistrée en temps réel. Deux expériences différentes ont été réalisées : la première sans lit de transporteur et la deuxième avec un lit de 1,83 g de NiO/NiAl₂O₄ (soit environ 5 mm d'épaisseur). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.3 :

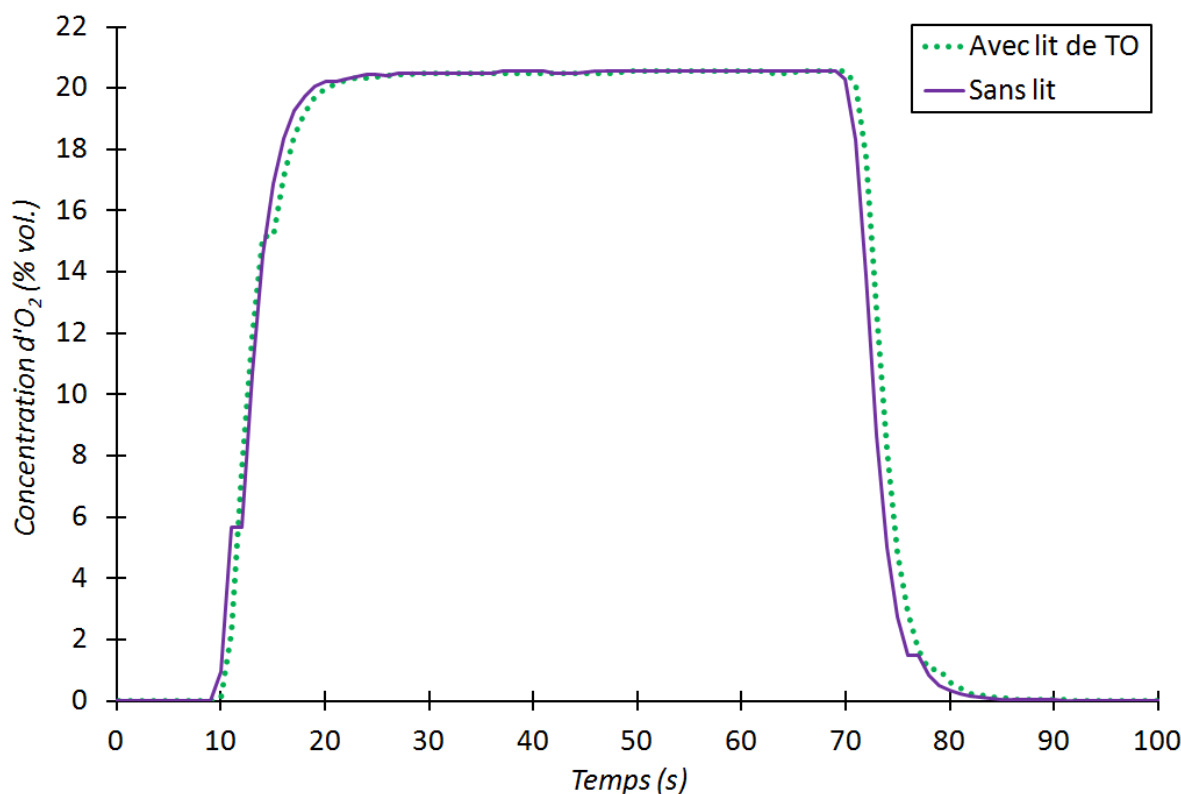


Figure III.3 : Distribution de temps de séjour : profils des concentrations de dioxygène en sortie du réacteur en fonction du temps.

Les deux profils de concentration (avec le lit de transporteur d'oxygène ou sans lit) sont pratiquement identiques. Le temps de réponse entre l'injection du traceur dans le

montage expérimental ($t = 0$) et la réponse de l'analyseur est d'environ 15 s. En réalisant les mêmes analyses en by-pass (le gaz ne traverse pas le réacteur) des résultats similaires sont obtenus. A partir de la réponse observée, le réacteur se comporte comme un réacteur à écoulement piston avec diffusion axiale. Les résultats obtenus peuvent être étendus aux réacteurs plus petits car le comportement dynamique sera sensiblement le même dans un réacteur avec un diamètre inférieur.

L'échelon introduit pendant cette étude est de 20,55% vol. de dioxygène pendant 60 secondes. Le nombre de moles introduites dans le système pendant cette période et le nombre de moles en sortie du réacteur (intégration de la courbe de concentration de dioxygène) ont été calculés. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau suivant:

Tableau III.3 : Comparaison de l'oxygène théorique injecté dans le réacteur et celui mesuré expérimentalement en sortie du réacteur.

Moles introduites pendant 60 s	Moles calculées par intégration avec lit	Moles calculées par intégration sans lit
$7,65 \cdot 10^{-3}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$7,77 \cdot 10^{-3}$

La quantité calculée de dioxygène introduit est similaire à celle déterminée à partir de l'analyse de gaz, ce qui indique également le fonctionnement correct de l'analyseur d'oxygène utilisé.

I.4. CO₂ observé en fin des cycles de réduction

Au cours des premiers cycles d'oxydation réduction réalisés, il a été observé qu'à la fin des cycles de réduction, les concentrations de CO et de CO₂ étaient stables, mais que celle de CO₂ ne revenait pas complètement à zéro (< 60 ppm) (Figure III.4).

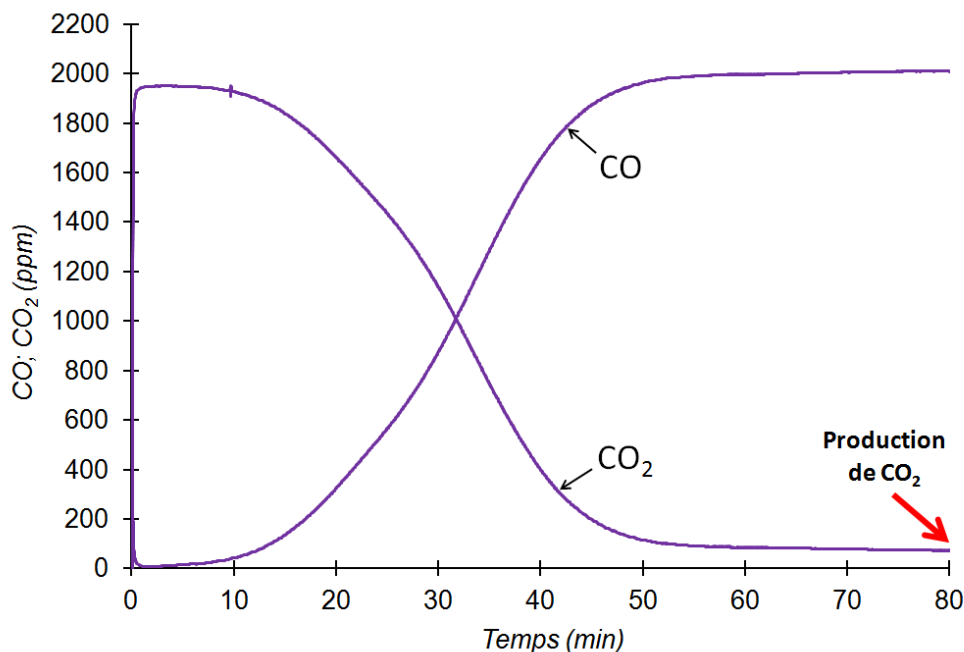


Figure III.4 : Cycle de réduction de 0,28 g de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ (réacteur de 6 mm de diamètre, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹).

Ces traces de dioxyde de carbone présentes en fin de cycle ne sont pas observées lorsqu'on fait passer le gaz par le by-pass (même mélange injecté mais à température ambiante), ce qui prouve qu'il n'y a pas de dysfonctionnement de l'analyseur utilisé.

La production de CO_2 en fin de cycle pourrait être due à différents facteurs : présence éventuelle d'oxygène dans le montage expérimental, traces d'oxygène présentes dans l'azote injecté (azote provenant du réseau de gaz du laboratoire) ou une possible réactivité du liant NiAl_2O_4 .

Afin de comprendre l'origine de cette production de CO_2 en fin de cycle, la présence d'éventuelles traces d'oxygène dans le dispositif expérimental (étude décrite dans le paragraphe suivant) a été recherchée.

I.4.1. Vérification de la présence éventuelle d'oxygène dans le montage

I.4.1.1. Quantification de l'oxygène présent dans le montage : analyse par micro-chromatographie (μ GC)

Dans un premier temps, des essais quantitatifs ont été réalisés afin d'identifier et d'évaluer les éventuelles traces d'oxygène dans le dispositif expérimental avec un micro-chromatographe (limite de détection de l'ordre du ppm) placé en sortie du réacteur avant les analyseurs. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium et les conditions opératoires de l'analyse ont été optimisées ($T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=150\text{ kPa}$) pour obtenir une bonne séparation des pics de N_2 et de dioxygène. Sur les chromatogrammes obtenus deux pics sont détectés (un pic de surface élevée correspondant au diazote et un très petit pic correspondant aux traces d'oxygène).

Pour pouvoir quantifier ces traces d'oxygène, un étalonnage du micro-chromatographe a ensuite été réalisé avec une bouteille étalon de 100 ppm de dioxygène. Les résultats obtenus montrent que l'aire du pic obtenu correspondrait à des traces d'oxygène présent dans le montage expérimental, d'environ 40 ppm. Ces traces d'oxygène proviennent certainement de l'azote du réseau, utilisé comme gaz vecteur et injecté dans le réacteur comme gaz de dilution. Afin de vérifier la réactivité éventuelle de ces traces d'oxygène injecté avec le combustible, un essai à blanc (sans matériau) dans le réacteur a été effectué à haute température.

I.4.1.2. Essais sans lit de transporteur d'oxygène

L'essai à blanc (sans lit de transporteur d'oxygène) à $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été réalisé avec différentes concentrations de CO injecté dans le système. Les concentrations de CO et de CO_2 à la sortie du réacteur ont été mesurées. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau suivant.

Tableau III.4 : Essais sans lit de transporteur : concentrations de CO injecté et de CO et de CO_2 en sortie du réacteur.

CO injecté (ppm)	CO en sortie du réacteur (ppm)	CO_2 en sortie du réacteur (ppm)
5920	5907	5,5
3934	3925	4,0
2135	2130	2,3
1045	1042	0,6

Les résultats du Tableau III.4 indiquent que le CO₂ observé en fin de cycle de réduction n'est pas dû à l'oxydation du CO injecté par les traces d'oxygène observées dans le système, mais plutôt dû à la présence du transporteur et en particulier du liant aluminate de nickel qui se réduit probablement lentement. Cette hypothèse doit être vérifiée en faisant des tests sur le support aluminate de nickel seul, afin de montrer son éventuelle réactivité vis-à-vis de l'oxydation du CO.

I.4.1.3. Essais avec des barboteurs remplis de copeaux de cuivre

Après la réalisation de quelques tests avec le μ GC, il a été observé la présence de traces constantes d'oxygène dans le montage expérimental. Afin d'éliminer ces traces d'oxygène, un barboteur avec du cuivre chauffé (à 300 °C) est installé en sortie du débitmètre délivrant l'azote U (gaz de dilution pour les tests). Avec ce dispositif, la concentration en oxygène dans le montage est diminuée jusqu'à une valeur proche de 0.

Des cycles d'oxydation-réduction avec le transporteur d'oxygène NiO/NiAl₂O₄ dans le réacteur de 6 mm de diamètre ont ainsi été réalisés. Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que précédemment (Figure III.4 : 2000 ppm de CO injecté et 750 °C) avec et sans barboteurs. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.5.

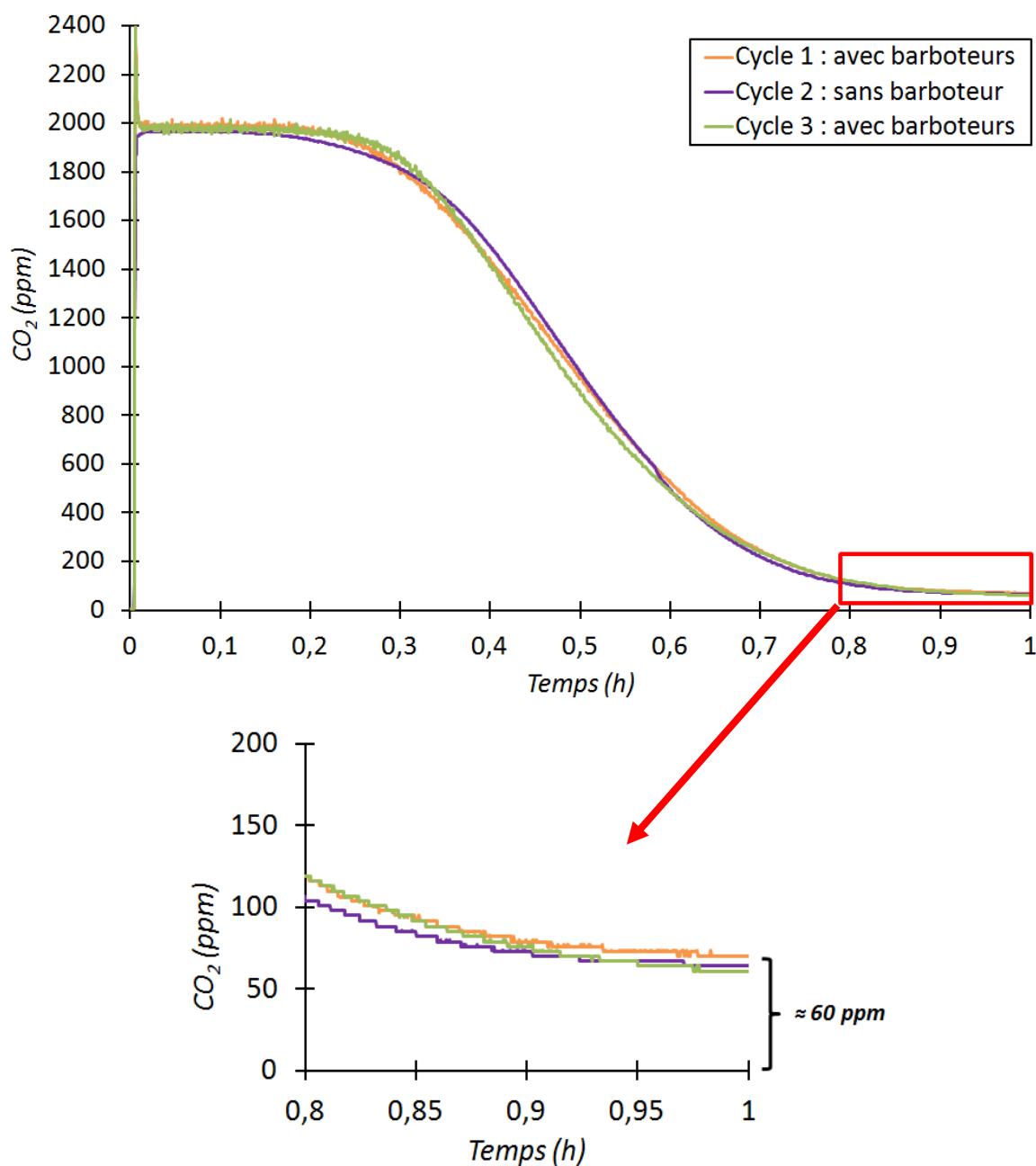


Figure III.5 : Cycles de réduction réalisés avec 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄ (réacteur de 6 mm de diamètre, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹) avec et sans barboteurs de cuivre : concentration de CO₂ en fonction du temps de réduction.

Les trois courbes représentées sur la Figure III.5 (avec et sans barboteurs) sont similaires. La quantité de CO₂ en fin de cycle de réduction se stabilise systématiquement vers 60 ppm et n'atteint pas 0, qu'il y ait ou non des traces d'oxygène dans le mélange gazeux injecté. Ceci démontre que la présence d'oxygène résiduel dans l'azote injecté, ne modifie pas les résultats d'oxydation du CO en CO₂, qui ne peut être alors due qu'au transporteur. Ce résultat est confirmé par les résultats d'intégration des courbes de CO et de CO₂ du Tableau

III.5.

Tableau III.5 : CO₂ produit et CO oxydé au cours des cycles de réduction avec et sans barboteurs (réacteur de 6 mm de diamètre, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹).

Cycle	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄	Moles de CO oxydées / g NiO/NiAl ₂ O ₄
1 (avec barboteurs)	7,93 10 ⁻³	8,22 10 ⁻³
2 (sans barboteur)	7,88 10 ⁻³	8,40 10 ⁻³
3 (avec barboteurs)	7,86 10 ⁻³	8,23 10 ⁻³

Les résultats obtenus de l'intégration des courbes avec et sans barboteurs sont très similaires. Donc la présence éventuelle d'oxygène dans le système ne peut être à l'origine des traces de dioxyde de carbone observées en fin de cycle de réduction.

I.4.2. Réaction du liant NiAl₂O₄ avec le combustible CO pour former CO₂

Il a été vérifié expérimentalement que la production de CO₂ observée en fin de cycle de réduction n'est pas due à la présence éventuelle de traces d'oxygène dans le système. Donc, elle pourrait être due à la réaction entre le liant et le monoxyde de carbone introduit. L'aluminate de nickel est utilisé comme liant et il est censé être inerte. L'observation de traces de CO₂ à la fin du cycle de réduction semble montrer que le liant réagit partiellement pour former CO₂ avec une vitesse de réaction beaucoup plus lente que celle de NiO. Afin de vérifier cette hypothèse, des études de réactivité du liant seul ont été réalisées et seront décrites dans le chapitre IV.

I.5. Validation du montage expérimental : conclusion

Les études réalisées précédemment ont permis de valider le bon fonctionnement du montage expérimental utilisé pour étudier les performances du transporteur d'oxygène. La répétabilité des cycles, ainsi que les bilans de matière corrects, ont également permis de vérifier le bon fonctionnement des analyseurs. L'analyse de la dynamique des fluides dans le réacteur a relevé que la taille du réacteur utilisé ne modifie pas la capacité totale du transporteur d'oxygène. De plus, l'étude de la distribution de temps de séjour dans le réacteur montre que celui-ci se comporte comme un réacteur piston avec diffusion axiale. Enfin, une

vérification de la présence éventuelle d'oxygène dans le montage expérimental montre que cette présence d'oxygène ne peut pas justifier la production de CO₂ observée à la fin des cycles de réduction.

II. Influence des paramètres opératoires

Pour comprendre le comportement et la réactivité du transporteur d'oxygène, une étude de sensibilité des paramètres opératoires sur les différentes réponses a été réalisée. Les paramètres étudiés sont : la température, la concentration de CO injecté, le débit de gaz et la phase de réoxydation. Les différents résultats obtenus pour chacun des paramètres considérés sont développés dans les paragraphes suivants.

II.1. Température

II.1.1. Cycles de réduction à différentes températures

Une première série de cinq cycles à différentes températures (allant de 700 °C à 900 °C) a été réalisée dans le réacteur de 6 mm de diamètre avec une masse de transporteur d'oxygène introduite de 0,28 g. Le débit est fixé à 50 NL h⁻¹, la concentration de CO injecté est de 2000 ppm et l'oxydation est réalisée en montée de température (protocole 1). Les cycles ont été réalisés de la température la plus faible (700 °C) à la plus élevée (900 °C), afin de limiter au maximum les modifications éventuelles de performances du transporteur liées au fonctionnement à hautes températures.

Les courbes de percée de CO au cours des cycles de réduction réalisés à différentes températures sont représentées sur la Figure III.6 :

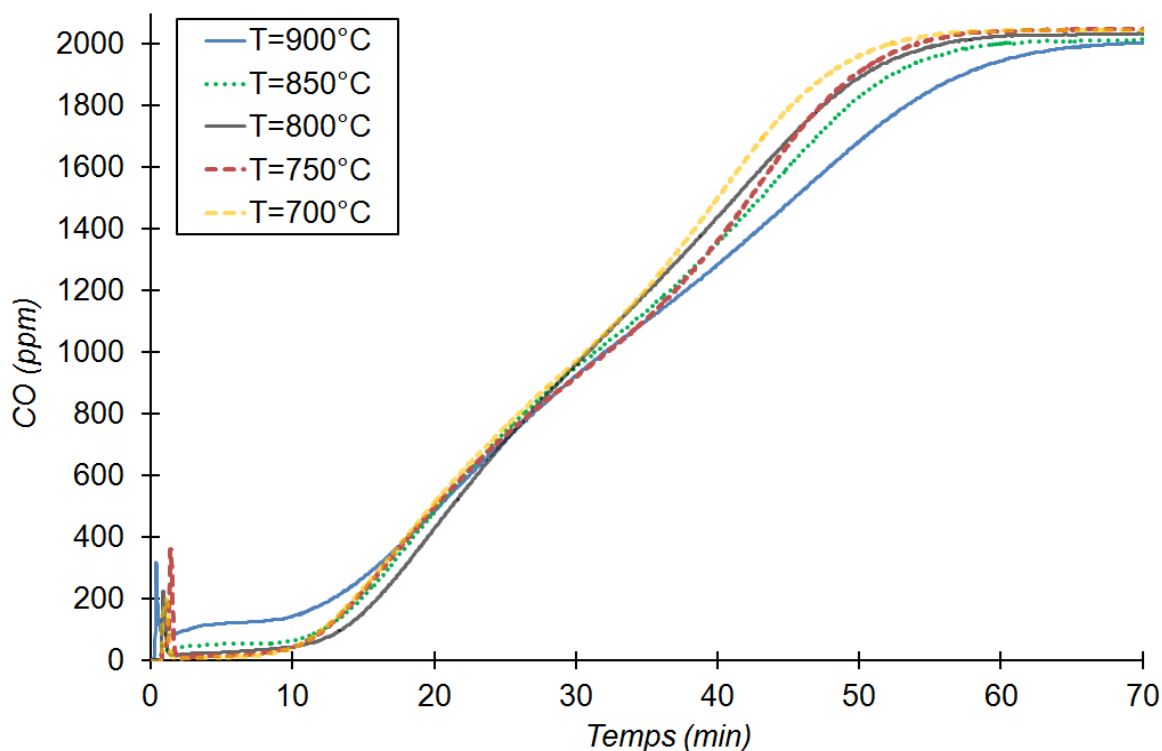


Figure III.6 : Cycles de réduction de 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄ (réacteur de 6 mm, oxydation en montée de température, 0,2% vol. de CO, 750 °C, 50 NL h⁻¹) : concentration de CO en fonction du temps de réduction.

Comme le montre la Figure III.6, les courbes de percée de CO obtenues pour les cycles réalisés à différentes températures sont très similaires. Au vu de ces résultats, il semble que l'influence de la température (dans le domaine étudié) sur l'oxydation de CO soit faible. Ceci peut être dû au fait qu'il y ait une limitation vis-à-vis du combustible injecté (rapport de la concentration en CO injecté sur la quantité d'oxygène disponible sur l'oxyde, très faible). Les tests étant donc toujours réalisés en réactif limitant, la totalité du CO injecté réagit quasi instantanément quelle que soit la température de la phase de réduction, sauf à 900 °C où une petite quantité de CO percole dès le début du cycle de réduction. La capacité totale de réduction correspondant à ces cycles a été calculée par intégration des courbes de concentration et les résultats obtenus sont indiqués sur le Tableau III.6 :

Tableau III.6 : Moles de CO₂ produites et de CO oxydées au cours des cycles de réduction réalisés à différentes températures.

Température (°C)	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄	Moles de CO oxydées / g NiO/NiAl ₂ O ₄
700	8,14 10 ⁻³	8,00 10 ⁻³
750	8,21 10 ⁻³	8,32 10 ⁻³
800	8,18 10 ⁻³	8,32 10 ⁻³
850	8,21 10 ⁻³	8,43 10 ⁻³
900	8,64 10 ⁻³	8,75 10 ⁻³

Les résultats précédents ne permettent pas de conclure sur un effet éventuel de la température sur la gamme utilisée. La capacité du transporteur est relativement stable entre 700 et 900 °C, sur les 5 premiers cycles avec la phase de régénération en montée de température (protocole 1).

II.1.2. Evolution de la capacité de réduction : cycles réalisés à 750 °C et à 900 °C

Deux séries de 30 cycles à deux températures différentes (750 °C et 900 °C) ont été réalisées afin d'étudier l'évolution de la capacité totale de réduction du transporteur d'oxygène en fonction de la température de réduction, au cours de cycles successifs de vieillissement. Les deux séries ont été réalisées sur deux lots différents de transporteur neuf. Les conditions de fonctionnement sont identiques pour les deux échantillons (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, [CO]_{injecté}=5500 ppm, débit =50 NL h⁻¹). La seule différence est la température de fonctionnement. Pour ces deux séries, et contrairement aux essais précédents, l'oxydation a été réalisée sous air à la température de fonctionnement (protocole 2). Il s'agit en effet d'effectuer la régénération du matériau en conditions réelles de fonctionnement, à savoir à haute température, sous air. L'évolution de la capacité de réduction obtenue au cours de ces deux séries de cycles est représentée sur la Figure III.7 :

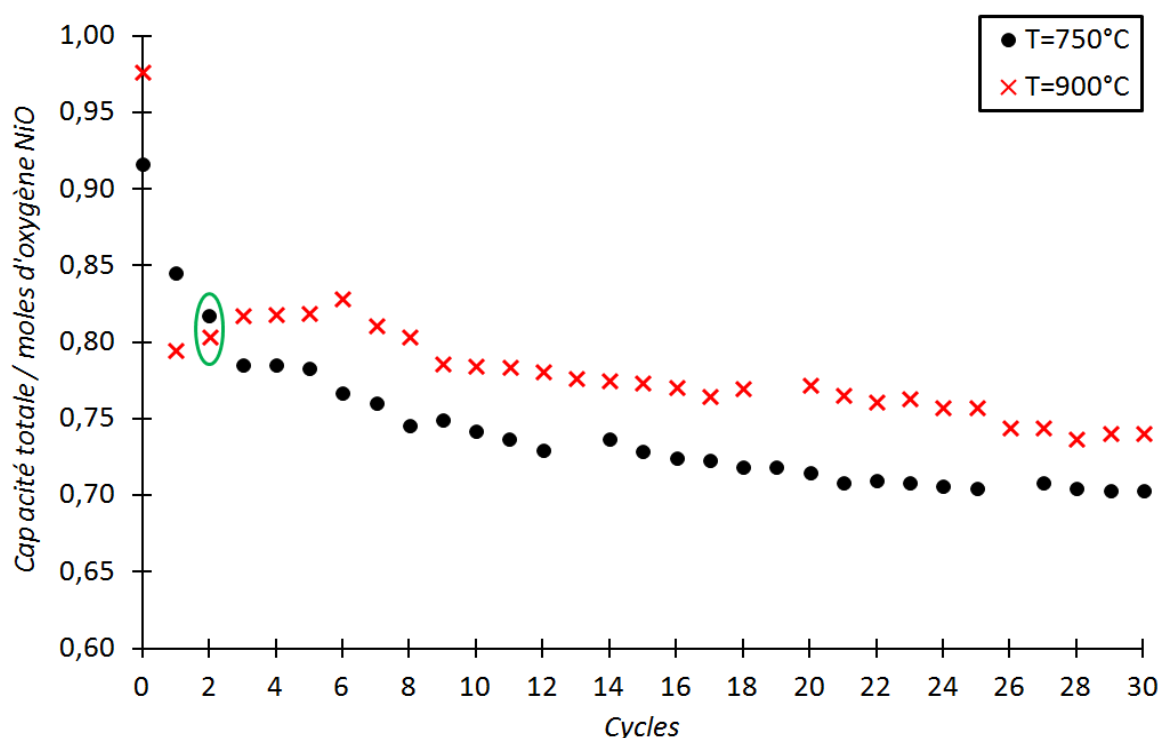


Figure III.7 : Evolution de la capacité totale pondérée par le nombre de moles d'oxygène disponibles, en fonction du nombre de cycles effectués pour deux températures de fonctionnement (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, 0,55% vol. de CO, 50 NL h⁻¹, oxydation sous air à la température de fonctionnement).

Une diminution progressive de la capacité totale est observée au cours des deux séries d'essais réalisés, indépendamment de la température de fonctionnement. La capacité de réduction est légèrement plus élevée à 900 °C qu'à 750 °C, hormis pour les trois premiers cycles. Les points correspondant au cycle 0 représentent la capacité du matériau au cours du cycle d'activation. Cette capacité totale, pondérée par la quantité d'oxygène disponible sur le matériau est proche de 1 à 900 °C. Par contre à cette température, une diminution rapide de la capacité est observée dès le premier cycle. Cette perte de capacité pourrait être due à une agglomération du lit produite au cours de la phase d'oxydation (régénération). Cette hypothèse sera étudiée plus précisément dans une section ultérieure (II.2 Phase de réoxydation). Une diminution importante des performances du matériau est également notée au cours des premiers cycles réalisés à 750 °C.

La Figure III.8 représente les courbes de percée de CO et de CO₂ au cours du cycle 3 de réduction (cycle dans lequel les capacités totales de réduction sont similaires, cercle vert sur la Figure III.7).

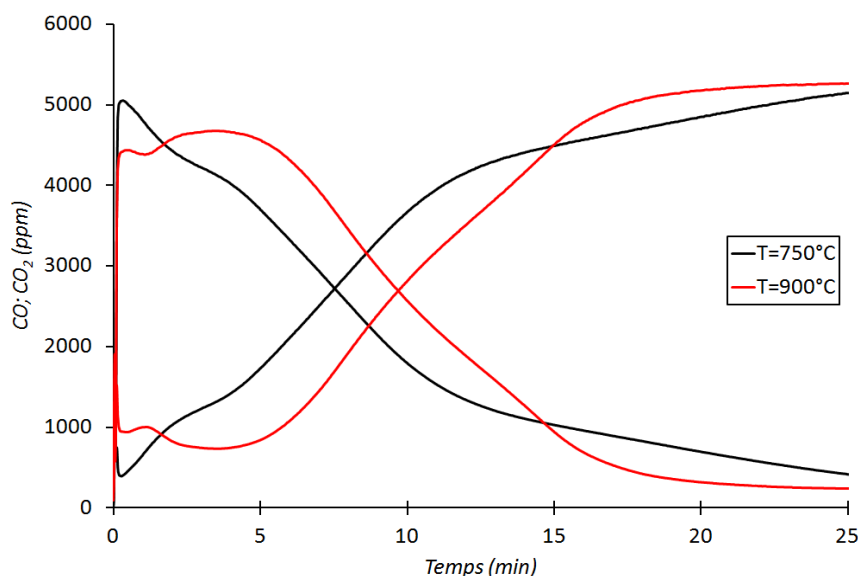


Figure III.8 : Cycle 3 des deux séries respectivement à 750 °C et à 900 °C (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, 0,55% vol.de CO, 50 NL h⁻¹) : concentrations de CO et de CO₂ en fonction du temps.

Les allures des courbes de percée de CO et de CO₂ représentées sur la Figure III.8 sont différentes en fonction de la température du test. Dans les deux cas, une partie du CO injecté lors de la réduction (environ 1000 ppm à 900 °C et 400 ppm à 750 °C) est directement émis en sortie du réacteur dès le début du cycle, sans avoir réagi avec le transporteur. Ces résultats semblent indiquer qu'il y ait une possible formation de chemins préférentiels dans le lit liée à une agglomération des grains de transporteur. Cette agglomération est en partie probablement due à la forte exothermicité générée lors de l'étape d'oxydation qui a lieu, contrairement aux essais précédents, à haute température.

Afin de vérifier cette hypothèse, une étude plus détaillée sur l'agglomération du lit lors de la phase d'oxydation a été réalisée et est décrite dans la section suivante.

II.1.3. Tests d'agglomération du lit : influence de la température de fonctionnement

Une perte de capacité rapide entre le cycle d'activation et le premier cycle de la série réalisée à 900 °C a été observée (Figure III.7). D'après ces résultats une agglomération des particules de transporteur pourrait avoir lieu pendant la phase d'oxydation. Afin de vérifier cette hypothèse deux tests ont été réalisés à 750 et à 900 °C. Ces tests consistent à réaliser deux cycles successifs de réduction (cycle d'activation + premier cycle) / oxydation (sous air à

la température de fonctionnement) puis à démonter le réacteur afin de visualiser l'état physique du lit. Sur le Tableau III.7 sont présentées les observations pour chaque série de tests réalisée (couleur et agglomération) et les données enregistrées pendant les cycles d'oxydation-réduction (température maximale atteinte pendant la phase d'oxydation, production de CO₂ pendant l'oxydation et capacité totale de réduction) :

Tableau III.7 : Observations et données enregistrées au cours des tests d'agglomération.

T (°C)	Couleur du matériau après test	Agglomération	Température max. d'oxydation (°C)	CO ₂ émis pendant l'oxydation	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄
750	Gris, l'agglomérat gris - vert	OUI	860	OUI (2,08 10 ⁻⁷ mole)	6,89 10 ⁻³
900	Vert	OUI, plus aggloméré que celui à 750 °C	949	NON	6,50 10 ⁻³

Tableau III.8 : photographies des échantillons de NiO/NiAl₂O₄ réoxydés dans le réacteur de 6 mm après les deux tests.

T=750 °C	T=900 °C
	

Les résultats obtenus pour les deux séries de tests (Tableaux III.7 et III.8) font apparaître des différences importantes entre les observations effectuées après les cycles de réduction réalisés à 750 °C et à 900 °C. La première différence observée est une couleur différente selon la température de fonctionnement. L'échantillon obtenu après les deux cycles réalisés à 750 °C est plutôt gris tandis que l'échantillon obtenu après les cycles à 900 °C est

principalement vert. Cette différence de couleur pourrait être due au fait que l'oxyde de nickel est de couleur verte lorsque le rapport de Ni/O est stœchiométrique et noir lorsqu'il ne l'est pas²⁰¹. Une agglomération des particules est observée après les deux tests réalisés à des températures différentes, mais les grains de l'échantillon traité à 900 °C semblent plus collés les uns aux autres formant ainsi un gros agglomérat solide, plus difficile à défaire. Ce gros agglomérat observé après les tests aux deux températures, pourrait expliquer les émissions de CO en début de cycle, dues à l'existence de chemins préférentiels (Figure III.8) au sein du lit de transporteur.

L'exothermicité observée au cours de la phase de régénération est également différente d'une série de tests à l'autre. L'augmentation de la température pendant la phase d'oxydation est en effet plus importante à 750 °C (+110 °C) qu'à 900 °C (50-60 °C). Toutefois, les particules de transporteur ayant subi les cycles à 900 °C ont atteint une température de pratiquement 950 °C, température très élevée pouvant certainement modifier fortement les performances du matériau et entraîner l'agglomération des grains observée.

Une différence supplémentaire détectée, est la présence de traces de CO₂ observées au cours de la phase d'oxydation à 750 °C. Il est possible qu'à 750 °C lorsque le transporteur est fortement réduit, il y ait un équilibre entre la réoxydation et la réduction du transporteur donnant lieu à la formation de carbone^{83, 84}. L'oxydation de ces traces de carbone formées à 750 °C (et non observées à 900 °C) pourraient expliquer l'exothermicité plus importante observée.

Finalement, toutes ces observations indiquent que l'agglomération des particules est plus importante à 900 °C qu'à 750 °C et qu'elle se produit au cours de la phase d'oxydation. Il semblerait que cette agglomération ait comme conséquence une augmentation des limitations réactionnelles (d'où une diminution de la capacité observée). Pour vérifier ces hypothèses, des analyses MEB-EDX sur les deux échantillons après les deux tests, ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

II.1.4. Analyses MEB - EDX

Les échantillons obtenus à la suite des tests décrits précédemment ont été étudiés par Microscopie Electronique à Balayage en section polie. La Figure III.9 représente les clichés obtenus :

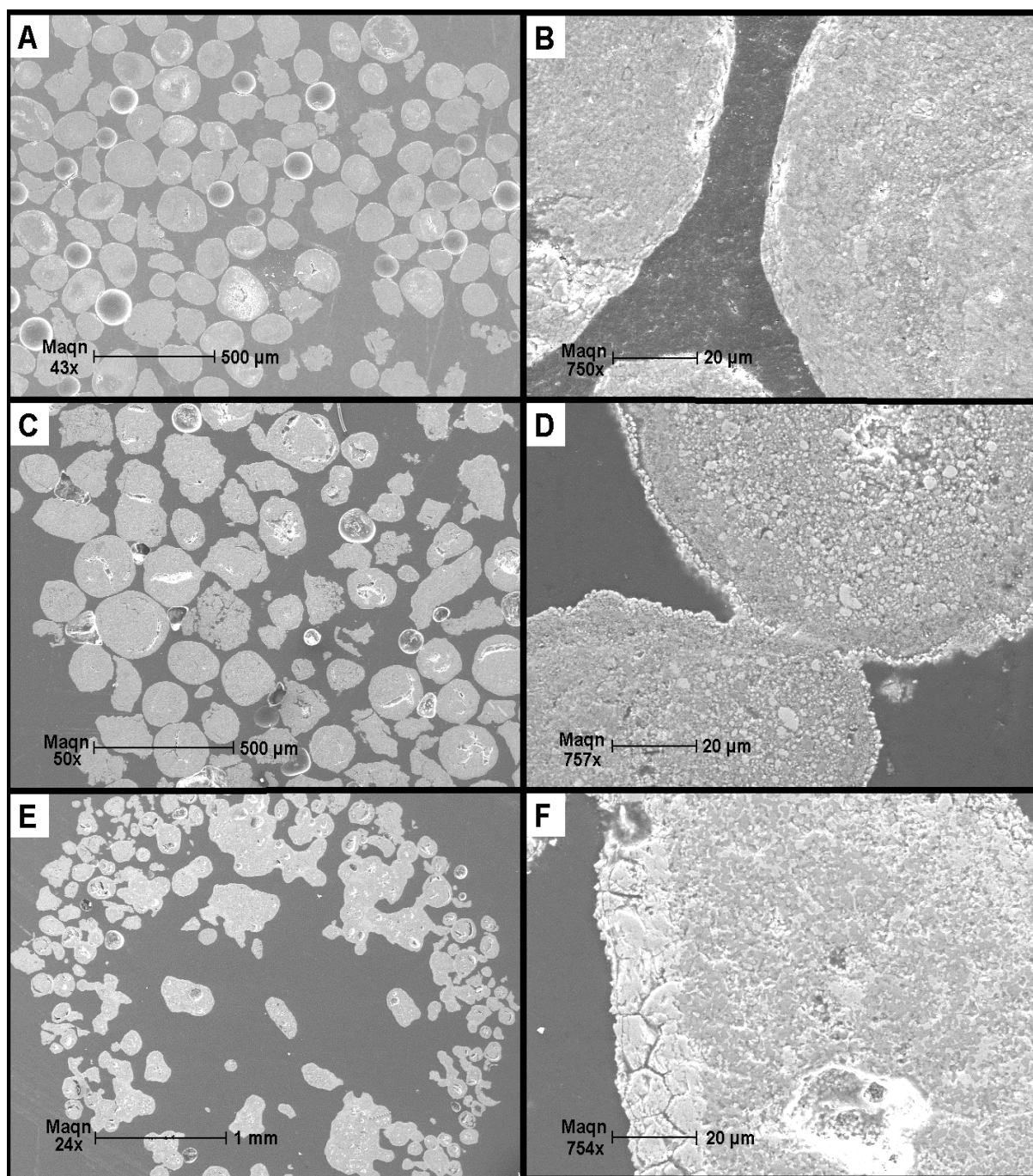


Figure III.9 : Clichés MEB des échantillons en section polie. A et B : NiO/ NiAl₂O₄ neuf, C et D : NiO/ NiAl₂O₄ T=750 °C, E et F : NiO/ NiAl₂O₄ T=900 °C.

Les clichés MEB présentés sur la Figure III.9 montrent que les particules de NiO/NiAl₂O₄ ont subi d'importantes modifications, qui diffèrent suivant les essais réalisés. A faible grossissement, il est possible d'observer que les grains sont de forme et de taille différente pour les trois échantillons. Pour le transporteur d'oxygène neuf (Figure III.9A), les grains sont assez circulaires. Quelques particules montrent des fissures intérieures qui pourraient provenir de la méthode de préparation. En comparant ces particules avec celles de

NiO/NiAl₂O₄ obtenues après 2 cycles de réduction-oxydation à 750 °C (Figure III.9C), ces dernières sont beaucoup plus fragmentées et de forme moins arrondie que celles du transporteur neuf. Les grains sont également légèrement plus gros après le fonctionnement à 750 °C. De plus une quantité importante de particules présente des fissures et des cavités intérieures. D'après ces observations, les particules ne conservent pas leurs propriétés initiales, et ceci pourrait expliquer, en partie, la diminution de la capacité totale de réduction au cours des cycles (Figure III.7). Après 2 cycles à 900 °C, les particules sont beaucoup plus agglomérées (Figure III.9E), formant des particules de grande taille.

Les images obtenues à grossissement plus élevé montrent que la surface et l'intérieur des particules de transporteur d'oxygène neuf sont assez homogènes (Figure III.9B). L'observation de la surface et de l'intérieur des particules du matériau après 2 cycles à 750 °C indique la présence d'une petite couche de couleur plus claire autour des particules. Cette couche est beaucoup plus épaisse pour les particules après 2 cycles à 900 °C (Figure III.9F). Afin de connaître la composition de cette couche superficielle et celle de l'intérieur des particules, des analyses EDX ont été réalisées. La Figure III.10 représente une analyse EDX réalisée sur une particule de transporteur neuf :

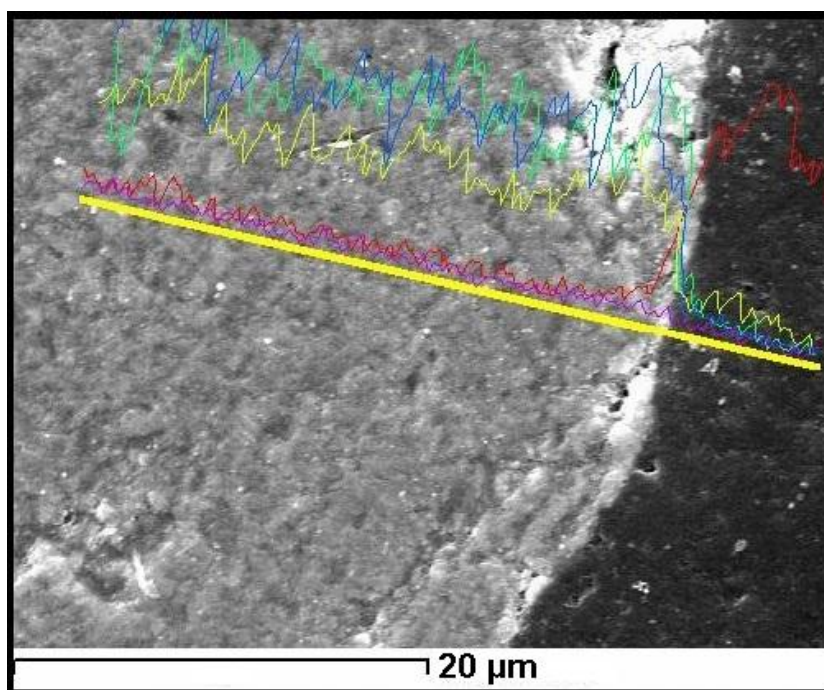


Figure III.10 : Analyses EDX d'une particule de transporteur d'oxygène neuf. Nickel (bleu), aluminium (vert), oxygène (jaune).

La Figure III.10 montre que la distribution des éléments (nickel, aluminium et oxygène) est homogène au sein de la particule de transporteur neuf.

Ces analyses EDX ont également été réalisées sur les particules de NiO/NiAl₂O₄ après les cycles à 750 °C et 900 °C, afin de déterminer la composition de la couche observée autour des particules. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.11 :

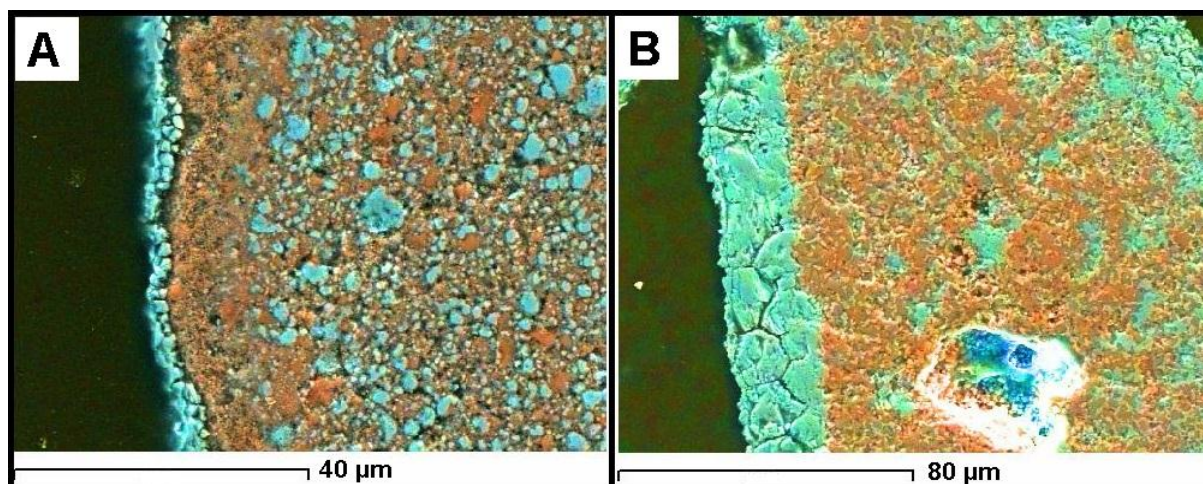


Figure III.11 : Analyses EDX, aluminium (rouge), nickel (bleu). A : NiO/NiAl₂O₄ T=750 °C, B : NiO/NiAl₂O₄ T=900 °C.

Les analyses EDX effectuées sur les particules traitées à 750 et 900 °C montrent clairement que la couche observée autour des particules est composée principalement de nickel. Pour la particule de transporteur d'oxygène traité à 750 °C (Figure III.11A), la couche de NiO observée est d'environ 3-4 μm d'épaisseur. La zone contigüe est relativement appauvrie en nickel, et après cette zone (cœur de la particule) la distribution des éléments semble assez homogène. Ces analyses montrent qu'il y a eu une migration du nickel vers la surface de la particule au cours des cycles d'oxydation-réduction pour former une couche riche en nickel. En ce qui concerne la particule de NiO/NiAl₂O₄ traité à 900 °C (Figure III.11B), une couche riche en nickel est également observée autour de la particule, mais d'une épaisseur plus importante (environ 20 μm). De plus, tout l'intérieur de la particule est appauvri en nickel, ce qui indique probablement une composition d'aluminate de nickel majoritairement. Ainsi, plus la température de fonctionnement est élevée, plus la couche riche en nickel est épaisse autour des particules de transporteur d'oxygène.

