



**HAL**  
open science

# Étude de l'évolution de la réactivité des matériaux porteurs d'oxygène dans un procédé de combustion en boucle chimique

Airy Tilland

► **To cite this version:**

Airy Tilland. Étude de l'évolution de la réactivité des matériaux porteurs d'oxygène dans un procédé de combustion en boucle chimique. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0218 . tel-01754482

**HAL Id: tel-01754482**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754482>**

Submitted on 30 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

Spécialité

**Génie des Procédés**

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Présentée par

**Airy TILLAND**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN GENIE DES PROCÉDÉS**

Sujet de la thèse :

**Etude de l'évolution de la réactivité des matériaux  
porteurs d'oxygène dans un procédé de combustion en  
boucle chimique**

soutenue le 4 décembre 2015

devant le jury composé de :

M. Arnaud DELEBARRE	Président du jury
Mme Isabelle PITAULT	Rapporteur
M. Thierry GAUTHIER	Rapporteur
M. Olivier BOUTIN	Examinateur
M. Dominique PETITJEAN	Examinateur
M. Jean-Léon HOUZELOT	Invité
M. Eric SCHAEER	Directeur de thèse
Mme. Ludivine FRANCK-LACAZE	Co-directrice de thèse



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) de Nancy de novembre 2012 à octobre 2015. Je remercie tout d'abord M. Laurent Falk pour son accueil dans le laboratoire et ses nombreux conseils qu'ils soient scientifiques ou administratifs.

Je remercie également M. Thierry Gauthier et Mme. Isabelle Pitault d'avoir accepté de juger ce travail. J'ai particulièrement apprécié tout ce qu'ils m'ont apporté suite à nos discussions sur mes travaux. Je tiens également à remercier M. Jean Léon Houzelot, M. Dominique Petitjean, M. Arnaud Delebarre et M. Olivier Boutin pour avoir fait partie de mon jury de thèse.

Je remercie particulièrement Eric Schaer, professeur au LRGP qui a encadré ma thèse, pour sa disponibilité malgré un emploi du temps très chargé, son soutien en toutes circonstances et les nombreux conseils qu'il m'a apportés pendant ces trois années de thèse. Je remercie également Ludivine Franck-Lacaze qui, bien que les travaux menés pendant ces trois années soient restés éloignés de son domaine de compétences initial, m'a aidé à bien démarrer la thèse et m'a beaucoup appris en ce qui concerne la présentation de mes travaux que ce soit à l'écrit ou à l'oral.

Je souhaite remercier toutes les équipes techniques et administratives : l'atelier, ECCMA, le secrétariat, le service informatique, le service électronique, Jean-François Remi, Véronique, Christine Fivet et tout ceux que j'ai oubliés. Vous avez toujours su trouver des solutions à mes problèmes et êtes restés ouverts et aimables pendant ces trois années de thèse. Sans votre aide pour réaliser les montages, faire les analyses ou mes diverses démarches administratives j'aurais bien peu de choses à présenter dans ce manuscrit.

J'ai un remerciement particulier à adresser à Monsieur Petitjean qui a pu se libérer pour m'aider à refaire toutes mes analyses de diffraction des rayons X sur un appareil plus précis que celui utilisé initialement mais datant sûrement du siècle dernier...^^ Grâce à lui j'ai pu comprendre comment analyser un spectre de rayon X dans les détails et savoir quelles informations pertinentes je pouvais en tirer. J'espère que ce que j'ai fait de ces résultats le satisfera et que cet appareil oublié dans un coin du bâtiment sera de nouveau utilisé pleinement au vu de la qualité des résultats qu'il fournit.

J'ai eu la chance et le plaisir de faire de l'enseignement à trois promotions d'élèves ENSIC avec François, Jeff, Jean-marc, Romain, Cécile, Vivian, Etienne, Lucie, Jean-Pierre,

Razac, Dimitros, entre autres. Je les remercie tous pour leurs conseils, leur aide et leur bonne humeur. J'ai posé beaucoup de questions (bonnes ou moins bonnes...) à Jean-Pierre Corriou et il a toujours pris le temps d'y répondre et je l'en remercie vivement. J'ai adoré enseigner avec vous et je vous remercie pour la confiance que vous accordez tous aux moniteurs, comme moi, qui débutent dans l'enseignement. Je souhaite également dire un grand merci aux élèves, qui sont restés calmes et compréhensifs lors de chaque séance.

Je remercie également toutes les personnes de l'équipe GREENER qui m'ont accueilli pendant ces trois années : Guillain, Anthony, Georges, Francis, Chloé, Jia, Binod, Etienne, Mélina, Riccardo, Yann, Christophe, Dominique, etc. Le concours de galettes des rois sur trois semaines en janvier restera un excellent souvenir et toutes les pauses cafés du matin également. Quand tu veux Georges pour la revanche aux échecs ^^.

Finalement j'en arrive à Riccardo, Etienne (ça fait trois fois déjà... ^^), Yohan et Laetitia. Grâce à vous j'ai pu me détendre, rigoler et trouver le courage de finir ma thèse sans devenir plus fou que je ne l'étais déjà. Je vous en remercie du fond du coeur. Je vous souhaite une bonne fin de thèse et une bonne rédaction, parce que vous aller en baver.... (Je plaisante, j'ai pas pu résister, désolé ^^).

Et pour terminer, je remercie ma famille et ma belle famille. Ils se sont toujours intéressés à ce que je faisais sans forcément tout comprendre mais c'était amplement suffisant pour moi. A mes amis (Guillaume, Marion, Carole, Damien, Adrien pour ne citer qu'eux) qui m'ont soutenus et m'ont permis d'oublier mon travail quand je n'y était plus. Après trois années ils ont tous compris que je ne travaillais PAS sur les nano-particules (n'est ce pas Adrien ^^).

J'arrive enfin à la fin des études.

J'étais le dernier de la bande.

Il était temps.

Et la meilleure pour la fin, Claire, durant ces trois années nous nous sommes mariés et nous avons eu ~~un petit monst~~ une adorable petite fille. J'ai énormément de chance de t'avoir et je te remercie pour toute la patience dont tu fais preuve en vivant avec moi. Particulièrement pendant ces trois années éprouvantes.

Avant de passer à la suite je tenais à présenter cette citation :

*C'est une erreur capitale que de bâtir des théories tant qu'on n'a pas de données. Insensiblement, on se met à torturer les faits pour les faire cadrer avec les théories, au lieu d'adapter les théories aux faits.* - Arthur Conan Doyle (créateur de Sherlock Holmes)

Je me suis appliqué dans les travaux présentés dans ce manuscrit de bien adapter les théories aux faits mais il faut avouer que c'est plus compliqué que ça en à l'air.

Merci à tous et bonne lecture

# Résumé

Le procédé de captage du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) par combustion fonctionnant en boucle chimique (Chemical Looping Combustion (CLC)) permet de produire de l'énergie à partir du méthane tout en captant le  $CO_2$  produit par la combustion. Ce procédé met en oeuvre un matériau porteur d'oxygène ( $NiO/NiAl_2O_4$ ) qui est utilisé pour fournir de l'oxygène lors de la combustion du méthane et qui est ensuite régénéré sous air. Le matériau utilisé se dégrade au cours du temps ce qui accroît les coûts du procédé et diminue ses performances. L'étude présentée ici a pour objectif de déterminer quel est l'impact des phénomènes thermiques et chimiques sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène.

Les mécanismes réactionnels représentant la réduction et l'oxydation du porteur d'oxygène ont été déterminés et validés grâce à des études expérimentales et à la modélisation d'un réacteur parfaitement auto-agité (RPAA) et d'un réacteur à écoulement piston. L'importance du contrôle du dépôt de carbone dans le procédé a été démontrée.

Ensuite, les paramètres cinétiques des réactions représentant la réduction de l'oxyde de nickel ont pu être déterminés grâce à un modèle original du RPAA, puis validés dans le réacteur piston. L'intérêt du RPAA pour la détermination de paramètres cinétiques dans le cas du procédé CLC a été présenté. Les paramètres obtenus permettent de prédire de manière correcte toutes les réactions même si un travail complémentaire est nécessaire pour obtenir une meilleure précision des résultats.

Finalement, un mécanisme de dégradation du matériau porteur d'oxygène déduit des résultats expérimentaux a été proposé. Ce mécanisme décrit la production importante de fines particules se dissociant des grains et leur rôle dans les phénomènes d'agglomération observés. Le matériau support, supposé inerte, jouerait un rôle dans l'apport d'oxygène. La méthodologie développée dans ce travail pourrait être adaptée à l'analyse et la caractérisation d'autres matériaux porteurs d'oxygène.

**Mots clés :** Captage du  $CO_2$ , Combustion en boucle chimique, modélisation, mécanisme de dégradation, paramètres cinétiques, Réacteur parfaitement auto-agité



# Abstract

The Chemical Looping Combustion (CLC) process produces energy by combustion of methane while capturing the carbon dioxide ( $CO_2$ ). An oxygen carrier ( $NiO/NiAl_2O_4$ ) is used to deliver oxygen during the combustion of methane. It is then regenerated by air. The oxygen carrier material degrades over time, which increases the costs of the process and reduces its performance. The present study aims at determining the impacts of thermal and chemical phenomena on the oxygen carrier degradations.

The reaction mechanisms corresponding to the reduction and oxidation of the oxygen carrier are determined and validated through experimental studies and the modeling of a continuously auto-stirred tank reactor (CASTR) and a plug flow reactor. The importance of controlling the quantity of deposited carbon in the process is illustrated.

Then, the kinetic parameters of the reactions representing the reduction of nickel oxide are determined with an original model of the CASTR and validated in the plug flow reactor. The interest of using the CASTR for the determination of kinetic constants of the reactions involved in CLC process is presented. The obtained parameters give a good description of all reactions even if additional work is required to obtain a better precision of the results.