Afin d'observer la surface et la morphologie des particules, des analyses MEB sur échantillons métallisés ont été réalisées. Cette méthode de préparation de l'échantillon permet d'observer l'état de surface des particules. Deux échantillons ont été analysés : le transporteur neuf et le transporteur après 2 cycles de réduction réalisés à 750 °C. Les clichés obtenus sont présentés sur la Figure III.12 :

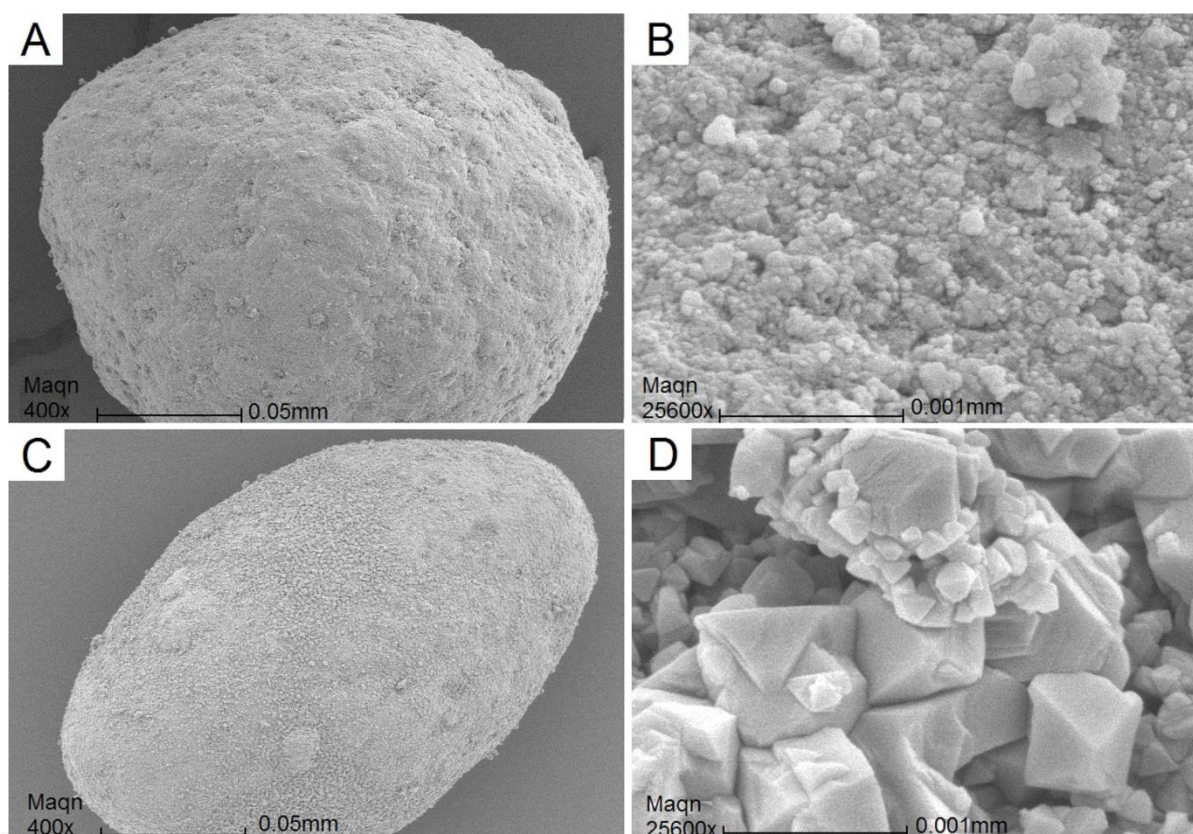


Figure III.12 : Clichés MEB des échantillons métallisés. A et B : transporteur neuf, C et D : $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les clichés MEB représentés sur la Figure III.12, ne montrent pas de différence notable de la surface des particules à faible grossissement (III.12 A et C). A grossissement plus important (clichés III.12 B et D), il est observé que la surface des particules n'est pas similaire. Pour l'échantillon de transporteur neuf, la surface de la particule est constituée de petites sub-particules ($< 0,1\text{ }\mu\text{m}$). Par contre, la surface de l'échantillon ayant subi des cycles de réduction à 750 °C, est recouverte par des cristaux de forme octaédrique dont la taille atteint quasiment $1\text{ }\mu\text{m}$. D'après les observations obtenues en MEB (Figure III.11 et Figure III.12D) et les analyses de DRX effectuées sur ce matériau, ces cristaux sont probablement des cristaux d'oxyde de nickel et correspondent à la couche riche en nickel observée

précédemment autour des particules d'échantillon. Afin de vérifier que ces cristaux se trouvent uniquement à la surface des particules, une dernière analyse du même échantillon, mais sur sphères broyées a été réalisée. Cette méthode de préparation consiste à "casser doucement" les particules de transporteur entre deux plaques de verre afin de ne pas les broyer excessivement. Ainsi, il est possible d'observer la surface et l'intérieur des particules en même temps. Les clichés obtenus via cette méthode de préparation, sont présentés sur la Figure III.13 :

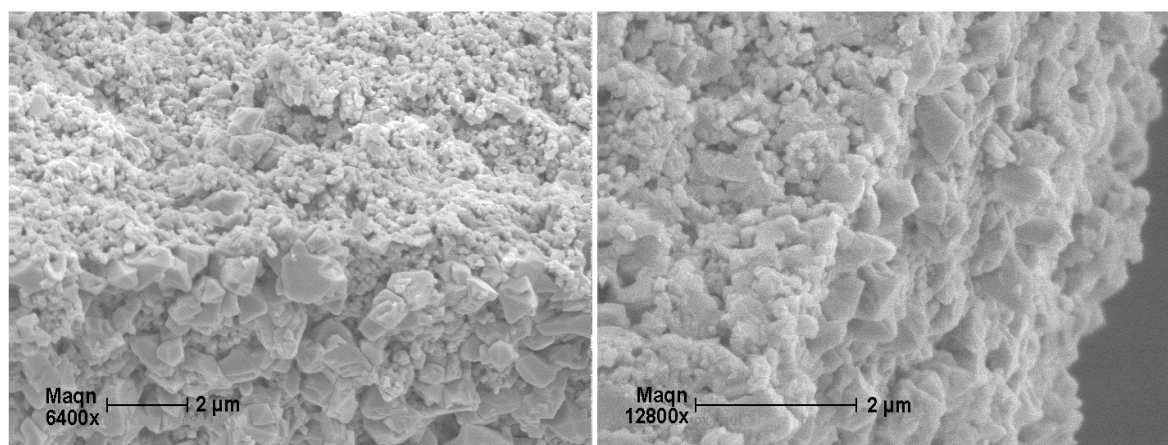


Figure III.13 : Clichés MEB de l'échantillon broyé : $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les clichés présentés sur la Figure III.13 montrent que les cristaux octaédriques sont uniquement présents à la surface de la particule. Par ailleurs, la morphologie de l'intérieur de la particule est plus similaire à celle de la surface des particules de transporteur neuf.

En conclusion, le nickel migre vers la surface de la particule lors des cycles successifs d'oxydation-réduction pour former une couche riche en nickel et ceci d'autant plus vite que les températures opératoires sont élevées. Cette surface formée semble être constituée principalement de cristaux d'oxyde de nickel (d'après les analyses DRX et MEB).

II.1.5. Dilution du lit de transporteur d'oxygène avec du carbure de silicium

Au cours des tests réalisés précédemment, l'agglomération des particules du transporteur d'oxygène a été mise en évidence dès les premiers cycles d'oxydation-réduction. Afin d'éviter cette agglomération, le lit de transporteur a été dilué avec du carbure de silicium

(SiC, matériau inerte même à haute température). Avec cette dilution, la masse de transporteur est réduite en gardant une même hauteur de lit (5 mm), l'exothermicité éventuellement produite pendant la phase d'oxydation est également réduite et ainsi l'agglomération éventuelle des particules est limitée, voire évitée. De plus, la dilution du lit permet de travailler avec des rapports de NiO/CO plus faibles, de sorte que le monoxyde de carbone ne soit plus le réactif limitant.

Un mélange NiO-NiAl₂O₄/SiC, avec un rapport molaire SiC/NiO de 5 (composition molaire du mélange : 79,6% de SiC, 15,9% de NiO et 4,5% d'aluminate de nickel) a été utilisé afin d'étudier l'évolution de la capacité totale de réduction du transporteur d'oxygène au cours de cycles successifs de réduction/oxydation. La masse de mélange utilisée est de 0,25 g (masse nécessaire pour avoir une hauteur de lit de 5 mm). Le réacteur choisi est celui de 6 mm de diamètre, la concentration de CO injecté est de 5500 ppm et le débit de 50 NL h⁻¹. Les températures opératoires sont 750 °C et 900 °C (échantillons différents pour chaque température) avec régénération sous air à ces deux mêmes températures (protocole 2). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.14.

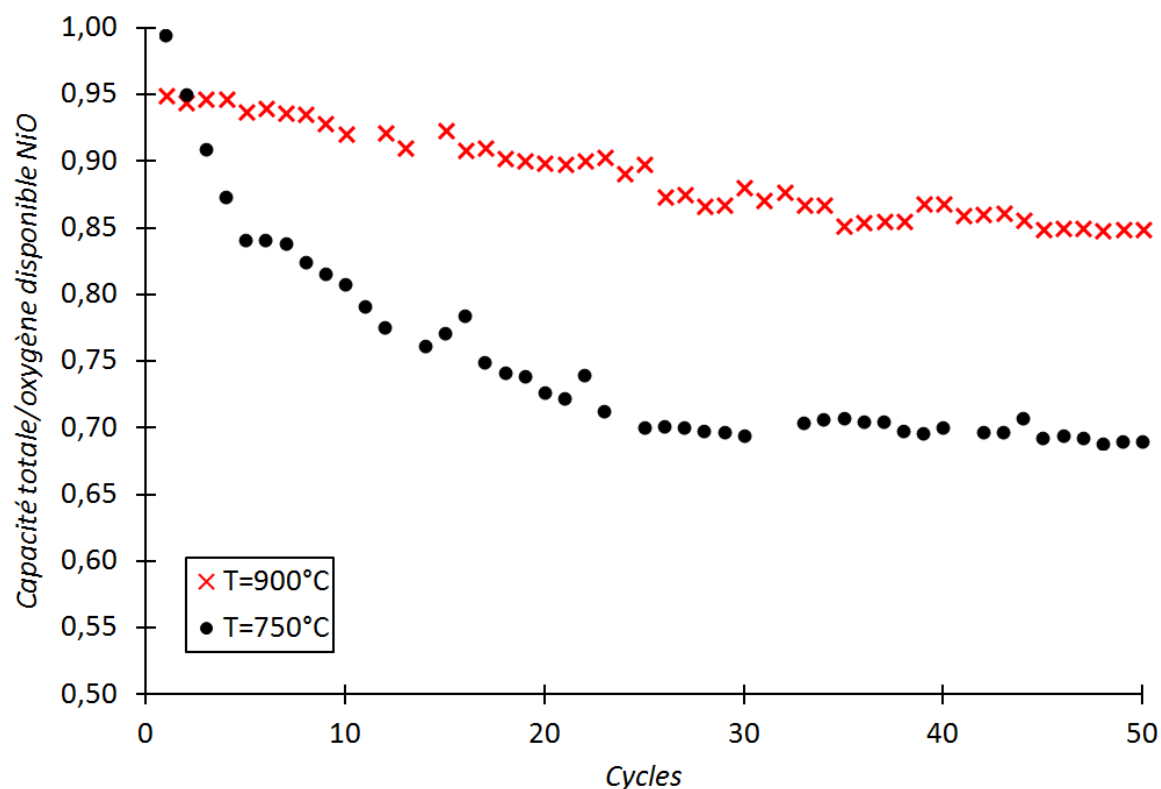


Figure III.14 : Evolution de la capacité totale de réduction (pondérée) du transporteur dilué avec du SiC au cours des cycles d'oxydation-réduction, en fonction du nombre de cycles réalisés pour deux températures de fonctionnement (réacteur de 6 mm, 0,25 g de NiO/NiAl₂O₄ + SiC, 0,55% vol. de CO, 50 NL h⁻¹, oxydation sous air à la température de fonctionnement).

La Figure III.14 présente l'évolution de la capacité totale de réduction pondérée par le nombre de moles d'oxygène disponible (provenant du NiO du transporteur) en fonction du nombre de cycles successifs réalisés aux deux températures de fonctionnement (750 et 900 °C). Contrairement à ce qui a été observé avec le transporteur seul (Figure III.7), la diminution importante de la capacité totale du transporteur d'oxygène entre le premier et le deuxième cycle n'est pas observée au cours de ces essais avec le SiC. Lorsque le réacteur a été vidé, les particules de transporteur n'étaient en effet, pas agglomérées. Comme cela avait été pressenti, la diminution importante de la capacité totale du transporteur au cours des premiers cycles, est donc bien associée à une phase d'agglomération des particules.

Par contre, une diminution lente de la capacité totale de réduction est toujours observée pour les deux températures étudiées au cours des cycles. Cette diminution de capacité qui est plus importante pour les cycles réalisés à 750 °C, ne peut pas être attribuée à des phénomènes d'agglomération et de passage préférentiel du gaz. Par contre elle est probablement due aux modifications observées par MEB-EDX (Figure III.11) au sein même

des particules de transporteur. La formation de la couche riche en nickel autour des particules de transporteur limite certainement l'accessibilité du combustible vers l'oxyde de nickel situé au cœur de la particule, générant ainsi une diminution des performances du matériau.

En conclusion, le fait de diluer le transporteur d'oxygène avec un composé inerte n'évite pas la chute de capacité de réduction au cours des cycles. Cette diminution de capacité totale de réduction est observée au cours des cycles réalisés en lit fixe traversé quelles que soient les conditions opératoires utilisées. Afin d'étudier l'influence du dispositif expérimental sur les performances du transporteur au cours des cycles, des essais ont été réalisés en thermogravimétrie (TG) dans des conditions similaires.

II.1.6. Cycles d'oxydation - réduction réalisés en thermogravimétrie (TG)

Parallèlement à l'étude en lit fixe traversé, des études similaires ont été réalisées en TG afin d'étudier l'influence de la température sur la capacité totale du transporteur. Le but est de comparer les résultats de TG avec ceux obtenus en lit fixe traversé.

Dans un premier temps, une série de cycles d'oxydation - réduction du transporteur d'oxygène (avec oxydation sous air et à haute température : 750 °C et 900 °C) a été réalisée dans une thermobalance SETSYS TG12 SETARAM. La masse utilisée pour ces essais est de 10 mg de transporteur d'oxygène pur (deux lots différents pour chaque température testée), le débit est fixé à 15 NL h⁻¹ et la concentration de CO injecté est de 4000 ppm. Les résultats obtenus au cours de ces expériences sont présentés sur la Figure III.15 :

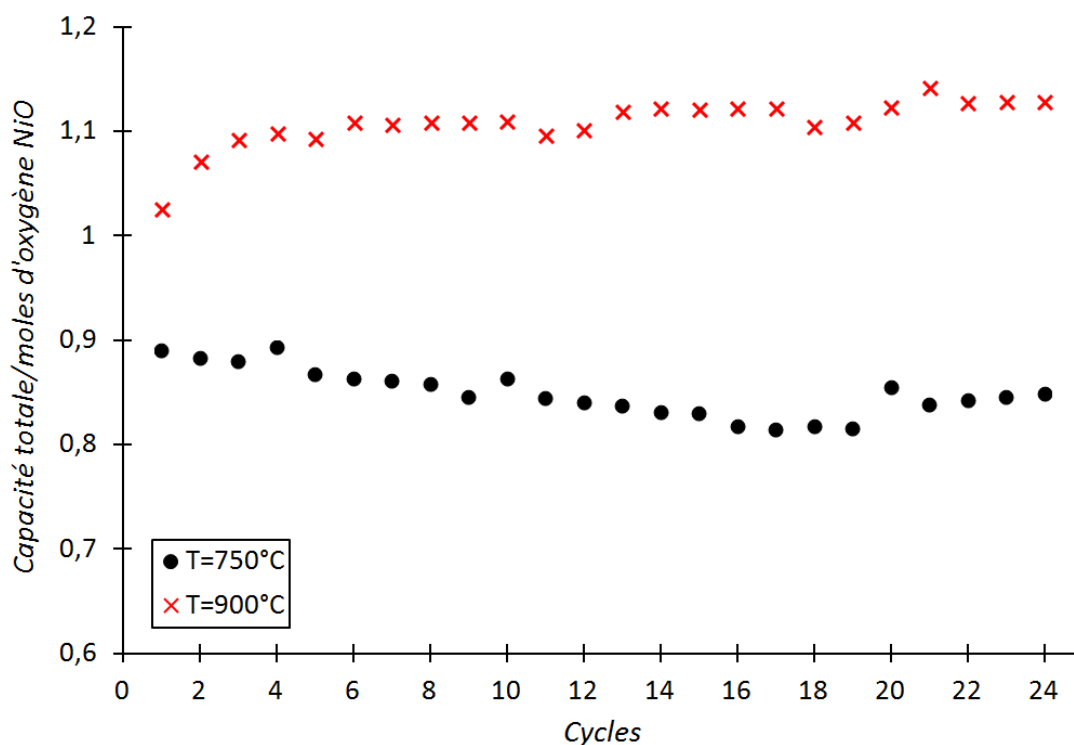


Figure III.15 : Evolution de la capacité totale de réduction au cours des cycles d'oxydation-réduction réalisés en TG à 750 °C et 900 °C (15 NL h⁻¹, 0,4% vol. de CO)

La capacité pondérée a été déterminée en TG, à partir des pertes en masse subies par le matériau au cours de sa réduction en présence du combustible injecté. Aucune perte de capacité du transporteur d'oxygène au cours des cycles d'oxydation – réduction n'a été observée durant les tests réalisés en TG. Les valeurs de capacité pondérée restent relativement stables autour de leurs valeurs initiales respectives. Ces résultats montrent que le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les cycles d'oxydation-réduction influence les performances du transporteur. L'agglomération qui a été observée au cours des études précédentes réalisées en lit fixe traversé est probablement limitée en TG, du fait de la faible masse utilisée. Il est également à noter que la surpression présente en lit fixe traversé au niveau du matériau (pouvant atteindre 600 mbar), est inexistante ici. De plus, les conditions expérimentales utilisées dans ce dispositif expérimental sont plus "douces" qu'en lit fixe traversé, les modifications au niveau des particules se produisent certainement plus lentement.

En TG, la capacité totale obtenue expérimentalement à 900 °C est plus importante qu'à 750 °C. De plus, elle est supérieure de 10% à la capacité théorique calculée. Cette dernière a été estimée en considérant que la quantité d'oxygène disponible pour la réaction provient exclusivement de NiO. Ces résultats ne peuvent être expliqués que par la contribution du liant NiAl₂O₄ qui réagit également avec le monoxyde de carbone injecté pour former CO₂. Les analyses

thermogravimétriques à température élevée montrent que l'aluminate de nickel peut participer au transfert de l'oxygène et contribuer ainsi à augmenter la capacité totale du transporteur.

Cette réactivité lente du NiAl₂O₄ a déjà été observée par d'autres auteurs, avec le méthane comme combustible⁸⁸. La réactivité du liant NiAl₂O₄ sera étudiée plus précisément dans chapitre IV de cette thèse.

Afin d'approfondir en TG le comportement du transporteur d'oxygène et la variation de sa capacité totale de réduction en fonction de la température de fonctionnement, des cycles d'oxydation - réduction successifs à 750 °C et à 900 °C sur un même échantillon ont été réalisés. La masse utilisée est de 10 mg, le débit est fixé à 15 NL h⁻¹ et la concentration en CO à 4000 ppm. Des cycles à 750 °C ont été réalisés, suivis d'une série de cycles à 900 °C, puis d'une nouvelle série de cycles à 750 °C. L'objectif était de voir si l'évolution de la capacité totale était un phénomène réversible ou non.

La Figure III.16 représente l'évolution de la capacité totale de réduction du transporteur au cours des cycles pour quatre conditions opératoires différentes (températures de fonctionnement de 750 °C puis 900 °C).

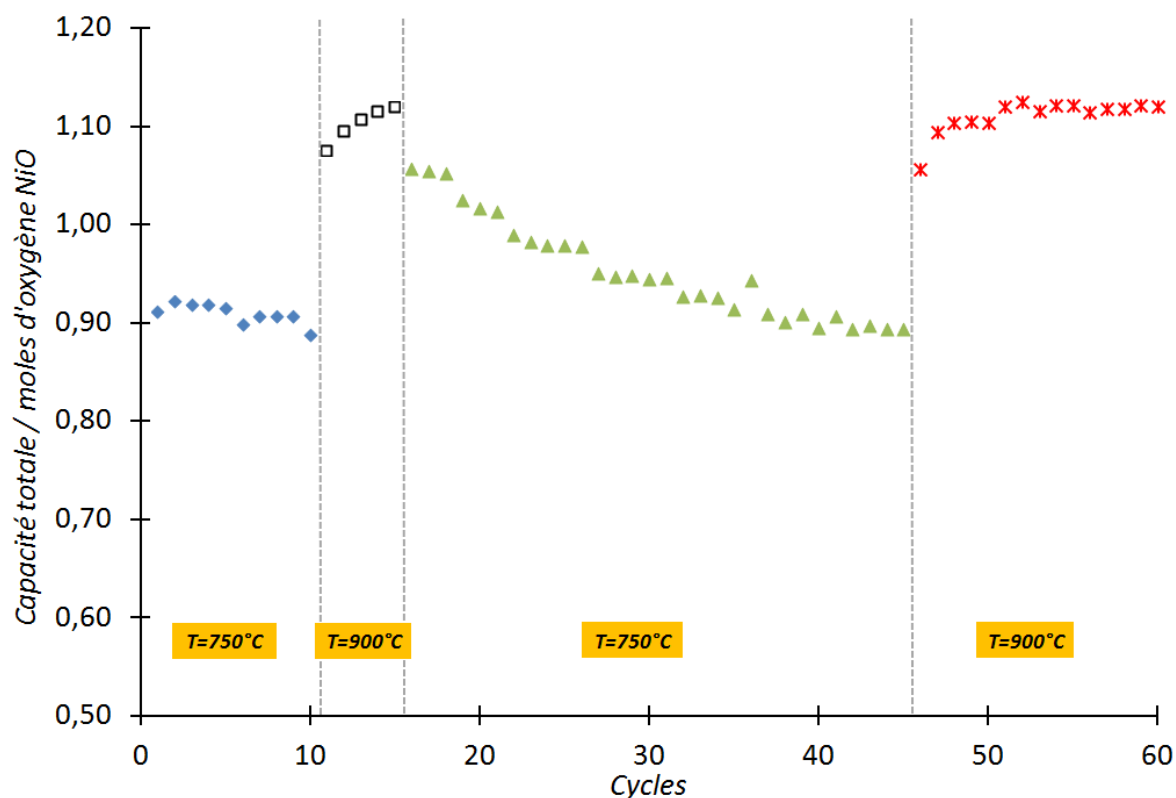


Figure III.16 : Evolution de la capacité totale pondérée du transporteur en fonction de la température de fonctionnement. Essais en TG à 750 °C et 900 °C (15 NL h⁻¹, 0,4% vol. de CO).

Dans un premier temps, il est constaté comme pour les résultats précédents, que la capacité totale du transporteur d'oxygène pondérée se stabilise autour de 90% de l'oxygène disponible pour une température de fonctionnement de 750 °C. Elle augmente avec la température et dépasse d'environ 10% la capacité de réduction théorique (estimée à partir de la seule contribution du NiO du transporteur) à 900 °C, du fait de la possible contribution du liant.

A la suite de ces deux séries d'essais à 750 °C puis à 900 °C, une troisième série a été effectuée à 750 °C de nouveau. La probable modification de la structure cristalline ayant eu lieu au cours des tests à 900 °C, entraîne une augmentation des performances du transporteur à plus basse température (750 °C). Toutefois les résultats de mesure de capacité totale normée au cours des cycles, présentés sur la Figure III.16, indiquent que cette augmentation des performances à 750 °C est temporaire. En effet au bout d'une vingtaine de cycles à 750 °C, le matériau retrouve sa capacité normée proche de celle initiale, à savoir 90%. Si la température augmente de nouveau à 900 °C, le matériau retrouve une capacité supérieure de près de 10% à la capacité théorique, comme pour les essais précédents à cette même température. Ceci laisse supposer que les cycles réalisés à 900 °C, modifient la structure du matériau, de manière réversible.

II.1.7. Conclusions sur l'influence de la température de fonctionnement

Tous les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que la température de fonctionnement a une influence importante sur la capacité totale de réduction du transporteur. A une température plus élevée, la capacité de réduction est également plus importante, due probablement à la contribution du liant qui réagit aussi avec le combustible. En effet, les résultats obtenus en thermogravimétrie ont montré que la capacité totale de réduction du transporteur d'oxygène à haute température (900 °C) augmentait et devenait même supérieure à la capacité théorique, estimée à partir de la seule contribution du NiO présent. Ceci pourrait s'expliquer par des modifications structurales du liant et ce, de manière réversible car lorsque la température de fonctionnement est réduite, la capacité totale du transporteur diminue jusqu'à atteindre sa valeur initiale (à cette température).

Par contre les résultats obtenus en lit fixe traversé indiquent une diminution systématique de la capacité de réduction au cours des cycles d'oxydation-réduction. Cette diminution pourrait être due à la modification structurale des particules de transporteur d'oxygène. Les analyses MEB-EDX réalisées montrent une migration du nickel vers la surface des particules, pour probablement former une couche de cristaux d'oxyde de nickel autour des particules. Cette couche est plus épaisse à 900 °C qu'à 750 °C et elle limite certainement l'accessibilité du combustible au cœur des particules.

II.2. Influence de la phase de réoxydation

Au cours de l'étude en lit fixe traversé sur l'influence de la température sur la capacité totale du transporteur d'oxygène, une diminution de la capacité totale au cours des cycles de réduction, a été observée lorsque la phase de régénération est réalisée à haute température. De plus, une agglomération des particules est systématiquement observée pour les essais réalisés à 750 °C et à 900 °C. Cette agglomération est certainement produite au cours de la phase d'oxydation du matériau.

II.2.1. Comparaison des deux protocoles d'oxydation

L'influence de la température de régénération a donc été étudiée. Pour ce faire, deux protocoles d'oxydation différents ont été comparés. Le premier protocole consiste en une phase d'oxydation en montée de température (10 °C min⁻¹ de la température ambiante jusqu'à 750 °C). Le deuxième protocole est une oxydation à une température élevée, la même que

celle du cycle de réduction. Les cycles ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- Protocole 1 : oxydation en montée de température sous air: 1,83 g de transporteur pur, réacteur de 16 mm de diamètre, débit de 50NL h⁻¹, paramètres de réduction : température de 750 °C, 2000 ppm de CO injecté.

- Protocole 2 : oxydation à la température de fonctionnement sous air: 0,28 g de transporteur pur, réacteur de 6 mm de diamètre, débit de 50NL h⁻¹, paramètres de réduction : température de 750 °C, 5500 ppm de CO injecté.

L'évolution de la capacité totale pondérée par la quantité d'oxygène théorique disponible sur le transporteur (provenant uniquement de NiO) au cours des cycles successifs pour les 2 protocoles de régénération, est représentée sur la Figure III.17.

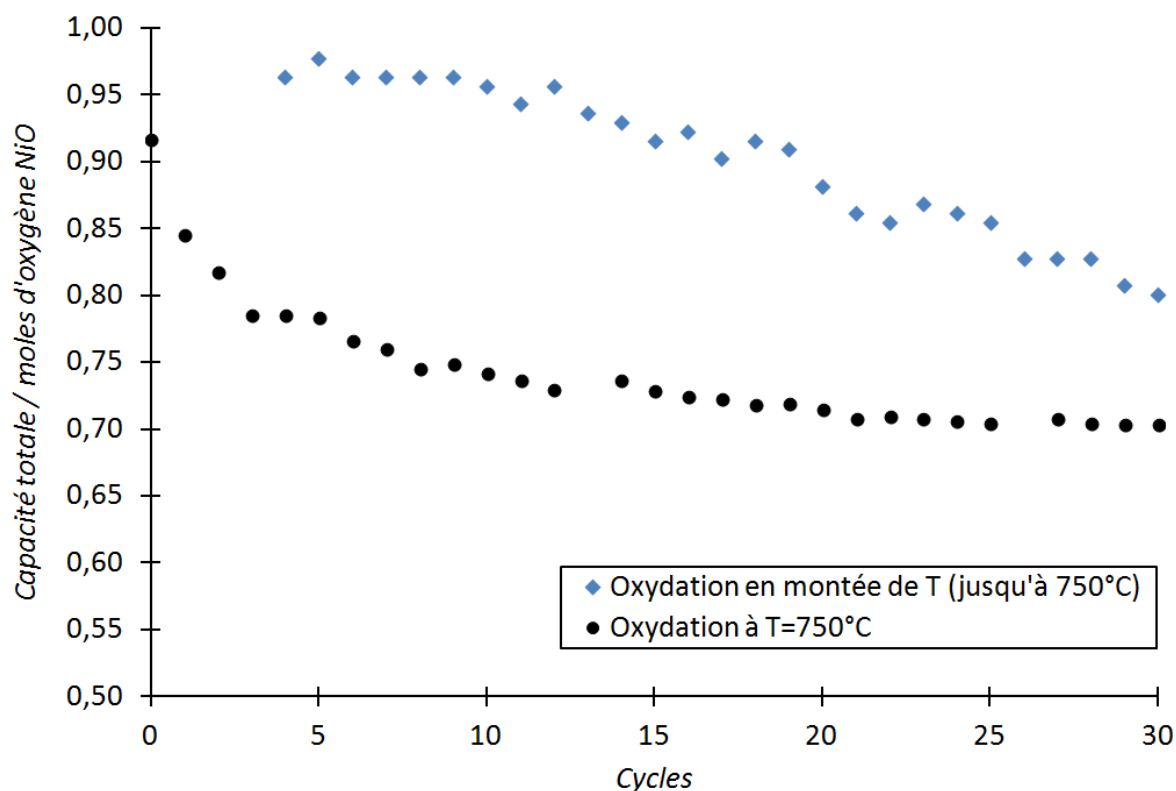


Figure III.17 : Evolution de la capacité totale pondérée au cours des cycles d'oxydation-réduction. Oxydation en montée de température et à la température de fonctionnement (750 °C).

Pour les essais réalisés avec une oxydation en montée de température, une diminution progressive de la capacité totale est observée. Dans ces conditions, la capacité ne semble pas être stabilisée au bout de 30 cycles successifs. Pour les essais effectués en oxydation à haute température, la diminution est plus rapide et se stabilise à 70% environ de la capacité théorique.

Une perte de capacité de réduction importante est observée pour les deux protocoles d'oxydation. Avec l'oxydation en montée de température, elle est plus lente. De plus, il n'est pas envisageable d'utiliser le protocole de régénération en montée de température industriellement. Celui-ci représenterait en effet un surcoût non négligeable en termes de temps et d'énergie. Les résultats qui seront présentés par la suite ont donc été réalisés avec une étape de régénération à la même température que celle du cycle de réduction.

II.2.2. Influence de la concentration d'oxygène injecté

L'influence de la concentration d'oxygène utilisé pendant la phase d'oxydation a également été étudiée. De nombreux auteurs ont montré que l'utilisation d'une concentration en dioxygène inférieure à 20%, permettait de réduire l'exothermicité produite pendant l'oxydation^{119, 145}. Si les particules de transporteur sont exposées à des températures moins élevées, elles pourraient conserver plus longtemps leurs propriétés initiales au cours des cycles.

L'évolution de la capacité totale de réduction à 750 °C a été étudiée en fonction de la concentration volumique de dioxygène injecté (5 ou 20%) pendant l'étape de régénération. Les conditions opératoires utilisées au cours de ces tests sont les suivantes : 0,28 g de transporteur pur (deux lots différents pour chaque série de test), réacteur de 6 mm de diamètre, débit de 50NL h⁻¹, étape de réduction avec 5500 ppm de CO injecté et une température de 750 °C, la régénération est effectuée à la même température que celle de la réduction, à savoir 750 °C. Les résultats obtenus pour ces deux séries d'essais sont présentés sur la Figure III.18.

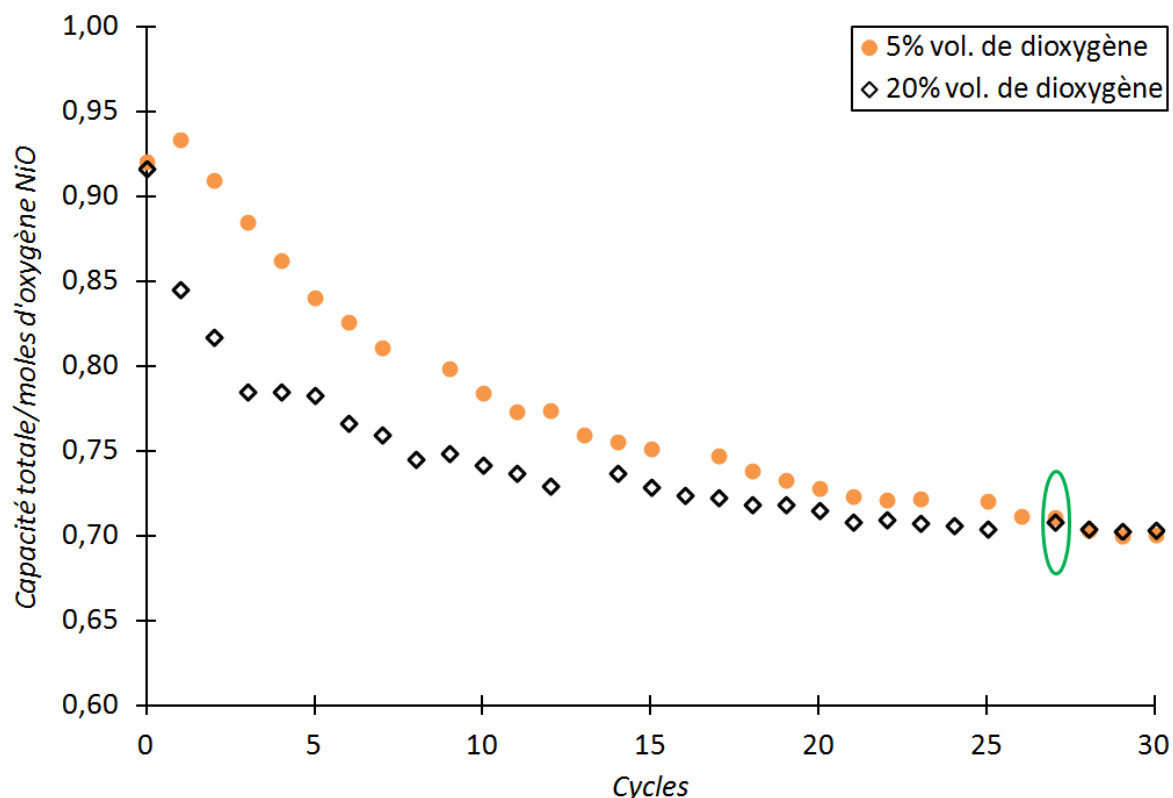


Figure III.18 : Evolution de la capacité totale pondérée au cours des cycles d'oxydation-réduction en fonction de la concentration d'oxygène injecté pendant la phase d'oxydation (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, T=750 °C, 0,55% vol. de CO, 50 NL h⁻¹).

Une diminution systématique de la capacité de réduction au cours des cycles est observée quelle que soit la concentration en dioxygène utilisée au cours de la phase de réoxydation du transporteur d'oxygène (à 750 °C).

Si la perte de capacité est plus rapide au cours des premiers cycles lorsque le matériau est oxydé sous air, les valeurs de capacité de réduction des deux séries de cycles semblent se stabiliser autour de la même valeur 0,7 (de la capacité théorique) après environ 25 cycles successifs. D'après ces résultats, la capacité totale de réduction devient pratiquement la même après 25 cycles pour les deux séries (5 et 20% de dioxygène), par contre l'allure des courbes de percée de CO (et de CO₂) est très différente suivant la concentration en dioxygène utilisée. Les concentrations de CO et de CO₂ mesurées au cours de la réduction des cycles 27 de ces deux séries (notés avec un cercle vert sur la Figure III.18) sont représentées sur la Figure III.19 :

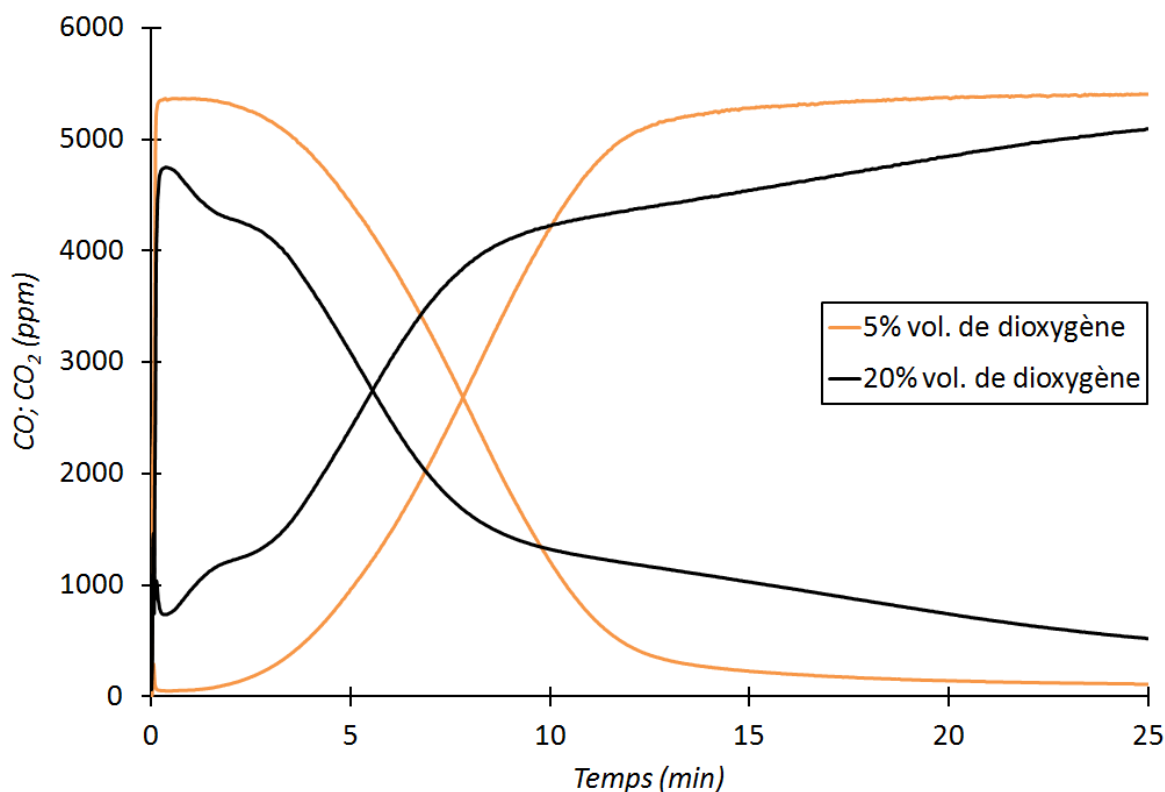


Figure III.19 : Cycles 27 de la phase de réduction pour les matériaux ré-oxydés sous air et sous 5% vol. de dioxygène dans N₂ (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, T=750 °C, 0,55% vol. de CO, 50 NL h⁻¹) : concentration de CO et de CO₂ en fonction du temps de réduction.

Les courbes de percée de CO et de CO₂ représentées sur la Figure III.19 sont notablement différentes en fonction de la concentration d'oxygène utilisée au cours de la phase d'oxydation. Comme il a été constaté précédemment, une agglomération des particules de transporteur se produit au cours de la phase d'oxydation lorsqu'elle est réalisée sous air (voir Tableau III.8). Cette agglomération importante crée des passages préférentiels du gaz combustible expliquant le fait qu'une quantité non négligeable du CO injecté soit émis en sortie de réacteur sans réagir avec le matériau et ce, dès le début du cycle de réduction. D'après les résultats présentés sur la Figure III.19, l'agglomération, si toutefois elle se produit avec une phase de régénération sous 5% de dioxygène dans le diazote, n'a pas l'air de modifier la forme des courbes de percée. Dans ce cas tout le monoxyde de carbone injecté dans le réacteur réagit en début de cycle et il semble qu'il n'y ait pas de chemins préférentiels qui apparaissent dans ces conditions.

Cette même étude a été réalisée à une température de 900 °C, afin de comparer les résultats avec ceux obtenus à 750 °C. La Figure III.20 montre l'évolution de la capacité de réduction au cours des cycles lorsque l'oxydation se réalise sous air ou sous une concentration de 5% volumique de dioxygène dans N₂ :

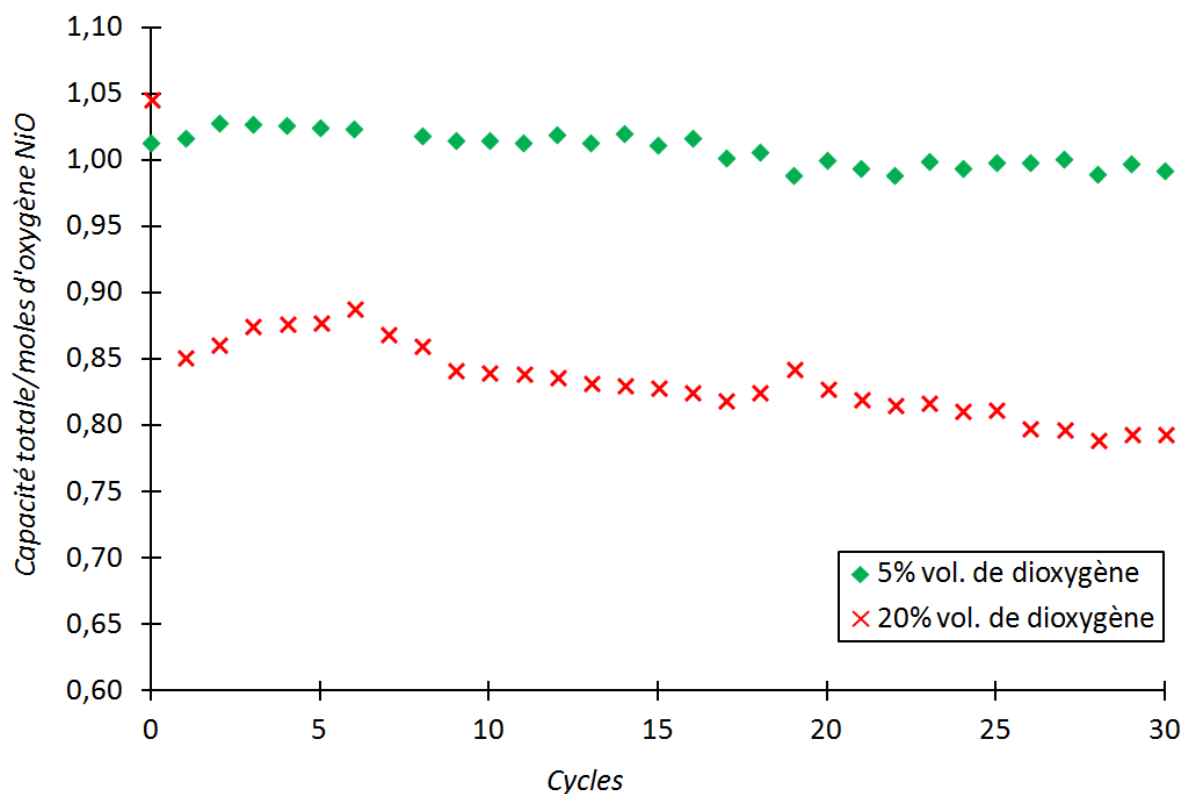


Figure III.20 : Evolution de la capacité totale pondérée au cours des cycles d'oxydation-réduction en fonction de la concentration d'oxygène injecté pendant la phase d'oxydation (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, T=900 °C, 0,55% vol. de CO, 50 NL h⁻¹).

Les résultats représentés sur la Figure III.20 montrent que lorsque les conditions de fonctionnement sont : 900 °C et oxydation sous 5% de dioxygène, la capacité totale du transporteur semble rester relativement constante (autour de 1) au cours des cycles (contrairement aux résultats obtenus à 750 °C). De plus, dans ce cas précis, la perte de capacité importante qui se produit entre le cycle d'activation et le cycle 1 (observée lorsque l'oxydation se réalise sous air) est inexistante.