Finally, a degradation mechanism of the oxygen carrier has been proposed. This mechanism describes the large production of fine particles separated from the grains and their role in the observed agglomeration phenomena. The support material, supposed to be inert, provides some of its oxygen. The methodology developed in this work could be adapted for the analysis and the characterization of other oxygen-carriers

**Key-Words** :  $CO_2$  capture, Chemical Looping Combustion, modeling, degradation mechanism, kinetic parameters, continuously auto-stirred tank reactor



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Résumé</b>	<b>5</b>
<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>Liste des symboles</b>	<b>23</b>
<b>Introduction</b>	<b>29</b>
<b>1 Le captage du dioxyde de carbone par combustion en boucle chimique, état de l'art</b>	<b>33</b>
1.1 Introduction générale . . . . .	33
1.1.1 Pourquoi capter le dioxyde de carbone? . . . . .	33
1.1.2 Les technologies de captage du dioxyde de carbone . . . . .	35
1.1.3 Les projets de recherches et d'expérimentations en lien avec le captage et le stockage du dioxyde de carbone . . . . .	39
1.2 Les procédés de captage du dioxyde de carbone fonctionnant en boucle chimique . . . . .	41
1.2.1 Le cycle calcium . . . . .	41
1.2.2 Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique avec dégagement d'oxygène (CLOU) . . . . .	43
1.2.3 Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (CLC) . . . . .	45
1.3 Conclusion . . . . .	56
<b>2 Mesure expérimentale des cinétiques réactionnelles en réacteur parfaitement agité</b>	<b>59</b>
2.1 Introduction . . . . .	59
2.2 Choix d'un réacteur . . . . .	60
2.3 Matériel et méthode . . . . .	62
2.3.1 Installation expérimentale . . . . .	62
2.3.2 Les méthodes d'analyse . . . . .	66
2.3.3 Protocole expérimental . . . . .	69
2.4 Choix d'un mécanisme réactionnel . . . . .	71
2.4.1 Etape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	71
2.4.2 Etape d'oxydation du nickel réduit . . . . .	75

2.5	Résultats expérimentaux . . . . .	77
2.5.1	Etude de la répétabilité . . . . .	77
2.5.2	Impact des différents paramètres opératoires sur les profils de concentrations observés . . . . .	78
2.6	Conclusion . . . . .	87
<b>3</b>	<b>Détermination des paramètres cinétiques</b>	<b>89</b>
3.1	Introduction . . . . .	89
3.2	Modélisation du réacteur . . . . .	89
3.2.1	Cas de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	89
3.2.2	Cas de l'étape d'oxydation du nickel réduit . . . . .	103
3.2.3	Méthode de résolution utilisée . . . . .	105
3.3	Détermination des paramètres cinétiques . . . . .	106
3.3.1	Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques . . . . .	106
3.3.2	Paramètres cinétiques obtenus . . . . .	113
3.4	Conclusion . . . . .	115
<b>4</b>	<b>Etude expérimentale en lit fixe</b>	<b>117</b>
4.1	Introduction . . . . .	117
4.2	Matériel et méthode . . . . .	117
4.2.1	Installation expérimentale . . . . .	118
4.2.2	Les méthodes d'analyse . . . . .	120
4.2.3	Protocole expérimental . . . . .	124
4.3	Analyse des résultats expérimentaux . . . . .	125
4.3.1	Analyse de la réaction de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	126
4.3.2	Analyse de la réaction de référence de l'étape d'oxydation du nickel réduit . . . . .	134
4.3.3	Reproductibilité . . . . .	138
4.3.4	Effet des différents paramètres expérimentaux . . . . .	139
4.4	Conclusion . . . . .	158
<b>5</b>	<b>Modélisation du réacteur lit fixe</b>	<b>161</b>
5.1	Introduction . . . . .	161
5.2	Modélisation du réacteur . . . . .	161
5.2.1	Hypothèses . . . . .	161
5.2.2	Bilans sur la phase gaz . . . . .	165
5.2.3	Calcul de la quantité d'oxyde de nickel restante . . . . .	167
5.2.4	Calcul de la quantité de carbone déposée . . . . .	167
5.3	Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux pour la réaction de référence . . . . .	168
5.4	Validation des paramètres cinétiques . . . . .	170
5.5	Conclusion . . . . .	175

<b>6</b>	<b>Impact de la dégradation du matériau porteur d'oxygène sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston</b>	<b>177</b>
6.1	Introduction . . . . .	177
6.2	Matériel et méthode . . . . .	177
6.2.1	Installation expérimentale . . . . .	177
6.2.2	Les méthodes d'analyse . . . . .	178
6.3	Mécanisme global de dégradation d'un grain . . . . .	182
6.4	Séparation des particules élémentaires . . . . .	185
6.4.1	Effet du dépôt de carbone . . . . .	185
6.4.2	Le phénomène de contraction des particules élémentaires . . . . .	186
6.4.3	Réaction du matériau support . . . . .	187
6.4.4	L'augmentation locale de pression . . . . .	189
6.4.5	Conclusion sur la séparation des particules élémentaires . . . . .	189
6.5	Mécanisme d'agglomération . . . . .	192
6.6	Impact de la dégradation du matériau porteur d'oxygène sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston . . . . .	196
6.7	Influence de la température réactionnelle sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène . . . . .	200
6.8	Conclusion . . . . .	203
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>205</b>
	<b>Annexes</b>	<b>209</b>
1	Principe de fonctionnement des appareils . . . . .	209
1.1	Les régulateurs de débit massique . . . . .	209
1.2	Le spectromètre de masse . . . . .	210
1.3	Le micro-chromatographe en phase gazeuse . . . . .	210
1.4	Le Microscope Electronique à Balayage . . . . .	212
1.5	Appareil de mesure de surface spécifique BET . . . . .	212
1.6	La diffraction des rayons X . . . . .	212
2	ImageJ . . . . .	213
3	Étalonnage des régulateurs de débit massique . . . . .	219
3.1	Cas de l'installation comprenant le réacteur parfaitement agité . . . . .	219
3.2	Cas de l'installation comprenant le réacteur lit fixe . . . . .	224
4	Étalonnage du micro-chromatographe en phase gazeuse . . . . .	230
5	Résultats expérimentaux dans le réacteur parfaitement agité . . . . .	233
5.1	Étude de l'impact de la masse de matériau porteur d'oxygène lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	233
5.2	Étude de l'impact de la masse de matériau porteur d'oxygène lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit . . . . .	235
	Références . . . . .	244



# Table des figures

1.1	Cycle du carbone effectué en 1997 . . . . .	34
1.2	Frise chronologique représentant des projets réalisés en lien avec le captage et le stockage du $CO_2$ depuis les années 2000 . . . . .	40
1.3	Schéma représentant un cycle calcium . . . . .	41
1.4	Schéma du procédé de combustion en boucle chimique avec dégagement d'oxygène (CLOU) . . . . .	44
1.5	Schéma synthétique du procédé CL-SRM mettant en oeuvre deux réacteurs	47
1.6	Schéma synthétique du procédé CL-SRM mettant en oeuvre trois réacteurs	47
1.7	Schéma synthétique du procédé CL-DRM . . . . .	48
1.8	Schéma synthétique du procédé CLC dans le cas de la combustion du méthane ( $CH_4$ ) par l'oxyde de nickel (NiO) . . . . .	48
1.9	Schéma synthétique du montage utilisé pour réaliser le procédé de combustion en boucle chimique (CLC) du méthane ( $CH_4$ ) avec l'oxyde de nickel (NiO) supporté par l'aluminate de nickel inerte . . . . .	57
2.1	Profils de concentrations mesurés en sortie de deux types de réacteurs différents fonctionnant avec des conditions opératoires identiques (T=800 °C, [ $CH_4$ ]=5%, [ $H_2O$ ]=0,5%) . . . . .	61
2.2	Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences de mesure cinétique en réacteur parfaitement agité . . . . .	63
2.3	Le réacteur parfaitement agité . . . . .	64
2.4	Courbes de Distributions des Temps de Séjour . . . . .	65
2.5	Poudre neuve de $NiO/NiAl_2O_4$ fournie par la société Marion Technologies	65
2.6	Pastille obtenue par compression de la poudre neuve . . . . .	65
2.7	Expérience de validation de la méthode de calibration du spectromètre de masse . . . . .	68
2.8	Expérience de référence de l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène dans le RPA . . . . .	73
2.9	Expérience de référence de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène dans le RPA (conditions opératoires du tableau 2.4 page 70) . . . . .	76
2.10	Expérience de référence de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène dans le lit fixe à écoulement piston . . . . .	76
2.11	Répétabilité des signaux de $CH_4$ , $CO$ et $H_2$ (a), $CO_2$ (b) et $H_2O$ (c) pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel dans les conditions de référence (4 expériences) . . . . .	78

2.12	Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour trois concentrations d'alimentation de méthane différentes . . . . .	80
2.13	Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour deux concentrations d'alimentation d'eau différentes . . . . .	81
2.14	Évolution des titres molaires de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour trois concentrations d'oxygène différentes . . . . .	83
2.15	Évolution des profils de concentration de $O_2$ (a), $CO$ (b) et $CO_2$ (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour trois concentrations d'oxygène différentes . . . . .	85
2.16	Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), de monoxyde de carbone (b) et de dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour quatre températures opératoires différentes	86
2.17	Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), de monoxyde de carbone (b) et de dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour deux quantités de carbone déposées différentes . . . . .	87
3.1	Schéma descriptif d'une coupe de la pastille . . . . .	90
3.2	Schema montrant l'évolution structurale du matériau porteur d'oxygène au cours d'une réaction de réduction. . . . .	97
3.3	Estimation de la porosité de la pastille et de la tortuosité de ses pores . . .	98
3.4	Coupe d'un grain de matériau porteur d'oxygène présentant plusieurs couches successives de gaz, nickel réduit et oxyde de nickel . . . . .	100
3.5	Localisation des réactions dans un grain de matériau porteur d'oxygène . .	103
3.6	Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques pour différentes concentrations de méthane (1, 5 et 10 %) et d'eau (1,1 %) . . . . .	107
3.7	Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques pour différentes concentrations de méthane (1, 5 et 10 %) et d'eau (1,1 %) . . . . .	108
3.8	Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques pour différentes températures (700, 750, 800 et 850°C) . . . . .	110
3.9	Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques pour différentes températures (700, 750, 800 et 850°C) . . . . .	111
3.10	Comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques pour une masse de matériau porteur d'oxygène plus importante ( $x_{CH_4} = 5\%$ , $T=800^\circ C$ , $m_{mpo} = 1g$ , $x_{H_2O} = 0.1\%$ ) expériences (*) modèle (-) . . . . .	112
3.11	Comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques ( $x_{O_2} = 1\%$ , $T=800^\circ C$ , $m_{mpo} = 0.5g$ ) expériences (*) modèle (-) . . . . .	112
4.1	Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences en réacteur piston . . . . .	118