Les courbes de percée de CO et de CO₂ enregistrées au cours des cycles 27 de réduction à 900 °C sont représentées sur la Figure III.21 :

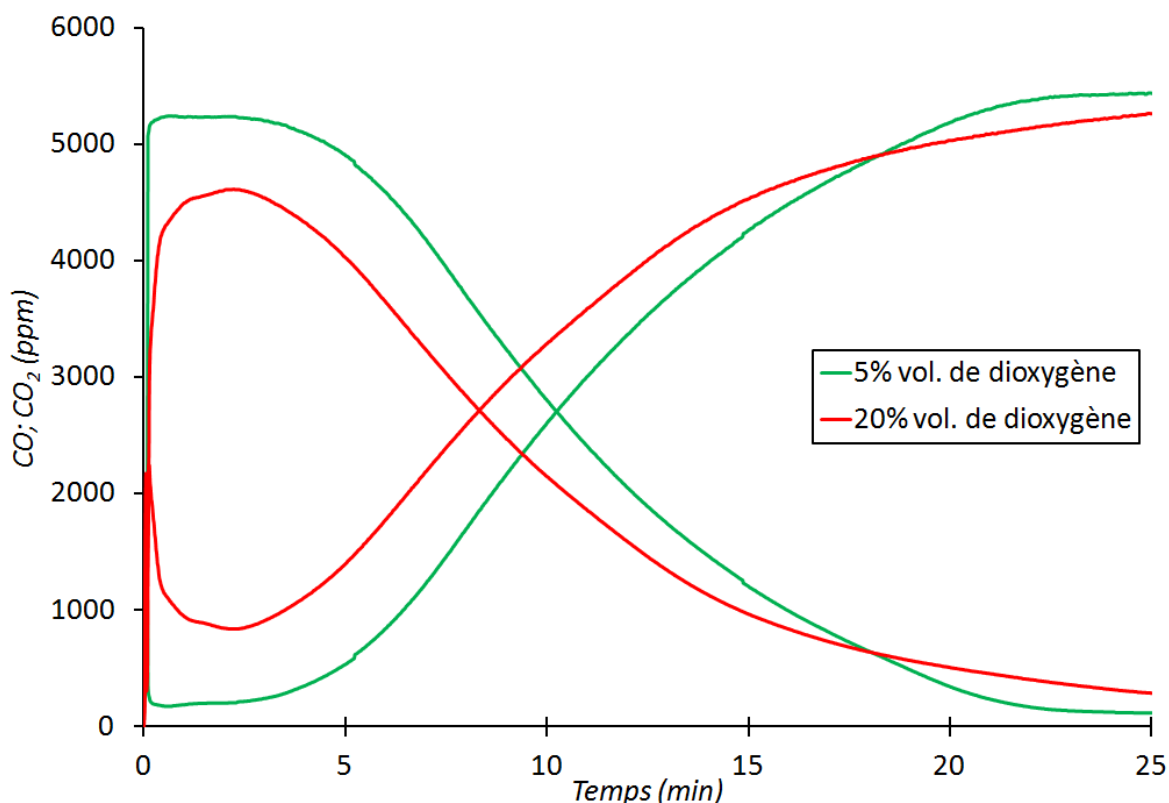


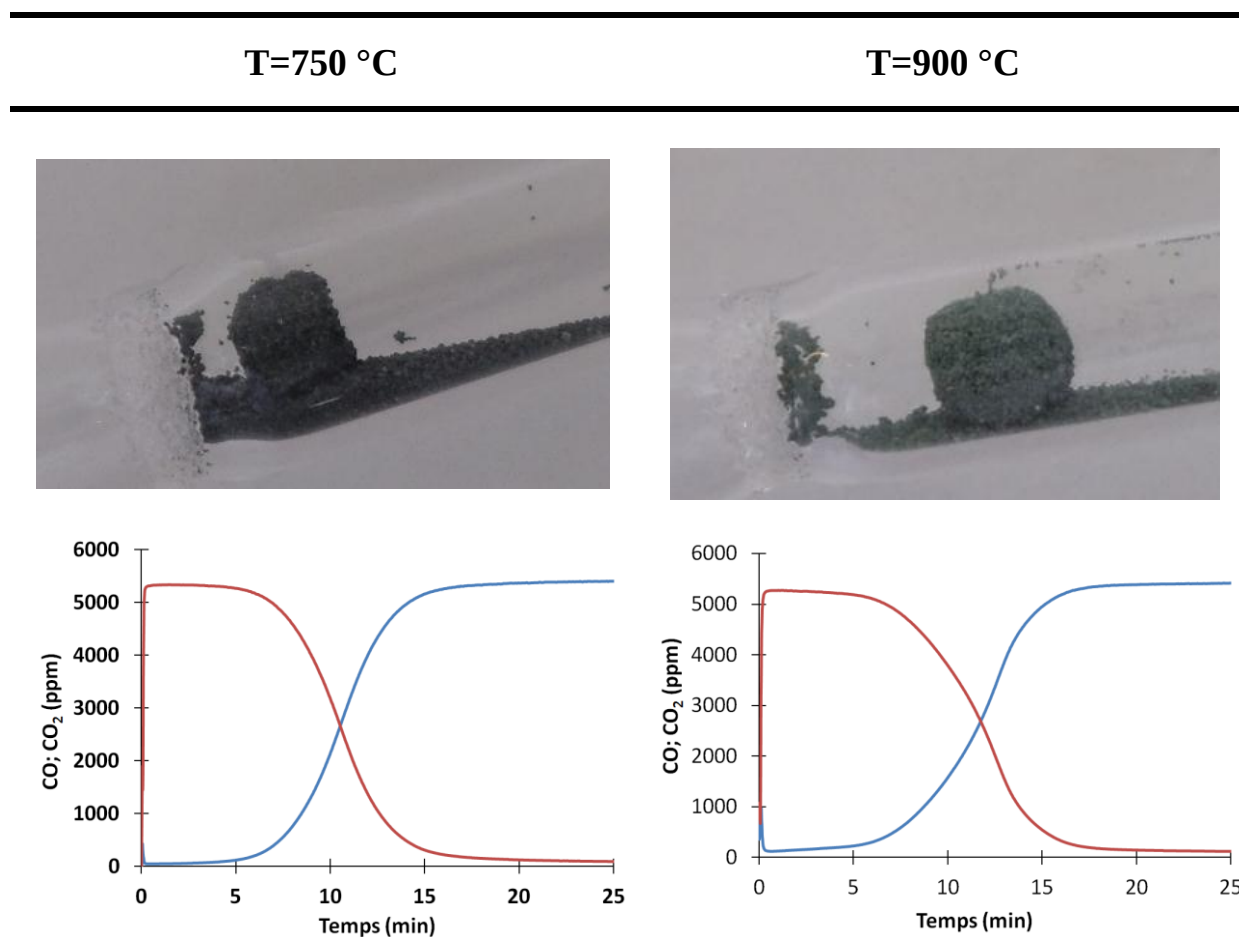
Figure III.21 : Cycle 27 réduction du transporteur après oxydation sous air et sous 5 vol.% de dioxygène dans l'azote (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, T=900 °C, 0,55 vol.% de CO, 50 NL h⁻¹) : concentration de CO et de CO₂ en fonction du temps de réduction.

Comme pour les tests réalisés à 750 °C, les deux cycles de réduction présentés sur la Figure III.21 sont différents. Une quantité importante de CO traverse le lit en début de cycle sans réagir lorsque le transporteur est réoxydé sous air. Apparemment, lorsque la quantité d'oxygène avec laquelle se réalise l'oxydation est réduite, le transport convectif via des chemins préférentiels semble faible. Afin de vérifier cette hypothèse, des tests de détection d'agglomération à 750 °C et 900 °C ont été réalisés. Le protocole expérimental utilisé est : 2 cycles de réduction (cycle d'activation + premier cycle) / oxydation sous 5% vol. de dioxygène dans N₂, à la température de fonctionnement.

Les Tableaux III.9 et III.10 indiquent les observations notées : couleur de l'échantillon, présence ou non d'agglomération, température maximale atteinte pendant l'oxydation, traces de CO₂ émis pendant l'oxydation, capacité totale de réduction et allure des courbes de CO et de CO₂.

Tableau III.9 : Observations notées au cours des tests d'agglomération (oxydation sous 5% vol. de dioxygène).

T (°C)	Couleur	Agglomération	Température max. oxydation (°C)	CO ₂ pendant l'oxydation	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄
750	Gris foncé	OUI, faiblement aggloméré	830	NON	7,61 10 ⁻³
900	Vert	OUI	936	NON	8,18 10 ⁻³

Tableau III.10 : Photographies des échantillons de transporteur dans le réacteur de 6 mm après les tests d'agglomération et allure des courbes de concentration de CO et de CO₂ obtenues pendant la réduction.

Les résultats obtenus lors des tests d'agglomération (Tableaux III.9 et III.10), montrent que le transporteur d'oxygène a un comportement différent en fonction de la température de fonctionnement utilisé. Tout d'abord, une différence de couleur entre les deux échantillons oxydés avec 5% vol. de dioxygène est observée : le premier échantillon traité à 750 °C est gris foncé tandis que le second (900 °C) est plutôt vert. Comme il a été argumenté précédemment,

cette différence de couleur est probablement due au fait que l'oxyde de nickel est vert lorsque le rapport Ni/O est stœchiométrique et gris dans le cas contraire. Dans les deux cas, les particules sont agglomérées. Ces agglomérations sont moins importantes (agglomérat plus friable) que celles observées lorsque la régénération est réalisée sous air. Par contre, ces agglomérats ne semblent pas induire d'importants chemins préférentiels du gaz car la concentration de CO en sortie du réacteur en début de cycle (à 750 °C et à 900 °C) est proche de 0. Pour ces cycles, la capacité totale de réduction est plus importante à 900 °C, ce qui peut être expliqué en partie par la contribution du liant NiAl₂O₄ à la réduction du combustible pour produire CO₂. La comparaison des courbes de percée obtenues lors des tests d'agglomération (Tableau III.10) et au bout de 27 cycles (Figure III.19 à 750 °C et Figure III.21 à 900 °C) montre que l'allure des courbes est sensiblement la même, que la capacité totale de réduction évolue peu au cours des cycles successifs. Cependant, le temps d'intersection diminue au fur et à mesure des tests, ce qui indique que la vitesse de réaction (en moyenne) diminue.

A partir de ces observations, la réalisation de la phase d'oxydation sous 5% vol. de dioxygène diminue la vitesse de la réaction d'oxydation, l'exothermicité mesurée est plus faible et par conséquent, les phénomènes d'agglomération de grains sont moins importants.

Afin d'observer les changements subis par le transporteur d'oxygène à l'échelle de la particule, des analyses MEB-EDX (en section polie) ont été réalisées sur ces échantillons réoxydés sous 5% vol. de dioxygène. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.22 et comparés à ceux du transporteur d'oxygène neuf.

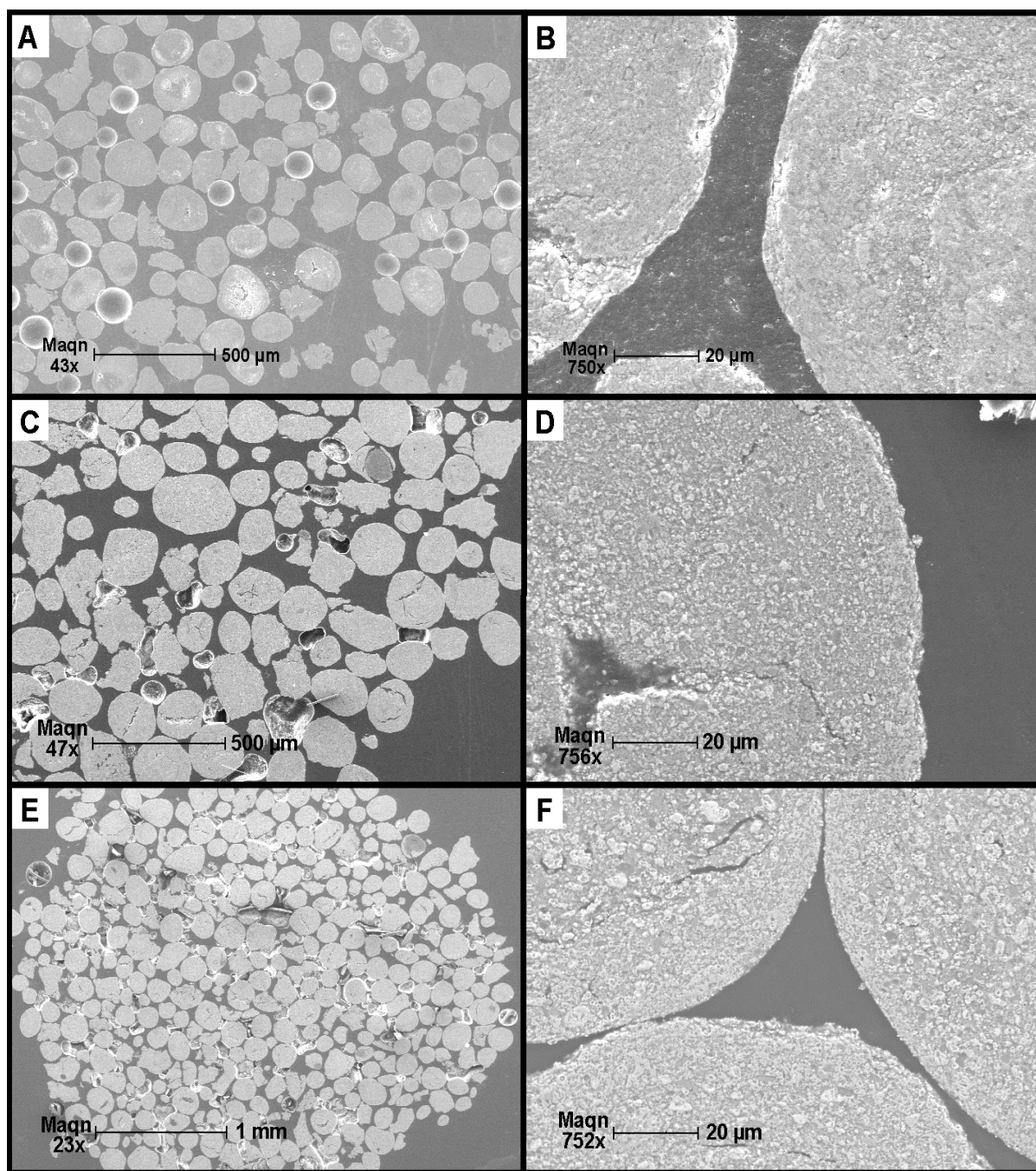


Figure III.22 : Images MEB des échantillons en section polie. A et B : NiO/ NiAl₂O₄ neuf, C et D : NiO/ NiAl₂O₄ T=750 °C et [O₂]=5% vol., E et F : NiO/ NiAl₂O₄ T=900 °C et [O₂]=5% vol.

La Figure III.22 montre les clichés MEB réalisés sur les échantillons obtenus suite aux tests d'agglomération réalisés à 750 °C avec oxydation sous 5% vol. de dioxygène (Figures III.22C et 22D) et à 900 °C (Figures III.22E et 22F). A petit grossissement (images A, C et E) aucune différence apparente n'est observée, la séparation entre les particules semble la même pour les trois échantillons. A plus fort grossissement (images B, D

et E), la couche riche en nickel autour des particules qui a été observée précédemment (pour les échantillons oxydés sous air) est non visible. Ces résultats montrent que lorsque l'oxydation est réalisée plus lentement (faible concentration en oxygène) la migration du nickel vers la surface de la particule pour former une couche riche en nickel, est très limitée voire inexistante. Les mêmes analyses réalisées après 30 cycles confirment ces résultats préliminaires. Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses EDX ont été réalisées sur des particules en section polie des deux échantillons obtenus (750 °C et 900 °C avec 5% vol. de dioxygène). Les résultats sont présentés sur la Figure III.23 :

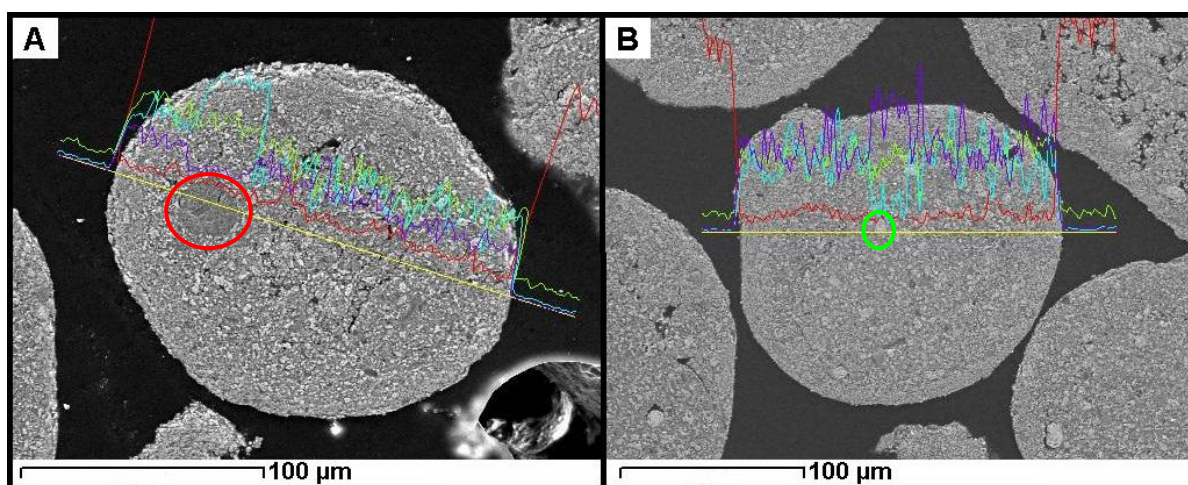


Figure III.23 : Analyses EDX de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$. A : après deux cycles à $T=750$ °C et $[\text{O}_2]=5\%$ vol. ; B : après deux cycles à $T=900$ °C et $[\text{O}_2]=5\%$ vol. Nickel (violet), aluminium (bleu), oxygène (vert).

Les analyses EDX présentées sur la Figure III.23 montrent une modification de la répartition du nickel au sein des particules. Dans le cas du matériau neuf les distributions du nickel et de l'aluminium sont homogènes à l'intérieur du grain (Figure III.10). Par contre, elle est plus hétérogène pour ces deux échantillons (Figures III.23A et 23B). Les analyses montrent que les zones plus claires de la particule correspondent à des zones où il y a majoritairement du nickel (cercle vert sur la Figure III.23B). Par ailleurs, les zones plus sombres correspondent aux zones où l'aluminate de nickel est prédominant (par exemple cercle rouge sur la Figure III.23A). Les analyses EDX réalisées sur ces derniers échantillons (750 °C et 900 °C, oxydation sous 5% vol. de dioxygène) ne révèlent également pas l'existence d'une couche riche en nickel autour des particules, comme vérifié par imagerie. Ainsi, lorsque l'oxydation des particules se produit sous conditions opératoires de fonctionnement plus douces, la migration du nickel vers la surface de la particule n'est pas

observée.

II.2.3. Conclusions sur l'influence de la phase d'oxydation

L'étude sur l'influence de la phase d'oxydation montre que les performances de réduction du transporteur d'oxygène vont fortement dépendre des conditions employées lors de la régénération du matériau. Lorsque la phase d'oxydation est réalisée avec 5% vol. de dioxygène dans N₂, la perte de capacité de réduction observée au cours des cycles est réduite. L'agglomération des particules de transporteur est également notablement plus faible dans ces conditions d'oxydation. Le fait de réaliser l'oxydation plus lentement réduit la température maximale atteinte. Par conséquent, les particules de transporteur sont moins agglomérées et au niveau de la particule, la couche riche en nickel en périphérie de la particule (formée lorsque l'oxydation est réalisée sous air) est inexistante. L'absence de cette couche riche en nickel autour des grains pourrait expliquer l'allure des courbes de percée obtenues, qui indiquent que lorsque le matériau est régénéré sous 5% vol. d'O₂ dans N₂, son efficacité est maximale dès le début du cycle de réduction (dans les conditions de l'étude).

Jerndal et al. (2010)¹¹⁸ ont étudié la réactivité de ce même transporteur (NiO/NiAl₂O₄, 40% massique de NiO) au cours de 3 à 10 cycles d'oxydation réduction à 950 °C, dans un réacteur à lit fluidisé. La régénération du porteur d'oxygène a été réalisée sous 5% vol. de dioxygène et le gaz combustible était constitué uniquement de méthane. Les résultats ont permis d'observer une agglomération de particules qui avait lieu avant la conversion totale du transporteur et qui pouvait être évitée en augmentant le débit de gaz injecté ou en diminuant le temps de réduction. Des analyses EDX ont mis en évidence une accumulation de Ni pur à la surface des particules réduites (où une agglomération avait été observée). Donc, dans ces conditions opératoires des agglomérations de particules sont également observées lorsque la régénération est réalisée sous 5% de dioxygène. Linderholm et al. (2008)⁴² ont également étudié les performances de ce transporteur (60% massique de NiO), dans un réacteur de 10 kW pendant 160 heures de fonctionnement avec syngas comme combustible. Ils ont également observé des agglomérats de quelques centimètres assez friables, qui empêchaient la bonne circulation des particules. Linderholm et al. (2009)¹²⁰ ont réalisé des études sur de plus longue durée (plus de 1000 heures de fonctionnement) avec le transporteur NiO/NiAl₂O₄ (40% massique de NiO) dans cette même unité pilote (10KW). Dans ce cas, le réacteur a dû être ouvert plusieurs fois suite à l'agglomération des particules qui empêchait la circulation du matériau.

II.3. Influence de la concentration de CO injecté pendant la réduction

L'influence de la concentration de CO injecté sur les performances globales du transporteur a été étudiée. Pour cela, deux cycles ont été réalisés à des concentrations de CO injecté différentes, sur deux échantillons de transporteur d'oxygène. Le reste des paramètres opératoires est le même pour les deux essais : 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, 750 °C, 50 NL h⁻¹, oxydation sous air à la température de fonctionnement. Le Tableau III.11 donne les valeurs de la capacité totale (moles de CO₂ produites) obtenues par intégration des courbes de percée de CO et de CO₂ mesurées en sortie du réacteur et les valeurs du temps de croisement.

Tableau III.11 : Moles de CO₂ produites et temps de croisement en fonction de la concentration de CO injecté

Concentration de CO injecté (ppm)	Moles de CO ₂ produites / g NiO/NiAl ₂ O ₄	Temps de croisement (s)
2000	6,87 10 ⁻³	1565
5500	6,57 10 ⁻³	488

Les résultats présentés sur le Tableau III.11 montrent que la concentration de CO injecté n'influence pas notablement la capacité de réduction du transporteur d'oxygène (valeurs obtenues pour les deux essais similaires). D'autre part, les temps de croisement des courbes de percée obtenus sont relativement proportionnels aux concentrations de CO injecté. L'influence de ce paramètre de fonctionnement sera étudiée plus précisément dans la section III. «Plan d'expériences : analyse de sensibilité».

II.4. Influence du débit de gaz injecté

L'influence du débit de gaz injecté dans le réacteur au cours des cycles d'oxydation-réduction, a également été étudiée. Deux séries de 20 cycles ont été réalisées dans le même réacteur (6 mm) et les mêmes conditions de fonctionnement : 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄ (un lot différent de matériau pour chaque série), 750 °C, 5500 ppm de CO injecté pendant la phase de réduction et oxydation sous air. Le seul paramètre différent entre les deux séries de cycles est le débit, qui a été fixé à 15 NL h⁻¹ pour la première série et à 50 NL h⁻¹ pour la deuxième (au cours de toutes les phases : oxydation, réduction et inertage). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.24 :

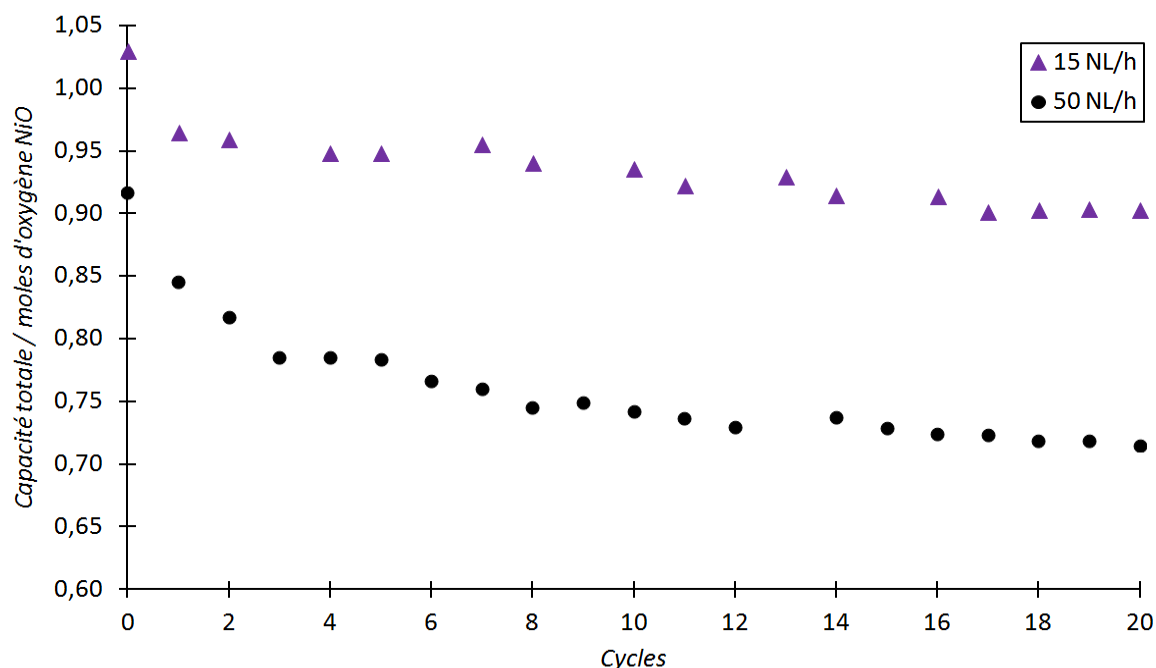


Figure III.24 : Evolution de la capacité totale pondérée au cours des cycles d'oxydation-réduction en fonction du débit (réacteur de 6 mm, 0,28 g de NiO/NiAl₂O₄, T=750 °C, 0,55% vol. de CO, oxydation sous air).

Les résultats obtenus montrent que la capacité totale de réduction du transporteur est légèrement supérieure lorsque le débit de gaz injecté est plus faible et la diminution de cette capacité totale au cours des cycles de réduction est également plus lente. Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que si le débit injecté est plus faible, la vitesse de réaction est plus lente et par conséquent les modifications structurales des particules de transporteur d'oxygène sont également moins rapides voire limitées. De plus, les temps de cycle étant beaucoup plus importants à faible débit, l'oxydation est donc beaucoup plus lente et correspondrait plus à ce qui est observé avec un taux réduit d'oxygène : capacité totale plus importante, absence de couche riche en NiO à la surface des particules, exothermicité plus faible, etc...

II.5. Conclusions

Au cours de ces études, il a été observé que la capacité totale de réduction dépend étroitement de la température à laquelle sont réalisés les cycles d'oxydation-réduction. A température élevée, la capacité de réduction est plus importante, due probablement à la contribution du liant qui réagit avec le combustible (cette hypothèse sera étudiée précisément dans le chapitre IV).

Une perte de capacité au cours des cycles est systématiquement observée lorsque la phase d'oxydation est réalisée sous air, et elle est plus importante à 750 °C qu'à 900 °C. Cette perte de capacité est moindre lorsque les cycles d'oxydation sont réalisés sous 5% vol. de dioxygène à 900 °C.

Les analyses MEB-EDX réalisées sur les particules obtenues lors des tests d'agglomération à différentes températures (750 °C et 900 °C) et différentes concentrations d'oxygène (5 et 20% vol. de dioxygène), montrent la formation d'une couche riche en nickel autour des particules, matérialisée à sa surface par des cristaux octaédriques (d'oxyde de nickel), lorsque l'oxydation est réalisée sous air. L'épaisseur de la couche est plus importante à 900 °C qu'à 750 °C. Cette migration du nickel vers la surface de la particule n'est pas observée lorsque l'oxydation est réalisée sous 5% vol. de dioxygène. Dans ces conditions l'agglomération des particules de transporteur est également réduite. L'optimisation des performances du transporteur est obtenue lorsque l'oxydation est réalisée à faible teneur en oxygène et à 900 °C. Dans ces conditions la perte d'activité au cours des cycles est négligeable.

L'étude de l'évolution de la capacité totale de réduction en fonction du débit de gaz injecté montre que si le débit injecté est plus faible (15 NL h⁻¹ par rapport à 50 NL h⁻¹) la capacité totale est supérieure et la diminution de cette capacité au cours des cycles est plus lente.

L'ensemble de ces résultats montrent que lorsque les conditions opératoires de la phase de réoxydation du transporteur sont sévères (débit élevé et/ou oxydation sous air), les performances du transporteur d'oxygène ont tendance à diminuer rapidement. Ces conditions peuvent également provoquer des modifications structurales plus importantes (migration du

nickel vers la surface de la particule) qui limitent les performances du transporteur d'oxygène.

Enfin, les meilleures performances du transporteur seraient obtenues à 900 °C, avec une phase d'oxydation réalisée sous 5% vol. de dioxygène et à faible débit. Par contre, pour une application industrielle, cette configuration ne semble pas la plus économique (en termes d'énergie, de temps et de coût). Donc il serait intéressant d'étudier énergétiquement et financièrement ces solutions afin d'estimer leurs pertinences pour le procédé CLC.

Au cours de cette étude, l'influence de l'ensemble des paramètres opératoires sur la capacité totale de réduction a été étudiée. Afin de réaliser une analyse plus précise de la phase de réduction (analyse de sensibilité), un plan d'expériences, décrit dans le paragraphe suivant, a été réalisé pour étudier l'influence de ces paramètres.

III. Plan d'expériences : analyse de sensibilité

Afin de réaliser une étude paramétrique de la phase de réduction du transporteur d'oxygène et d'étudier précisément l'influence des différents paramètres opératoires sur ses performances, il a été choisi d'utiliser un plan d'expériences (plan composite centré). Ces plans d'expériences ont été utilisés dans de nombreux domaines. Ils permettent d'obtenir un maximum d'information sur l'influence des paramètres de fonctionnement sur le processus, en minimisant le nombre d'essais et en maximisant leurs pertinences^{202,203}.

Le choix des paramètres pour chaque expérience est déterminé de manière à optimiser le nombre et la pertinence des essais. Pour pouvoir comparer les effets et les interactions entre les différents paramètres, les paramètres sont normés dans le domaine d'étude (valeur minimale : -1, valeur maximale : +1).

Les paramètres étudiés dans ce plan composite centré sont au nombre de 3 (les plus influents durant la phase de réduction) :

- La température de fonctionnement (variant entre 739 °C et 861 °C)
- Le temps de séjour (la hauteur de lit étant maintenue constante, le débit Q varie de 28,1 à 51,9 NL h⁻¹).
- Le rapport CO/NiO : CO étant la concentration de CO introduite (en % vol.) ; NiO le ratio molaire de NiO présent dans le lit (nombre de moles de NiO / nombre de moles de SiC) qui varie entre 1,1 et 4.

Ces valeurs des paramètres correspondent à la plage de validité du plan d'expériences. Mais pour sa conception, il est nécessaire d'ajouter des points dits "étoiles" dont la valeur d'un des paramètres est hors domaine d'étude. Par exemple, pour la température ces points seront réalisés à 700 et à 900 °C.

L'influence de chaque paramètre sur les réponses suivantes sera étudiée :

- La capacité totale de réduction (moles de CO consommées et de CO₂ produites pendant le cycle de réduction), obtenue à partir de l'intégration des courbes de percée de CO et de CO₂,
- Le temps de croisement t_c , c'est le temps pour lequel les concentrations de CO et de CO₂ sont les mêmes (point d'inflexion des courbes de percée).

Le plan d'expériences à n facteurs utilise $2^n + 2n + 1$ expériences (15 dans ce cas précis), pour lesquelles les différentes réponses sont obtenues expérimentalement. Le modèle recherché est alors un modèle quadratique d'équation :

$$\begin{aligned} \text{Réponse} = & a_0 + a_1 \bar{T} + a_2 \bar{Q} + a_3 \left(\overline{CO/NiO} \right) + a_{12} \bar{T} \bar{Q} + a_{13} \bar{T} \left(\overline{CO/NiO} \right) + a_{23} \bar{Q} \left(\overline{CO/NiO} \right) \\ & + b_1 \bar{T}^2 + b_2 \bar{Q}^2 + b_3 \left(\overline{CO/NiO} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{éq. III.2})$$

L'estimation des 10 coefficients du modèle ($a_0, a_1, a_2, a_{12}, a_{13}, a_{23}, b_1, b_2, b_3$) est réalisée par minimisation de l'erreur quadratique entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Le vecteur de coefficients (A) est calculé à partir de la matrice d'expériences (X) et le vecteur de réponses (Y), selon l'équation suivante:

$$A = \left({}^t X.X \right)^{-1} \left({}^t X.Y \right) \quad (\text{éq. III.3})$$

Les cycles d'oxydation - réduction étudiés ont été réalisés avec un réacteur de 6 mm de diamètre. La quantité de transporteur d'oxygène + SiC introduite pour chaque dilution a été calculée afin d'avoir une hauteur de lit constante (5mm). Les essais ont été réalisés après une trentaine de cycles afin de stabiliser les performances du transporteur d'oxygène.

Expérimentalement, les essais du plan d'expériences ont été réalisés de la plus basse température à la plus élevée. Chaque point expérimental a été doublé, et les résultats devaient être reproductibles pour passer au point suivant. Le Tableau III.12 présente les résultats des fonctions réponse étudiées pour chaque essai :

Tableau III.12 : Moles de CO oxydées et de CO₂ produites et temps de croisement en fonction des paramètres de fonctionnement (température, débit et dilution CO/NiO) pour chaque test expérimental.

Cycle	T (°C)	Q (NL h ⁻¹)	[CO] (% vol.)	Rapport (CO/NiO)	Moles de CO ₂ produites	Moles de CO consommées	Temps de croisement tc (s)
2	700	40	0,51	2,55	5,47 10 ⁻⁴	5,78 10 ⁻⁴	200
3	700	40	0,51	2,55	5,40 10 ⁻⁴	5,75 10 ⁻⁴	200

5	739	28,1	0,22	1,1	5,87 10 ⁻⁴	5,86 10 ⁻⁴	735
6	739	28,1	0,22	1,1	5,82 10 ⁻⁴	5,78 10 ⁻⁴	724
7	739	28,1	0,80	4	5,84 10 ⁻⁴	6,05 10 ⁻⁴	204
8	739	28,1	0,80	4	5,79 10 ⁻⁴	6,00 10 ⁻⁴	202
9	739	51,9	0,22	1,1	5,61 10 ⁻⁴	5,82 10 ⁻⁴	373
10	739	51,9	0,22	1,1	5,43 10 ⁻⁴	5,82 10 ⁻⁴	359
12	739	51,9	0,80	4	5,40 10 ⁻⁴	5,77 10 ⁻⁴	95
13	739	51,9	0,80	4	5,59 10 ⁻⁴	5,99 10 ⁻⁴	101
14	800	20,0	0,51	2,55	5,07 10 ⁻⁴	5,28 10 ⁻⁴	397
15	800	20,0	0,51	2,55	5,18 10 ⁻⁴	5,48 10 ⁻⁴	408
16	800	40,0	0,51	2,55	5,96 10 ⁻⁴	6,17 10 ⁻⁴	233
17	800	40,0	0,51	2,55	5,94 10 ⁻⁴	6,17 10 ⁻⁴	233
18	800	40,0	1,00	5	6,18 10 ⁻⁴	6,68 10 ⁻⁴	123
19	800	40,0	1,00	5	6,30 10 ⁻⁴	6,68 10 ⁻⁴	125
20	800	60,0	0,51	2,55	5,93 10 ⁻⁴	6,35 10 ⁻⁴	149
21	800	60,0	0,51	2,55	5,92 10 ⁻⁴	6,35 10 ⁻⁴	148
23	861	28,1	0,80	4	7,15 10 ⁻⁴	7,19 10 ⁻⁴	259
24	861	28,1	0,80	4	7,11 10 ⁻⁴	7,11 10 ⁻⁴	255
25	861	28,1	0,22	1,1	7,12 10 ⁻⁴	6,95 10 ⁻⁴	913
26	861	28,1	0,22	1,1	7,04 10 ⁻⁴	6,90 10 ⁻⁴	898
27	861	51,9	0,22	1,1	6,62 10 ⁻⁴	6,95 10 ⁻⁴	457
28	861	51,9	0,22	1,1	6,50 10 ⁻⁴	6,88 10 ⁻⁴	451
29	861	51,9	0,80	4	6,66 10 ⁻⁴	7,20 10 ⁻⁴	126
30	861	51,9	0,80	4	6,70 10 ⁻⁴	7,25 10 ⁻⁴	128
31	900	40,0	0,51	2,55	6,92 10 ⁻⁴	7,21 10 ⁻⁴	275
32	900	40,0	0,51	2,55	7,13 10 ⁻⁴	7,39 10 ⁻⁴	284
1' (*)	800	40,0	0,1	0,1	7,08 10 ⁻⁴	6,77 10 ⁻⁴	1440
2' (*)	800	40,0	0,1	0,1	7,35 10 ⁻⁴	7,78 10 ⁻⁴	1573

(*) Les tests 1' et 2' ont été réalisés sans dilution du lit avec du SiC.

III.1. Analyse des résultats

A partir des essais effectués dans le cadre du plan d'expériences, il est possible de comparer directement les courbes obtenues afin de déterminer les facteurs influents sur la capacité du transporteur à oxyder le CO. Un exemple est donné sur la Figure III.25, qui représente 3 essais effectués (essais 2, 16 et 31) avec un même rapport CO/NiO et un débit de gaz injecté identique, à 3 températures différentes.

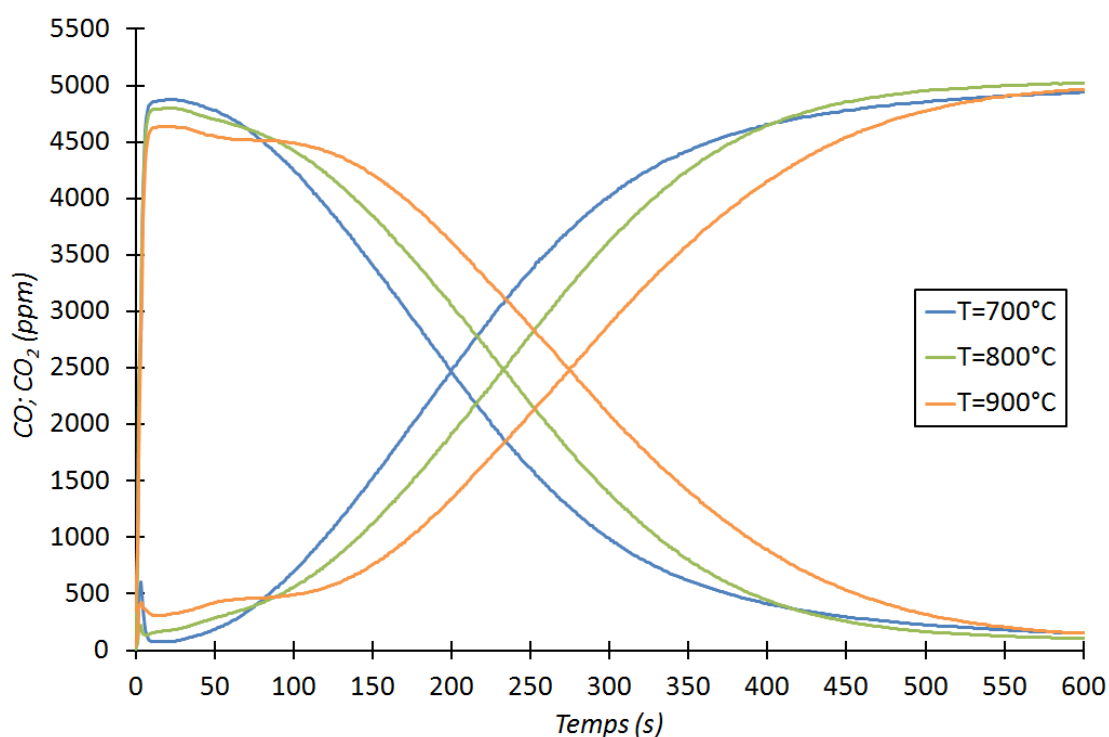


Figure III.25 : Effet de la température sur les cycles de réduction de NiO/NiAl₂O₄ (40 NL h⁻¹, 5100 ppm de CO).

La Figure III.25 (comme il a été observé précédemment) montre clairement que la température a un effet important sur l'allure des courbes de percée. Tout d'abord, plus la température est élevée plus la capacité totale et le point de croisement sont élevés (Tableau III.13). Hormis pour les 100 premières secondes, la vitesse de consommation de CO est plus élevée à 900 °C qu'à 800 °C et 700 °C. Toutefois, si cette vitesse est pondérée par la capacité totale mesurée, elle est plus importante au début à basse température, puis cela s'inverse entre 150 et 400 secondes.

Tableau III.13 : Capacité totale et temps de croisement pour les trois cycles réalisés à trois températures différentes (40 NL h⁻¹, 5100 ppm de CO).

Température (°C)	Capacité totale moyenne (moles CO ₂)	Temps de croisement (s)
700	5,44 10 ⁻⁴	200
800	5,95 10 ⁻⁴	233
900	7,02 10 ⁻⁴	280

Le plan composite centré permet d'estimer l'influence des facteurs sur les réponses étudiées. Pour se faire, il est nécessaire de calculer dans un premier temps la **matrice d'expériences** où **x** correspond à la valeur normée de la température, **y** à celle du débit et **z** à celle du rapport CO/NiO. La valeur de α est calculée à partir du nombre de facteurs étudiés pour ce plan composite : $\alpha = (2^{\text{nombre de facteurs}})^{0,25} = 1,682$ et les vecteurs réponses correspondent aux résultats obtenus expérimentalement (voir Tableau III.14).

Tableau III.14: Matrice d'expériences et vecteurs réponses du plan composite centré.

Matrice d'expériences									Vecteurs réponses	
x	x ²	y	y ²	z	z ²	xy	xz	yz	Moles de CO ₂ produites	t _c (s)
1	1	1	1	1	1	1	1	1	6,56 10 ⁻⁴	454
1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	6,68 10 ⁻⁴	127
1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	7,08 10 ⁻⁴	906
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	7,13 10 ⁻⁴	257
-1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	5,52 10 ⁻⁴	366
-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	5,49 10 ⁻⁴	98
-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	5,85 10 ⁻⁴	730
-1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	5,82 10 ⁻⁴	203
1,682	2,829	0	0	0	0	0	0	0	7,02 10 ⁻⁴	280
-1,682	2,829	0	0	0	0	0	0	0	5,44 10 ⁻⁴	200
0	0	1,682	2,829	0	0	0	0	0	5,93 10 ⁻⁴	149
0	0	-1,682	2,829	0	0	0	0	0	5,12 10 ⁻⁴	403
0	0	0	0	1,682	2,829	0	0	0	7,08 10 ⁻⁴	1440
0	0	0	0	-1,682	2,829	0	0	0	6,24 10 ⁻⁴	124
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5,95 10 ⁻⁴	233

La résolution de l'équation III.3 permet de calculer par minimisation de l'erreur quadratique, les coefficients de l'équation III.2. Les coefficients des polynômes sont donnés dans le Tableau III.15.

Tableau III.15 : Coefficients des polynômes relatifs à la capacité totale de réduction et au logarithme du temps de croisement.

Fonctions étudiées coefficients	$10^4 \times$ Capacité totale	ln (temps de croisement)
a_0 (constante)	5,921	5,443
a_1 (x)	0,557	0,112
a_2 (y)	-0,003	-0,334
a_3 (z)	0,071	0,678
a_{12} (x.y)	-0,035	0,002
a_{13} (x.z)	-0,022	-0,009
a_{23} (y.z)	0,007	0,012
b_1 (x ²)	0,141	0,017
b_2 (y ²)	-0,137	0,029
b_3 (z ²)	0,292	0,214

Les coefficients de chaque polynôme sont directement comparables les uns aux autres car les variables d'études sont normées. La capacité totale de réduction est fortement dépendante de la température de fonctionnement et dans une moindre mesure des deux autres paramètres (sous forme quadratique). Les coefficients relatifs aux contributions linéaires du débit et aux trois interactions croisées peuvent être négligés. La capacité totale peut être alors approximée numériquement par l'équation III.4 décrite ci-dessous :

$$10^4 \times \text{capacité totale} = 5,921 + 0,557x + 0,071z + 0,141x^2 - 0,137y^2 + 0,292z^2 \text{ (eq. III.4)}$$

De manière identique, les coefficients relatifs aux interactions croisées et les contributions quadratiques de la température et du débit peuvent être négligés pour approximer numériquement le temps de croisement (équation III.5). Le temps de croisement est, quant-à-lui, fortement influencé par le ratio CO/NiO et dans une moindre mesure par le débit et la température (linéairement).

$$\ln(\text{temps de croisement}) = 5,443 + 0,112x - 0,334y + 0,678z + 0,214z^2 \quad (\text{eq III.5})$$

A partir des équations III.4 et III.5, la capacité totale et le temps de croisement ont été calculés pour chaque point expérimental. Le Tableau III.16 montre l'erreur entre la valeur calculée et la valeur obtenue expérimentalement (les points surlignés en jaune sont en dehors du domaine de validité du plan d'expériences) :

Tableau III.16 : Erreurs relatives sur la capacité totale de réduction pour chaque point expérimental.

T (°C)	Q (NL h ⁻¹)	Dilution (CO/NiO)	Moles de CO ₂ expérimentales	Moles de CO ₂ à partir de l'équation (III.4)	Erreur relative (%)
861	51,9	1,1	6,56 10 ⁻⁴	6,79 10 ⁻⁴	3,50
861	51,9	4	6,68 10 ⁻⁴	6,68 10 ⁻⁴	0,04
861	28,1	1,1	7,08 10 ⁻⁴	6,85 10 ⁻⁴	3,20
861	28,1	4	7,13 10 ⁻⁴	6,77 10 ⁻⁴	5,00
739	51,9	1,1	5,52 10 ⁻⁴	5,79 10 ⁻⁴	4,84
739	51,9	4	5,49 10 ⁻⁴	5,59 10 ⁻⁴	1,79
739	28,1	1,1	5,85 10 ⁻⁴	5,72 10 ⁻⁴	2,24
739	28,1	4	5,82 10 ⁻⁴	5,54 10 ⁻⁴	4,73
900	40,0	2,55	7,02 10 ⁻⁴	7,26 10 ⁻⁴	3,33
700	40,0	2,55	5,44 10 ⁻⁴	5,38 10 ⁻⁴	0,97
800	60,0	2,55	5,93 10 ⁻⁴	5,53 10 ⁻⁴	6,76
800	20,0	2,55	5,12 10 ⁻⁴	5,54 10 ⁻⁴	8,08
800	40,0	0,1	7,08 10 ⁻⁴	6,87 10 ⁻⁴	2,94
800	40,0	5	6,24 10 ⁻⁴	6,63 10 ⁻⁴	6,24
800	40,0	2,55	5,95 10 ⁻⁴	5,92 10 ⁻⁴	0,52

Tableau III.17 : Erreurs relatives sur le temps de croisement des courbes de percée pour chaque point expérimental.

T (°C)	Q (NL h ⁻¹)	Dilution (CO/NiO)	Temps de croisement expérimental (s)	Temps de croisement à partir de l'équation (III.5)	Erreur relative (%)
861	51,9	1,1	454	475	4,55
861	51,9	4	127	122	4,23
861	28,1	1,1	906	901	0,55
861	28,1	4	257	242	5,73
739	51,9	1,1	366	385	5,17
739	51,9	4	98	95	2,88
739	28,1	1,1	730	736	0,85
739	28,1	4	203	191	5,91
900	40,0	2,55	280	293	4,64
700	40,0	2,55	200	201	0,38
800	60,0	2,55	149	143	3,83
800	20,0	2,55	403	440	9,22
800	40,0	0,1	1440	1324	8,04
800	40,0	5	124	136	9,27
800	40,0	2,55	233	231	0,84

Les erreurs relatives calculées sur chaque point de l'étude expérimentale présentées dans les Tableaux III.16 et III.17 montrent que les équations établies à partir du plan d'expériences permettent d'obtenir une bonne approximation de la capacité totale de réduction et du temps de croisement. L'erreur relative maximale dans le domaine d'étude est de 5% pour la capacité totale de réduction et inférieure à 6% pour le temps de croisement.

III.2. Influence des facteurs sur les réponses

Afin d'étudier plus précisément l'influence de chaque paramètre sur les réponses calculées, les fonctions capacité totale de réduction et temps de croisement sont représentées en fonction d'une variable d'étude, paramétrées par une seconde variable.

Les Figures III.26 et III.27 représentent les capacités totales de réduction calculées (à partir de l'équation III.4) en fonction des 3 variables d'étude. Les points sur les figures correspondent aux points expérimentaux (avec correspondance des couleurs).

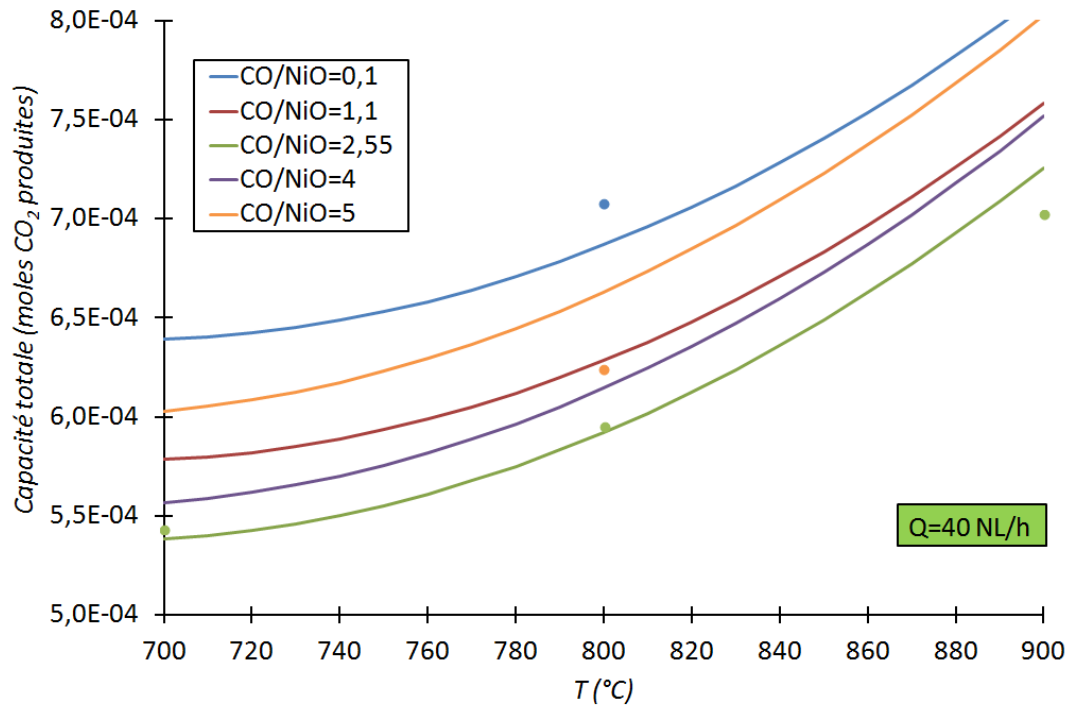


Figure III.26 : Capacité totale (moles de CO₂) en fonction de la température pour différents rapports de CO/NiO.

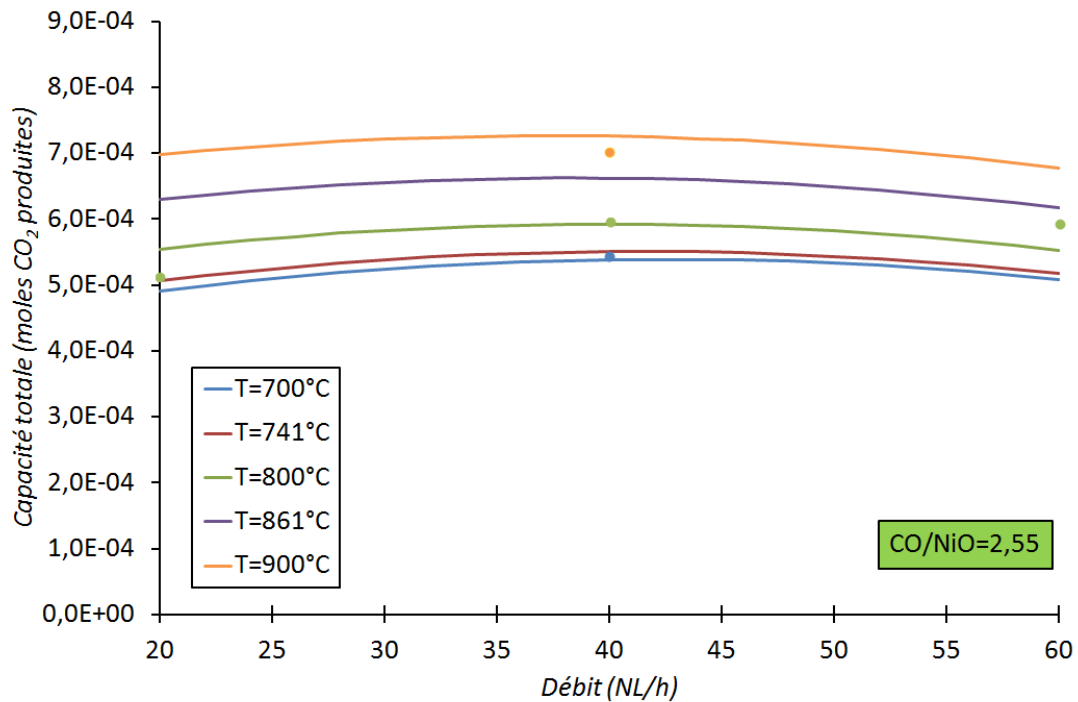


Figure III.27 : Capacité totale (moles de CO₂) en fonction du débit de gaz pour différentes températures.

Les figures précédentes montrent que plus la température est importante, plus la capacité totale augmente. Par contre le débit et le rapport de concentration semblent avoir peu d'influence sur la capacité totale. Ces résultats avaient déjà été plus ou moins observés lors des essais précédents.

Les Figures III.28 et III.29 présentent l'évolution du temps de croisement en fonction des paramètres de fonctionnement du réacteur.

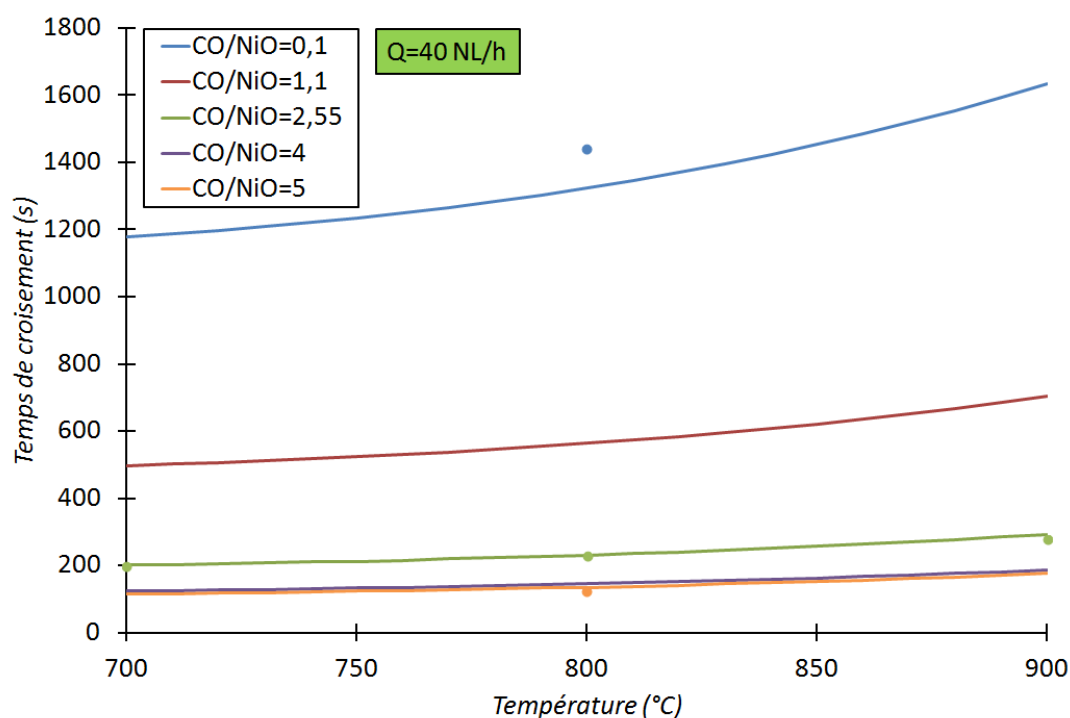


Figure III.28 : Temps de croisement en fonction de la température pour différents rapports CO/NiO.

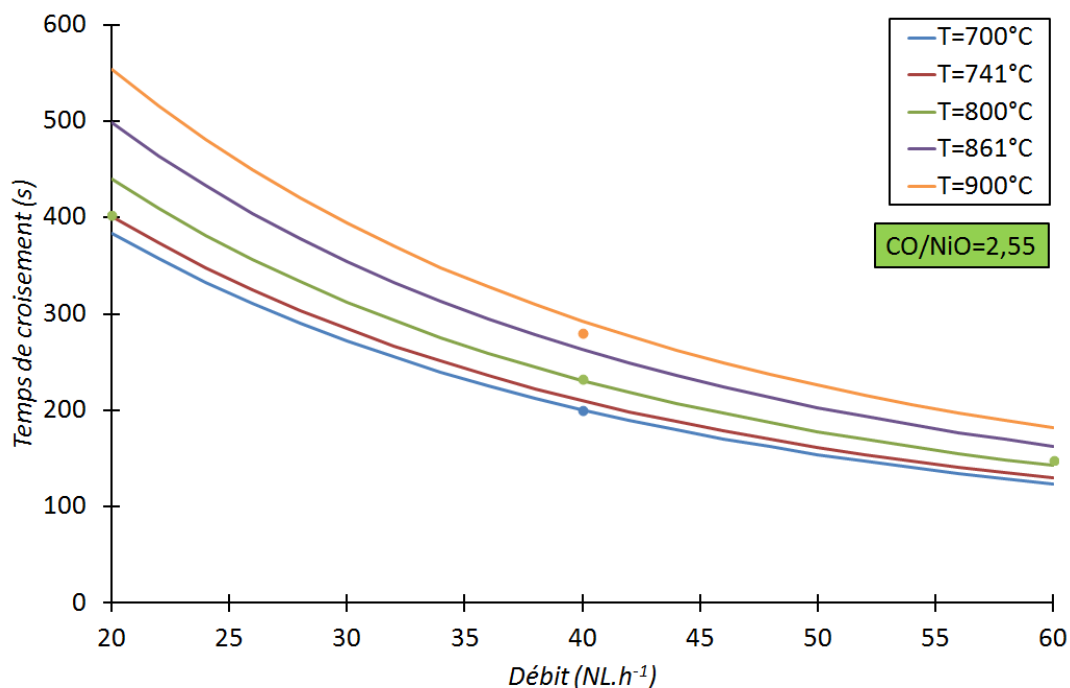


Figure III.29 : Temps de croisement en fonction du débit de gaz à différentes températures.

Le débit et le rapport CO/NiO influencent notablement le temps de croisement. En effet, plus la quantité de CO injecté est importante, plus la vitesse de consommation de l'oxygène disponible sur le matériau est élevée. La température influence également le temps de croisement dans une moindre mesure, mais seulement lorsque le rapport CO/NiO ou le débit est faible (limitation réactionnelle due à l'apport réduit de combustible).

Les Figures III.30 et III.31 présentent le rapport du temps de croisement sur la capacité totale en fonction des trois paramètres d'études. Ce rapport est proportionnel à la vitesse d'oxydation du combustible normée par la quantité d'oxyde métallique réagissant.

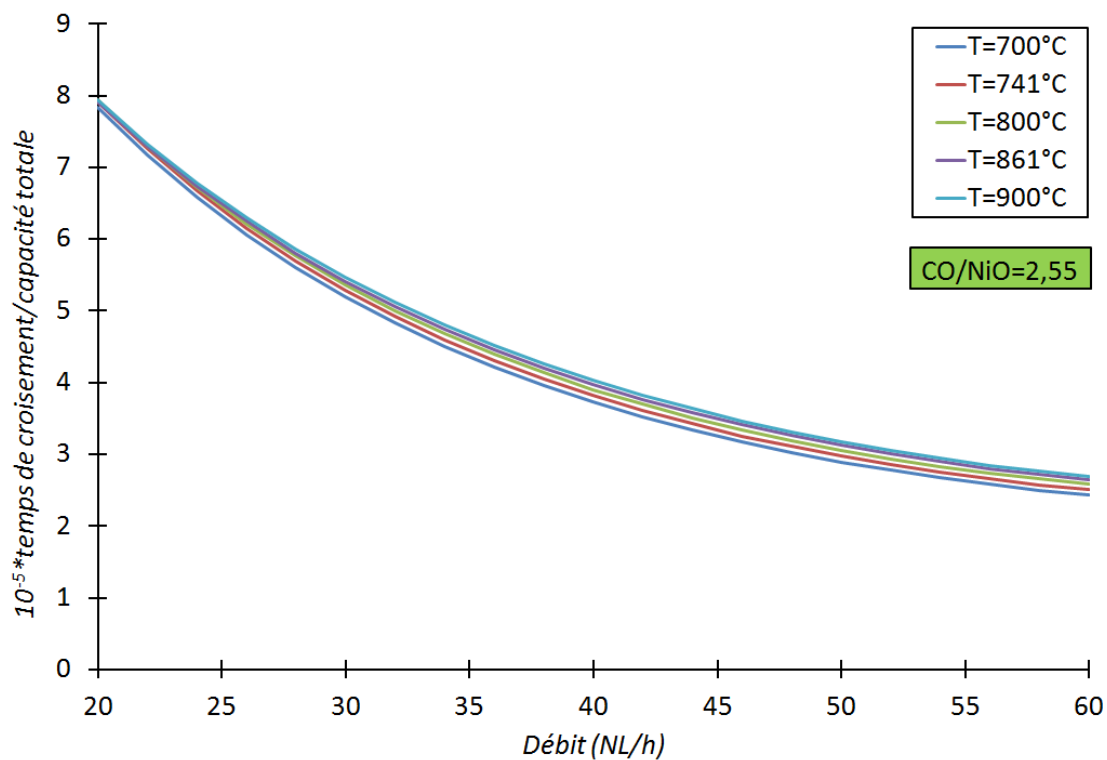


Figure III.30 : Rapport temps de croisement / capacité totale en fonction du débit à différentes températures de fonctionnement

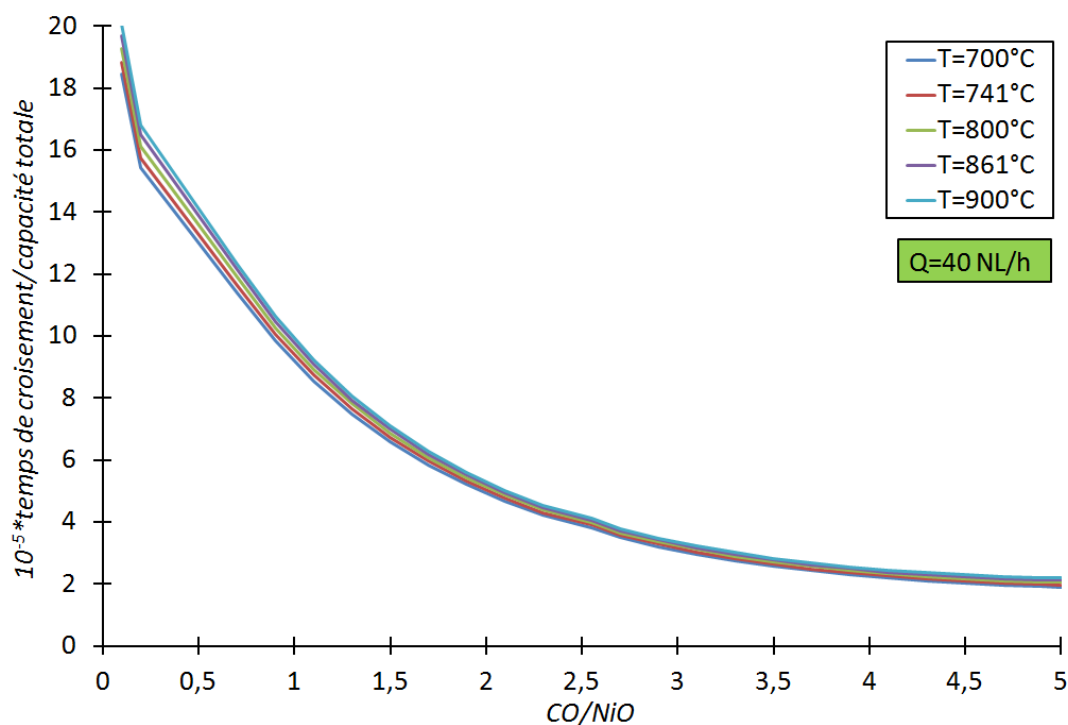


Figure III.31 : Rapport temps de croisement / capacité totale en fonction du rapport CO/NiO à différentes températures.

Les deux figures montrent que le rapport du temps de croisement/capacité totale ne dépend pas de la température de réduction. Dans le domaine étudié, la limitation réactionnelle serait seulement due à l'apport du combustible par rapport au transporteur disponible. Cette observation pourrait indiquer que la température de fonctionnement modifie la capacité totale, mais ne modifie pas la vitesse de réaction, du moins dans ce domaine d'étude. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement au cours de l'étude de la cinétique réactionnelle du transporteur.

III.3. Evolution du transporteur au cours des cycles du plan composite

Afin d'étudier si le transporteur a subi une évolution au cours des cycles d'oxydation-réduction réalisés pour le plan d'expériences, deux cycles complémentaires après le 32^{ème} cycle du plan ont été réalisés. Les conditions de fonctionnement sont les mêmes que celles des premiers cycles (1,2 et 3) : 700 °C, débit de gaz de 40 NL h⁻¹, 0,51% vol. de CO injecté et un rapport CO/NiO de 2,55. La comparaison de ces cycles avec le cycle 2 est représentée sur la Figure III.32 :

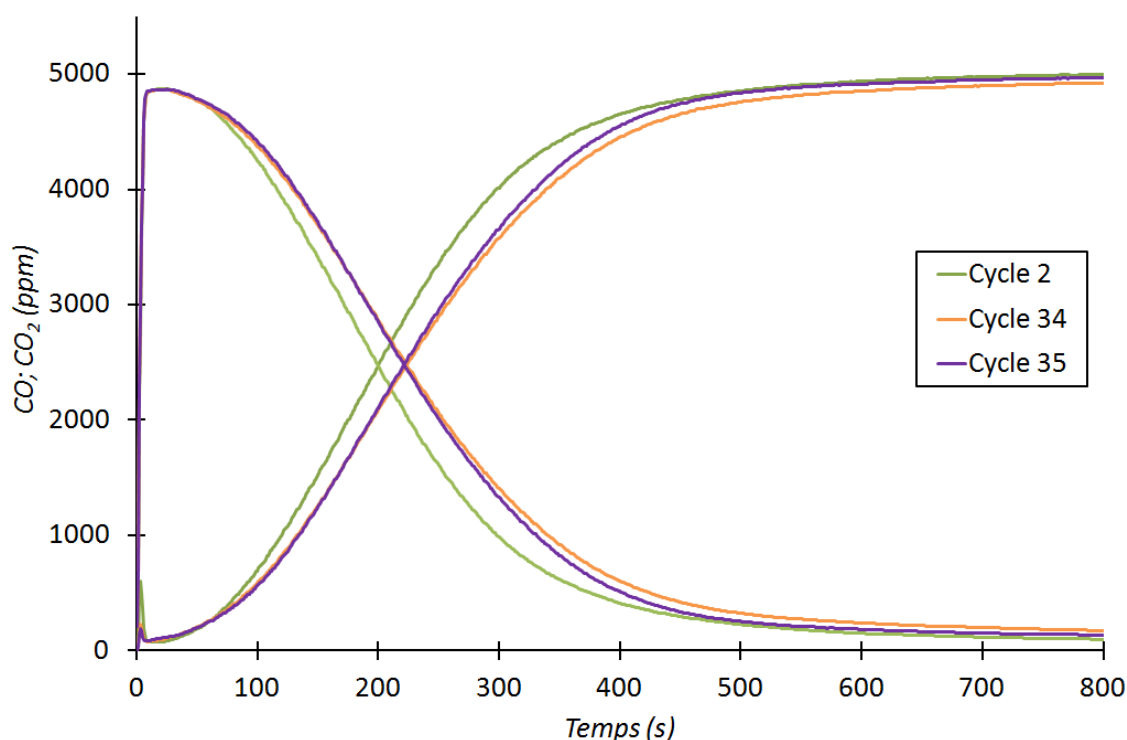


Figure III.32 : Cycles de réduction 2, 34 et 35 du plan d'expériences réalisés dans les mêmes conditions de fonctionnement (réacteur de 6 mm, 2,55 pour le rapport CO/NiO, T=700 °C, 40 NL h⁻¹) : courbes de percée de CO et de CO₂ en fonction du temps de réduction.

Les courbes de percée représentées sur la Figure III.32 montrent que le transporteur a évolué au fil des essais. Les cycles réalisés après ceux du plan d'expériences montrent que la capacité de réduction est légèrement supérieure à celle mesurée dans les mêmes conditions du plan d'expérience. Les capacités totales et les temps de croisement pour ces cycles sont présentés dans le Tableau III.18 :

Tableau III.18 : Capacité totale, temps de croisement et rapport pour les cycles 2,3, 34 et 35 réalisés dans les mêmes conditions de fonctionnement : réacteur de 6 mm, 0,25 g de NiO/NiAl₂O₄ + SiC, T=700 °C, 0,51% vol. de CO, 40 NL h⁻¹).

Cycle	Moles de CO ₂ produites	t croisement (s)	10 ⁻⁵ × t croisement / capacité totale
2	5,47 10 ⁻⁴	200	3,66
3	5,40 10 ⁻⁴	200	3,70
34	6,18 10 ⁻⁴	224	3,62
35	6,01 10 ⁻⁴	221	3,68

Ces résultats montrent une légère augmentation de la capacité totale de réduction entre les cycles 2-3 réalisés avec le transporteur neuf et les cycles 34-35 réalisés après tous les cycles du plan composite. En effet, il a été observé précédemment au cours des essais en TG (section II.1.6) que la capacité de transport est plus importante à 900 °C qu'à 750 °C. Aussi, le temps de croisement a évolué de la même manière que la capacité totale de réduction, si bien que le rapport des deux n'a absolument pas évolué. Les résultats présentés sur les Figures III.30 et III.31 ont montrés que ce rapport était seulement fonction de l'apport de combustible et de la quantité de matériau introduit dans le réacteur. Il semble donc, que même si la capacité totale et le temps de croisement aient augmenté, le matériau a conservé (ou retrouvé) des propriétés similaires. Les essais réalisés en thermogravimétrie ont montré que les performances évoluaient en fonction de la température, mais après plusieurs cycles à plus faible température la capacité de réduction diminuait lentement jusqu'à atteindre sa valeur initiale. Ce phénomène réversible observé en TG semblerait également avoir lieu en lit fixe traversé.

III.4. Etude de sensibilité : conclusion

L'étude de sensibilité réalisée en utilisant un plan d'expériences a permis d'observer que la température de fonctionnement modifiait la capacité totale de réduction du transporteur d'oxygène. Par ailleurs, le temps de croisement est fortement influencé par le débit de gaz injecté et le rapport (CO/NiO). Le plan d'expérience utilisé a permis de réaliser une approximation numérique du comportement du transporteur dans le réacteur (en termes de temps de croisement et de capacité totale de réduction) en fonction des paramètres opératoires utilisés.

IV. Modélisation

La connaissance du comportement réactionnel du transporteur d'oxygène est un point important pour la compréhension des mécanismes entrant en jeu lors de la phase de réduction du matériau.

IV.1. Modélisation à l'échelle du procédé

Tout d'abord, la réactivité du transporteur d'oxygène en milieu réducteur a été étudiée à l'échelle du procédé, via l'utilisation de modèles cinétiques classiquement utilisés dans la littérature. Ces modèles sont : le modèle volumétrique modifié, le modèle de nucléation et croissance et le modèle du grain à noyau rétrécissant dont les expressions sont données ci-dessous. L'étude a été réalisée à partir des essais expérimentaux ayant servis à la réalisation du plan d'expériences.

Le taux de conversion du transporteur d'oxygène est défini comme suit:

$$X = \frac{nO(t=0) - nO(t)}{nO(t=0) - nO(t_{fin})} \text{ et } nO(t) \text{ le nombre de moles d'oxygène disponible sur le}$$

transporteur à l'instant t.

Modèle de nucléation et croissance (MNC):

$$\frac{dX}{dt} = k[CO]^n \left(\nu (1-X)(-\ln(1-X))^{\frac{\nu-1}{\nu}} \right) \quad (\text{éq. III.6})$$

Modèle volumétrique modifié (MVM):

$$t = \frac{1}{k[CO]^n} (-\ln(1-X)) \quad (\text{éq. III.7})$$

Modèle de grain à noyau rétrécissant (MNR):

$$t = \frac{1}{k_c[CO]^n} (1 - (1-X)^{\frac{1}{3}}) + \frac{1}{k_d[CO]^n} \left(1 + 2(1-X) - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (\text{éq. III.8})$$

Ce dernier modèle est la somme de deux termes : un premier qui correspond au contrôle chimique de la réaction et le second à la contribution diffusionnelle.

Ces trois modèles ont été utilisés pour décrire l'ensemble des points expérimentaux du plan d'expériences.

Tout d'abord, la forme mathématique du modèle de nucléation et croissance (MNC) ne permet pas de représenter correctement le début de la réaction (pour une consommation d'oxygène disponible inférieure à 30% du total). En effet, pour un taux de conversion du solide très faible, la dérivée tend vers 0, ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Cependant, comme le montre la Figure III.33, il représente bien la suite de la réaction (avec un décalage).

Le Modèle Volumétrique Modifié (MVM) peut représenter de manière convenable le début de la réaction (consommation de l'oxygène disponible inférieure à 30%) mais sa forme mathématique ne permet pas de représenter correctement l'ensemble de la réaction. Enfin, le Modèle du grain à Noyau Rétrécissant (MNR) est le modèle qui permet de représenter le mieux l'évolution du taux de conversion.

La meilleure approximation numérique du taux de conversion expérimental est obtenue avec le MNR, pour une contribution diffusionnelle nulle (Figure III.33). Toutefois, le modèle du grain à noyau rétrécissant surestime le taux de conversion durant les deux tiers de la conversion. La contribution diffusive a tendance à diminuer le taux de conversion au début de la réaction.

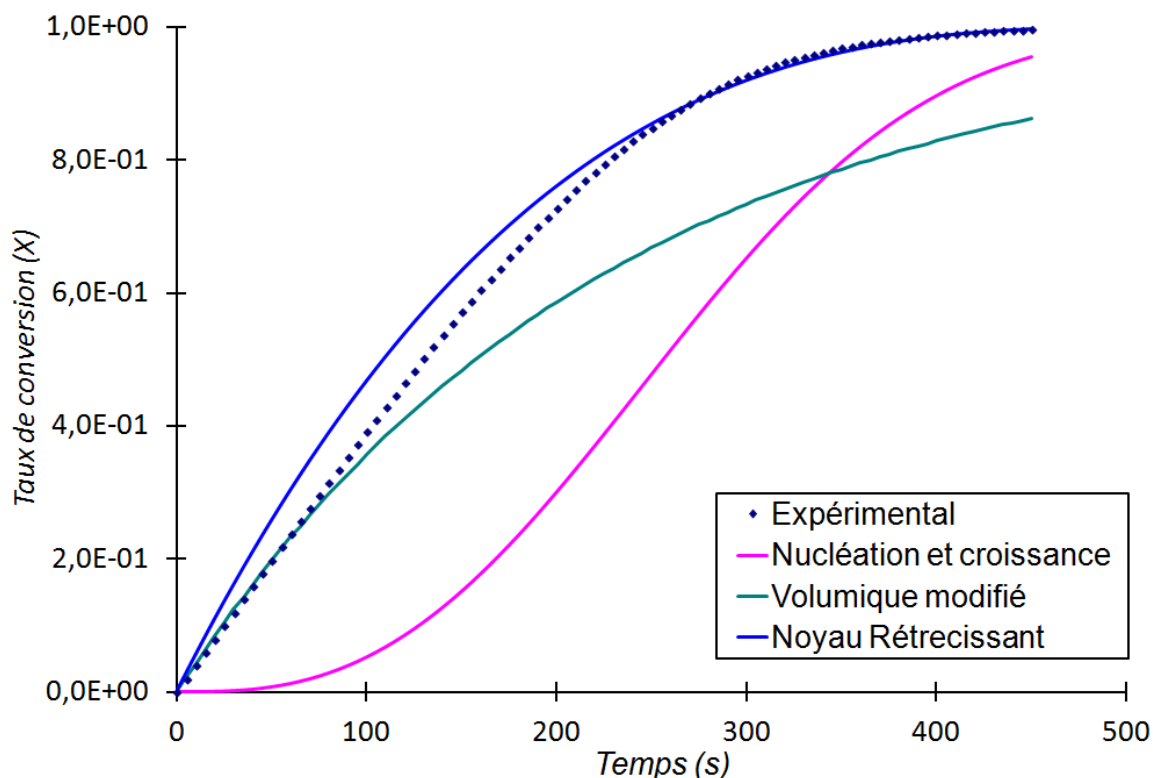


Figure III.33 : Evolution des taux de conversion expérimentaux et simulés (modèles de nucléation, MVM et MNR) cycles 23-24 du plan d'expériences ($T = 861\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 28,1\text{ NL h}^{-1}$, 0,8 % vol. de CO).

Compte tenu de ces résultats, il a été décidé d'étudier la cinétique réactionnelle à travers les essais expérimentaux du plan d'expériences avec le modèle de grain à noyau rétrécissant.

Pour chaque essai expérimental, la représentation de $\left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right) = f(t)$ permet d'obtenir une fonction quasi linéaire. La valeur de la pente de cette droite, notée k' , est ensuite placée dans un diagramme $\ln(k')$ en fonction de $\ln[\text{CO}]$.

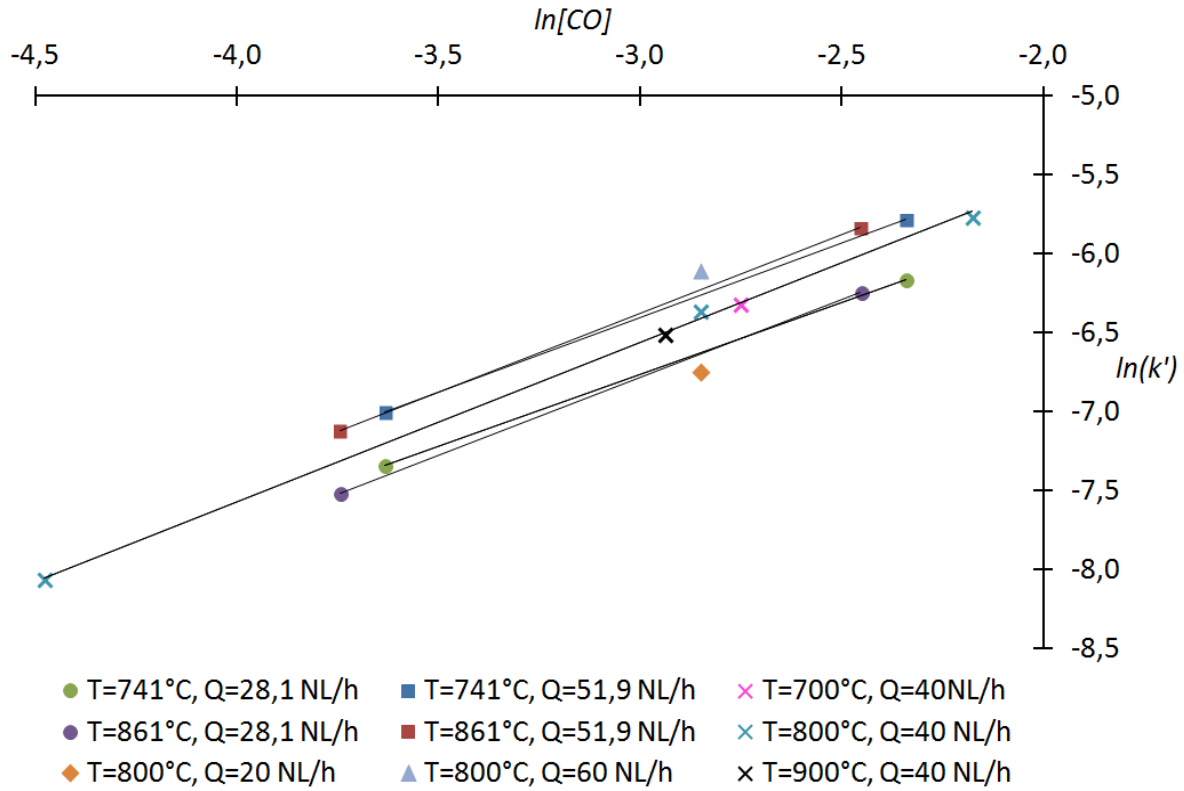


Figure III.34 : Constantes cinétiques en fonction de la concentration en monoxyde de carbone injecté.

Comme le montre la Figure III.34, la constante est proportionnelle à la concentration en monoxyde de carbone introduite. En effet, les pentes des diverses droites réalisées pour une même température sont quasiment toutes égales à 1.

Afin de pouvoir modéliser la cinétique réactionnelle, l'étude de $k = \frac{k'}{[CO]^1}$ en fonction des deux paramètres restants (température et débit) est réalisée à partir du plan d'expériences. Le modèle quadratique obtenu par résolution statistique du système d'équation en fonction des paramètres opératoires est alors :

$$\ln(k) = -3,568 + 0,1907\bar{Q} - 0,0002\bar{T} + 0,012\bar{T}\bar{Q} - 0,0046\bar{Q}^2 - 0,0023\bar{T}^2 \quad (\text{éq. III.9})$$

Les paramètres opératoires étant normés, il est possible de comparer les coefficients les uns aux autres, l'équation peut être simplifiée comme suit :

$$\ln(k) = -3,568 + 0,1907\bar{Q} \quad (\text{éq. III.10})$$

Les erreurs relatives sur chaque point expérimental ont été calculées et restent inférieures à 2,7%. Le modèle cinétique complet est alors :

$$\exp(-3,568 + 0,1907 \bar{Q}).[CO]^1 t = \left(1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right) \quad (\text{éq III.11})$$

La Figure III.35 montre que le modèle cinétique déterminé représente relativement bien l'évolution du taux de conversion du transporteur d'oxygène.

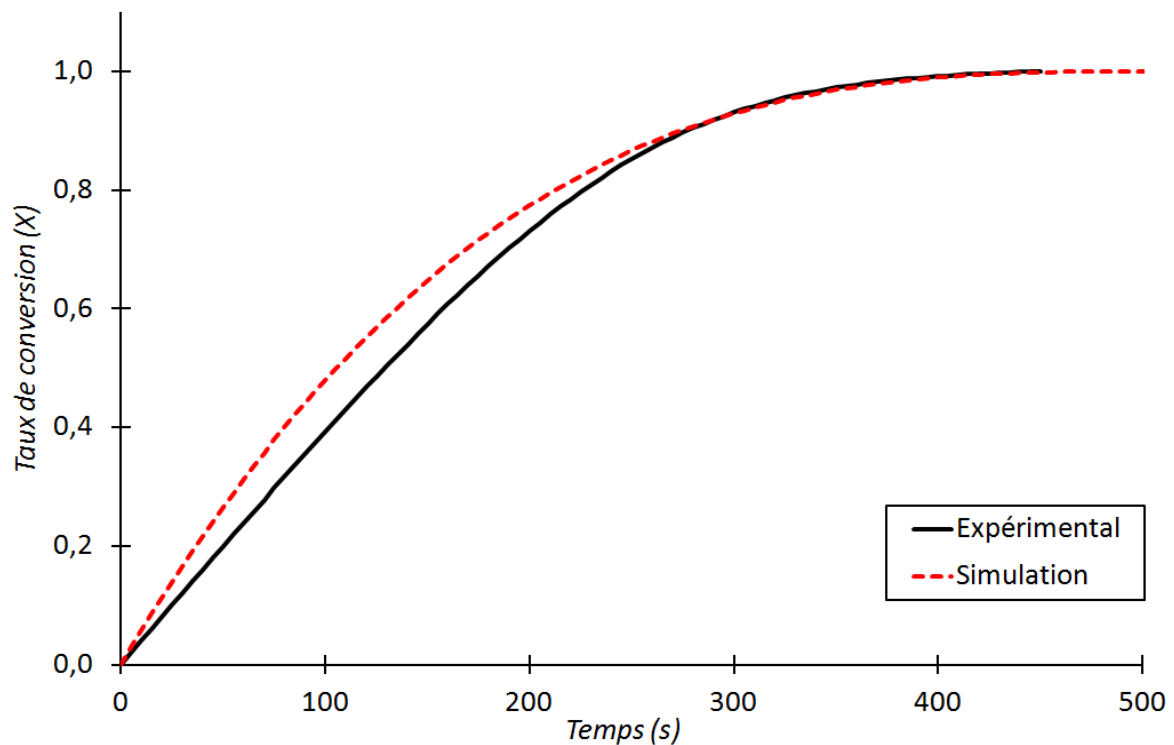


Figure III.35 : Taux de conversion expérimental et simulé à partir de l'équation III.11. Cycles 23-24 du plan d'expériences (861 °C, 28,1 NL h⁻¹, 0,8% vol. de CO).

Toutefois, si mathématiquement ce modèle représente bien l'évolution du taux de conversion dans la plage opératoire étudiée, le résultat obtenu n'est pas physiquement en accord avec les hypothèses de départ. En effet, le modèle de grain à noyau rétrécissant a été utilisé sous la forme simplifiée pour représenter une réaction uniquement sous contrôle chimique. Hors, dans ces conditions, la constante cinétique k (ou k') ne devrait pas être dépendante du débit de gaz. Une des explications pourrait être la concentration réelle du combustible et le taux de conversion qui varie en fonction de la profondeur dans le lit (i.e.

concentration maximale en CO à l'entrée du lit, pouvant être nulle à la sortie). Dans ces conditions, il convient d'étudier la réaction dans le lit fixe en tenant compte des profils de concentrations et d'oxygène disponible dans le lit.

IV.2. Modélisation spatiale du lit fixe traversé

Pour tenir compte du profil de concentration dans le lit, il est nécessaire de modéliser spatialement l'évolution des concentrations du combustible et de l'oxygène disponible sur le transporteur d'oxygène. Les essais de distribution de temps de séjour réalisés avec les différents réacteurs ont montré que l'écoulement était de type piston avec diffusion axiale. A partir de ces résultats et de la symétrie de révolution du réacteur, l'écoulement est décrit par un écoulement piston monodimensionnel. L'équation de conservation de la masse appliquée au combustible est alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(t) \quad (\text{éq. III.12})$$

Avec C la concentration en CO, V la vitesse débitante, x la coordonnée axiale dans le réacteur, D le coefficient de diffusion et r(t) la quantité de CO oxydé par seconde. Dans ce cas précis, le temps caractéristique de la diffusion axiale est très petit devant la convection (écoulement laminaire) et donc ce terme diffusif peut être négligé.

D'autre part, la quantité d'oxygène disponible sur le transporteur d'oxygène vérifie l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial nO}{\partial t} = -r(t) = -(nO(0) - nO(\infty)) \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (\text{éq. III.13})$$

Compte tenu des résultats obtenus avec l'approche macroscopique, il a été décidé d'utiliser seulement le modèle de grain à noyau rétrécissant. Pour cela la dérivée temporelle du taux de conversion est déduite de la dérivation de l'équation III.8.

Le système d'équations différentielles est discrétisé spatialement par la méthode des différences finies. L'intégration est réalisée par la méthode d'Euler (méthode implicite). Cet

l'algorithme est programmé en Fortran et résolu directement. La convergence du système et l'unicité de la solution ont été étudiées en faisant varier le pas d'espace et le pas de temps.

Les Figures III.36 et III.37 comparent les essais expérimentaux avec les résultats de la simulation relatifs, d'une part aux tests 12 et 13 et d'autre part, aux tests 16 et 17.

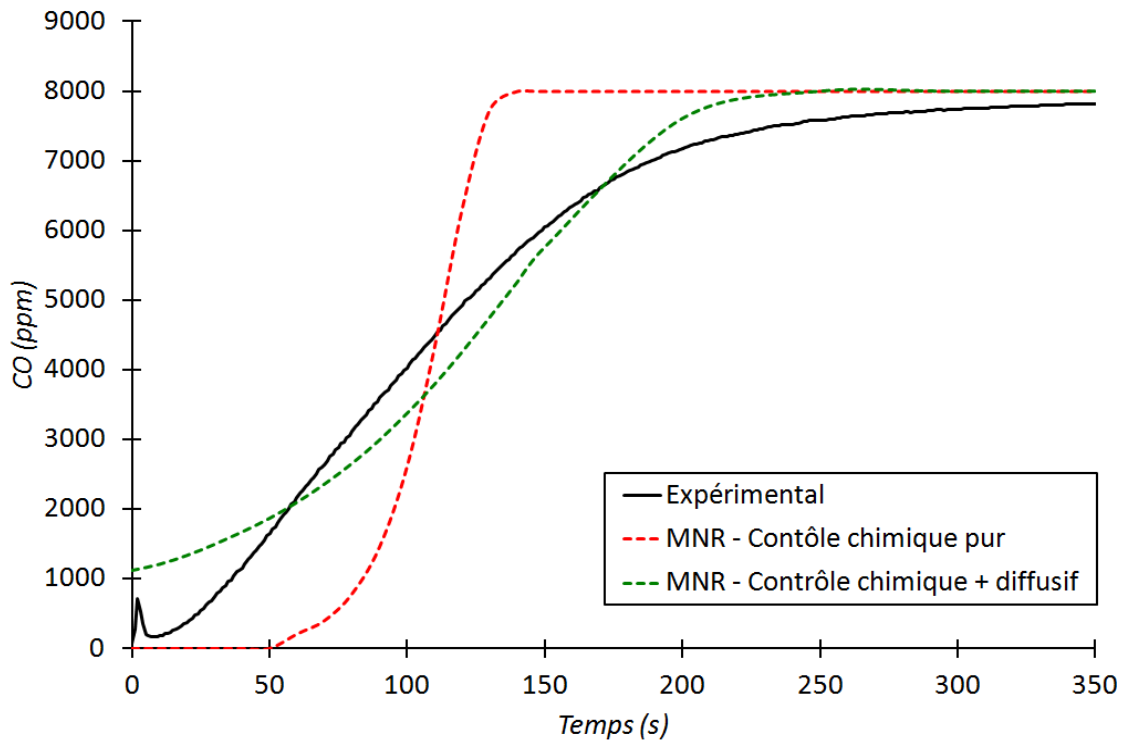


Figure III.36 : Courbes de percée expérimentale et simulées : tests 12 et 13 ($T=739\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q=51,9\text{ NL h}^{-1}$, $[\text{CO}]=0,8\%\text{ vol.}$)

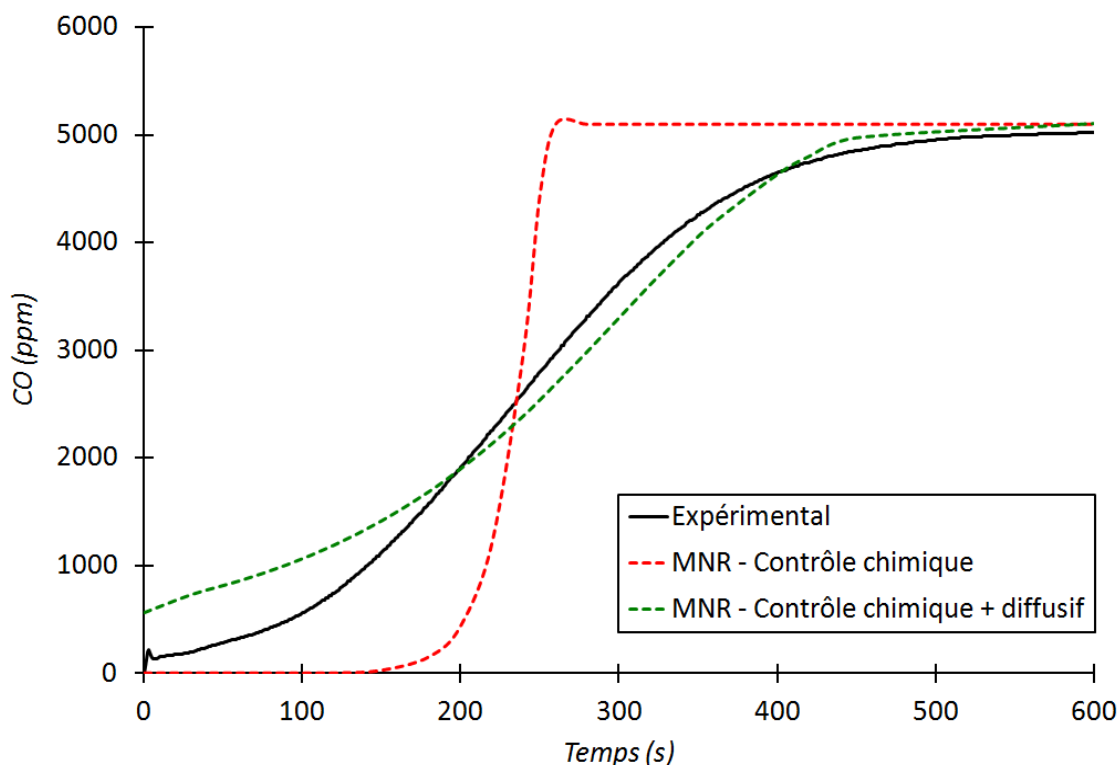


Figure III.37 : Courbes de percée expérimentale et simulées : tests 16 et 17 ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q=40\text{ NL h}^{-1}$, $[\text{CO}]=0,51\%\text{ vol.}$)

Dans les deux cas, la simulation présentée en rouge (régie uniquement par le contrôle chimique de la réaction) représente assez bien le début de la réaction, mais est beaucoup trop rapide en fin de réaction. Les courbes simulées (de couleur verte) ont été calculées en associant les deux contributions du modèle. La contribution diffusive, diminue la vitesse de réaction (meilleure représentation de l'inflexion de la courbe et de la fin) mais augmente la valeur de la concentration de CO qui est émis initialement. Au contraire, la contribution chimique diminue cette valeur mais augmente également la vitesse de réaction sur l'ensemble de la courbe.