4.2	Schéma descriptif du mélangeur . . . . .	118
4.3	Réacteur piston utilisé . . . . .	119
4.4	Poudre de $NiO/NiAl_2O_4$ utilisée dans le réacteur piston . . . . .	120
4.5	Débits molaires totaux des composés gazeux pour l'expérience de référence de réduction de l'oxyde de nickel ( $m_{mpo} = 1,4 g$ , $x_{CH_4}^0 = 5\%$ , $x_{H_2O}^0 = 0,5\%$ et $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ ) . . . . .	121
4.6	Evolution des débits molaires de chaque espèce en sortie de réacteur lors de l'expérience de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . .	126
4.7	Lits de particules après les étapes partielles de réduction de l'oxyde de nickel	128
4.8	Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les étapes de réduction partielles de l'oxyde de nickel . . . . .	129
4.9	Schéma simplifié de l'évolution de la composition du lit de grain en fonction du temps. Découpage en différentes zones caractéristiques de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	130
4.10	répartition du carbone dans le réacteur piston après l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	132
4.11	Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel pour l'expérience de réduction de l'oxyde de nickel de référence. . . . .	133
4.12	Evolution des flux molaires de chaque espèce gazeuse en sortie de réacteur pour la réaction de référence d'oxydation du nickel réduit . . . . .	134
4.13	Schéma simplifié de l'évolution de la composition du lit de grain en fonction de l'avancement de la réaction pour les différentes zones caractéristiques de l'étape d'oxydation du nickel réduit . . . . .	135
4.14	Evolution de la quantité de carbone déposée au cours du temps : lorsque l'équilibre de Boudouard en pris en compte (a) et lorsqu'il n'est pas pris en compte (c). (b) : évolution du profils de NiO dans les mêmes conditions que (a) . . . . .	136
4.15	Taux de conversion du nickel réduit pour l'expérience de référence (tableau 4.2 page 125) . . . . .	138
4.16	Evolution des titres molaires du dioxyde de carbone et de l'hydrogène pour 6 expériences dans les conditions de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	139
4.17	Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel à différentes températures	140
4.18	Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur en fonction de la quantité de méthane injectée pour différentes températures de réacteur . . . . .	141
4.19	Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes températures de réaction . . . . .	142
4.20	Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes concentrations d'alimentation de méthane . . . . .	143
4.21	Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du nombre de moles de méthane injecté pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur . . . . .	143

4.22	Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur . . . . .	144
4.23	Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes concentrations d'alimentation en eau . . . . .	145
4.24	Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes concentrations d'eau en entrée du réacteur . . . . .	145
4.25	Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ ) . . . . .	146
4.26	Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du nombre de moles de méthane injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ ) . . . . .	147
4.27	Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ ) . . . . .	147
4.28	Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes températures de réaction . . . . .	148
4.29	Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes températures de réaction . . . . .	149
4.30	Taux de conversion du nickel réduit pour différentes températures de réaction	150
4.31	Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation . . . . .	151
4.32	Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation . . . . .	151
4.33	Taux de conversion du nickel réduit pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation . . . . .	152
4.34	Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène . . . . .	153
4.35	Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène . . . . .	153
4.36	Taux de conversion du nickel réduit pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène . . . . .	154
4.37	Evolution des titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur en fonction du temps pendant 10 cycles . . . . .	155
4.38	Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps pendant 10 cycles . . . . .	155
4.39	Evolution des titres molaires de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du temps lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles d'oxydation/réduction . . . . .	156
4.40	Evolution du titre molaire de dioxyde de carbone en sortie de réacteur en fonction du temps lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles d'oxydation/réduction . . . . .	157