Il semble donc que lorsque l'on veut représenter correctement le début de la réaction, la vitesse est trop importante pour la suite de la réaction. Aussi, lorsque le modèle diffusif + contrôle chimique approxime au mieux la courbe expérimentale, il minimise la vitesse réactionnelle au début et elle devient trop importante dans une seconde partie. Ces résultats sont comparables aux modélisations à l'échelle macroscopique réalisées avec les deux autres modèles. En effet, le modèle volumétrique modélisait correctement le début de la réaction et le modèle de nucléation la suite de la réaction, comme si l'oxyde de nickel qui réagit au début

et à la fin de la réaction n'avait pas la même réactivité. Les études par microscopie électronique à balayage (Figure III.11 et Figure III.38) ont montré la présence d'une couche riche en nickel à la surface des particules suivie d'une couche appauvrie en nickel. Cette couche superficielle est facilement accessible par le gaz combustible, alors que l'oxyde de nickel présent au cœur des particules n'est accessible que par diffusion dans la particule.

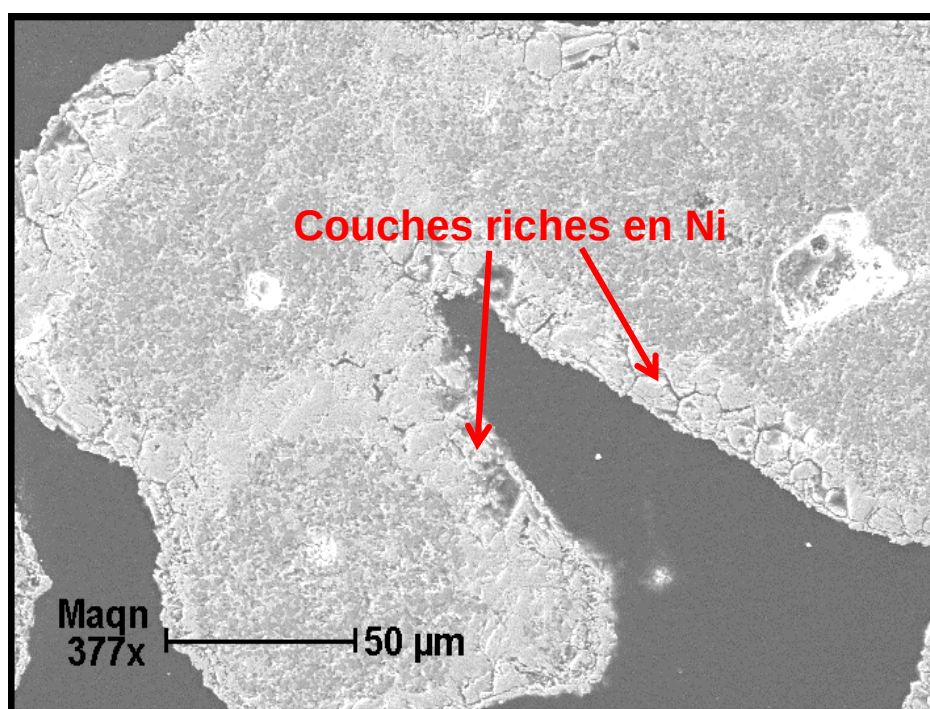


Figure III.38 : Image MEB de NiO/NiAl₂O₄ après 2 cycles à 900 °C avec régénération sous 20% vol. de dioxygène : couche riche en nickel autour des particules.

Pour modéliser la réaction globale, tout en tenant compte de cette différence de réactivité, il a été décidé de modéliser deux réactions :

- la première modélise l'oxyde de nickel (nO1) présent en surface des particules par le modèle de grain à noyau rétrécissant sans contribution diffusive. A partir des observations précédentes, cette quantité d'oxyde de nickel a été estimée à 30% environ de la totalité de NiO disponible.

- la modélisation de la réaction de réduction de l'oxyde de nickel restant (nO2, 70% à t=0) est décrite par le même modèle avec une contribution majoritairement diffusive.

D'autre part, la quantité d'oxygène disponible sur le transporteur d'oxygène (nO1+nO2= nO) vérifie l'équation suivante :

$$\frac{\partial nO}{\partial t} = \frac{\partial nO1}{\partial t} + \frac{\partial nO2}{\partial t} = -nO1(0) \frac{\partial X_1}{\partial t} - (nO2(0) - nO(\infty)) \frac{\partial X_2}{\partial t} \quad (\text{éq. III.14})$$

Les Figures III.39 et III.40 présentent les courbes de percée expérimentales (noir) et simulées (rouge) pour les mêmes tests que précédemment. Les résultats montrent que la différenciation de réactivité de l'oxyde de nickel permet de modéliser parfaitement le comportement du lit fixe lors d'un cycle opératoire.

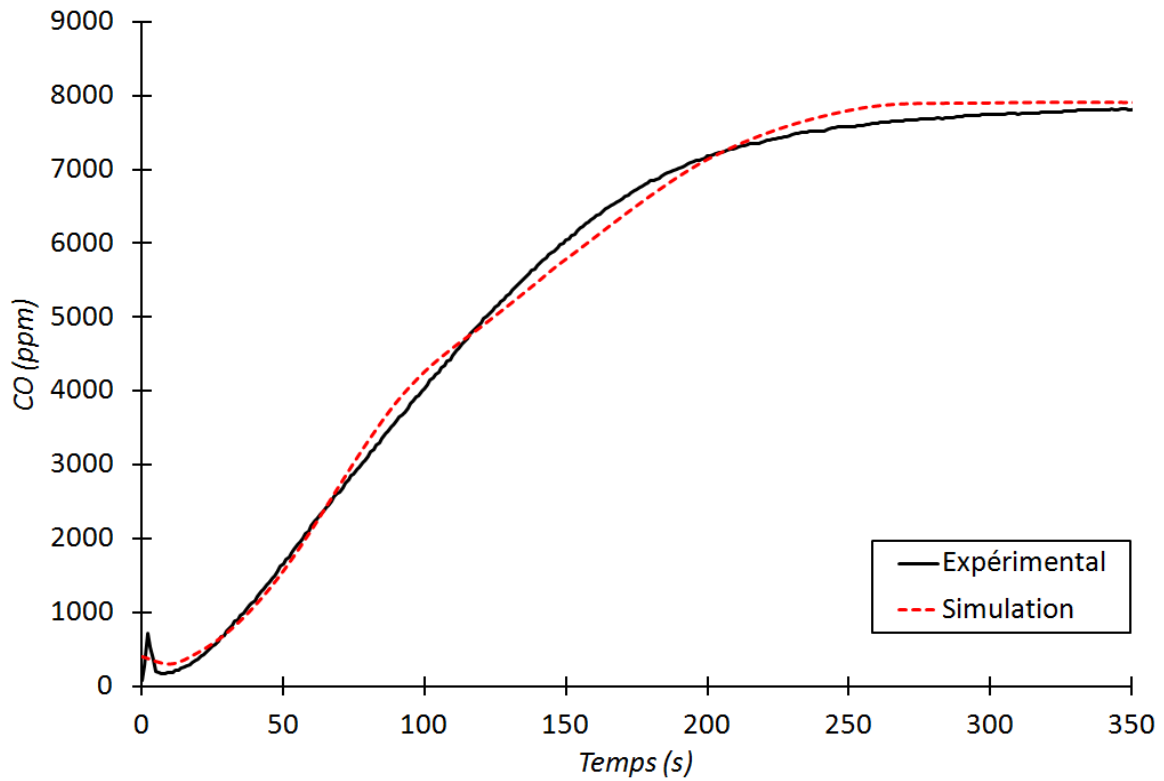


Figure III.39 : Courbes de percée expérimentale et simulée : test 12 et 13 ($T=739\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q=51,9\text{ NL h}^{-1}$, $[\text{CO}]=0,8\%\text{ vol.}$).

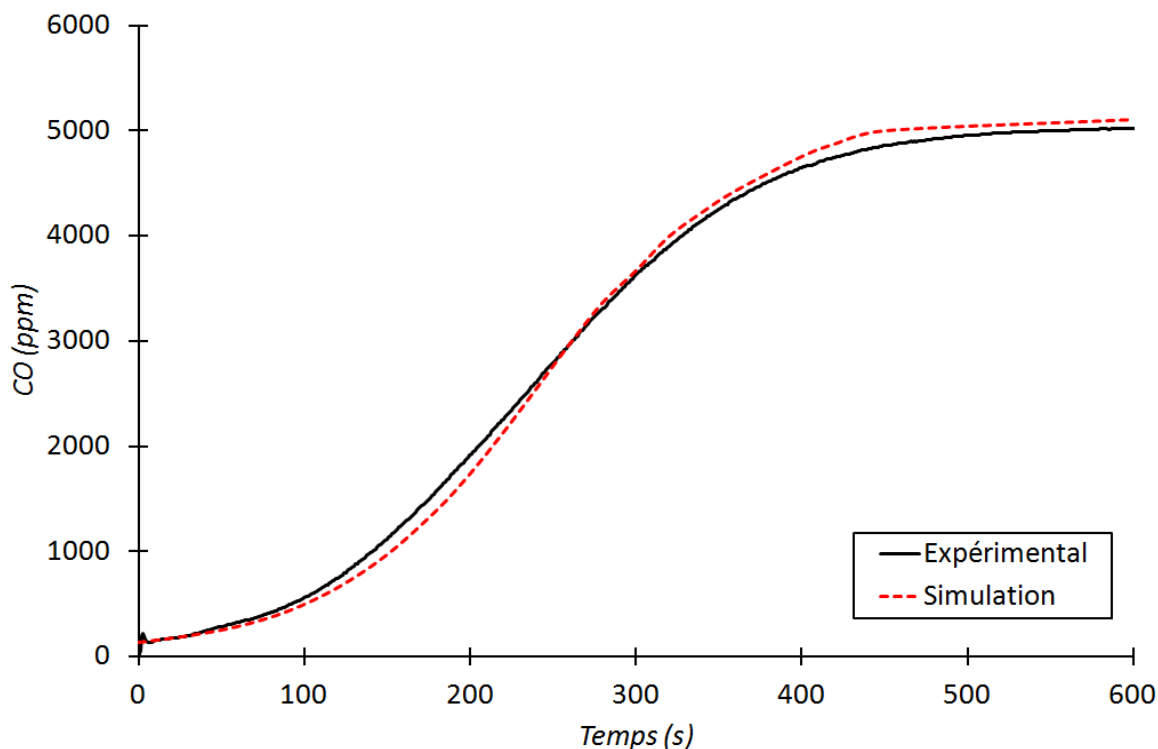


Figure III.40 : Courbes de percée expérimentale et simulée : tests 16 et 17 ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q = 40\text{ NL h}^{-1}$, $[\text{CO}] = 0,51\%$ volumique).

Ces résultats ne sont pas en désaccord avec les résultats de la littérature. En effet, la majorité des études numériques ont été réalisées avec un seul modèle mais pour une utilisation limitée à 20 ou 30% maximum de consommation de l'oxygène disponible sur le transporteur. Dans le cas présent, l'oxyde de nickel du transporteur d'oxygène est réduit à plus de 80%.

V. Conclusions du chapitre III

Les résultats présentés dans ce chapitre de thèse ont permis d'étudier les performances du transporteur d'oxygène (NiO/NiAl₂O₄) utilisé dans le procédé CLC. Tout d'abord, le bon fonctionnement du montage expérimental de lit fixe traversé, utilisé au cours des études, a été vérifié. Une étude de l'influence des différents paramètres de fonctionnement (température, phase d'oxydation, débit,...) sur la capacité totale du transporteur et sur son évolution au cours des cycles d'oxydation-réduction a été réalisée. Au cours de ces cycles, une perte de capacité totale de réduction du transporteur est systématiquement observée lorsque la phase d'oxydation est réalisée sous air et elle est d'autant plus importante à haute température. Cette perte de capacité est très limitée lorsque les cycles d'oxydation sont réalisés sous 5% vol. de dioxygène à 900 °C (ou à très faibles débits de combustible). Les analyses MEB-EDX réalisées sur les particules obtenues après les tests d'agglomération montrent la formation d'une couche riche en nickel autour des particules lorsque l'oxydation est réalisée sous air (plus épaisse à 900 °C qu'à 750 °C). Plus les conditions expérimentales sont sévères (débit et concentration d'oxygène injecté pendant l'oxydation plus élevés), plus l'oxydation se produit rapidement, plus les particules sont soumises à des températures plus élevées et le transporteur a tendance s'agglomérer rapidement. Les conditions les plus favorables pour le procédé sont donc une température de fonctionnement de 900 °C et une oxydation "lente" à faible débit et concentration d'oxygène injecté.

L'utilisation d'un plan d'expériences a permis d'obtenir deux équations à partir desquelles les réponses (capacité totale et temps de croisement) peuvent être calculées en fonction des paramètres étudiés (température, débit et rapport (CO/NiO)). Ces équations ont permis d'observer l'influence importante de la température sur la capacité totale et celles du débit et du rapport CO/NiO sur le temps de croisement. Ce plan d'expériences a été utilisé ultérieurement pour modéliser la cinétique réactionnelle à l'échelle du procédé. Pour ceci, trois modèles cinétiques issus de la littérature ont été testés, le modèle de grain à noyau rétrécissant est celui qui représente le mieux la réaction de réduction. En utilisant le MNR et les résultats expérimentaux issus du plan d'expériences, les paramètres cinétiques ont été calculés. Le modèle obtenu représente bien (mathématiquement) l'évolution du taux de conversion, mais il est physiquement en désaccord avec les hypothèses de départ. Afin de tenir compte des gradients de concentration dans la profondeur du lit, un modèle monodimensionnel du lit a été réalisé. Les résultats obtenus montrent qu'il n'est pas possible

de modéliser l'ensemble de la courbe de percée du CO. Le modèle (MNR) prenant en compte seulement le contrôle chimique permet de modéliser le début de la courbe (30% environ de consommation de l'oxygène disponible sur le transporteur) et le modèle prenant en compte le contrôle chimique et la contribution diffusionnelle permet de modéliser la fin de la courbe. D'après les analyses MEB réalisées sur les échantillons, une couche riche en nickel s'est formée à la surface des particules. Cette couche superficielle est facilement accessible par le gaz combustible, alors que l'oxyde de nickel présent au cœur des particules est plus difficilement accessible, uniquement par diffusion dans la particule. Un modèle a donc été réalisé en tenant compte de ces deux conditions d'accessibilité différentes de l'oxyde de nickel. Les résultats montrent que cette différenciation permet de modéliser parfaitement le comportement du transporteur d'oxygène en lit fixe traversé lors d'un cycle de réduction.

Aussi, dans ce chapitre, la possible contribution du liant vis-à-vis de l'oxydation de CO a été mise en évidence. La connaissance de la réactivité du liant (qui est censé être un élément inerte) est importante afin de comprendre le comportement général et les performances du transporteur d'oxygène. Pour cette raison une étude approfondie de la réactivité du liant en fonction des différents paramètres de fonctionnement a été réalisée et est décrite dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

Etude du liant NiAl_2O_4

Au cours des études réalisées précédemment sur le transporteur d'oxygène ($\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$) (Chapitre III), il a été observé que la concentration de CO_2 en fin du cycle de réduction n'était pas totalement nulle. Après avoir vérifié que ces traces de CO_2 en fin de cycle ne pouvaient être expliquées par la présence d'oxygène dans la ligne d'injection d'azote, il a été envisagé la possibilité que le liant (NiAl_2O_4) réagisse avec le CO injecté, mais ce, avec une vitesse de réaction notablement plus lente que celle de l'oxyde de nickel.

De plus, il a été observé lors d'essais réalisés en thermogravimétrie à une température de 900 °C, que la capacité totale du transporteur d'oxygène est supérieure de 10% à la capacité théorique calculée. Cette dernière a été estimée en considérant que la quantité d'oxygène disponible pour la réaction provenait exclusivement de NiO. La contribution de l'oxygène présent sur le liant NiAl_2O_4 pour oxyder le CO, permettrait d'expliquer ces observations.

Partant de ce constat, la réactivité du liant avec le combustible et sa contribution aux performances globales du transporteur d'oxygène sont étudiées dans ce chapitre.

I. Matériaux étudiés et protocole opératoire

I.1. Caractérisation des liants par DRX

La réactivité de deux lots de liant NiAl_2O_4 a été étudiée. Ces deux liants diffèrent de par leur méthode de synthèse : le premier lot d'aluminate de nickel noté liant (1), a été synthétisé par pulvérisation pyrolytique d'un mélange de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et d'alumine gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mélange qui a ensuite été calciné à 800 °C puis à **1000 °C** (pendant 24 heures à chaque température). Le deuxième aluminate de nickel noté liant (2), a été produit par calcination à **1200 °C** pendant 24 heures, à partir d'un mélange d'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et d'alumine gamma.

Ces deux aluminates de nickel ont été caractérisés par Diffraction de Rayons X (DRX). Les analyses ont été effectuées dans des tubes de Lindemann avec des quantités identiques de matériau. Les diffractogrammes obtenus des deux liants sont représentés sur la Figure IV.1.

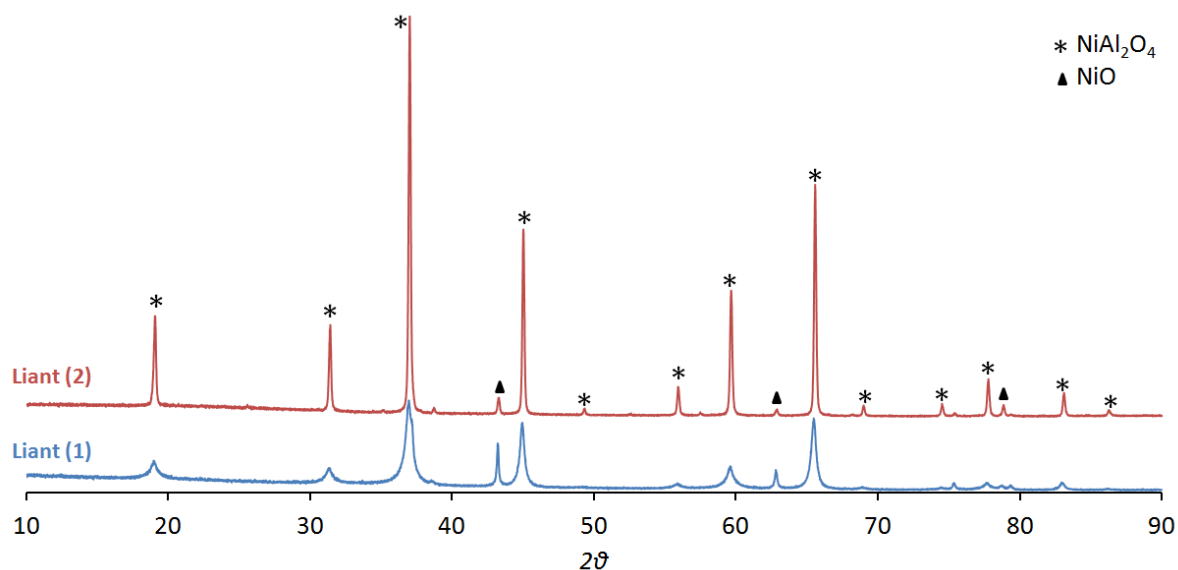


Figure IV.1 : Diffractogrammes de poudre de liant (1) et liant (2) neufs.

L'identification des pics a été effectuée à partir de la base de données PDF (Powder Diffraction File) disponible à l'IS2M, fourni par le Centre International des Données de Diffraction (International Centre for Diffraction Data ICDD). Deux phases cristallines distinctes de structure cubique ont été mises en évidence sur les deux diffractogrammes réalisés : la phase NiO (ICDD PDF 00-047-1049) et la phase NiAl_2O_4 (ICDD PDF 01-081-0715). Etant donné que les pics correspondant à l'aluminate de nickel et à l'alumine- γ sont quasi identiques, il n'est pas possible sur les diffractogrammes, de différencier ces 2 composés. Toutefois, des raies de faible intensité correspondant à l'alumine alpha (ICDD PDF 00-046-1212) sont détectées sur le liant 2 à $25,6^\circ$ (012), $35,2^\circ$ (104), $52,5^\circ$ (024) et à $57,5^\circ$ (116). La présence d'alumine alpha dans ce matériau est due à la température de calcination de 1200°C . En effet, au-delà de 1100°C , un changement de structure de l'alumine a lieu : l'alumine gamma se transforme en alumine alpha.

La présence de NiO observé dans les deux échantillons de liant est due aux méthodes de préparation utilisées. Comme les liants sont "neufs", c'est-à-dire à l'état oxydé, aucun pic correspondant au nickel métallique n'a été mis en évidence. Les pics correspondant à l'aluminate de nickel sont beaucoup plus fins et intenses dans le cas du liant 2. Ceci est dû à la température de calcination qui est plus élevée (1200°C) pour le liant 2 et qui génère donc des tailles de cristallites plus importantes.

I.2. Protocole opératoire

Afin d'étudier la réactivité des deux liants et leur éventuelle évolution structurale au cours de leur fonctionnement à haute température, plusieurs séries de cycles d'oxydation-réduction ont été réalisées, dans différentes conditions opératoires, avec CO comme combustible gazeux et en réacteur à lit fixe traversé. Le Tableau IV.1 présente les conditions de fonctionnement utilisées au cours de chaque série de tests. La majeure partie des essais ont été réalisés sur le liant (1) et les tests sur le liant (2) ont été effectués à titre comparatif afin d'évaluer l'influence de la méthode de préparation, sur le comportement du liant à haute température, en présence du combustible CO.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires utilisées au cours des séries de cycles sur les deux liants.

Série de tests	Nombre de cycles	Température de réduction (°C)	[CO] (% vol.)
Liant (1)			
I-1	10	750-900	0,2-0,55
I-2	20 (plan d'exp.)	700-900	0,1-1
I-3	20	900	0,55
Liant (2)			
II-1	80	900	0,55
II-2	70	750-850	0,55

Pour toutes les études réalisées sur les deux liants, il a été décidé de réaliser les cycles d'oxydation des échantillons, en conditions plus douces, en montée de température. Après la phase de réduction, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante sous azote puis réoxydé sous air par chauffage en suivant une rampe de montée en température de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, jusqu'à la température de fonctionnement désirée. L'ensemble des essais a été réalisé avec le réacteur de 6 mm de diamètre interne.

II. Réactivité du liant (1)

Une première série de 10 cycles a été réalisée sur le liant (1) seul (**série de tests I-1**) à différentes températures (comprises entre $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) et concentrations de CO injecté (variant entre 0,2 et 0,55% volumique) avec un débit fixe de gaz de 50 NL h^{-1} . Les concentrations de CO_2 émis mesurées en sortie du réacteur au cours du deuxième cycle de

réduction (réalisé à 750 °C) et du troisième cycle (à 900 °C) sont représentées sur la Figure IV.2.

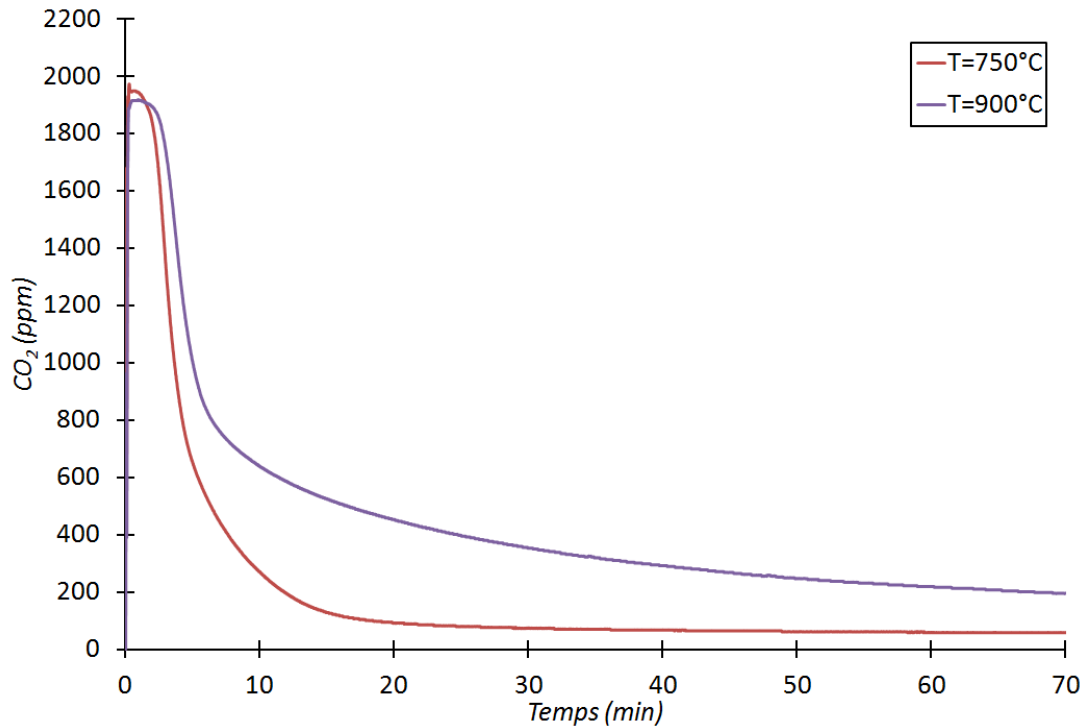


Figure IV.2 : Concentrations en CO_2 émis au cours des cycles de réduction 2 et 3 avec 0,28 g de liant (1) à 750 °C et à 900 °C (0,2% vol. de CO, 50 NL h^{-1}).

Sur la Figure IV.2 nous pouvons constater qu'une partie du CO injecté est bien oxydé en CO_2 au cours du cycle de réduction réalisé avec l'aluminate de nickel seul et ce, aux deux températures (750 °C et 900 °C). Toutefois, les quantités de CO_2 produites (par gramme de matériau) sont beaucoup plus faibles (4,4 fois plus faibles) qu'en présence du transporteur complet $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ à 750 °C (voir Tableau IV.2). Ces quantités ont été déterminées par intégration des courbes de la Figure IV.2. Cette réactivité ne peut pas être totalement due à la présence de NiO résiduel sur le liant. En effet, d'après la capacité obtenue (Tableau IV.2) et en admettant que tout le CO_2 produit serait issu de la réduction du NiO résiduel sur le liant, cela signifierait la présence d'au moins 14,3% en masse de NiO dans le matériau initial, ce qui, nous le verrons par la suite, n'est pas le cas (la quantité de NiO résiduel est beaucoup plus faible). Les résultats obtenus montrent qu'effectivement l'aluminate de nickel réagit avec le CO pour former CO_2 et ce, dans toutes les conditions de fonctionnement étudiées. De plus la capacité de réduction du liant (1) est plus importante à 900 °C qu'à 750 °C (d'après la Figure IV.2).

Tableau IV.2 : Capacités totales du liant (1) à 750 °C et 900 °C et de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ à 750 °C.

Capacité totale		
(moles de CO_2 produites / g liant)		(moles de CO_2 produites / g $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$)
Liant (1) à 750 °C	Liant (1) à 900 °C	$\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ à 750 °C
$1,92 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$8,39 \cdot 10^{-3}$

II.1. Analyse des résultats de la série de tests I-2

La réactivité de l'aluminate de nickel vis-à-vis de l'oxydation du CO étant avérée, il est nécessaire d'étudier les performances de ce liant afin de pouvoir estimer sa contribution au sein du transporteur d'oxygène ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$) et ce, dans différentes conditions de fonctionnement. Un plan d'expériences (plan composite centré) a donc été mis en place pour réaliser des mesures de la capacité du liant avec un minimum de cycles d'oxydation-réduction (à différentes températures et à différentes concentrations de CO) permettant d'accéder à un maximum d'informations (**série de tests I-2**).

Les plans composites centrés sont des plans d'expériences permettant d'obtenir des informations sur l'influence des paramètres opératoires sur un processus donné, à travers une description quadratique. Ils ont été utilisés et appliqués dans de nombreux domaines^{202, 203}. Dans ce cas précis, l'influence de deux paramètres opératoires (température et concentration de CO injecté) sur la capacité totale de réduction du liant (1) a été étudiée. Les conditions opératoires ont été fixées suivant une plage de température allant de 700 °C à 900 °C (domaine de température de fonctionnement des transporteurs d'oxygène) et de concentration de CO allant de 0,1 à 1% volumique (limitation à 1% volumique en CO, du fait de la gamme de l'analyseur de gaz utilisé).

Le choix des niveaux des paramètres de chaque test expérimental est déterminé de manière à optimiser le nombre et la pertinence des essais. Pour pouvoir comparer les effets et interactions des différents paramètres entre eux, les paramètres sont normés (-1 niveau minimal, +1 niveau maximal) dans le domaine d'étude.

Ce plan est constitué de trois parties:

- Le point au centre du domaine expérimental, noté par 0 et répété plusieurs fois (n_0) pour estimer la variance de répétabilité. Les valeurs de chaque facteur de ce point

correspondent à la valeur moyenne du domaine étudié (voir Figure IV.3, point rouge).

- Un plan factoriel orthogonal, qui combine des facteurs à 2 niveaux usuellement notés +1 et -1 (points verts sur la Figure IV.3).
- Un ensemble de points dits "en étoile", identiques au point central excepté pour un paramètre qui prend une valeur en dehors du domaine d'étude, ils sont usuellement notés $+\alpha$ et $-\alpha$ (points violets sur la Figure IV.3).

La valeur de α est estimée à partir de l'expression suivante : $\alpha = (2^{\text{nombre de facteurs}})^{0,25}$, dans ce cas le nombre de paramètres est égale à deux, donc $\alpha = \sqrt{2}$.

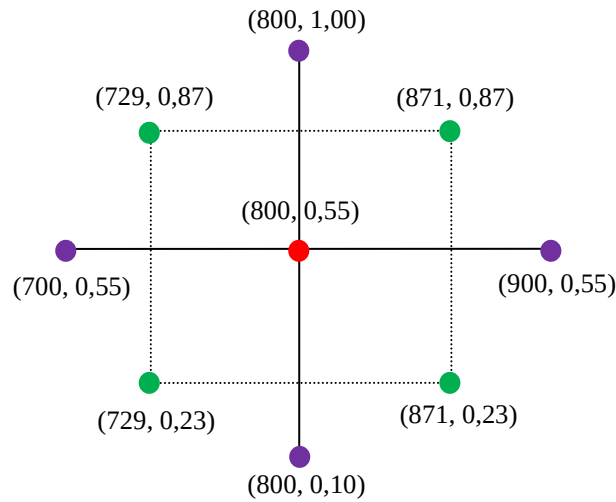


Figure IV.3 : Plan composite centré à 2 variables pour l'étude de la réactivité du liant (1).

Le plan d'expériences utilisé détermine 9 points d'étude (pour 2 facteurs étudiés), au cours desquels les paramètres varient et les différentes réponses sont obtenues. Le modèle recherché pour cette étude est le suivant :

$$\text{Réponse} = a_0 + a_1T + a_2[\text{CO}] + b_1T[\text{CO}] + b_2T^2 + b_3[\text{CO}]^2 \quad (\text{éq. IV.I})$$

Le plan composite centré permet l'estimation des 6 coefficients (a_0 , a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , b_3), moyennant une approximation polynomiale qui est réalisée par minimisation des écarts quadratiques entre les réponses expérimentale et la réponse polynomiale. De cette manière, une équation est obtenue à partir de laquelle la réponse (capacité totale de réduction, par exemple) peut être estimée à partir des facteurs étudiés (T et [CO]).

Les conditions opératoires utilisées pour chaque point d'étude sont prédéfinies par le plan composite centré décrit précédemment. Le réacteur utilisé pour ces essais est celui de diamètre 6 mm, une masse de 0,20 g de liant (1) (hauteur du lit 5 mm) est introduite dans le réacteur et l'oxydation se réalise en montée de température (de T_{amb} à $T_{\text{fonctionnement}}$, rampe de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Il a été décidé de réaliser les essais avec une épaisseur de lit constante afin de minimiser l'influence de la dynamique entre les différents essais. Tous les essais ont été réalisés sur le même échantillon (différent de celui de la série I-1), du fait de la très petite quantité d'aluminate disponible qui nous a empêchés de changer d'échantillon pour chaque condition de test. De plus, il a été choisi de commencer les essais par ceux aux plus basses températures, pour éviter les possibles modifications de performances du liant dues au fonctionnement à haute température. Chaque point a été expérimentalement doublé, afin de s'assurer de la répétabilité de chaque essai.

Le Tableau IV.3 présente les résultats obtenus au cours de ces essais : la capacité totale de réduction du liant correspondant au nombre de moles de CO_2 produites (ou de moles de CO oxydées) au cours de la réduction par gramme de liant introduit. Elle est obtenue à partir de l'intégration des deux courbes de percée (concentrations en CO et CO_2 au cours du temps). Le temps de croisement correspond au temps auquel la concentration de CO est la moitié de celle introduite (elle correspond également à l'intersection des courbes de percée de CO et de CO_2).

Tableau IV.3 : Valeurs expérimentales de capacité totale de réduction et du temps d'intersection en fonction des températures de fonctionnement et concentrations de CO injectées.

Tests	Température (°C)	Concentration de CO injecté (% vol.)	CO ₂ produit (mol g ⁻¹)	Temps d'intersection (s)
1-2	700	0,55	$9,85 \cdot 10^{-4}$	55
3-4	729	0,23	$1,18 \cdot 10^{-3}$	92
5-6	729	0,87	$1,17 \cdot 10^{-3}$	42
7-8	800	0,10	$1,78 \cdot 10^{-3}$	430
9-10	800	0,55	$1,54 \cdot 10^{-3}$	76
11-12	800	1,00	$1,71 \cdot 10^{-3}$	53
13-14	871	0,23	$2,01 \cdot 10^{-3}$	168
15-16	871	0,87	$1,97 \cdot 10^{-3}$	74
17-18	900	0,55	$2,20 \cdot 10^{-3}$	126

Les résultats indiqués sur le Tableau IV.3 montrent que le liant (NiAl_2O_4) réagit avec le monoxyde de carbone injecté pour former CO_2 . La quantité de dioxyde de carbone produite au cours des cycles de réduction n'est pas négligeable et augmente (2,2 fois plus important) au cours des cycles (1 au 18) et donc, avec la température. Les traces de NiO observées au cours de la caractérisation des échantillons par DRX, ne peuvent pas expliquer une telle capacité d'oxydation du CO. De plus, cette augmentation de la capacité de réduction devrait certainement se traduire par un changement structural du liant au cours des cycles, qui sera étudié en détail ultérieurement.

La quantité totale d'oxygène présente sur l'aluminate de nickel est approximativement égale à $2,26 \cdot 10^{-2}$ mol g⁻¹. Comme le réseau d'alumine (Al_2O_3) est stable et inerte à haute température, il a été considéré que seulement un quart de l'oxygène de l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 pouvait réagir avec CO pour probablement former du nickel métallique. En prenant en compte ces considérations, la comparaison de la quantité de CO_2 produite par rapport à la quantité d'oxygène potentiellement réactive dans l'aluminate de nickel, montre qu'une forte proportion d'oxygène a réagi avec CO pour former du CO_2 . Cette proportion d'oxygène qui a

réagi au cours de la réduction, est égale à 17% au cours du premier cycle, et atteint 38% pour les derniers cycles (17 et 18).

La Figure IV.4 représente les courbes de percée de CO et de CO_2 au cours de la réduction à trois températures différentes (correspondant aux cycles 1, 9 et 17). Pour les trois cycles la concentration de CO injecté est égale à 0,55% volumique et les températures sont respectivement de 700 °C, 800 °C et 900 °C.

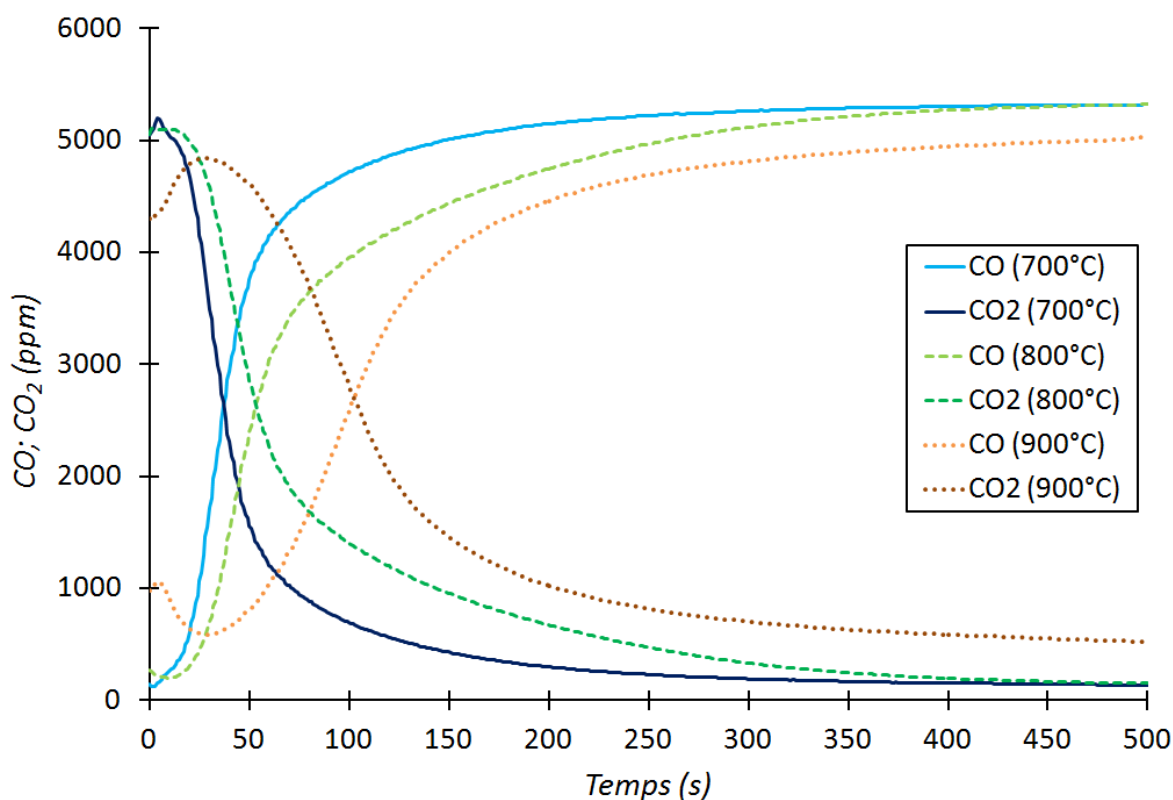


Figure IV.4 : Evolution de la concentration de CO et CO_2 en fonction du temps, pour trois cycles réalisés à différentes températures (0,55 % vol. de CO, 50 NL h⁻¹).

Les résultats représentés sur la Figure IV.4 montrent que l'allure des courbes est différente en fonction de la température de réduction. Le temps de croisement augmente avec la température (voir aussi Tableau IV.3). De plus, après 500 secondes de réduction à 900 °C, une production significative de CO_2 est encore observée, ce qui n'est pas le cas à 700 °C et 800 °C. Donc, à haute température (900 °C) le liant semble être moins stable en présence de CO. Au début du cycle de réduction à 900 °C (pendant les 30 premières secondes), une quantité de CO non négligeable (plusieurs centaines de ppm) ne réagit pas avec le liant et est directement réémise en sortie de réacteur. Ce phénomène n'est pas observé à 700 et 800 °C.

Une limitation thermodynamique pourrait expliquer cette concentration de CO sortante du réacteur sans réagir en tout début de cycle. En effet, lorsque la température est élevée, la concentration en CO_2 maximale et celle de CO minimale, la réaction de décomposition de l'aluminate de nickel pour former NiO et Al_2O_3 est limitée thermodynamiquement.

Deux tests additionnels (cycles 19 et 20) ont été réalisés dans les mêmes conditions de fonctionnement que celles des cycles 1 et 2, afin de vérifier les possibles variations de performances du liant dues au traitement à haute température. Les concentrations de CO et de CO_2 au cours des cycles de réduction 1 et 19 sont représentées sur la Figure IV.5.

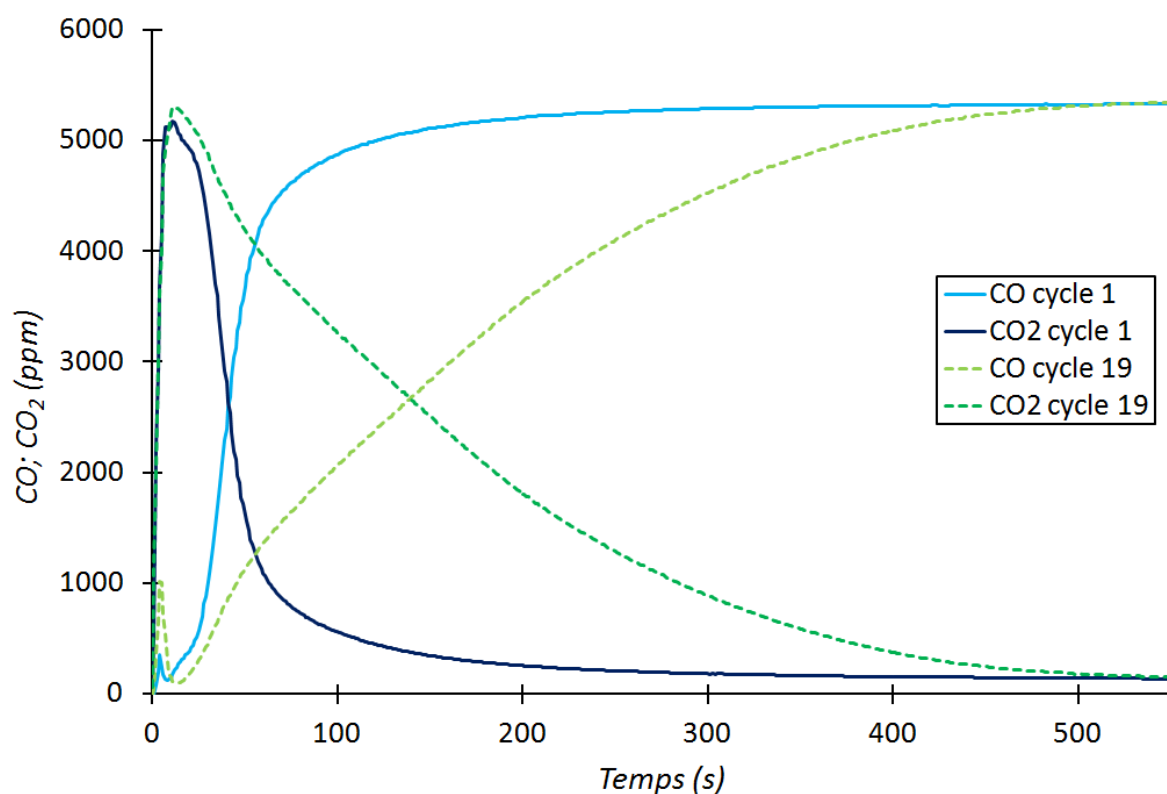


Figure IV.5 : Profils de concentrations de CO et de CO_2 en fonction du temps pour les cycles 1 et 19, réalisés dans les mêmes conditions de fonctionnement (700 °C, 0,5% vol. de CO, 50 NL h^{-1}).

Les courbes de percée de ces deux essais réalisés dans les mêmes conditions sont très différentes ce qui indique que les performances du liant ont été modifiées au cours des cycles d'oxydation et de réduction précédents. En effet, le temps d'intersection a augmenté (voir Tableau IV.4), il est égal à 55 secondes pour le cycle 1, et à 150 secondes pour le cycle 19.

L'intégration des deux courbes de CO_2 indique que la capacité de réduction du liant pendant le cycle 19 ($2,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$) est 2,6 fois plus élevée que celle du cycle 1 ($9,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$). Ces résultats prouvent que les performances du liant évoluent au cours des cycles d'oxydation-réduction.

Tableau IV.4: Valeurs expérimentales de la capacité totale de réduction et du temps d'intersection pour les cycles 1 et 19 réalisés dans les mêmes conditions.

Test	Température de réduction (°C)	Concentration de CO injecté (% vol.)	CO_2 produit (mol g^{-1})	Temps d'intersection (s)
1	700	0,55	$9,85 \cdot 10^{-4}$	55
19	700	0,55	$2,55 \cdot 10^{-3}$	150

L'ensemble de ces essais montre d'une part que la capacité totale du liant semble évoluer avec la température et ce, visiblement irréversiblement, alors que pour une même température, elle ne semble pas ou peu évoluer. Comme cela a été décrit précédemment, l'utilisation d'un plan composite centré permet d'obtenir une équation quadratique décrivant la réponse étudiée. Les coefficients de cette équation montrent que la capacité augmente nettement avec la température et que l'effet de la concentration en CO est très faible. Toutefois, compte tenu de l'évolution des propriétés du matériau, cette équation n'est pas utilisable pour représenter mathématiquement l'évolution de la capacité totale de réduction du liant en fonction des paramètres de fonctionnement.

II.2. Evolution de la capacité totale de réduction du liant (1)

Afin de vérifier l'évolution de la capacité totale de réduction du liant (1) au cours des cycles et de montrer l'influence de la température de fonctionnement sur cette évolution, une nouvelle série de cycles d'oxydation-réduction a été réalisée (**série de tests I-3**) sur ce matériau, à plus haute température (900 °C). Les capacités obtenues à partir de cette nouvelle série (réalisée sur un nouvel échantillon de liant (1)) sont comparées à celles obtenues au cours de la série précédente.

Les conditions de fonctionnement (qui restent constantes pendant toute cette nouvelle série) sont : $T=900 \text{ °C}$, $[\text{CO}]_{\text{inj}}=0,55\%$ volumique, $Q=50 \text{ NL h}^{-1}$. L'objectif est de vérifier l'évolution du liant en réalisant tous les cycles dans les mêmes conditions jusqu'à la

stabilisation de la capacité de réduction (l'échantillon obtenu du test I-1 ne semble pas stabilisé). Les résultats obtenus pour cette série sont présentés sur la Figure IV.6 et comparés avec ceux obtenus à partir du plan d'expériences (série de tests I-2).

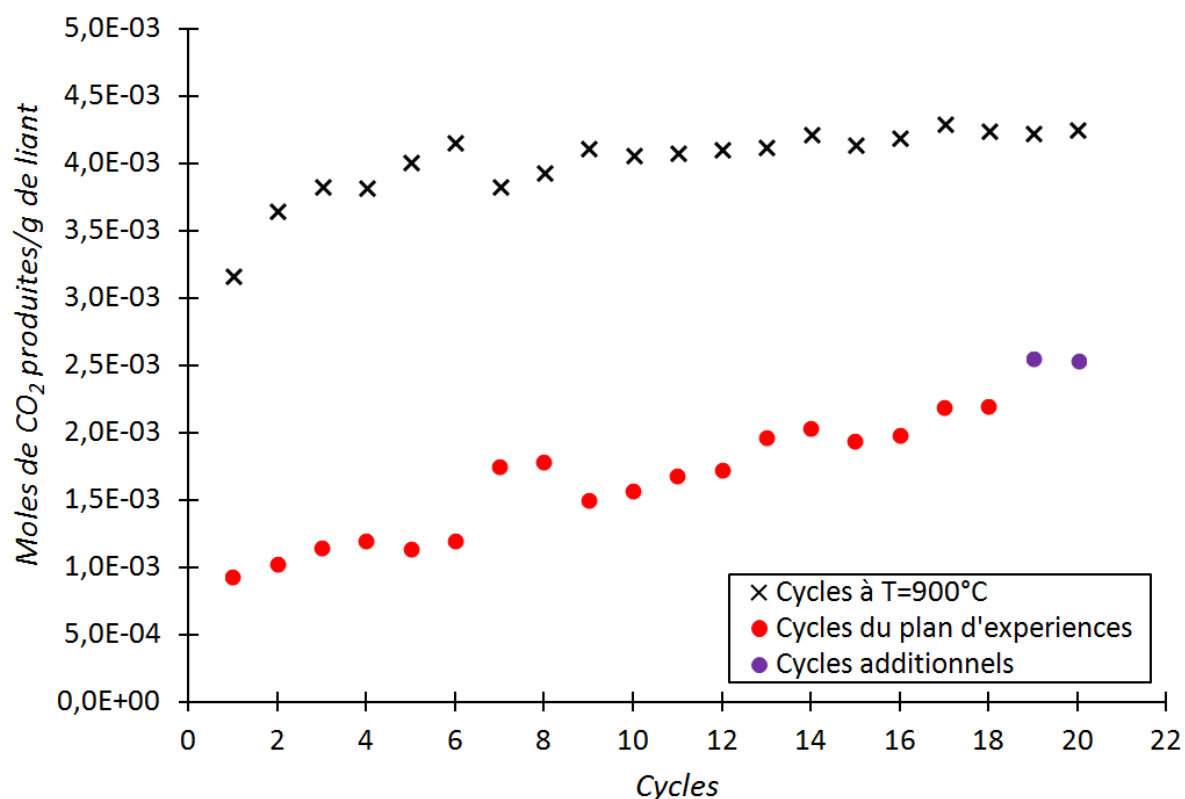


Figure IV.6 : Evolution de la capacité totale de réduction du liant (1) au cours de deux séries de cycles : tests I.3 : cycles à 900 °C et $[\text{CO}]=0,55\%$ vol. et tests I.2 : cycles du plan d'expériences.

La Figure IV.6 montre l'évolution de la capacité totale du liant (1) au cours des cycles pour deux séries différentes : série de tests I-3, qui correspond à 20 cycles d'oxydation réduction réalisés dans les même conditions de fonctionnement ($T=900\text{ °C}$, $[\text{CO}]=0,55\%$ volumique), série de tests I-2 qui correspond aux cycles réalisés à partir du plan d'expériences dans différentes conditions de température et de concentration de CO injecté (voir Tableau IV.3).

La capacité totale de réduction du liant augmente au cours des premiers cycles réalisés à 900 °C et devient stable à partir du cinquième ou sixième cycle. Cette capacité obtenue après stabilisation montre une réactivité du liant élevée. En effet, pour cette série, 70% de l'oxygène disponible sur le liant réagit pour oxyder CO en CO_2 au cours du cycle de réduction. Ces résultats semblent indiquer qu'une partie importante de NiAl_2O_4 se décompose

pour former NiO et Al_2O_3 pendant les premiers cycles et l'oxyde de nickel ainsi formé contribue à réduire le combustible.

La deuxième série montre l'évolution de la capacité totale du liant au cours des essais réalisés pour le plan d'expériences. Dans ce cas les cycles ont été réalisés pour des températures allant successivement de 700 °C à 900 °C. La capacité de réduction au cours de cette série augmente également et représente environ 46% de l'oxygène disponible (cycle 20). La comparaison de cette valeur par rapport au 70% de l'oxygène disponible qui a réagi pendant les cycles réalisés à 900 °C, montre que la capacité du liant est inférieure et non stabilisée. Ceci est certainement dû aux températures opératoires utilisées pendant le plan d'expériences. En effet, les conditions de fonctionnement pendant la réduction sont très importantes, et la modification du liant dépend étroitement de ces conditions.

III. Caractérisation du liant (1) par DRX et MEB-EDX

Afin de comprendre les possibles modifications du liant (1) au cours des cycles d'oxydation-réduction, des caractérisations du matériau par Diffraction des Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées.

III.1. DRX du liant (1) neuf, partiellement réduit et complètement réduit

Le premier échantillon analysé est le liant (1) neuf. Le diffractogramme obtenu (Figure IV.7) montre les pics caractéristiques de deux phases : l'aluminate de nickel (NiAl_2O_4) et l'oxyde de nickel (NiO). Comme cela a été précisé précédemment, la présence de traces de NiO sur le liant est due à la méthode de préparation du liant. Sur la Figure IV.7 sont représentés également les diffractogrammes correspondant au liant dans sa forme réduite après plusieurs cycles de réduction de différentes durées.

Les analyses DRX ont été effectuées après deux cycles de réduction réalisés dans les mêmes conditions de température (750 °C) et de débit (50 NL h^{-1}), mais à des concentrations de CO injecté différentes (0,21% volumique pour le réduit pendant 2h 45 min et 0,55% volumique pour le réduit pendant 5h). Le cycle qui a duré 2h 45 correspond au cycle 9 du test I-1, et le cycle de 5h correspond au cycle suivant (cycle 10) de cette même série. Les pics correspondant au nickel métallique sont présents sur ces deux diffractogrammes. Les pics caractéristiques de l'oxyde de nickel (NiO) sont seulement observés sur le diffractogramme

correspondant à l'échantillon réduit pendant 2h 45 min avec la plus faible concentration de CO injecté (0,21% volumique). En effet, aucun pic de NiO n'est détecté sur l'échantillon qui a été réduit pendant la plus longue durée (5 h).

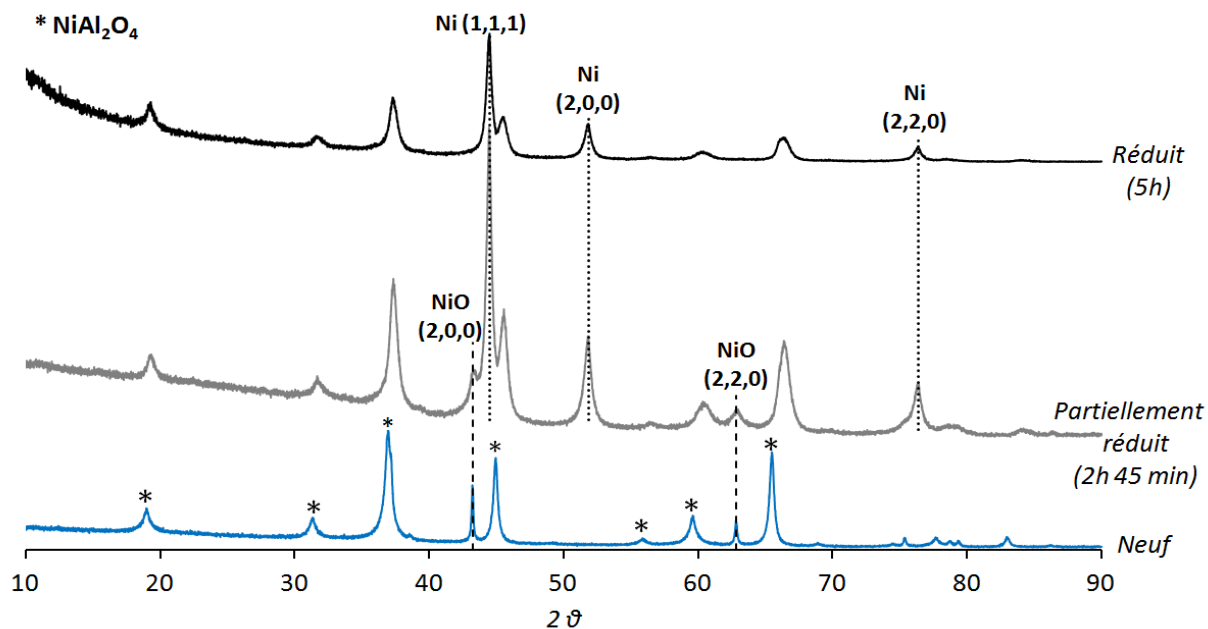


Figure IV.7 : Diffractogrammes du liant (1) frais, partiellement réduit et complètement réduit.

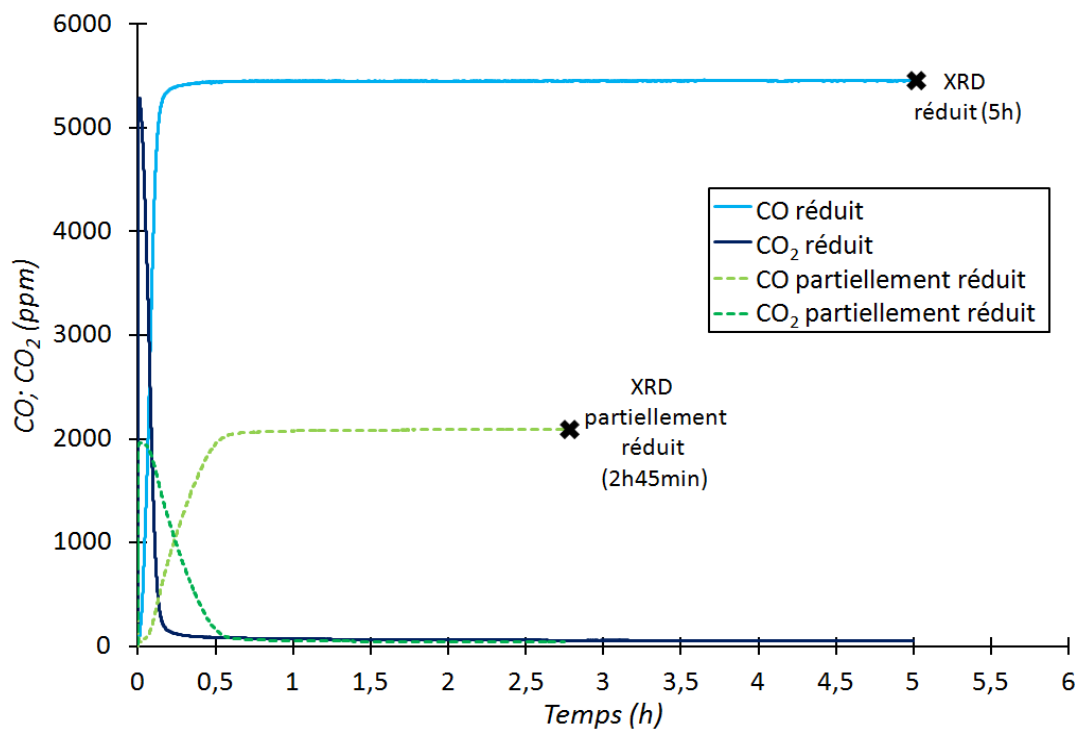


Figure IV.8 : Concentrations de CO et de CO_2 en fonction du temps de réduction, pour deux cycles de durée et de concentrations de CO injecté différentes (750 °C, 50 NL h^{-1}).

La disparition de l'oxyde de nickel au cours de la réduction montre qu'il réagit avec le combustible (CO) pour être réduit en nickel métallique. La présence de pics correspondant à NiO après 2h 45 min de réduction sous CO, indique qu'à ce moment précis, une partie du NiO initialement présent dans le liant n'a pas encore réagi. Les courbes de concentration de CO et de CO_2 obtenues au cours des essais de réduction de ces deux échantillons sont représentées sur la Figure IV.8. Les analyses DRX de l'échantillon partiellement réduit ont été réalisées lorsque les émissions de CO et de CO_2 étaient stables et quasi nulles pour le CO_2 . A ce stade du cycle de réduction, la plupart du CO injecté n'est donc pas oxydé en CO_2 , malgré la présence d'oxyde de nickel détecté (par DRX). Ces particules de NiO encore présentes dans le matériau réagissent peu ou très lentement avec le combustible injecté (du moins suffisamment lentement pour ne pas être détecté sur les courbes de percée : concentration de CO et de CO_2 stables), du fait probablement de leur accessibilité très limitée à 750 °C. Cette accessibilité réduite pourrait être due à des limitations diffusionnelles au sein même de la porosité du matériau. Par contre lorsque la durée du cycle de réduction est plus longue, le taux de conversion de NiO augmente pour atteindre 100% après 5 heures de traitement sous 0,55% de CO injecté.

III.2. Modification structurale du liant au cours des cycles

Afin de comprendre les modifications structurales du liant au cours des différents cycles d'oxydation-réduction, des analyses par DRX et microscopie électronique ont été réalisées sur différents échantillons en état oxydé et réduit et ayant subi des séries de cycles de différentes conditions opératoires.

III.2.1. Etude par DRX du liant (1) obtenu lors de la série I-1

Les diffractogrammes du liant (1) neuf et en état oxydé après 10 cycles d'oxydation-réduction sont représentés sur la Figure IV.9A. L'échantillon en état oxydé après 10 cycles est obtenu après l'oxydation de l'échantillon complètement réduit au cours du dernier cycle de la série de tests I-1. Les Figures IV.9B et IV.9C sont deux agrandissements des diffractogrammes de la Figure IV.9A. Tout d'abord, l'absence de nickel métallique sur ces

échantillons est observée, les deux échantillons analysés étant à l'état oxydé. Les diffractogrammes présentent seulement les pics caractéristiques de NiO et NiAl_2O_4 . Ces pics peuvent être comparés sur les deux zooms 9B et 9C. Les pics de NiO se trouvent aux mêmes angles de diffraction (2θ , axe horizontal) pour l'échantillon neuf et pour le matériau oxydé après 10 cycles. Par contre, les pics correspondant à l'aluminate de nickel de l'échantillon vieilli sont décalés vers les grands angles de diffraction par rapport à ceux de l'échantillon neuf. Ils sont également plus larges. Ces résultats traduisent une évolution de la structure du liant (1) au cours des cycles d'oxydation-réduction.

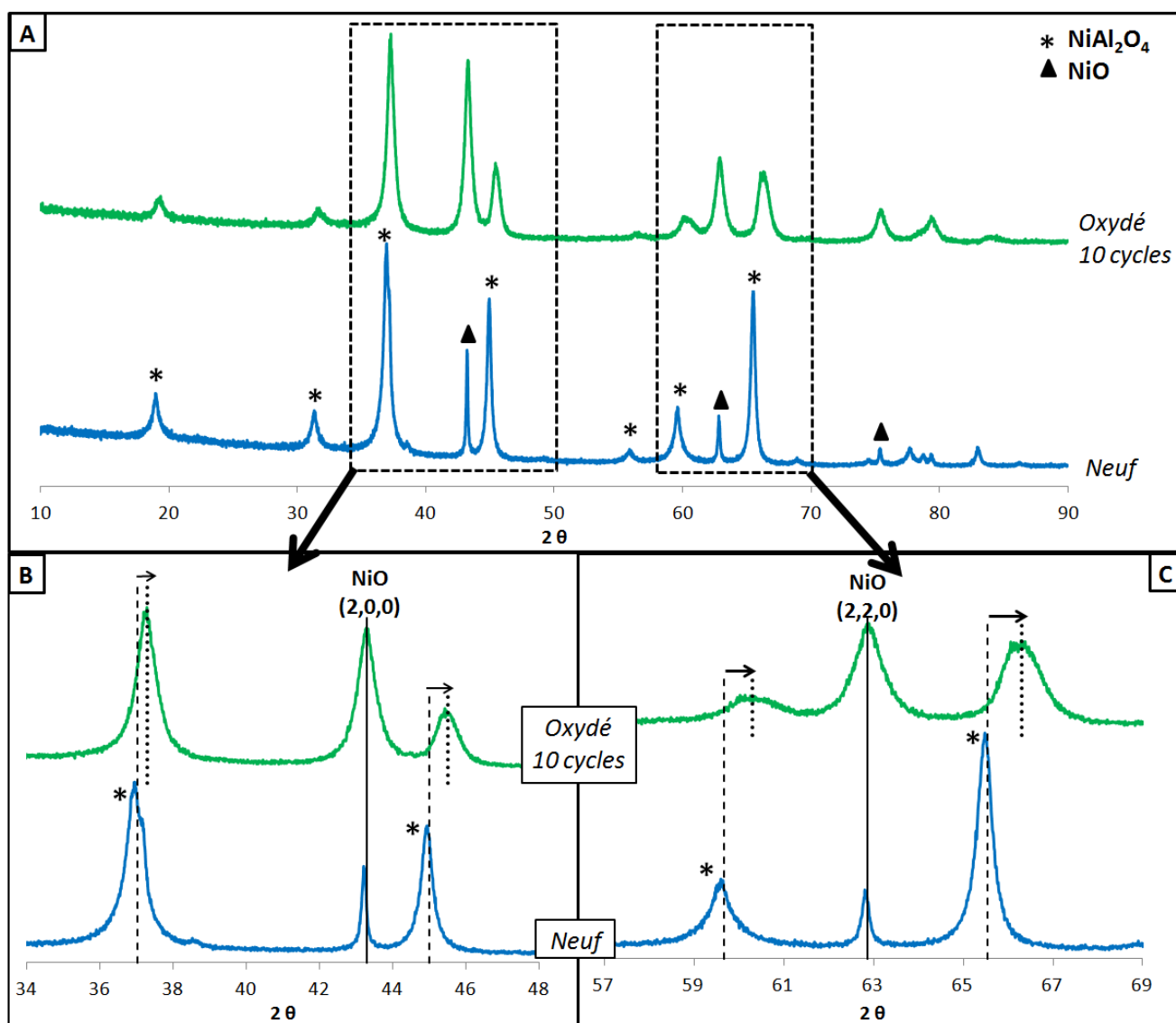


Figure IV.9 : Diffractogrammes du liant (1) neuf et en état oxydé après 10 cycles d'oxydation-réduction (A), avec des élargissements de différentes parties des diffractogrammes (B et C).

Tableau IV.5 : Principaux pics obtenus par DRX du liant (1) neuf et en état oxydé après 10 cycles d'oxydation-réduction, et pics de référence pour NiAl_2O_4 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (données de la littérature).

Pics du liant (1) neuf (2θ)	Pics du liant (1) oxydé, après 10 cycles (2θ)	NiAl_2O_4	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
		ICDD PDF : 01-081-0715 (Fd-3m cubique)	ICDD PDF : 00-050-0741 (Fd-3m cubique)
19,0	19,3	19,1	19,3
31,4	31,7	31,4	31,9
37,0	37,3	37,0	37,5
45,0	45,5	45,0	45,7
59,6	60,3	59,7	60,5
65,5	66,3	65,6	66,6

Le Tableau IV.5 indique les valeurs des angles de diffraction (2θ) obtenues pour les pics correspondant à NiAl_2O_4 de l'échantillon neuf et du matériau oxydé après 10 cycles (test I-1). Ces valeurs d'angles sont comparées à celles des pics de NiAl_2O_4 et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disponibles dans la littérature. La comparaison des valeurs obtenues avec celles de la littérature indique que les angles de diffraction de NiAl_2O_4 de l'échantillon neuf correspondent bien aux données des fiches PDF, par contre il semble que les pics de NiAl_2O_4 de l'échantillon oxydé après 10 cycles se décalent vers les grands angles (i.e. proches de ceux de l'alumine gamma (phase cubique : Fd-3m)).

Seule une évolution importante de la structure du liant au cours des cycles d'oxydation-réduction permettrait d'expliquer ce décalage de pics. En effet, l'aluminate de nickel semble se décomposer progressivement pour former de l'alumine gamma et de l'oxyde de nickel. L'oxyde de nickel formé à haute température est probablement l'espèce qui réagit avec le combustible et qui augmente ainsi la capacité totale de réduction du liant au cours des cycles.

III.2.2.Caractérisation par DRX du liant (1) obtenu lors de la série de tests I-3

Comme pour l'échantillon précédent, des analyses DRX sur l'échantillon à l'état oxydé, après 20 cycles d'oxydation-réduction à 900 °C (série de tests I-3) ont été réalisées. De manière identique aux essais précédents, un décalage des pics relatifs à l'aluminate de nickel est observé. L'agrandissement des diffractogrammes du liant (1) neuf et en état oxydé après

20 cycles (série de tests I-3) est représenté sur la Figure IV.10 :

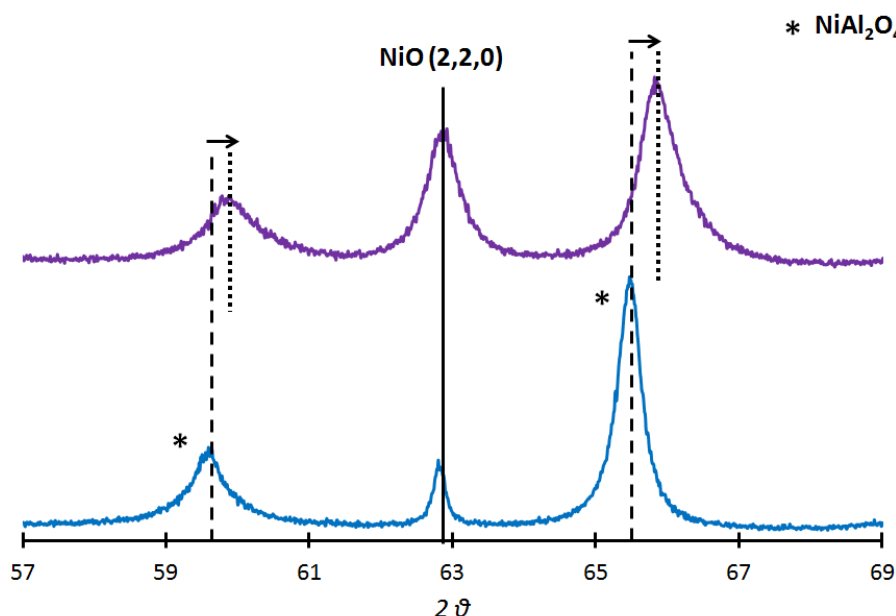


Figure IV.10 : Agrandissement des diffractogrammes de l'échantillon neuf et de l'échantillon en état oxydé obtenu à la fin de la série de tests I-3 (20 cycles à 900 °C).

La Figure IV.10 montre un décalage et un élargissement des pics relatifs à l'aluminate de nickel (comme ceux observés après la série de tests I.1), signe d'une évolution du liant au cours du fonctionnement en mode cyclé.

Une comparaison des décalages des pics de NiAl_2O_4 observés sur les diffractogrammes des échantillons oxydés (série de tests I-1 et I-3) est présentée sur le Tableau IV.6 :

Tableau IV.6 : Pics obtenus par DRX avec le liant (1) neuf et en état oxydé après plusieurs cycles (série de tests I-1 et I-3), et décalage des pics correspondant.

Pics liant (1) neuf	Pics liant (1) série de tests I-1	Décalage de pics série de tests I-1	Pics liant (1) série de tests I-3	Décalage de pics série de tests I-3
19,0	19,3	0,3	19,1	0,1
31,4	31,7	0,3	31,5	0,1
37,0	37,3	0,3	37,2	0,2
45,0	45,5	0,5	45,2	0,2
59,6	60,3	0,7	59,7	0,1
65,5	66,3	0,8	65,8	0,3

Un décalage plus important est observé pour l'échantillon oxydé après 10 cycles que pour celui oxydé après 20 cycles d'oxydation-réduction. Les derniers cycles de la série de tests I-1 ont été réalisés à 750 °C et tous les cycles de la série de tests I-3 ont été réalisés à 900 °C. Nous avons pu constater précédemment, que plus la température de réduction était élevée, plus l'aluminate de nickel réagissait. Par contre, la durée du dernier cycle de la série I-1 (5h) étant beaucoup plus longue que celle du dernier test de la série I-3 (25 min), pourrait expliquer qu'une quantité plus élevée de NiAl_2O_4 ait réagi, donnant lieu ainsi à un décalage des pics plus important.

III.2.3. Caractérisation par microscopie électronique du liant (1) (série I-3)

Des analyses complémentaires par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur les échantillons de liant (1) neuf et à l'état oxydé après 20 cycles d'oxydation réduction à 900 °C (série de tests I.3). L'objectif est d'obtenir des informations supplémentaires sur le liant et sur les modifications engendrées à travers l'analyse de la morphologie des particules, de la granulométrie, de la répartition des éléments (Ni, Al et O) à l'intérieur de la particule...

Pour cela, des analyses MEB ont été réalisées sur sections polies. La Figure IV.11 présente deux clichés, le premier (noté A sur la figure IV.11) correspond au liant (1) neuf et le second (noté C), au même liant après 20 cycles d'oxydation réduction réalisés à 900 °C (tests de série I-3) :

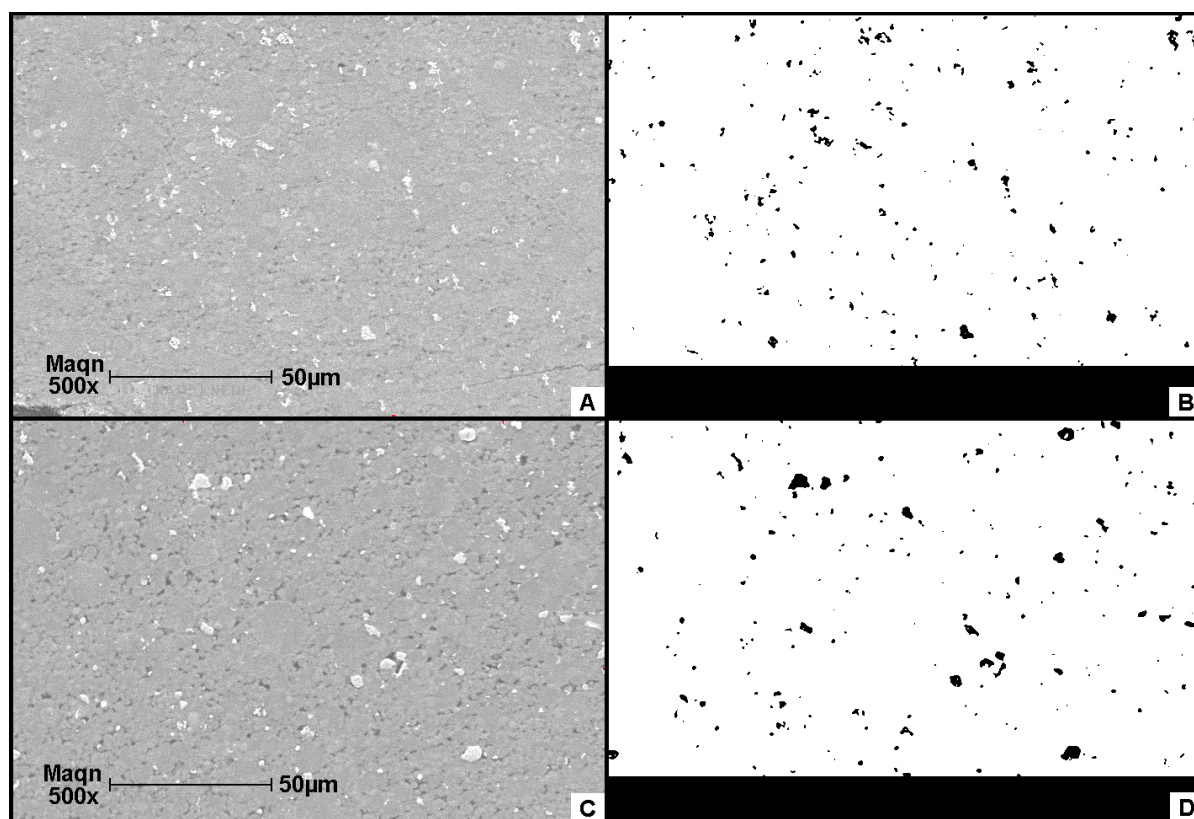


Figure IV.11 : Images MEB sur section polie. A : liant (1) neuf, C : liant (1) après 20 cycles à 900 °C (série de tests I-3) et ces mêmes images binarisées (B et D).

Les clichés MEB représentés sur la Figure IV.11 montrent la présence (sur les deux échantillons) de particules claires relativement bien dispersées dans le grain de liant qui correspond probablement à des particules de NiO , comme nous le verrons par la suite (décrites dans le paragraphe suivant) par microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX). D'après les clichés (A) et (C), les particules du liant (1) ont subi des modifications au cours des cycles d'oxydation-réduction réalisés à 900 °C. Les particules claires de NiO sont présentes sur les deux échantillons, par contre il semblerait qu'elles soient légèrement plus grandes après le fonctionnement en mode cyclé (cliché C), ce qui pourrait correspondre à une augmentation de la quantité de NiO présent sur l'échantillon. Afin de vérifier cette observation, des traitements d'image ont été réalisés sur les deux clichés MEB, à l'aide du logiciel *ImageJ 1.48* ²⁰⁴. Les deux images ont tout d'abord été binarisées afin d'avoir une bonne séparation visuelle entre les particules de NiO (claires) et celles de NiAl_2O_4 (plus foncées). Le logiciel permet alors de réaliser le calcul des aires correspondant aux particules de NiO (taches noires sur les Figures IV.11B et 11D). D'après les résultats obtenus 1,45% de la surface correspond aux particules de NiO pour l'échantillon de liant (1) neuf et 1,75% pour l'échantillon après 20 cycles d'oxydation-réduction. Ces résultats (valables pour une surface

d'environ $2,25 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$) traduisent une augmentation de la quantité de NiO présent sur l'échantillon, ce qui correspond aux tendances observées en DRX (résultats décrits précédemment aux sections III.2.1 et III.2.2). Le cliché de l'échantillon après 20 cycles (Figure IV.11C) montre également une augmentation de la porosité de la particule.

Afin de vérifier que les particules de couleurs claires correspondent bien à des particules de NiO, des analyses EDX ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.12.

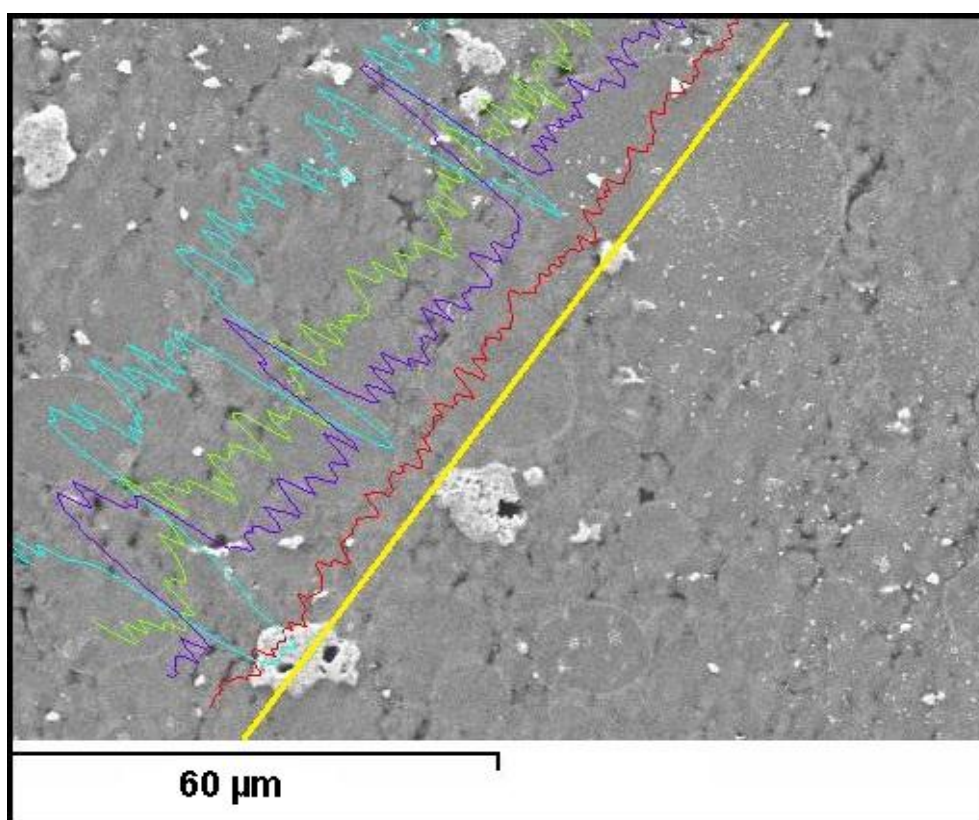


Figure IV.12 : Analyse EDX de l'intérieur d'une particule de liant (1) après la série de tests I-3, nickel (violet), aluminium (bleu), oxygène (vert).

La Figure IV.12 montre les résultats obtenus par analyse EDX réalisées sur le liant (1) après la série de tests I-3. La microanalyse chimique a été réalisée sur une ligne (notée en jaune sur la Figure IV.12). Au dessus de la ligne, les concentrations de chaque élément (nickel, aluminium et oxygène) sont indiquées. Lorsque la ligne traverse une particule plus claire, la concentration de nickel (violet) augmente et celle d'aluminium (bleu) diminue. Ceci montre bien que les particules de couleurs claires sont majoritairement composées de NiO et que les particules plus foncées autour sont majoritairement constituées de NiAl_2O_4 . La

caractérisation par microscopie indique donc que les particules synthétisées de liant (1) contiennent du NiO provenant de la phase de préparation, quantité qui augmente au cours du fonctionnement en mode cyclé du fait de la démixtion de la phase spinelle NiAl_2O_4 .

III.2.4. Conclusion de l'étude du liant (1)

A partir des caractérisations réalisées sur les échantillons du liant (1), la présence de NiO résiduel a été observée sur le matériau neuf, provenant de la phase de préparation du liant. Les premiers essais en lit fixe traversé révèlent que ce liant n'est pas inerte vis-à-vis du combustible CO injecté. En effet, il réagit avec CO pour former CO_2 , et après plusieurs cycles d'oxydation-réduction, l'analyse par DRX indique que l'aluminate de nickel semble se décomposer progressivement pour former NiO et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dans la littérature, quelques auteurs^{94, 106, 112} ont déterminé que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'était pas le meilleur liant pour l'oxyde de nickel, car ils ont observé une réaction entre NiO et l'alumine gamma pour former de l'aluminate de nickel. Tous ces résultats semblent indiquer que l'oxyde de nickel, l'aluminate de nickel et l'alumine gamma réagissent plus ou moins en fonction des conditions de fonctionnement, c'est-à-dire que l'équilibre est déplacé vers la formation ou vers la décomposition de l'aluminate de nickel suivant les conditions opératoires.

IV. Comparaison des deux liants : influence de la méthode de préparation

Les études expérimentales réalisées sur le liant (1) indiquent que ce matériau utilisé comme liant sur le transporteur d'oxygène ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$) peut participer à la réaction de combustion, parallèlement à l'oxyde de nickel, et oxyder ainsi CO en CO_2 . La capacité de réduction du liant est fonction de la température de la phase de réduction, sa réactivité au cours des cycles d'oxydation-réduction évolue et une modification structurale est observée. Ces résultats montrent que l'aluminate de nickel peut se décomposer en alumine et en oxyde de nickel, ne pouvant ainsi plus ou partiellement, réaliser sa fonction de liant. Ces observations sont très importantes pour des applications futures avec ce type de transporteurs à l'échelle industrielle. C'est pour cette raison, qu'il a été décidé d'étudier la réactivité d'un deuxième liant (synthétisé par une méthode différente) et de comparer les résultats obtenus avec ceux du premier. L'objectif est de vérifier si la méthode de préparation a une incidence sur les performances du liant, et si ce deuxième aluminate de nickel réagit de la même manière que le précédent (décomposition en NiO et Al_2O_3). En effet, la température de

calcination plus élevée de ce liant (2) va probablement entraîner une modification de la structure du réseau initial d'alumine gamma en alumine alpha et donner lieu ainsi à des performances finales différentes.

IV.1. Comparaison de l'évolution de la capacité totale des deux liants (1) et (2) au cours des cycles

IV.1.1. Résultats obtenus du fonctionnement en mode cyclé

Tout d'abord une étude comparative de l'évolution de la capacité totale de réduction des deux liants a été réalisée. Les deux séries de cycles ont été effectuées dans les mêmes conditions de fonctionnement : 0,20 g d'échantillon (hauteur du lit de 5 mm), à 900 °C, 0,55% volumique de CO injecté dans l'azote, débit de 50 NL h⁻¹. L'oxydation est réalisée en montée de température (10 °C min⁻¹). Les capacités de réduction des deux liants au cours des cycles sont représentées sur la Figure IV.13 :

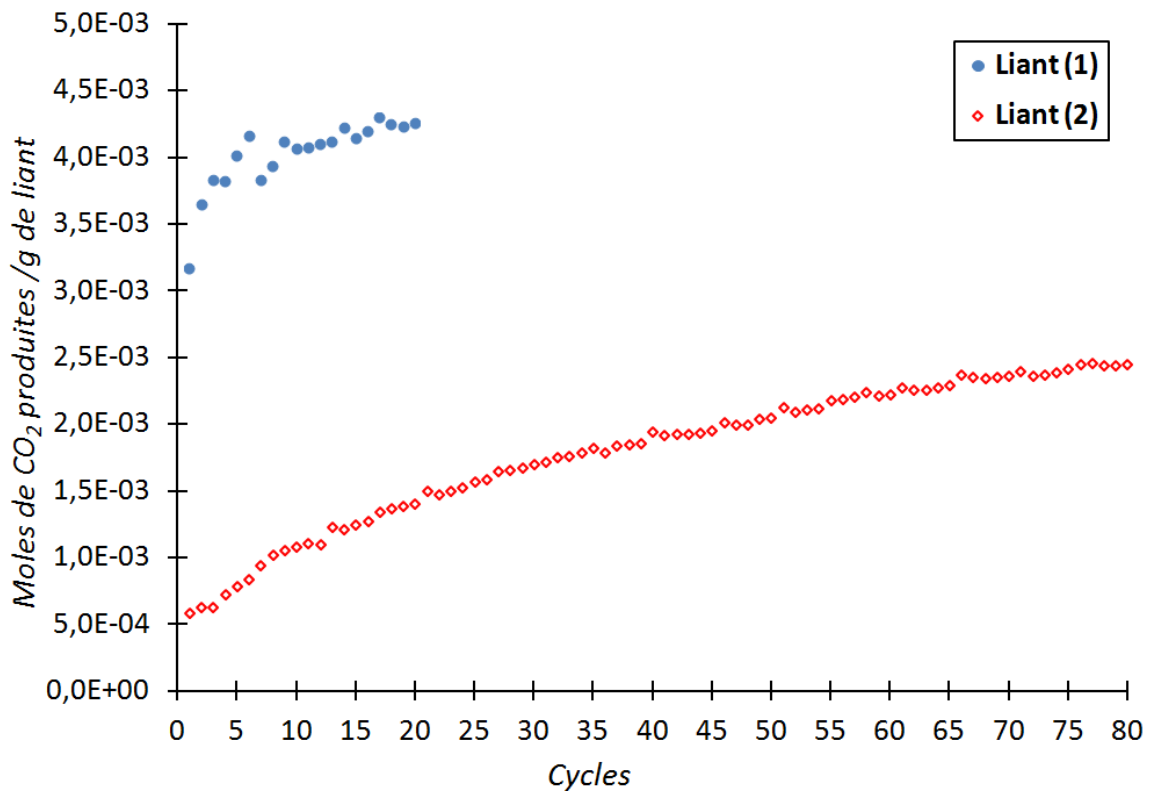


Figure IV.13 : Evolution de la capacité totale de réduction du liant (1) (série de tests I-3) et du liant (2) (série de tests II-1). Cycles réalisés avec 0,20g d'échantillon à 900 °C, [CO]=0,55% volumique et 50 NL h⁻¹.

Une augmentation de la capacité totale de réduction au cours des cycles est observée pour les deux matériaux. Le liant (1) montre une capacité de réduction au cours du premier cycle, plus élevée que celle du liant (2), qui pourrait être due à une teneur initiale de NiO dans l'échantillon plus importante.

La capacité du liant (1) augmente au cours des premiers cycles et arrive à la stabilisation assez rapidement. Par contre, la capacité totale de réduction du liant (2) augmente progressivement au cours des cycles et arrive très lentement à une stabilisation. En considérant que seulement un quart de l'oxygène total présent sur l'aluminate de nickel (NiOAl_2O_3) est disponible pour la réaction d'oxydation du CO, pour la première série avec le liant (1), 75% de l'oxygène disponible réagit au cours de la réduction au cours du 20^{ème} cycle et 43% pour la deuxième série avec le liant (2) (80^{ème} cycle). Donc à 900 °C, une quantité élevée de l'oxygène disponible sur les deux liants réagit avec CO pour former CO_2 .

Les courbes de percée de CO_2 obtenues pendant les cycles de réduction des deux liants sont représentés sur les Figures IV.14 et IV.15. Ces courbes montrent bien que la capacité totale de réduction du liant augmente au cours des cycles, car la production de CO_2 est plus importante lorsque le nombre de cycles précédemment réalisés augmente. De plus, en comparant les deux graphiques il est possible d'observer que la production de CO_2 est plus importante pour le liant (1) que pour le liant (2).

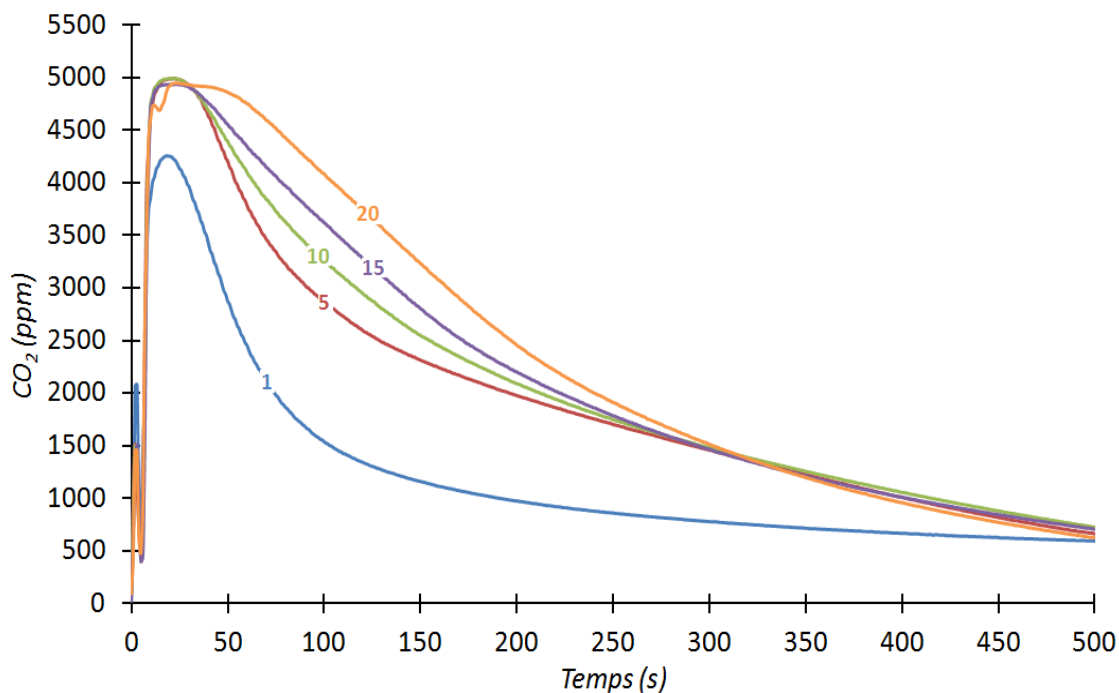


Figure IV.14 : CO_2 produit pendant la réduction pour différents cycles avec le liant (1), 900°C , $[\text{CO}]_{\text{inj}}=0,55\%$ vol., 50NL h^{-1} .

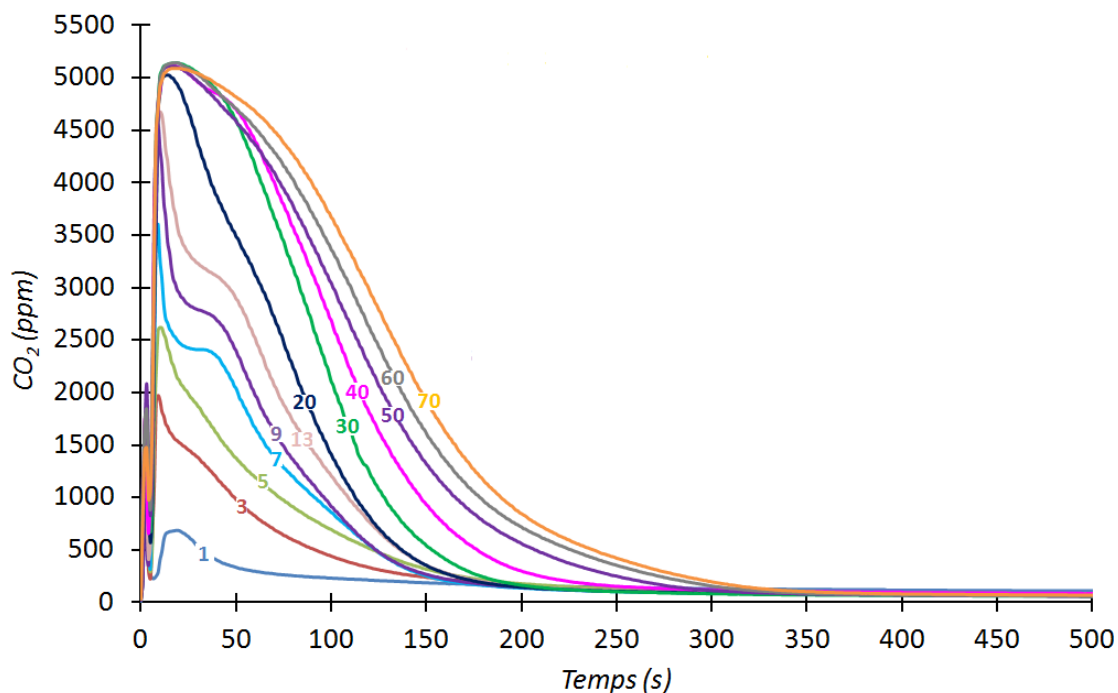


Figure IV.15 : CO_2 produit pendant la réduction pour différents cycles avec la liant (2), 900°C , $[\text{CO}]_{\text{inj}}=0,55\%$ vol., 50NL h^{-1} .