4.41	Evolution du taux de conversion du nickel pendant l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles de réduction/oxydation . . . . .	157
5.1	Flux de matière et de chaleur de la phase gazeuse vers un grain de matériau porteur d'oxygène . . . . .	162
5.2	Schema du réacteur de type lit fixe . . . . .	165
5.3	Schema du réacteur de type lit fixe représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités . . . . .	166
5.4	Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps pour la réaction de référence de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	169
5.5	Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps pour la réaction de référence de réduction de l'oxyde de nickel avec les nouvelles constantes de vitesse . . . . .	170
5.6	Comparaison entre les profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur . . . . .	172
5.7	Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps. Expérience avec 1 % de méthane dans le cas d'une valeur modifiée de la constante de vitesse de la réaction de craquage du méthane . . . . .	173
5.8	Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps. Expérience avec 5 % de méthane et 2,0 % d'eau en alimentation du réacteur . . . . .	174
5.9	Comparaison entre les profils de titres molaires expérimentaux et théoriques de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour différentes température de réaction	175
6.1	Clichés de la poudre neuve tamisée à différents grossissement : X30 (a), X300 (b) et X3000 (c) . . . . .	179
6.2	Schéma synthétique du matériau porteur d'oxygène représentant la figure 6.1	179
6.3	Grains dont la surface a été mesurée par ImageJ . . . . .	180
6.4	Variation de l'écart au diamètre moyen (équation 6.1) mesuré en fonction du nombre de grains analysés . . . . .	181
6.5	Diffractogramme X obtenu pour la poudre neuve . . . . .	182
6.6	Mécanisme proposé de dégradation du matériau porteur d'oxygène. Comportement du matériau support $NiAl_2O_4$ non représenté. . . . .	183
6.7	morceau de grain présentant une multitude de particules élémentaires agglomérées (a) et fines particules décrochées d'un grain (b) . . . . .	184
6.8	Comparaison de deux grains : un grain neuf (a), un grain contenant beaucoup de carbone après une étape de réduction prolongée (b) . . . . .	186
6.9	Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps pendant 10 cycles . . . . .	188
6.10	Valeurs du rapport d'intensité d'un pic de $NiO$ sur $NiAl_2O_4$ pour une poudre ayant subi de 1 à 10 cycles . . . . .	188

6.11	Photographie d'un grain ayant été fracturé lors d'un cycle effectué à une température d'oxydation de 850 °C . . . . .	189
6.12	Comparaison de plusieurs grains : (a) un grain ayant subi un cycle avec peu d'eau en alimentation du réacteur ( $x_{H_2O}=0,3\% \pm 0,1\%$ ), (b) un grain ayant subi un cycle avec une quantité plus importante d'eau en alimentation du réacteur ( $x_{H_2O}=2,0\% \pm 0,1\%$ ) . . . . .	190
6.13	Evolution du rapport d'intensité $I_{NiO}/I_{NiAl_2O_4}$ en fonction de l'humidité d'entrée pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	191
6.14	Evolution du matériau porteur d'oxygène en fonction du nombre de cycles. Séparation des particules élémentaires au cours des cycles . . . . .	191
6.15	Evolution des agglomérats prélevés dans le réacteur après 1, 5 ou 10 cycles	192
6.16	Photographie de la liaison entre deux grains d'un agglomérat après un cycle de réduction/oxydation . . . . .	193
6.17	Evolution du diamètre moyen des grains pour une poudre ayant subi de 1 à 10 cycles . . . . .	194
6.18	Photographie de deux grains liés par des particules élémentaires . . . . .	194
6.19	Photographie d'un grain après 10 cycles de réduction/oxydation . . . . .	195
6.20	Evolution des titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel pour 10 cycles consécutifs . . . . .	196
6.21	Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour 10 cycles de réduction/oxydation consécutifs . . . . .	197
6.22	Evolution des titres molaires de monoxyde de carbone et d'oxygène lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles consécutifs . . . . .	197
6.23	Taux de conversion du nickel réduit pour 10 cycles de réduction/oxydation consécutifs . . . . .	198
6.24	Evolution du diamètre moyen des grains pour des expériences d'un cycle de réduction/oxydation à différentes températures d'oxydation . . . . .	201
6.25	Evolution du rapport d'intensité des pics de $NiO$ et $NiAl_2O_4$ pour des expériences d'un cycle de réduction/oxydation à différentes températures d'oxydation . . . . .	201
6.26	Evolution du rapport d'intensité des pics de $NiO$ et $NiAl_2O_4$ pour des expériences à différentes températures de réduction . . . . .	202
6.27	Aperçu de la dégradation d'une poudre ayant subi un cycle dont la température de l'étape de réduction était de 700 °C . . . . .	202
6.28	Evolution du diamètre moyen des grains pour des expériences à différentes températures de réduction . . . . .	203
A.1	Schéma explicatif d'un débitmètre massique thermique . . . . .	209
A.2	Schéma explicatif du fonctionnement du micro-chromatographe en phase gazeuse . . . . .	211
A.3	Diffraction d'un rayon X par un plan de coordonnée hkl . . . . .	213
A.4	Schema du fonctionnement de l'appareil à diffraction des rayons X . . . . .	213
A.5	Photographie ouverte avec ImageJ . . . . .	214
A.6	Méthode de mesure de la taille de la barre d'échelle . . . . .	215
A.7	Boite de dialogue permettant de fixer l'échelle . . . . .	216
A.8	Coloration des grains en rouge . . . . .	217

A.9	Fenêtre Analyse Particles . . . . .	218
A.10	Fenêtres Outlines et results affichée après l'analyse . . . . .	219
A.11	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique de méthane . . . . .	220
A.12	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "sec" . . . . .	221
A.13	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "bulleur" . . . . .	222
A.14	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'oxygène . . . . .	222
A.15	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique de méthane . . . . .	225
A.16	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "sec" . . . . .	226
A.17	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "bulleur" . . . . .	226
A.18	Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'oxygène . . . . .	227
A.19	Droite d'étalonnage du signal du $\mu$ GC pour le méthane . . . . .	231
A.20	Droite d'étalonnage du signal du $\mu$ GC pour l'hydrogène . . . . .	231
A.21	Droite d'étalonnage du signal du $\mu$ GC pour le monoxyde de carbone . . . . .	232
A.22	Droite d'étalonnage du signal du $\mu$ GC pour le dioxyde de carbone . . . . .	232
A.23	Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour deux masses de matériau porteur d'oxygène différentes . . . . .	234
A.24	Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), monoxyde de carbone (b) et dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour deux masses d'oxyde de nickel différentes . . . . .	235



# Liste des tableaux

1.1	Méthodes de captage du dioxyde de carbone en post-combustion et leurs principes d'action . . . . .	36
1.2	Coûts de captage du dioxyde de carbone dans les industries du fer et de l'acier, du ciment et l'industrie pétrolière pour différentes techniques de captage utilisées . . . . .	38
1.3	Etude de différents matériaux porteurs d'oxygène selon différents critères de fonctionnement . . . . .	50
2.1	Expérience de référence pour l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène . . . . .	69
2.2	Expérience de référence pour l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène . . . . .	69
2.3	Expériences réalisées pour caractériser l'étape de réduction . . . . .	70
2.4	Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation . . . . .	70
2.5	Quantités de carbone déposées sur le matériau porteur d'oxygène après l'étape de réduction pour différentes concentrations en réactifs . . . . .	79
2.6	Quantités de carbone déposées sur le matériau porteur d'oxygène après l'étape de réduction pour différentes températures . . . . .	84
3.1	Evolution temporelle du dépôt de carbone sur la pastille pour des temps d'exposition de plus en plus long sous 5 % de méthane à 800 °C . . . . .	91
3.2	Coefficients de diffusion effectifs pour les différentes espèces gazeuses dans la pastille . . . . .	99
3.3	Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions gaz-solide de l'étape de réduction du procédé de CLC. . . . .	101
3.4	Coefficients de diffusion internes au grain pour le méthane, le monoxyde de carbone et l'hydrogène . . . . .	102
3.5	Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions catalysées par le nickel réduit lors de l'étape de réduction du procédé CLC. . . . .	103
3.6	Lois cinétiques utilisées pour représenter la réaction gaz-solide et les réactions de consommation du carbone de l'étape d'oxydation du procédé de chemical looping . . . . .	105
3.7	Paramètres cinétiques obtenus . . . . .	113
3.8	Constantes d'adsorption/désorption obtenues . . . . .	113
3.9	Ordres des réactions catalysées par le nickel . . . . .	114
3.10	Paramètres de la loi de désactivation . . . . .	114

4.1	Expériences réalisées pour caractériser l'étape de réduction dans le réacteur piston . . . . .	124
4.2	Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation dans le réacteur piston . . . . .	125
4.3	Données expérimentales obtenues à différentes températures opératoires pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	140
5.1	Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions considérées dans l'étape de réduction de l'oxyde de nickel . . . . .	168
5.2	Paramètres cinétiques retenus . . . . .	171
5.3	Constantes d'adsorption/désorption retenues . . . . .	171
6.1	Expériences réalisées pour décrire les phénomènes de dégradation du matériau porteur d'oxygène au cours de l'étape de réduction . . . . .	178
6.2	Expériences réalisées pour décrire les phénomènes de dégradation du matériau porteur d'oxygène au cours de l'étape d'oxydation . . . . .	178
6.3	Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation dans le lit fixe .	178
A.1	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit de méthane . . . . .	220
A.2	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "sec" . . . . .	221
A.3	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "bulleur" . . . . .	223
A.4	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'oxygène . . . . .	224
A.5	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit de méthane . . . . .	225
A.6	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "sec" . . . . .	227
A.7	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "bulleur" . . . . .	228
A.8	Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'oxygène . . . . .	229
A.9	Mesures réalisées pour étalonner le micro-chromatographe en phase gazeuse	230
A.10	Expériences réalisées pour caractériser l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène sur l'étape de réduction . . . . .	233
A.11	Expériences réalisées pour caractériser l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène sur l'étape d'oxydation . . . . .	235