Il semble donc que la méthode de préparation du liant a une influence sur ses performances au fur et à mesure des cycles d'oxydation réduction réalisés. De plus, en

fonction de la méthode de préparation utilisée, la quantité de NiO initialement présent sur l'aluminate de nickel peut être plus ou moins élevée.

IV.1.2. Caractérisation par DRX du liant (2) obtenu après la série de tests II-1

Comme pour les échantillons du liant (1), des analyses DRX ont été réalisées sur le second liant (2) neuf et à l'état oxydé après 80 cycles d'oxydation-réduction (dernier point de la courbe de la Figure IV.13). De manière identique à l'étude précédente, les analyses de diffraction ont été réalisées sur l'ensemble de la gamme de mesure et les parties de ces deux diffractogrammes contenant les principaux pics de NiO et de NiAl_2O_4 , sont représentées sur la Figure IV.16 :

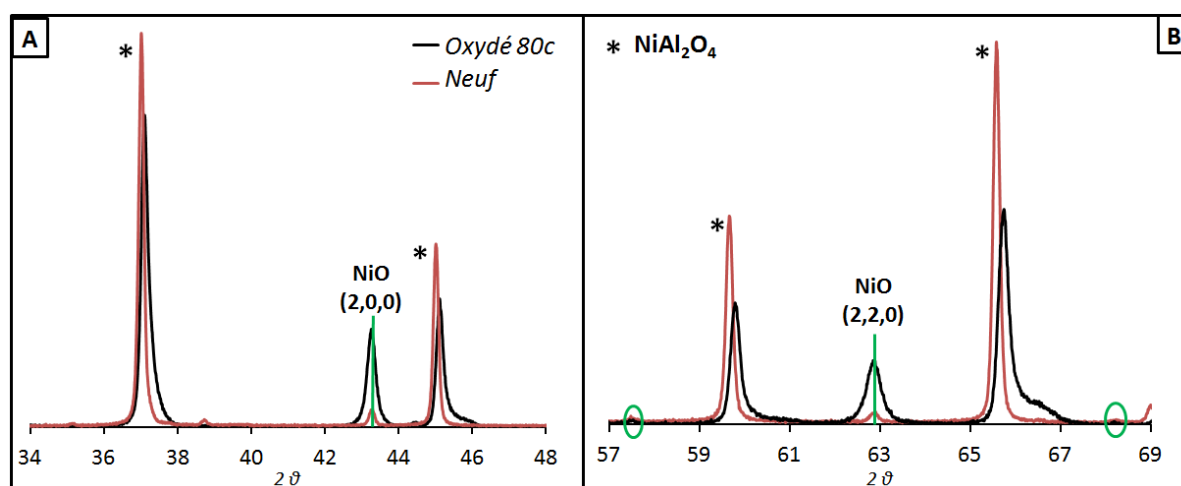


Figure IV.16 : Parties des diffractogrammes de l'échantillon du liant (2) neuf et à l'état oxydé obtenu après la série de tests II-1 (80 cycles à 900 °C).

Tableau IV.7 : Pics obtenus par DRX du liant (2) neuf et à l'état oxydé obtenu après la série de tests II-1 (80 cycles à 900 °C).

NiAl_2O_4 ICDD PDF : 01-081-0715 (Fd-3m cubique)	Pics liant (2) neuf (2θ)	Pics liant (2) série de tests II-1 (2θ)
19,1	19,0	19,1
31,4	31,4	31,5
37,0	37,0	37,1
45,0	45,0	45,1
59,7	59,6	59,8
65,6	65,5	65,7

Comme pour le liant (1), un décalage des pics correspondant à NiAl_2O_4 du liant (2) est observé vers les grands angles, après les 80 cycles de réduction-oxydation (voir Tableau IV.7). Le matériau 2 évolue donc également au cours des cycles. Les pics de NiO sont quant-à-eux, aux mêmes angles de diffraction pour les deux échantillons étudiés. Les décalages de pics de l'aluminate, pour cet échantillon, sont plus petits que ceux observés pour le liant (1) (séries de tests I.1 et I.3), ce qui correspond à l'augmentation de la capacité de réduction observée au cours des cycles (voir Figures IV.14 et IV.15), qui est plus faible sur le liant (2). Le comportement de ces deux liants est donc différent à 900 °C en présence de CO, d'une part en raison de la teneur initiale en NiO résiduel, qui est différente d'un matériau à l'autre et d'autre part, en raison de la température de calcination plus élevée pour le liant 2.

IV.2. Estimation quantitative de l'oxyde de nickel présent dans le liant

Les différentes observations (capacité totale de réduction, analyses DRX) montrent que le liant réagit avec le combustible et que la réactivité augmente au cours des cycles. Ceci peut être dû à la formation progressive de NiO à partir de la décomposition de NiAl_2O_4 en NiO et Al_2O_3 . Afin de vérifier cette hypothèse, il a été décidé de réaliser une analyse quantitative de l'oxyde de nickel présent sur chacun des échantillons (les deux liants neufs et à l'état oxydé après plusieurs cycles d'oxydation-réduction), par analyses DRX.

Pour cela, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) avec des ajouts dosés ont été réalisées. Cette méthode permet de s'affranchir de l'effet de matrice pouvant modifier l'allure des diffractogrammes (pics) et ainsi l'ordonnée à l'origine et la pente des courbes d'étalonnage. Elle consiste à ajouter des masses connues (m_0) du composé à quantifier (dans notre cas NiO) au sein du mélange et de réaliser les diffractogrammes correspondants. De cette manière, la courbe d'étalonnage (aires des pics en fonction des concentrations du composé ajouté) réelle est obtenue en ajoutant des quantités connues, provoquant ainsi des variations de concentration connues.

La quantité d'oxyde de nickel présent sur chaque échantillon est déterminée à partir du diffractogramme obtenu par DRX, par intégration des pics de NiO (3 pics de NiO ont été considérés pour réaliser les calculs). A chaque ajout dosé, les surfaces des pics de NiO augmentent par rapport à celles des pics correspondant à NiAl_2O_4 . Du fait de la faible variation de la surface des pics de NiAl_2O_4 entre les différents essais (d'une part liée à la

dilution et d'autre part à la masse introduite dans le capillaire qui n'est pas exactement la même), la surface des pics de NiO est systématiquement corrigée dans le calcul par l'intégration de 6 pics relatifs à NiAl_2O_4 .

Finalement la fraction massique de NiO initiale (avant les ajouts dosés) est obtenue en représentant sur l'axe des ordonnées d'un graphique, le rapport des fractions massiques de NiO calculé à partir des masses pesées et sur l'axe des abscisses, celui calculé à partir de l'intégration des pics (équation IV.II). Il suffit donc d'ajuster la fraction massique de NiO initiale pour avoir une droite de pente 1 et une ordonnée à l'origine égale à 0. Un minimum de 4 points (teneur initiale de l'échantillon + 3 ajouts) a été utilisé afin de réaliser les calculs précisément.

$$y = \frac{\% \text{NiO}(k)}{\% \text{NiO}(0)} = f \left(\frac{\% \text{NiAl}_2\text{O}_4(0)}{\% \text{NiAl}_2\text{O}_4(k)} \times \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{S_{\text{NiO}}^i(k)}{S_{\text{NiO}}^i(0)}}{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \frac{S_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}^j(k)}{S_{\text{NiAl}_2\text{O}_4}^j(0)}} \right) \quad (\text{éq. IV.II})$$

Avec S l'aire du pic considéré du test (ou diffractogramme) k, i le numéro du pic relatif au NiO ($i = 1$ à $n = 3$), j le numéro du pic relatif à l'aluminate de nickel ($j = 1$ à $m = 6$). Le test initial sans ajout dosé est noté 0.

A titre d'exemple, la Figure IV.17 montre les agrandissements des quatre diffractogrammes correspondant au liant (2) neuf (157 mg), et ceux après trois ajouts de NiO de respectivement 7,7; 7,5 et 7 mg. L'aire des pics de NiO augmente bien avec la quantité de NiO ajouté, alors que celle des pics de l'aluminate varie très peu.

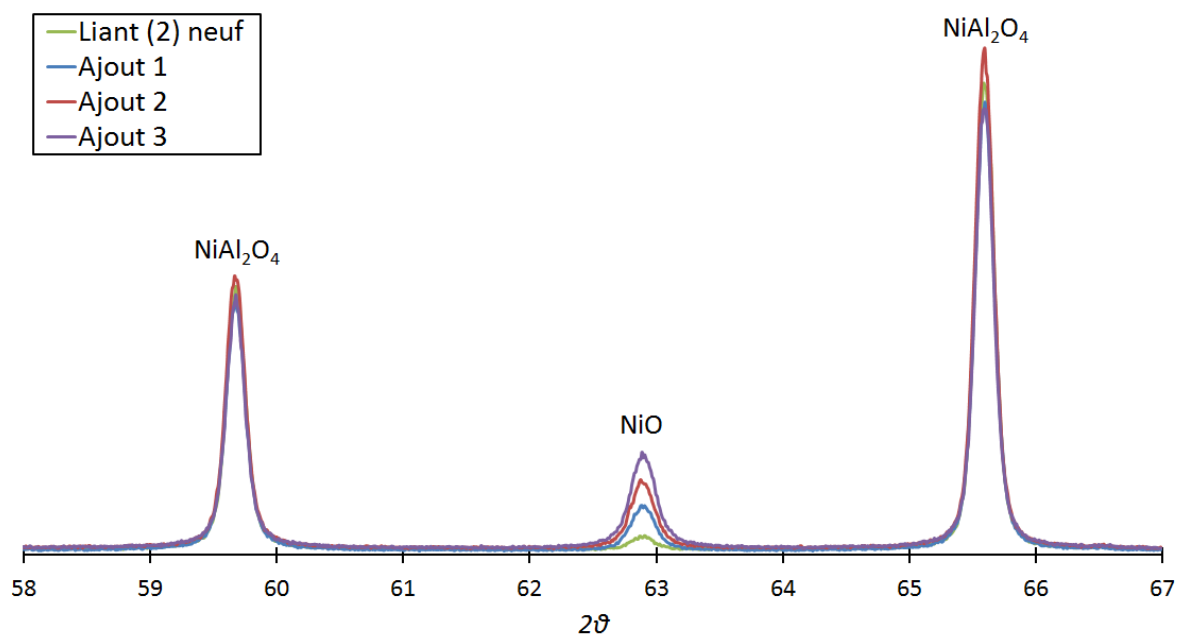


Figure IV.17 : Élargissements de diffractogrammes du liant (2) neuf et avec ajouts dosés.

Cette procédure a été réalisée pour les 4 échantillons étudiés (liant (1) et liant (2) à l'état neuf et oxydés après plusieurs cycles d'oxydation-réduction). Les droites obtenues ont toujours un coefficient de corrélation supérieur à 0,999. Un exemple est représenté sur la Figure IV.18, relatif à la détermination de la concentration de NiO de l'échantillon du liant (2) oxydé après 80 cycles à 900 °C.

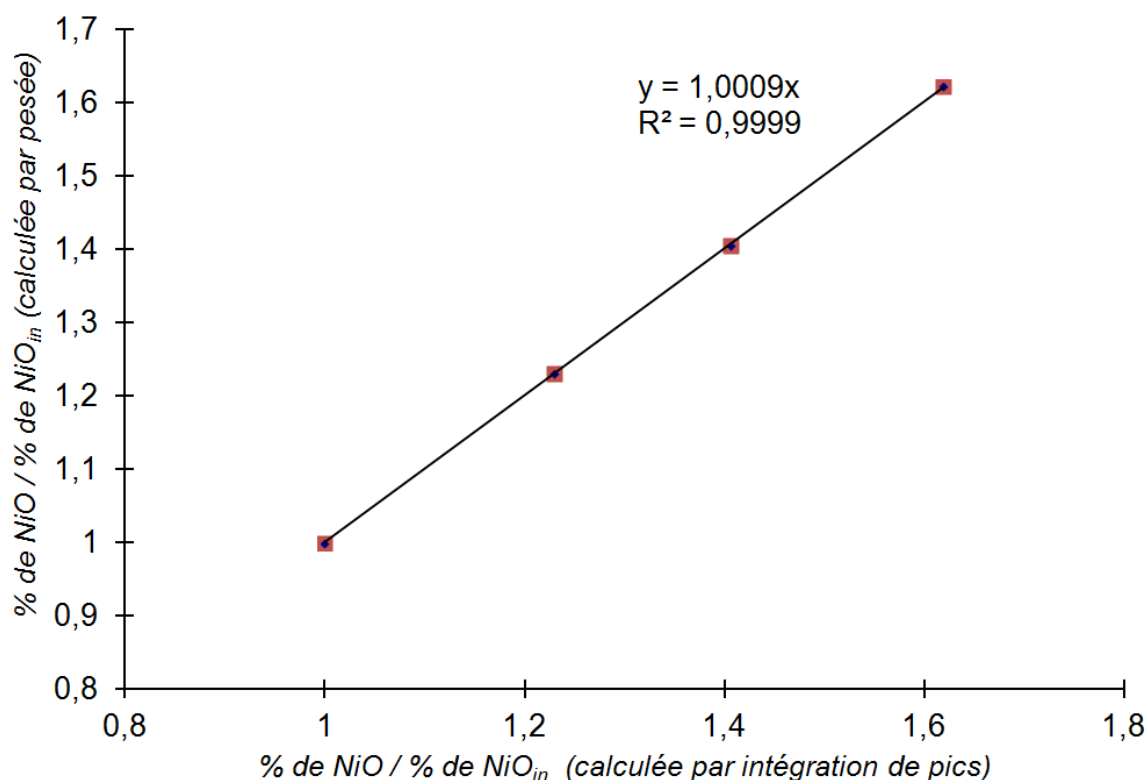


Figure IV.18 : Rapport des fractions massiques calculées par pesée en fonction du même rapport calculé par intégration des pics. Liant (2) oxydé après 20 cycles à 900 °C.

Les droites obtenues permettant de calculer la concentration de NiO dans l'échantillon (exemple sur la Figure IV.18) ont un coefficient de corrélation proche de 1, validant ainsi la méthode utilisée et ce, même s'il y a des erreurs de pesée, d'intégration et d'homogénéisation.

Les fractions massiques de NiO obtenues pour les 4 échantillons étudiés sont présentées sur le Tableau IV.8 :

Tableau IV.8 : Fractions massiques de NiO présent sur chacun des échantillons de liant obtenues à partir de la méthode des ajouts dosés (DRX).

liant	% massique de NiO échantillon neuf	% massique de NiO échantillon après cycles
liant (1)	5,6	17,3
liant (2)	1,7	11,8

Ces analyses quantitatives permettent de vérifier que la quantité de NiO initialement présent sur le liant (1) est plus élevée que celle du liant (2), ce qui est en accord avec les capacités de réduction observées au cours du premier cycle (section IV.1). De plus, cette quantité de NiO augmente notablement au cours des cycles d'oxydation-réduction pour les deux liants étudiés.

D'après les résultats obtenus, la composition massique initiale du liant (1) est de 5,6% de NiO et 94,4% de NiAl_2O_4 . Après 20 cycles d'oxydation réduction, les nouvelles concentrations massiques (en tenant en compte des concentrations initiales en NiO et en NiAl_2O_4) sont : 17% de NiO, 67% de NiAl_2O_4 et 16% d'alumine. Ce qui correspond à des fractions molaires de 30% pour le NiO, 50% pour l'aluminate de nickel.

Pour le liant (2), la concentration massique initiale de NiO est de 1,7% avec 98,3% en masse de NiAl_2O_4 . Après 80 cycles d'oxydation-réduction les concentrations massiques finales sont : 12% de NiO, 74% de NiAl_2O_4 et 14% d'alumine.

IV.3. Estimation quantitative de NiO dans le liant par Réduction en Température Programmée (TPR)

Afin de confirmer les résultats obtenus à partir de la DRX, nous avons réalisé des analyses par réduction en température programmée sur les échantillons précédents. Cette technique se base sur le fait que chaque espèce présente dans l'échantillon va réagir avec l'hydrogène injecté à une température différente. Donc, en réalisant une réduction du liant sous hydrogène en montée de température, comme NiO et NiAl_2O_4 se réduisent à des températures différentes, ils ne réagiront pas en même temps avec l'hydrogène injecté. Il est possible ainsi de séparer la réduction de l'oxyde de nickel de celle de l'aluminate. Une analyse quantitative des espèces au sein de l'échantillon peut ainsi être effectuée par quantification de l'hydrogène consommé ou par la perte en masse, si la TPR est réalisée dans une thermobalance. Dans cette étude, les TPR ont été réalisées dans une thermobalance. La perte en masse de l'échantillon est mesurée en continu durant la phase de réduction. 8 mg de liant sont introduits, le débit de gaz est fixé à 6 NL h^{-1} , la concentration volumique de dihydrogène injecté est de 5% vol. et la montée en température est réalisée de la température ambiante jusqu'à 1200°C avec une rampe de 2°C min^{-1} .

Les résultats de TPR obtenus pour les échantillons neuf et à l'état oxydé après plusieurs cycles d'oxydation-réduction des liants (1) et (2) sont représentés sur les Figures IV.19 et IV.20.

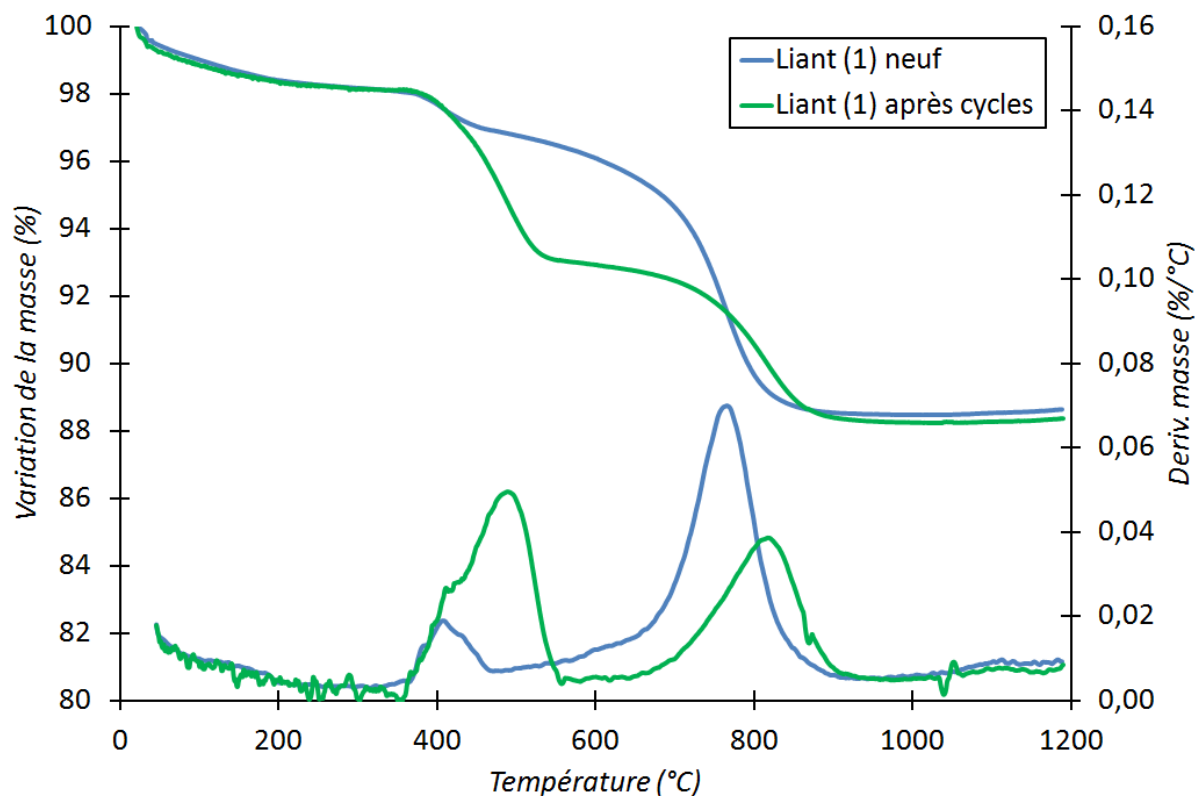


Figure IV.19 : Pertes de masse enregistrées en TPR pour le liant (1) neuf et à l'état oxydé après 20 cycles d'oxydation-réduction. Variation de la masse (axe de gauche) et dérivée (axe de droite) en fonction de la température.

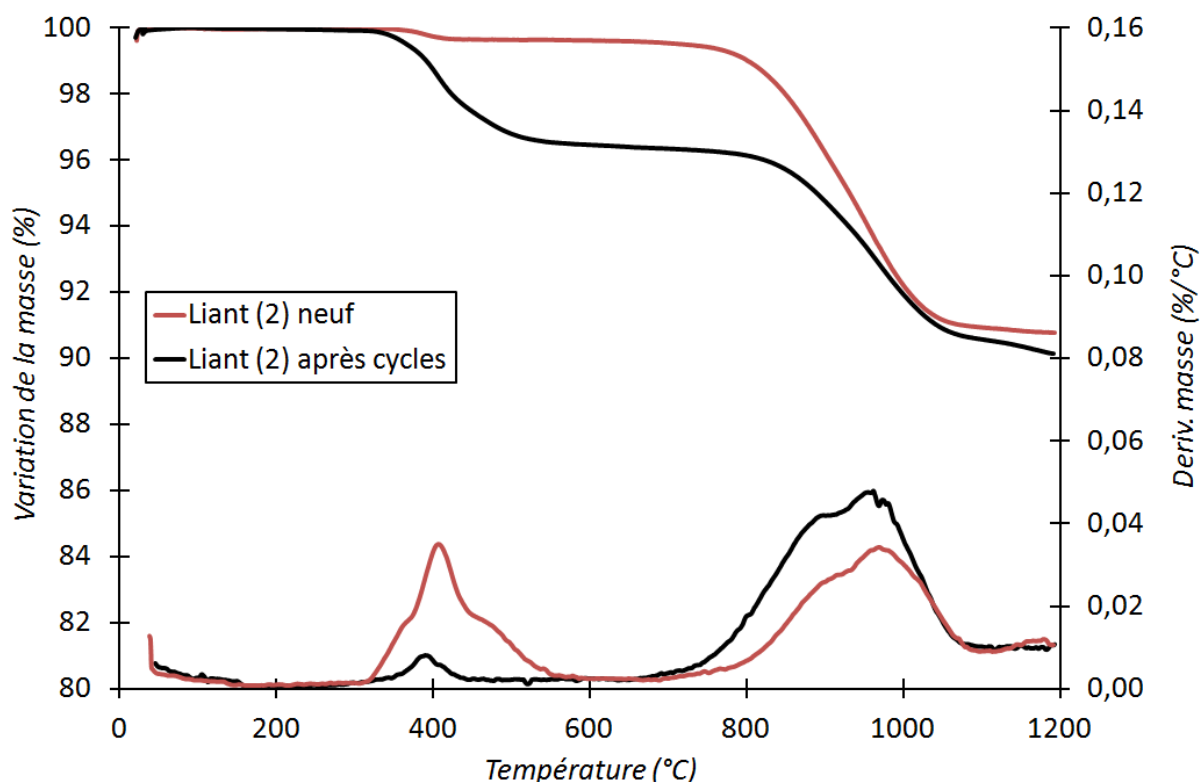


Figure IV.20 : Pertes de masses enregistrées en TPR pour le liant (2) neuf et en état oxydé après 80 cycles d'oxydation-réduction. Variation de la masse (axe de gauche) et dérivée (axe de droite) en fonction de la température.

Les Figures IV.19 et IV.20 montrent la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température pour chaque échantillon. Dans tous les cas, nous observons deux pertes en masses distinctes. La première (entre 350 °C et 600 °C) correspond à la perte de l'oxygène occasionnée par la réduction de NiO en nickel métallique sous flux d'hydrogène. La deuxième (à $T > 600$ °C) correspond à la réduction de NiAl_2O_4 . A partir de la perte de masse obtenue entre 350 °C et 600 °C, il est possible de calculer la quantité d'oxygène qui a réagi et donc la quantité d'oxyde de nickel présent sur le liant. Les résultats obtenus pour les quatre échantillons sont présentés sur le Tableau IV.9 :

Tableau IV.9 : Fraction massique de NiO présent sur chacun des échantillons de liant obtenue à partir des essais de TPR.

liant	% massique de NiO échantillon neuf	% massique de NiO échantillon après les cycles
liant (1)	6,2	24,0
liant (2)	1,7	15,8

IV.4. Estimation quantitative : comparaison des résultats

Le Tableau IV.10 donne les estimations de la quantité de NiO présent sur les liants (1) et (2) à l'état neuf et sous forme oxydée, obtenues à partir de l'intégration des courbes de CO_2 , des analyses de DRX et des essais de TPR. Tout d'abord, les résultats obtenus par les 3 méthodes sont du même ordre de grandeur et ils montrent la même tendance, à savoir une augmentation de la proportion de NiO au cours des cycles d'oxydation-réduction.

Tableau IV.10 : Capacité totale de réduction (en moles d'oxygène par gramme de liant) calculées à partir de l'intégration des courbes de percée, de la proportion de NiO mesurée en DRX et de la perte de masse en TPR.

	Intégration de la courbe de CO_2	DRX	TPR
Liant (1)			
Neuf	-	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$
Après cycles	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Liant (2)			
Neuf	-	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Après cycles	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Les résultats obtenus par DRX et TPR sur les deux liants neufs sont très proches et ils confirment la présence de NiO dans le liant. La quantité de NiO présent sur le liant est liée à la méthode de préparation.

D'autre part, la démixtion partielle de la phase spinelle NiAl_2O_4 est mise en évidence par les trois méthodes et ce, de manière assez importante (augmentation de la quantité de NiO dans les échantillons après le fonctionnement en mode cyclé). La comparaison directe des résultats n'est pas évidente car chaque technique, outre les erreurs expérimentales inhérentes, ne mesurent pas directement ce qui se passe dans le réacteur. En effet :

- la quantité de CO_2 produit et estimée par l'intégration de la courbe de percée est certainement légèrement surestimée à cause de l'oxygène résiduel dans le réseau.

- les analyses DRX ont été réalisées avec des échantillons qui ont été refroidis sous atmosphère inerte. Comme cela a été observé dans la littérature, l'alumine peut également réagir avec NiO pour former de l'aluminate de nickel. Cet équilibre thermodynamique est fonction des proportions de chaque espèce et de la température. Il est alors possible que les proportions mesurées par DRX soient donc légèrement inférieures à celles ayant réagies à haute température.

- les essais de TPR ont été réalisés avec de l'hydrogène et non du monoxyde de carbone, qui ne présente probablement pas la même réactivité vis-à-vis du liant. De plus, la réduction des espèces a eu lieu en montée de température au cours des TPR et non à $900\text{ }^\circ\text{C}$ comme les essais en lit fixe traversé.

IV.5. Comparaison des réactivités des liants et du transporteur d'oxygène

L'estimation de la quantité de NiO présent sur les échantillons de liant a été réalisée par analyses TPR. Cette technique permet également de comparer les réactivités des deux liants étudiés à celle du transporteur complet. Les TPR des liant (1), liant (2) et du transporteur ($\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$) à l'état neuf sont représentées sur la Figure IV.21. Il est possible d'observer que l'oxyde de nickel présent sur les trois échantillons commence à réagir approximativement à la même température pour les trois matériaux ($350\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$). Par contre, les pics correspondant à la réduction de l'aluminate de nickel ou du moins à la réactivité du liant proprement dit, sont différents d'un matériau à l'autre. Le liant (1) est le premier à réagir, à une température d'environ $600\text{ }^\circ\text{C}$. Le transporteur et le deuxième liant commencent à réagir à une température plus élevée ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$).

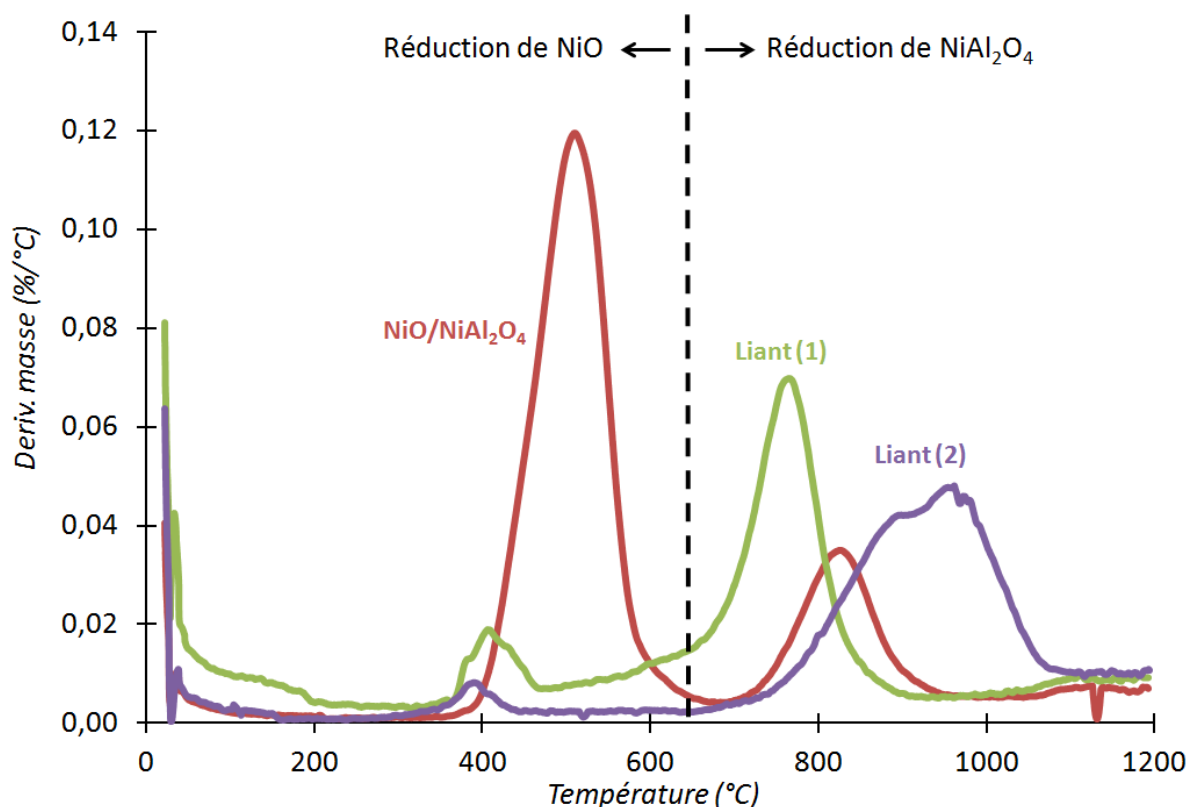


Figure IV.21 : Essais en TPR du transporteur d'oxygène $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ et des deux liants (1) et (2) neufs. Dérivée de la masse en fonction de la température.

Cette différence de température peut être expliquée par différents facteurs influençant la réactivité du liant : la porosité de la particule, la présence de limitation diffusionnelle, la teneur en NiO, ...

D'autre part, quelques auteurs¹⁵⁸ ont observé également une influence de la température de calcination sur la réactivité finale du matériau. Si l'échantillon a été calciné à une température plus élevée, sa réactivité ultérieure est plus faible et donc le matériau commence à se réduire à une température plus élevée. Dans ce cas, le liant (2) a été calciné à 1200 °C et le liant (1) à 1000 °C, ce qui pourrait expliquer le fait que le liant (1) commence à se réduire à une température inférieure.

Il a été mis en évidence précédemment que le liant (1) réagissait à une température assez faible (729 °C) pour les essais réalisés au cours du plan d'expériences (série de tests I.2). A cette température, $1,18 \cdot 10^{-3}$ moles de CO_2 par gramme de liant sont produites, ce qui correspondrait à un équivalent en NiO de 8,8% massique, valeur nettement plus élevée que la teneur initiale présente sur le liant (1) qui correspond à 5,6% massique (résultat obtenu par

DRX). D'après les résultats présentés sur la Figure IV.21, le liant (2) commence à réagir avec l'hydrogène à une température plus élevée. Afin de vérifier si la réactivité est similaire avec le combustible CO, des cycles d'oxydation réduction ont été réalisés en lit fixe traversé à différentes températures (750 °C-850 °C) (série de tests II-2). Les résultats obtenus lors de cette série sont comparés avec ceux obtenus à 900 °C (série de tests II-1) et représentés sur la Figure IV.22.

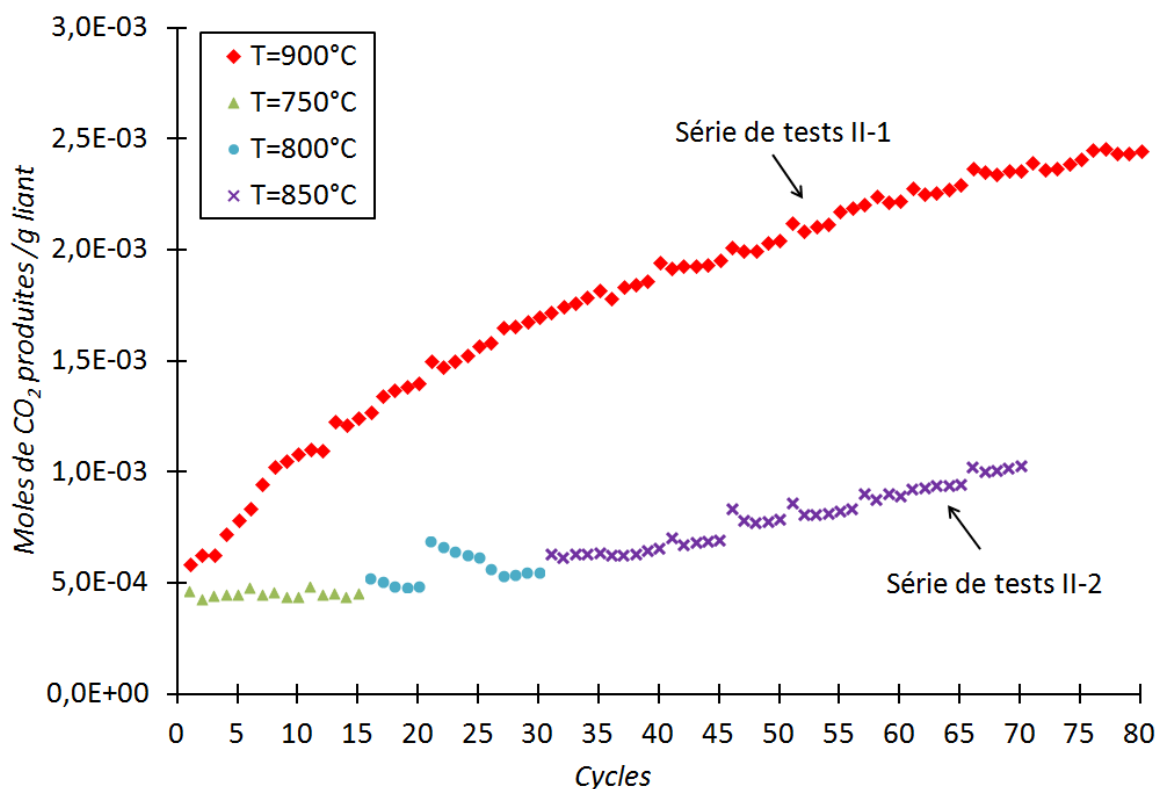


Figure IV.22 : Evolution de la capacité totale de réduction du liant (2). Cycles réalisés avec 0,20 g d'échantillon à différentes températures, $[\text{CO}] = 0,55\%$ volumique sous 50 NL h^{-1} .

Les résultats présentés sur la Figure IV.22 montrent qu'à 750 °C, seul l'oxyde de nickel présent sur le liant (1,7% massique) réagit pour former CO_2 et la capacité totale de réduction au cours des cycles (15 cycles successifs) reste constante. Par contre à 800 °C et 850 °C, l'aluminate de nickel présent sur le liant commence à réagir et la capacité totale de réduction augmente au cours des cycles, ce qui montre comme précédemment, une décomposition de NiAl_2O_4 pour former NiO et Al_2O_3 . Les résultats obtenus de la série de tests II-2 en termes de rapport de moles de CO_2 produites par gramme de liant et de pourcentage massique équivalent de NiO sont présentés sur le Tableau IV.11.

Tableau IV.11 : série de tests II-2 : moles de CO_2 produites à différentes températures et équivalent en NiO (% massique).

Température (°C)	Cycles	Moles de CO_2 produites / g liant	Equivalent en NiO (% massique)
750	1	$4,66 \cdot 10^{-4}$	3,5
	15	$4,55 \cdot 10^{-4}$	3,4
800	16	$5,27 \cdot 10^{-4}$	3,9
	30	$5,54 \cdot 10^{-4}$	4,1
850	31	$6,32 \cdot 10^{-4}$	4,7
	70	$1,03 \cdot 10^{-3}$	7,7

Les résultats présentés sur le Tableau IV.11 indiquent que l'augmentation observée (à 750, 800 et 850 °C) est plus lente que celle observée à 900 °C (augmentation d'un équivalent en NiO de 4,4% à 9,3% massique au cours des 15 premiers cycles). Ces résultats montrent d'une part, que thermodynamiquement la réaction de démixtion de l'aluminate de nickel est favorisée et d'autre part, que la cinétique de réaction augmente avec la température de fonctionnement.

IV.6. Comparaison des performances des deux liants : conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude comparative des deux liants (1) et (2), confirment, tout d'abord, qu'aucun des deux matériaux n'est inerte en présence de CO. En effet, les deux réagissent avec CO à haute température (observé à partir de 700 °C) pour former du dioxyde de carbone.

De plus, la méthode de préparation semble avoir une influence importante sur les performances et la réactivité du liant. Des traces de NiO sont initialement présentes sur les liants, elles peuvent être plus ou moins importantes selon la méthode de préparation. Il a été observé, par DRX, un décalage et un élargissement des pics correspondant à NiAl_2O_4 après plusieurs cycles d'oxydation-réduction. L'étude quantitative de NiO présent sur les liants (par intégration des courbes de percée, par analyses DRX avec ajouts dosés et par TPR) montre que la quantité de NiO dans les échantillons augmente au cours des cycles d'oxydation-réduction due à la décomposition de NiAl_2O_4 en NiO et Al_2O_3 . De plus, l'étude de la réactivité des deux liants par TPR a révélé que la température à laquelle les liants commencent à réagir est différente (sous hydrogène).

Baek *et al.* (2010, 2011)^{205,206} ont étudié les performances de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé par séchage par atomisation. Ils ont observé une interaction entre NiO et l'alumine gamma. Ces auteurs ont déterminé que cette interaction pouvait être diminuée (augmentation du taux de transfert d'oxygène) en utilisant une importante teneur en NiO (60-70% massique). Gayán *et al.* (2008)⁹⁴ ont réalisé des études comparatives des performances de transporteurs à base de NiO préparés par imprégnation en voie humide et supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21% massique de NiO) et sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11- 38% massique de NiO). Ils ont observé qu'en utilisant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme support, la majeure partie de NiO imprégné réagit pour former NiAl_2O_4 , ces transporteurs présentant donc au final une faible réactivité. Par contre, si le support utilisé est $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'interaction entre le support et l'oxyde de nickel est moindre, d'où une plus faible quantité de NiAl_2O_4 formé et par conséquent, une réactivité plus élevée.

Au cours des études que nous avons réalisé, il a été observé que le liant (1) synthétisé à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a une réactivité à 900 °C qui augmente au cours des premiers cycles d'oxydation-réduction, mais qui se stabilise assez rapidement. La quantité de NiO finale atteint les 17% massique. Par contre, la réactivité à 900 °C du liant (2) synthétisé et calciné à 1200 °C augmente progressivement au cours des cycles et ne se stabilise qu'après environ 80 cycles. Pour ce liant, la quantité de NiO présent après la stabilisation est d'environ 12% massique (résultats obtenus par DRX). Cette valeur est plus faible qu'avec le liant 1. Ceci correspond à une partie importante de l'aluminate de nickel (50% molaire dans un cas et 43% dans l'autre) qui s'est transformé en oxyde de nickel et en alumine. L'aluminate de nickel dont le rôle est d'assurer la stabilité des propriétés du transporteur d'oxygène (mécanique, porosité, ...) réagit significativement et sa démixtion produit des espèces réactives (NiO) pouvant contribuer à la perte de performances globale du transporteur d'oxygène.

Partant de ces observations, l'aluminate de nickel est en équilibre thermodynamique avec l'alumine et l'oxyde de nickel ($\text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Au départ (liant neuf) le quotient réactionnel est quasi nul, et donc la réaction est favorisée dans le sens direct (quotient réactionnel inférieur à la constante thermodynamique). Cette réaction est relativement lente (en termes de cinétique réactionnelle) car elle nécessite dans un cas près de 80 cycles successifs pour atteindre l'état d'équilibre. Cette cinétique augmente avec la température opératoire. D'autre part, les résultats obtenus par Gayán *et al.* (2008)⁹⁴ (mélange initial d'oxyde de nickel et d'alumine) montre que l'équilibre thermodynamique serait déplacé vers la formation de NiAl_2O_4 lorsque l'alumine est sous sa forme cristalline γ .

IV.7. Vérification de l'évolution du liant sur le transporteur d'oxygène

Afin de vérifier si les résultats obtenus sur le liant seul sont extrapolables au transporteur d'oxygène, un cycle de réduction de longue durée (8 heures) à 900 °C a été réalisé sur le transporteur d'oxygène. L'objectif est de réduire suffisamment longtemps le matériau pour pouvoir faire réagir le liant, malgré la forte teneur en NiO (60% massique) du transporteur.

L'échantillon obtenu a été oxydé et analysé par DRX. Le diffractogramme a été comparé à celui du transporteur neuf. La Figure IV.23 représente les diffractogrammes obtenus pour ces deux échantillons avec un zoom d'une partie du diffractogramme.

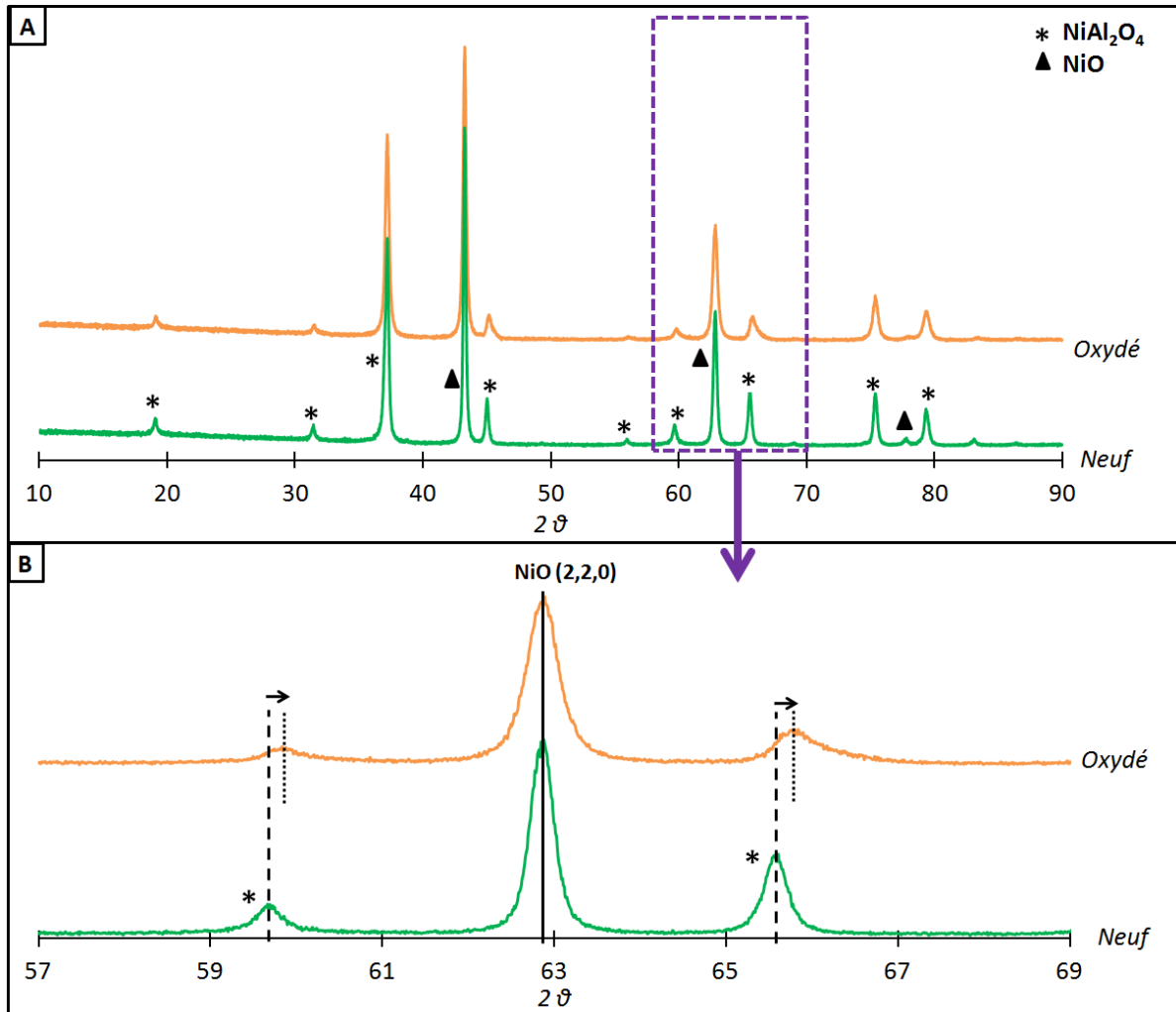


Figure IV.23 : Diffractogrammes du transporteur d'oxygène $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ neuf et en état oxydé après 1 cycle de longue durée (8h) (A), zoom d'une partie des diffractogrammes (B).

Les diffractogrammes représentés sur la Figure IV.23 montrent, de la même manière que pour le liant seul, que les pics correspondant à NiO se trouvent aux mêmes angles de diffraction pour les deux échantillons. Cependant il est observé que les pics sont un peu moins

intenses et plus larges (augmentation de la largeur à mi-hauteur) sur le matériau oxydé. Les pics correspondant à NiAl_2O_4 se décalent légèrement, quant-à-eux, vers les angles de diffraction plus élevés (voir Tableau IV.12) et sont également plus larges. Comme pour les échantillons de liant, ce décalage met en évidence une décomposition du liant pour former NiO et Al_2O_3 . Les pics de NiO et NiAl_2O_4 des deux diffractogrammes ont été intégrés afin de comparer leurs surfaces, les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau IV.12

Tableau IV.12 : Angles de diffraction et surfaces des pics des diffractogrammes obtenus de $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ neuf et oxydé après 1 cycle de longue durée (8h).

Pic	Matériau	Angle de diffraction base de données (2 θ)	NiO/NiAl ₂ O ₄ neuf		NiO/NiAl ₂ O ₄ oxydé	
			Angle de diffraction (2 θ)	Surface du pic	Angle de diffraction (2 θ)	Surface du pic
1	NiAl_2O_4	19,1	19,1	114	19,12	101
2	NiAl_2O_4	31,4	31,4	88,6	31,5	74,5
3	$\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{NiO}$	37,0/37,2	*	*	*	*
4	NiO	43,3	43,3	1516	43,3	1800
5	NiAl_2O_4	45,0	45,0	240	45,2	175
6	NiAl_2O_4	59,7	59,7	164	59,9	102
7	NiO	62,9	62,9	882	62,9	1020
8	NiAl_2O_4	65,6	65,6	361	65,8	272
9	NiO	75,4	75,4	369,7	75,4	450,2
10	NiAl_2O_4	77,7	77,8	31,5	**	**
11	NiO	79,4	79,4	275	79,4	344
12	NiAl_2O_4	83,1	83,1	35,8	83,4	24,3
* le pic à $2\theta=37^\circ$ est un pic de NiAl_2O_4 confondu avec un pic de NiO , il n'est pris en compte.						
**pic non intégrable. NiAl_2O_4 : ICDD PDF : 01-081-0715, NiO : ICDD PDF : 00-047-1049.						

Les résultats obtenus montrent une augmentation d'environ 20% de la surface des pics correspondant à NiO et une diminution de 25% de la surface des pics correspondant à NiAl_2O_4 . Ces observations indiquent donc que la quantité de NiO présent sur l'échantillon a augmenté d'environ 20%, ce qui correspondrait à une quantité finale de 72% massique de NiO présent sur le transporteur. Ces résultats montrent également que l'aluminate de nickel présent sur le liant du transporteur est en équilibre avec NiO et Al_2O_3 ($\text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$). Les conditions opératoires sont telles que l'équilibre thermodynamique est déplacé vers la formation de NiO et Al_2O_3 . L'échantillon étudié a été réduit suffisamment longtemps à température élevée (900 °C) pour favoriser la décomposition de NiAl_2O_4 et de manière à ce que les changements structuraux soient observables par DRX.

CONCLUSION GENERALE

ET PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

L'objectif premier de ce travail de thèse consistait à étudier les performances du transporteur d'oxygène $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ en lit fixe traversé lors de l'oxydation d'un combustible modèle : le monoxyde de carbone. Pour cela, des séries de cycles d'oxydation-réduction ont été réalisées dans différentes conditions de fonctionnement. La première observation obtenue est que la capacité totale de réduction du transporteur dépend directement de la température de fonctionnement, plus la température est élevée, plus la capacité totale de réduction est importante. Une perte de capacité de réduction est systématiquement observée au cours des cycles lorsque la phase d'oxydation est réalisée sous air, et elle est plus importante à 750 °C qu'à 900 °C. Par contre, cette diminution des performances est moindre lorsque la phase d'oxydation est réalisée sous 5% de dioxygène et est même non observée lorsque la température de fonctionnement est maximale (900 °C). Des tests d'agglomération ont été réalisés afin d'étudier les conditions qui favorisent l'agglomération des particules de transporteur. Les résultats montrent que dans les conditions de fonctionnement étudiées, une agglomération est systématiquement observée. Elle semble plus importante lorsque les cycles sont réalisés à haute température et sous air pour la régénération. Des analyses MEB-EDX montrent que cette diminution de performances est associée à la formation d'une couche riche en nickel à la surface des particules, matérialisée par des cristaux octaédriques, probablement d'oxyde de nickel, autour des particules (lors de l'oxydation sous air), dont l'épaisseur est plus importante pour les cycles réalisés à 900 °C. Cette migration du nickel vers la surface de la particule n'est pas observée lorsque l'oxydation est réalisée sous 5% de dioxygène. L'ensemble de ces résultats montrent que les conditions opératoires choisies pour réaliser les cycles d'oxydation-réduction influencent de manière importante les performances du transporteur ainsi que sa durée de vie au cours des cycles. Lorsque les conditions sont « sévères » (débit de gaz élevé et oxydation sous air), les performances du transporteur diminuent rapidement. Ces conditions de fonctionnement induisent des modifications structurales et réactionnelles importantes du transporteur d'oxygène.

Les conditions opératoires optimales sont donc obtenues pour une température de fonctionnement élevée et des vitesses de réoxydation du transporteur assez lentes. Par contre, ces conditions ne paraissent pas, à première vue, être les plus économiques pour une application industrielle (en termes d'énergie, de temps et financier).

L'analyse de sensibilité des paramètres opératoires (température, débit et rapport combustible/quantité d'oxydant disponible) de la phase de réduction, réalisée à l'aide d'un plan d'expériences (plan composite centré), a permis de modéliser empiriquement la capacité totale de réduction et le temps de croisement. Cette étude a montré une forte influence de la température sur la capacité totale de réduction et une influence également importante du débit et du rapport combustible introduit sur oxygène disponible du transporteur, sur le temps de croisement.

Un des objectifs de cette thèse était de développer un outil de modélisation de la phase de réduction du transporteur d'oxygène. Les essais du plan d'expériences ont été utilisés afin de modéliser la vitesse de réduction du transporteur à l'échelle du procédé. Trois modèles cinétiques fréquemment utilisés dans la littérature (le modèle de grain à noyau rétrécissant, le modèle de nucléation et croissance et le modèle volumique modifié) ont été testés afin de déterminer celui qui représente le mieux les données expérimentales. La meilleure approximation numérique du taux de conversion expérimental est obtenue à partir du modèle de grain à noyau rétrécissant, même s'il surestime le taux de conversion durant les deux tiers de la conversion. Les deux autres modèles ne peuvent mathématiquement pas représenter l'ensemble de la réaction. Le modèle de nucléation représente bien la fin de la réaction alors que le modèle volumique modifié représente convenablement le début de la réaction (jusqu'à 30% de consommation de l'oxygène disponible sur le transporteur). Seul le MNR (sous contrôle chimique pur) représente bien (mathématiquement) le taux de conversion du solide en fonction du temps de réaction, mais les résultats obtenus sont en désaccord avec les hypothèses de départ. Pour améliorer la description des phénomènes, les gradients de concentration et du taux de conversion du transporteur d'oxygène présents dans le lit ont été pris en compte à travers une modélisation spatiale du lit. Pour ceci, le modèle de grain à noyau rétrécissant (réaction sous contrôle chimique pur et sous contrôle chimique + diffusif) a été utilisé. Le modèle de la réaction sous contrôle chimique représente assez bien le début de la réaction, mais il est trop rapide pour la suite. Au contraire, la contribution diffusive diminue la vitesse de réaction (meilleure représentation de l'inflexion de la courbe et de la fin) mais augmente la concentration de CO sortant en début de cycle. La couche riche en nickel présente à la surface des particules observée par microscopie est facilement accessible par le gaz combustible, alors que l'oxyde de nickel présent au cœur des particules ne serait accessible que par diffusion au sein de la particule. Le modèle monodimensionnel a donc finalement été modifié afin de tenir compte de ces deux propriétés de réactivité différentes ;

en considérant que 30% de l'oxygène est immédiatement disponible en surface du matériau et que 70% de l'oxygène restant est disponible seulement par diffusion au cœur de la particule. Ce modèle permet ainsi de décrire avec précision les courbes de percée expérimentales.

Les résultats obtenus en thermogravimétrie sur le transporteur ont mis en évidence que le liant pouvait contribuer à la réaction. Ainsi, la réactivité du liant et son rôle au niveau des performances globales du transporteur d'oxygène ont été étudiés. Tout d'abord, la réactivité du liant lors de l'oxydation du combustible CO a été mise en évidence, alors que le liant est censé être inerte. La méthode de préparation utilisée a une influence importante sur sa réactivité. Des traces de NiO résultantes de la préparation sont initialement présentes sur les deux liants étudiés. Elles sont plus ou moins importantes (6% massique pour le liant (1) et 2% pour le liant (2)) en fonction de la méthode de synthèse utilisée. Les études réalisées en DRX sur les liants après plusieurs cycles d'oxydation-réduction montrent un décalage et un élargissement des pics relatifs à NiAl_2O_4 . Ces observations révèlent une démixtion progressive de la phase spinelle NiAl_2O_4 pour former NiO et Al_2O_3 . L'augmentation de la quantité de NiO présent sur l'échantillon au cours des cycles a été vérifiée par analyse quantitative (DRX et TPR). Les études de réactivité réalisées sur le liant (1) (synthétisé à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et calciné à 1000 °C) révèlent une augmentation de sa réactivité au cours des premiers cycles et une stabilisation assez rapide. Par contre, la réactivité du liant (2) (synthétisé et calciné à 1200 °C) augmente lentement au cours des cycles et n'arrive à la stabilisation qu'après 80 cycles (dans des conditions identiques à celles utilisées avec le liant (1)). La quantité de NiO présent sur les échantillons après la stabilisation est de 17% massique pour le liant (1) et de 12% massique pour le liant (2). Afin de vérifier si le comportement du liant seul est le même lorsqu'il se trouve dans le transporteur d'oxygène, des analyses DRX ont été réalisées sur le transporteur neuf et sur le matériau réoxydé après un cycle de longue durée réalisé à 900 °C. Un décalage des pics correspondant à NiAl_2O_4 est également observé, avec une augmentation de la surface des pics de NiO et une diminution de la surface des pics correspondant à NiAl_2O_4 . Ces résultats montrent que l'équilibre thermodynamique présent ($\text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) est déplacé vers la démixtion de NiAl_2O_4 en fonction des conditions de fonctionnement utilisées au cours du procédé. Le rôle du liant est initialement d'assurer la stabilité des propriétés du transporteur (mécanique, porosité...), mais ses modifications structurales peuvent contribuer à la perte de performances globales du transporteur.

Les résultats obtenus au cours ce travail ont permis d'étudier les performances d'un transporteur d'oxygène dans différentes conditions opératoires. Les résultats montrent que différents phénomènes interviennent et modifient les propriétés et les performances du transporteur (migration du nickel vers la surface, démixtion de la phase spinelle du liant, ...).

Les conditions optimales de fonctionnement (température maximale (900 °C), faibles débit et concentration en oxygène durant la phase d'oxydation) ne semblent pas, à première vue, les plus intéressantes énergétiquement et économiquement pour une application à l'échelle industrielle. Il serait intéressant d'associer à ce travail une étude énergétique et financière afin d'optimiser les conditions de fonctionnement. Au cours de cette thèse, il a été décidé d'étudier la réactivité du transporteur d'oxygène pendant des cycles complets de réduction, par contre industriellement il n'est pas envisagé d'utiliser plus de 20 à 30% de l'oxygène disponible sur le transporteur, afin d'éviter des problèmes d'agglomération de particules et de dépôt de carbone. Il semblerait intéressant d'étudier finement les performances du transporteur dans cette plage de conversion afin de les comparer avec celles obtenues durant ce travail (migration du nickel, réactivité du liant...). Le combustible CO a été choisi pour cette étude, car l'étude de la combustion de solides (charbon, par exemple) est en développement actuellement. Lorsque le charbon est introduit, une première phase de gazéification se produit, et ce syngas est principalement composé de CO et H₂. Donc, il est important d'étudier les performances du transporteur d'oxygène en présence de monoxyde de carbone, mais aussi en présence d'autres gaz de combustion. Une perspective additionnelle à ce travail serait d'étudier l'effet de la présence d'eau dans le système. Pour finir, il serait intéressant d'étudier expérimentalement et numériquement les vitesses de réaction de la phase de réoxydation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Mission Interministérielle de l'Effet de Serre. *Programme National de Lutte contre le Changement Climatique.*; 2000.
2. GIEC. *5ème rapport d'évaluation du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du climat*, 2013, téléchargeable à l'adresse <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>
3. Concentration de CO₂ atmosphérique (moyenne pour le mois d'avril de 2014), mesurée par Mauna Loa Observatory. Données disponibles sur <http://co2now.org>, consulté le 23 mai 2014.
4. Service de l'observation et des statistiques. *Chiffres clés du climat. France et Monde*, 2011, téléchargeable à l'adresse <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Chiffres-cles-du-climat-France-et,20232.html>
5. <http://jeunes.edf.com/article/le-nucleaire-en-france,72>. Consultée le 2 Mai 2014.
6. *Protocole de Kyoto (1998) sur les changements climatiques*, téléchargeable à l'adresse http://unfccc.int/files/cooperation_and_support/cooperation_with_international_organizations/application/pdf/kpfrench.pdf
7. Directive Européenne 2003/87//CE sur les émissions de gaz à effet de serre, téléchargeable à l'adresse suivante : <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1398850813269&uri=CELEX:02003L0087-20131219>
8. Loi de programme fixant les orientations de la politique énergétique en France (2005), téléchargeable à l'adresse:
<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000813253>
9. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-objectifs-de-la-France-en.html>, consulté le 2 mai 2014.
10. IPCC. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 2005.
11. Jean-Baptiste P, Ducroux R. Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre. *Comptes Rendus Geosci.* 2003, 335(6–7), 611–625.
12. Global CCS Institute. *The global status of CCS*, 2013. Melbourne, Australie, 2013, téléchargeable à l'adresse <http://www.globalccsinstitute.com/publications/global-status-ccs-2013>.
13. Global CCS Institute. *Economic Assessment of Carbon Capture and Storage Technologies*, 2011, téléchargeable à l'adresse :
<http://www.globalccsinstitute.com/publications/economic-assessment-carbon-capture-and-storage-technologies-2011-update>
14. CCP. *CO₂ Capture Project Annual Report 2012*, 2013. Available at: <http://www.co2captureproject.org/reports/CCP-AnnualReport2012.pdf>.
15. Herzog HJ. The economics of CO₂ capture. Proceedings of 4th International Conference

on Greenhouse Gas Control Technologies. London: Pergamon Press; 1999:101–106.

16. MacDowell N, Florin N, Buchard A, Hallett J, Galindo A, Jackson G, Adjiman CS, Williams CK, Shah N, Fennell P. An overview of CO₂ capture technologies. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3(11), 1645–1669.

17. Olajire AA. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Energy.* 2010, 35(6) : 2610–2628.

18. Kanniche M, Gros-Bonnivard R, Jaud P, Valle-Marcos J, Amann J-M, Bouallou C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Appl. Therm. Eng.* 2010, 30(1) : 53–62.

19. Romano MC, Chiesa P, Lozza G. Pre-combustion CO₂ capture from natural gas power plants, with ATR and MDEA processes. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2010, 4(5) : 785–797.

20. Padurean A, Cormos CC, Agachi PS. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas–liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2012, 7 : 1–11.

21. Perrin N, Dubettier R, Lockwood F, Court P, Tranier JP, Bourhy-Weber C, Devaux M. Oxycombustion for Carbon Capture on Coal Power Plants and Industrial Processes: Advantages, Innovative Solutions and Key Projects. *Energy Procedia.* 2013, 37 : 1389–1404.

22. Leckner B, Gómez-Barea A. Oxy-fuel combustion in circulating fluidized bed boilers. *Appl. Energy.* 2014, 125 : 308–318.

23. Goto K, Yogo K, Higashii T. A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture. *Appl. Energy.* 2013, 111 : 710–720.

24. Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE, Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *J. Environ. Sci.* 2008, 20(1) : 14–27.

25. Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chem. Eng. Res. Des.* 2011, 89(9) : 1609–1624.

26. Pirngruber GD, Guillou F, Gomez A, Clausse M. A theoretical analysis of the energy consumption of post-combustion CO₂ capture processes by temperature swing adsorption using solid sorbents. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2013, 14 : 74–83.

27. Tuinier MJ, van Sint Annaland M, Kramer GJ, Kuipers JAM. Cryogenic capture using dynamically operated packed beds. *Chem. Eng. Sci.* 2010, 65(1) : 114–119.

28. Ramasubramanian K, Ho WW. Recent developments on membranes for post-combustion carbon capture. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2011, 1(1) : 47–54.

29. Rosenbauer RJ, Thomas B. 3 - Carbon dioxide (CO₂) sequestration in deep saline aquifers and formations. Maroto-Valer MM, ed. *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology*. Vol 2. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2010 : 57–103.

30. Aydin G, Karakurt I, Aydiner K. Evaluation of geologic storage options of CO₂: Applicability, cost, storage capacity and safety. *Energy Policy*. 2010, 38(9) : 5072–5080.
31. Lewis W, Gilliland R. Production of pure carbon dioxide, S.O.D Company US Patent: 2 665 971, United States, 1954.
32. Richter HJ, Knoche KF. Reversibility of combustion process. *ACS Symp. Ser.* 1983, 235(3) : 71–85.
33. Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. *Energy*. 1994, 19(4) : 415–422.
34. Ishida M, Zheng D, Akehata T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*. 1987, 12(2) : 147–154.
35. Ishida M, Jin H. A Novel Chemical-Looping Combustor without NO_x Formation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35(7) : 2469–2472.
36. Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Looping Material with a Double Metal Oxide of CoO–NiO. *Energy Fuels*. 1998, 12(6) : 1272–1277.
37. Jin H, Okamoto T, Ishida M. Development of a Novel Chemical-Looping Combustion: Synthesis of a Solid Looping Material of NiO/NiAl₂O₄. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38(1) : 126–132.
38. Ishida M, Jin H. CO₂ recovery in a power plant with chemical looping combustion. *Energy Convers. Manag.* 1997, 38, Supplement : S187–S192.
39. Lyngfelt A, Leckner B, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56(10) : 3101–3113.
40. Kronberger B, Johansson E, Löffler G, Mattisson T, Lyngfelt A, Hofbauer H. A Two-Compartment Fluidized Bed Reactor for CO₂ Capture by Chemical-Looping Combustion. *Chem. Eng. Technol.* 2004, 27(12) : 1318–1326.
41. Pröll T, Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Hofbauer H. A novel dual circulating fluidized bed system for chemical looping processes. *AIChE J.* 2009, 55(12) : 3255–3266.
42. Linderholm C, Abad A, Mattisson T, Lyngfelt A. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2008, 2(4) : 520–530.
43. Adánez J, Gayán P, Celaya J, de Diego LF, García-Labiano F, Abad A. Chemical Looping Combustion in a 10 kWth Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(17) : 6075–6080.
44. Riffart S, Hoteit A, Yazdanpanah MM, 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 : 333–340.

45. Ströhle J, Orth M, Epple B. Design and operation of a 1MWth chemical looping plant. *Appl. Energy*. 2014, 113 : 1490–1495.
46. Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers. Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46(12) : 4212–4220.
47. Noorman S, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. Experimental validation of packed bed chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2010, 65(1) : 92–97.
48. Lyngfelt A. Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development. *Appl. Energy*. 2014, 113 : 1869–1873.
49. Linderholm C, Lyngfelt A, Dueso C. Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10 kW reactor system using natural minerals as oxygen carrier. *Energy Procedia*. 2013, 37 : 598–607.
50. Cuadrat A, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF, Adánez J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 Wth Chemical-Looping Coal Combustion unit. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2011, 5(6) : 1630–1642.
51. Leion H, Jerndal E, Steenari B-M, et al. Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers. *Fuel*. 2009, 88(10) : 1945–1954.
52. Leion H, Lyngfelt A, Mattisson T. Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO-based oxygen carrier. *Chem. Eng. Res. Des.* 2009, 87(11) : 1543–1550.
53. Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2009, 3(1) : 11–19.
54. Dennis JS, Scott SA. In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier. *Fuel*. 2010, 89(7) : 1623–1640.
55. Arjmand M, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels. *Appl. Energy*. 2014, 113 : 1883–1894.
56. Shen L, Wu J, Gao Z, Xiao J. Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 kWth reactor. *Combust. Flame*. 2009, 156(7) : 1377–1385.
57. Nicolas Berguerand AL. Design and operation of a 10kWth chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal. *Fuel*. 2008, (12) : 2713–2726.
58. Thon A, Kramp M, Hartge E-U, Heinrich S, Werther J. Operational experience with a system of coupled fluidized beds for chemical looping combustion of solid fuels using ilmenite as oxygen carrier. *Appl. Energy*. 2014, 118 : 309–317.
59. Fan L-S, Li F. Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49(21) : 10200–10211.
60. Markström P, Linderholm C, Lyngfelt A. Chemical-looping combustion of solid fuels – Design and operation of a 100 kW unit with bituminous coal. *Int. J. Greenh. Gas Control*.

2013, 15 : 150–162.

61. Shen L, Wu J, Xiao J, Song Q, Xiao R. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kWth Reactor with Iron Oxide As an Oxygen Carrier. *Energy Fuels*. 2009, 23(5) : 2498–2505.

62. Cao Y, Casenas B, Pan W-P. Investigation of Chemical Looping Combustion by Solid Fuels. 2. Redox Reaction Kinetics and Product Characterization with Coal, Biomass, and Solid Waste as Solid Fuels and CuO as an Oxygen Carrier. *Energy Fuels*. 2006, 20(5) : 1845–1854.

63. Adánez J, Abad A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. *Prog. Energy Combust. Sci.* 2012, 38(2) : 215–282.

64. Kimball E, Lambert A, Fossdal A, Leenman R, Comte E, van den Bos WAP, Blom R. Reactor choices for chemical looping combustion (CLC) — Dependencies on materials characteristics. *Energy Procedia*. 2013, 37 : 567–574.

65. Hossain MM, de Lasa HI. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent separations—a review. *Chem. Eng. Sci.* 2008, 63(18) : 4433–4451.

66. Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Fuel*. 2006, 85(5–6) : 736–747.

67. De Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, et al. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*. 2004, 83(13) : 1749–1757.

68. Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Kinetics of the chemical looping oxidation of CO by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃. *Proc. Combust. Inst.* 2009, 32(2) : 2633–2640.

69. Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Mn₃O₄ With Stabilized ZrO₂ for Chemical-Looping Combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* 2006, 84(9) : 807–818.

70. Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B, Strand M. Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg–ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62(23) : 6556–6567.

71. Monazam ER, Breault RW, Siriwardane R, Richards G, Carpenter S. Kinetics of the reduction of hematite (Fe₂O₃) by methane (CH₄) during chemical looping combustion: A global mechanism. *Chem. Eng. J.* 2013, 232 : 478–487.

72. Son SR, Kim SD. Chemical-Looping Combustion with NiO and Fe₂O₃ in a Thermobalance and Circulating Fluidized Bed Reactor with Double Loops. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(8) : 2689–2696.

73. Jin H, Ishida M. Reactivity study on a novel hydrogen fueled chemical-looping combustion. *Int. J. Hydrog. Energy*. 2001, 26(8) : 889–894.

74. Abad A, Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-

- looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62(1–2) : 533–549.
75. Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* 2006, 84(9) : 795–806.
76. Mineral commodity summaries. *U.S. Geological Survey*, 2013, téléchargeable à l'adresse <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>
77. <http://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.html>, consulté le 5 mai 2014.
78. García-Labiano F, Gayán P, Adánez J, De Diego LF, Forero CR. Solid Waste Management of a Chemical-Looping Combustion Plant using Cu-Based Oxygen Carriers. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41(16) : 5882–5887.
79. Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(3) : 968–977.
80. Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Therm. Sci.* 2006, 10(3) : 93–107.
81. Mattisson T, Järnäs A, Lyngfelt A. Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen Application for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2003;17(3):643–651.
82. Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*. 2004, 83(9) : 1215–1225.
83. Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44(4) : 668–676.
84. Ishida M, Jin H, Okamoto T. Kinetic Behavior of Solid Particle in Chemical-Looping Combustion: Suppressing Carbon Deposition in Reduction. *Energy Fuels*. 1998, 12(2) : 223–229.
85. Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Palacios JM. Selection of Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2004, 18(2) : 371–377.
86. Lyngfelt A, Kronberger B, Adánez J, Morin J-X, Hurst P. The Grace Project : Development of oxygen carrier particles for Chemical Looping Combustion. Design and operation of a 10kW Chemical-Looping Combustor. Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Vancouver, Canada, 2004 : 115–123.
87. Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of Different NiO/NiAl₂O₄ Particles as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2009, 23(2) : 665–676.
88. Dueso C, Abad A, García-Labiano F, et al. Reactivity of a NiO/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion. *Fuel*. 2010, 89(11) : 3399–3409.
89. Adánez J, Dueso C, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A. Methane Combustion in a 500 Wth Chemical-Looping Combustion System Using an Impregnated Ni-

Based Oxygen Carrier. *Energy Fuels*. 2009, 23(1) : 130–142.

90. Ishida M, Yamamoto M, Ohba T. Experimental results of chemical-looping combustion with NiO/NiAl₂O₄ particle circulation at 1200 °C. *Energy Convers. Manag.* 2002, 43(9–12) : 1469–1478.

91. Readman JE, Olafsen A, Smith JB, Blom R. Chemical Looping Combustion Using NiO/NiAl₂O₄: Mechanisms and Kinetics of Reduction–Oxidation (Red-Ox) Reactions from In Situ Powder X-ray Diffraction and Thermogravimetry Experiments. *Energy Fuels*. 2006, 20(4) : 1382–1387.

92. Roux S, Bensakhria A, Antonini G. Study and Improvement of the Regeneration of Metallic Oxides Used as Oxygen Carriers for a New Combustion Process. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2006, 4(1).

93. Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO₂ and MgAl₂O₄. *Energy Fuels*. 2006, 20(1) : 34–44.

94. Gayán P, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Abad A, Dueso C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Fuel*. 2008, 87(12) : 2641–2650.

95. Magnus Rydén AL. Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping Reforming in a Circulating Fluidized-Bed Reactor Using Ni-Based Oxygen Carriers. *Energy Fuels*. 2008;22(4).

96. Jerndal E, Mattisson T, Thijs I, Snijkers F, Lyngfelt A. NiO particles with Ca and Mg based additives produced by spray-drying as oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Procedia*. 2009, 1(1) : 479–486.

97. Cabello A, Gayán P, García-Labiano F, et al. Relevance of the catalytic activity on the performance of a NiO/CaAl₂O₄ oxygen carrier in a CLC process. *Appl. Catal. B Environ.* 2014, 147 : 980–987.

98. Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Integrated Hydrogen and Power Production with CO₂ Capture Using Chemical-Looping Reforming Redox Reactivity of Particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ Using SiO₂ as a Support. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44(10) : 3485–3496.

99. Corbella BM, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. Performance in a Fixed-Bed Reactor of Titania-Supported Nickel Oxide as Oxygen Carriers for the Chemical-Looping Combustion of Methane in Multicycle Tests. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(1) : 157–165.

100. Jin H, Ishida M. Reactivity Study on Natural-Gas-Fueled Chemical-Looping Combustion by a Fixed-Bed Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41(16) : 4004–4007.

101. Ryu HJ, Bae DH, Han KH, Lee SY, Jin GT, Choi JH. Oxidation and reduction characteristics of oxygen carrier particles and reaction kinetics by unreacted core model. *Korean J. Chem. Eng.* 2001, 18(6) : 831–837.

102. Ksepko E, Siriwardane R, Tian H, Simonyi T, Poston J, Sciazko M. Effect of H₂S on

Chemical-Looping Combustion of Coal-Derived Synthesis Gas over $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO}_2$ Supported on $\text{ZrO}_2/\text{Sepiolite}$. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France, 2010.

103. Ryu HJ, Jin GT, Yi CK. Demonstration of Inherent CO_2 separation and no NO_x emission in a 50 kW chemical-looping combustor: Continuous reduction and oxidation experiment. Proceeding of 7th Int Conf Greenhouse Gas Control Technology (GHGT-7). Vancouver, Canada; 2004.

104. Lagerbom J, Kanerva U, Pikkarainen T, Saastamoinen J, Moilanen A, Koskinen P, Kauranen P. Characteristics of various new oxygen carriers for CLC. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping, Lyon, France, 2010.

105. Kuusik R, Trikkel A, Lyngfelt A, Mattisson T. High temperature behavior of NiO-based oxygen carriers for Chemical Looping Combustion. *Energy Procedia*. 2009, 1(1) : 3885–3892.

106. Villa R, Cinzia C, Gianpiero G, Luca L, Pio F, Ugo C, Stefano R. Ni based mixed oxide materials for CH_4 oxidation under redox cycle conditions. *J. Mol. Catal.* 2003, 204 : 637–646.

107. Lambert A, Delquie C, Clémeneçon I, Comte E, Lefevre V, Rousseau J, Durand B. Synthesis and characterization of bimetallic Fe/Mn oxides for chemical looping combustion. *Energy Procedia*. 2009, 1(1) : 375–381.

108. Lee JB, Park CS, Choi SI, Song YW, Kim YH, Yang HS. Redox characteristics of various kinds of oxygen carriers for hydrogen fueled chemical-looping combustion. *J. Ind. Eng. Chem.* 2005, 11(1) : 96–102.

109. Ishida M, Jin H, Okamoto T. A Fundamental Study of a New Kind of Medium Material for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 1996, 10(4) : 958–963.

110. Zhao H, Liu L, Wang B, Xu D, Jiang L, Zheng C. Sol–Gel-Derived $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion by Coal Char. *Energy Fuels*. 2008, 22(2) : 898–905.

111. Deshpande K, Mukasyan A, Varma A. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties. *Chem. Mater.* 2004, 16(24) : 4896–4904.

112. Erri P, Varma A. Diffusional Effects in Nickel Oxide Reduction Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48(1) : 4–6.

113. Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles Application to Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2004, 18(3) : 628–637.

114. Mattisson T, García-Labiano F, Kronberger B, Lyngfelt A, Adánez J, Hofbauer H. Chemical-looping combustion using syngas as fuel. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2007, 1(2) : 158–169.

115. Mattisson T, Johansson M, Jerndal E, Lyngfelt A. The reaction of $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ particles

with alternating methane and oxygen. *Can. J. Chem. Eng.* 2008, 86(4) : 756–767.

116. Johansson E, Mattisson T, Lyngfelt A, Thunman H. Combustion of Syngas and Natural Gas in a 300 W Chemical-Looping Combustor. *Chem. Eng. Res. Des.* 2006, 84(9) : 819–827.

117. Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A. Use of NiO/NiAl₂O₄ Particles in a 10 kW Chemical-Looping Combustor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(17) : 5911–5919.

118. Jerndal E, Mattisson T, Thijs I, Snijkers F, Lyngfelt A. Investigation of NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers for chemical-looping combustion produced by spray-drying. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2010, 4(1) : 23–35.

119. Mattisson T, Jerndal E, Linderholm C, Lyngfelt A. Reactivity of a spray-dried NiO/NiAl₂O₄ oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66(20) : 4636–4644.

120. Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. Long-term integrity testing of spray-dried particles in a 10-kW chemical-looping combustor. *Fuel.* 2009, 88(11) : 2083–2096.

121. Shulman A, Linderholm C, Mattisson T, Lyngfelt A. High Reactivity and Mechanical Durability of NiO/NiAl₂O₄ and NiO/NiAl₂O₄/MgAl₂O₄ Oxygen Carrier Particles Used for more than 1000 h in a 10 kW CLC Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48(15) : 7400–7405.

122. Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. Comparison of Two Ni-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Natural Gas in 140 kW Continuous Looping Operation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48(11) : 5542–5547.

123. Zhao H, Liu L, Xu D, Zheng C, Liu G, Jiang L. NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas. *J. Fuel Chem. Technol.* 2008, 36(3) : 261–266.

124. Solunke RD, Vesper G. Nanocomposite Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion of Sulfur-Contaminated Synthesis Gas†. *Energy Fuels.* 2009, 23(10) : 4787–4796.

125. Erri P, Varma A. Solution combustion synthesized oxygen carriers for chemical looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62(18–20) : 5682–5687.

126. Sedor KE, Hossain MM, de Lasa HI. Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC). *Chem. Eng. Sci.* 2008, 63(11) : 2994–3007.

127. Sedor KE, Hossain MM, De Lasa HI. Reduction Kinetics of a Fluidizable Nickel-Alumina Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion. *Can. J. Chem. Eng.* 2008, 86(3) : 323–334.

128. Gayán P, Dueso C, Abad A, Adánez J, de Diego LF, García-Labiano F. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition–precipitation methods. *Fuel.* 2009, 88(6) : 1016–1023.

129. Dueso C, García-Labiano F, Adánez J, de Diego LF, Gayán P, Abad A. Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. *Fuel.* 2009, 88(12) : 2357–2364.

130. Linderholm C, Jerndal E, Mattisson T, Lyngfelt A. Investigation of NiO-based mixed oxides in a 300-W chemical-looping combustor. *Chem. Eng. Res. Des.* 2010, 88(5–6) : 661–672.
131. De Diego LF, Gayán P, García-Labiano F, Celaya J, Abad A, Adánez J. Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration. *Energy Fuels.* 2005, 19(5) : 1850–1856.
132. Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust. Flame.* 2008, 154(1–2) : 109–121.
133. Yang J, Cai N, Li Z. Reduction of Iron Oxide as an Oxygen Carrier by Coal Pyrolysis and Steam Char Gasification Intermediate Products. *Energy Fuels.* 2007, 21(6) : 3360–3368.
134. Azis MM, Jerndal E, Leion H, Mattisson T, Lyngfelt A. On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC). *Chem. Eng. Res. Des.* 2010, 88(11) : 1505–1514.
135. Rydén M, Cleverstam E, Johansson M, Lyngfelt A, Mattisson T. Fe₂O₃ on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO₂ as oxygen carrier for chemical-looping combustion using NiO as additive. *AIChE J.* 2010;56(8):2211–2220.
136. Siriwardane R, Tian H, Richards G, Simonyi T, Poston J. Chemical-Looping Combustion of Coal with Metal Oxide Oxygen Carriers. *Energy Fuels.* 2009, 23(8) : 3885–3892.
137. Tian H, Simonyi T, Poston J, Siriwardane R. Effect of Hydrogen Sulfide on Chemical Looping Combustion of Coal-Derived Synthesis Gas over Bentonite-Supported Metal–Oxide Oxygen Carriers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48(18) : 8418–8430.
138. Hoteit A, Chandel MK, Delebarre A. Nickel- and Copper-Based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion. *Chem. Eng. Technol.* 2009, 32(3) : 443–449.
139. Chandel MK, Hoteit A, Delebarre A. Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping combustion in a fluidized bed reactor. *Fuel.* 2009, 88(5) : 898–908.
140. Lambert A, Briault P, Comte E. Spinel mixed oxides as oxygen carriers for chemical looping combustion. *Energy Procedia.* 2011, 4 : 318–323.
141. Riffart S, Lambert A, Delebarre A, Salmi J, Durand B, Carpentier S. CLCMAT project - material development for “chemical looping combustion”. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France, 2010.
142. Hoteit A, Chandel MK, Durécu S, Delebarre A. Biogas combustion in a chemical looping fluidized bed reactor. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2009, 3(5) : 561–567.
143. Adánez J, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Celaya J, Abad A. Nickel–Copper Oxygen Carriers To Reach Zero CO and H₂ Emissions in Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45(8) : 2617–2625.
144. Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Kinetics of

redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66(4) : 689–702.

145. Leion H, Lyngfelt A, Johansson M, Jerndal E, Mattisson T. The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. *Chem. Eng. Res. Des.* 2008, 86(9) : 1017–1026.

146. Schwebel GL, Filippou D, Hudon G, Tworkowski M, Gipperich A, Krumm W. Experimental comparison of two different ilmenites in fluidized bed and fixed bed chemical-looping combustion. *Appl. Energy.* 2014, 113 : 1902-1908.

147. Cheng Z, Wu Q, Li J, Zhu Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Today.* 1996, 30(1–3) : 147–155.

148. Jin H, Ishida M. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion. *Fuel.* 2004, 83(17–18) : 2411–2417.

149. Song YW, Lee JB, Park CS, et al. Synthesis and Redox Properties of NiO/NiAl₂O₄ Oxygen Carriers for Hydrogen-Fueled Chemical-Looping Combustion. *J. Ind. Eng. Chem.* 2006, 12(2) : 255–260.

150. Erri P, Varma A. Spinel-Supported Oxygen Carriers for Inherent CO₂ Separation during Power Generation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46(25) : 8597–8601.

151. Gao Z, Shen L, Xiao J, Qing C, Song Q. Use of Coal as Fuel for Chemical-Looping Combustion with Ni-Based Oxygen Carrier. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47(23) : 9279–9287.

152. Chiron FX, Patience GS, Rifflart S. Hydrogen production through chemical looping using NiO/NiAl₂O₄ as oxygen carrier. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66(24) : 6324–6330.

153. Kolbitsch P, Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Hofbauer H. Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2010, 4(2) : 180–185.

154. Dueso C, Ortiz M, Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. *Chem. Eng. J.* 2012, 188 : 142–154.

155. Negrier F, Marceau É, Che M, de Caro D. Role of ethylenediamine in the preparation of alumina-supported Ni catalysts from [Ni(en)₂(H₂O)₂](NO₃)₂: from solution properties to nickel particles. *Comptes Rendus Chim.* 2003, 6(2) : 231–240.

156. Salhi N, Boulahouache A, Petit C, Kiennemann A, Rabia C. Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2011, 36(17) : 11433–11439.

157. López-Fonseca R, Jiménez-González C, de Rivas B, Gutiérrez-Ortiz JI. Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl₂O₄ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 2012, 437–438 : 53–62.

158. Cesteros Y, Salagre P, Medina F, Sueiras JE. Preparation and Characterization of Several High-Area NiAl₂O₄ Spinel. Study of Their Reducibility. *Chem. Mater.* 2000, 12(2) : 331–

335.

159. Szekely J, Evans J, Sohn H. *Gas-solid reactions*. New York: Academic Press Inc, 1976.
160. García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system. *Chem. Eng. Sci.* 2005, 60(3) : 851–862.
161. Abad A, García-Labiano F, de Diego LF, Gayán P, Adánez J. Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2007, 21(4) : 1843–1853.
162. Mohammad M. Hossain HI de L. Reduction and oxidation kinetics of Co–Ni/ Al_2O_3 oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles. *Chem. Eng. Sci.* 2010, (1) : 98–106.
163. Iliuta I, Tahoces R, Patience GS, Rifflart S, Luck F. Chemical-looping combustion process: Kinetics and mathematical modeling. *AIChE J.* 2010, 56(4) : 1063–1079.
164. Zafar Q, Abad A, Mattisson T, Gevert B. Reaction Kinetics of Freeze-Granulated $\text{NiO/MgAl}_2\text{O}_4$ Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2007, 21(2) : 610–618.
165. Hanjing Tian KC. Chemical-looping Combustion of Coal-derived Synthesis Gas Over Copper Oxide Oxygen Carriers. *Energy & Fuels*. 2008, 22(6) : 3744–3755.
166. García-Labiano F, de Diego LF, Adánez J, Abad A, Gayán P. Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(26) : 8168–8177.
167. He F, Wang H, Dai Y. Application of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Composite Particles as Oxygen Carrier of Chemical Looping Combustion. *J. Nat. Gas Chem.* 2007, 16(2) : 155–161.
168. Rubel A, Liu K, Neathery J, Taulbee D. Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels. *Fuel*. 2009, 88(5) : 876–884.
169. Ryu HJ, Bae DH, Jin GT. Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor. *Korean J. Chem. Eng.* 2003, 20(5) : 960–966.
170. Corbella BM, de Diego LF, García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. Characterization Study and Five-Cycle Tests in a Fixed-Bed Reactor of Titania-Supported Nickel Oxide as Oxygen Carriers for the Chemical-Looping Combustion of Methane. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39(15) : 5796–5803.
171. Corbella BM, de Diego L, García-Labiano F, Adánez J, Palacios JM. Characterization and Performance in a Multicycle Test in a Fixed-Bed Reactor of Silica-Supported Copper Oxide as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion of Methane. *Energy Fuels*. 2006, 20(1) : 148–154.
172. Qilei Song RX. Chemical-looping combustion of methane with CaSO_4 oxygen carrier in a fixed bed reactor. *Energy Convers. Manag.* 2008, 49(11) : 3178–3187.

173. Xiao R, Song Q. Characterization and kinetics of reduction of CaSO_4 with carbon monoxide for chemical-looping combustion. *Combust. Flame*. 2011, 158(12) : 2524–2539.
174. Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Kinetics of the Oxidation of a Co-precipitated Mixture of Cu and Al_2O_3 by O_2 for Chemical-Looping Combustion. *Energy & Fuels*. 2010, 24(7) : 3917–3927.
175. Chuang SY, Dennis JS, Hayhurst AN, Scott SA. Kinetics of the chemical looping oxidation of H_2 by a co-precipitated mixture of CuO and Al_2O_3 . *Chem. Eng. Res. Des.* 2011, 89(9) : 1511–1523.
176. Mattisson T, Johansson M, Lyngfelt A. Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles Application to Chemical-Looping Combustion. *Energy Fuels*. 2004, 18(3) : 628–637.
177. De Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Celaya J, Palacios JM, Adánez J. Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO– Al_2O_3 oxygen carrier. *Fuel*. 2007, 86(7–8) : 1036–1045.
178. Shuzhong Wang GW. Chemical looping combustion of coke oven gas by using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ with MgAl_2O_4 as oxygen carrier. *Energy Environ. Sci.* 2010, 3(9) : 1353–1360.
179. Ryu HJ, Jo SH, Park YC, Bae DH, Kim SD. Long term operation experience in a 50 kWth chemical looping combustor using natural gas and syngas as fuels. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France, 2010.
180. Ryu HJ, Park J, Lee S, Park M. Effect of CO_2 concentration on reduction reactivity of oxygen carriers. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France, 2010.
181. Bolhàr-Nordenkamp J, Pröll T, Kolbitsch P, Hofbauer H. Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit. *Energy Procedia*. 2009, 1(1) : 19–25.
182. Bischi A, Langørgen Ø, Saanum I, Bakken J, Seljeskog M, Bysveen M, Morin JX, Bolland O. Design study of a 150 kWth double loop circulating fluidized bed reactor system for chemical looping combustion with focus on industrial applicability and pressurization. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2011, 5(3) : 467–474.
183. Kim HR, Wang D, Zeng L, Bayham S, Tong A, Chung E, Kathe MV, Luo S, McGiveron O, Wang A, Sun Z, Chen D, Fan L. Coal direct chemical looping combustion process: Design and operation of a 25-kWth sub-pilot unit. *Fuel*. 2013, 108 : 370–384.
184. Abdulally I, Andrus H, Thibeault P, Chiu J. Alstom's calcium oxide chemical looping combustion coal power technology development. Proceedings of 1st International Chemical Looping Conference. Lyon, France, 2010.
185. Lyngfelt A, Markström P, Linderholm C. Chemical-Looping Combustion of Solid Fuels — Operational Experiences in 100 kW Dual Circulating Fluidized Bed System. *Energy Procedia*. 2013, 37 : 608–617.
186. Bael C, Eppe B, Lyngfelt A, Adánez J, Larring Y, Guillemot A, Anheden M.

Development of metal oxides chemical looping process for coal-fired power plants. Proceedings of 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France, 2010.

187. Yazdanpanah MM, Forret A, Gauthier T, Delebarre A. Modeling of CH₄ combustion with NiO/NiAl₂O₄ in a 10 kWth CLC pilot plant. *Appl. Energy*. 2014, 113 : 1933–1944.

188. Pröll T, Bolhàr-Nordenkamp J, Kolbitsch P, Hofbauer H. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming – A 140 kW pilot plant study. *Fuel*. 2010,89(6) : 1249–1256.

189. Gayán P, Forero CR, Abad A, De Diego LF, García-Labiano F, Adánez J. Effect of Support on the Behavior of Cu-Based Oxygen Carriers during Long-Term CLC Operation at Temperatures above 1073 K. *Energy Fuels*. 2011, 25(MARAVR) : 1316–1326.

190. Noorman S, Gallucci F, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 1: Particle model. *Chem. Eng. J.* 2011, 167(1) : 297–307.

191. Noorman S, Gallucci F, van Sint Annaland M, Kuipers JAM. A theoretical investigation of CLC in packed beds. Part 2: Reactor model. *Chem. Eng. J.* 2011, 167(1) : 369–376.

192. Hamers HP, Gallucci F, Cobden PD, Kimball E, van Sint Annaland M. A novel reactor configuration for packed bed chemical-looping combustion of syngas. *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2013, 16 : 1–12.

193. Kimball E, Hamers HP, Cobden P, Gallucci F, Annaland M van S. Operation of fixed-bed chemical looping combustion. *Energy Procedia*. 2013, 37 : 575–579.

194. Jacky Ruste. *Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement*, Techniques de l'ingénieur, 2013.

195. Arnoldy P, van Oers EM, Bruinsma OSL, de Beer VHJ, Moulijn JA. Temperature-Programmed Reduction of Al₂O₃-, SiO₂-, and carbon-supported Re₂O₇ catalysts. *J. Catal.* 1985, 93(2) : 231–245.

196. Li C, Chen YW. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochim. Acta*. 1995, 256(2) : 457–465.

197. Monti DAM, Baiker A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *J. Catal.* 1983, 83(2) : 323–335.

198. Huang YJ, Schwarz JA. The effect of catalyst preparation on catalytic activity: I. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation. *Appl. Catal.* 1987, 30(2) : 239–253.

199. Gil A, Díaz A, Gandía LM, Montes M. Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 1994, 109(2) : 167–179.

200. Sahli N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. *Catal. Today*. 2006, 113(3–4) : 187–193.

201. Earnshaw A, Greenwood N. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Butterworth-Heinemann,

1997.

202. Montgomery DC. *Design and Analysis of Experiments*. New York: Wiley, 1997.

203. Dutournié P, Salagnac P, Glouannec P. Optimization of Radiant-Convective Drying of a Porous Medium by Design of Experiment Methodology. *Dry. Technol.* 2006, 24(8) : 953–963.

204. Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat. Methods*. 2012, 9(7) : 671–675.

205. Baek J-I, Ryu CK, Ryu J, et al. Performance Comparison of Spray-Dried Oxygen Carriers: The Effect of NiO and Pseudoboehmite Content in Raw Materials. *Energy Fuels*. 2010, 24(10) : 5757–5764.

206. Baek J-I, Kim J-W, Lee JB, et al. Effects of Support on the Performance of NiO-Based Oxygen Carriers. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* 2011, 66(2) : 223–234.