# Liste des symboles

## Alphabet latin

Sy.	Signification	Unité
$A_{deac}$	coefficient de désactivation	-
$A_d$	dénominateur des lois de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood	-
A, B et C	paramètres de la loi d'Antoine	-, $K$ et $K$
$A_i$	facteur pré-exponentiel de la réaction $i$	si
$Bi_M$	nombre de Biot matériel	-
$c_{p_j}$	capacité calorifique molaire de l'espèce $j$	$J mol^{-1} K^{-1}$
$c'_{p_s}$	capacité calorifique massique du solide	$J kg^{-1} K^{-1}$
$c'_{p_g}$	capacité calorifique spécifique de la phase gazeuse	$J kg^{-1} K^{-1}$
$C_c$	nombre de moles de carbone par unité de volume de réacteur	$mol m^{-3}$
$C_j$	concentration de l'espèce $j$	$mol m^{-3}$
$C_{j,cg}$	concentration de l'espèce $j$ au coeur du grain	$mol m^{-3}$
$C_j^{in}$	concentration de l'espèce $j$ en entrée du réacteur	$mol m^{-3}$
$C_{j,intg}$	concentration de l'espèce $j$ au niveau du front réactionnel dans un grain	$mol m^{-3}$
$C_{j,e}$	concentration de l'espèce $j$ dans la phase gazeuse	$mol m^{-3}$
$C_{j,s}$	concentration de l'espèce $j$ à la surface de la pastille	$mol m^{-3}$
$C_{j,sg}$	concentration de l'espèce $j$ à la surface du grain	$mol m^{-3}$
$D_{e,j}$	coefficient de diffusion effectif de l'espèce $j$ dans la pastille	$m^2 s^{-1}$
$D_{ei,j}$	diffusivité effective du gaz $j$ dans le grain	$m^2 s^{-1}$
$d_{hkl}$	distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)	-
$D_g$	diamètre d'un grain	$m$
$D_i$	diamètre du grain $i$	$\mu m$
$D_{m,j}$	diffusivité moléculaire de l'espèce $j$	$m^2 s^{-1}$
$D_{mesure}$	diamètre des grains mesuré par ImageJ	$\mu m$
$D_n$	diamètre moyen de $n$ grains	$\mu m$
$D_{N_{tot}}$	diamètre moyen de $N_{tot}$ grains	$\mu m$
$dV$	volume d'intégration	$m^3$
$ecart(n)$	écart entre le diamètre moyenne de $n$ grains et le diamètre moyen de $N_{tot}$ grains	$\mu m$
$E_{a,d}$	énergie d'activation du phénomène de désactivation	$J mol^{-1}$

LISTE DES SYMBOLES

Sy.	Signification	Unité
$E_{a,i}$	énergie d'activation de la réaction $i$	$J mol^{-1}$
$f_e$	facteur de résistance externe	-
$F_j$	flux molaire de l'espèce $j$	$mol s^{-1}$
$F_j^0$	flux molaire de l'espèce $j$ en alimentation du réacteur à l'instant initial de l'expérience	$mol s^{-1}$
$F_j^{in}$	flux molaire de l'espèce $j$ en entrée du réacteur	$mol s^{-1}$
$F_j^{norm}$	débit normalisé de l'espèce $j$	-
$F_j^{out}$	flux molaire de l'espèce $j$ en sortie du réacteur	$mol s^{-1}$
$F_j^p$	flux molaire de l'espèce $j$ à la fin du premier palier d'eau (lit fixe)	$mol s^{-1}$
$F_j^k$	flux molaire de l'espèce $j$ sortant du réacteur $k$	$mol s^{-1}$
$F_j^{k-1}$	flux molaire de l'espèce $j$ entrant dans le réacteur $k$	$mol s^{-1}$
$h$	coefficient de transfert de chaleur externe entre la pastille et la phase gazeuse	$W m^{-2} K^{-1}$
$H$	hauteur de calcul dans la pastille	$m$
$H_0$	hauteur de la pastille	$m$
$H_{j,e}$	enthalpie du constituant $j$	$J mol^{-1}$
$I_{NiO}$	intensité du signal correspondant à un pic de NiO	$nb_{coups} degrés^{-1}$
$I_{NiAl_2O_4}$	intensité du signal correspondant à un pic de $NiAl_2O_4$	$nb_{coups} degrés^{-1}$
$J$	critère d'optimisation	-
$k_D$	coefficient de transfert de matière externe	$m s^{-1}$
$k_{D,g}$	coefficient de transfert de matière externe au grain	$m s^{-1}$
$K_{eq}$	constante d'équilibre de la réaction de Boudouard	-
$k_i$	constante de vitesse de la réaction $i$	si
$K_j$	constante d'adsorption/désorption de l'espèce $j$	$Pa^{-1}$
$K_j^0$	facteur pré-exponentiel de la constante d'adsorption/désorption de l'espèce $j$	$Pa^{-1}$
$l_c$	longueur caractéristique de la pastille	$m$
$L^k$	longueur du réacteur $k$	$m$
m,n,o,q,s	ordres de réactions	-
$M_j$	masse molaire du composé $j$	$kg mol^{-1}$
$m_{mpo}$	masse de matériau porteur d'oxygène	$g$
$n_c$	nombre de moles de carbone déposées sur les grains	$mol$
$n_c^{exp}(t_f)$	quantité de carbone déposée mesurée expérimentalement en fin d'expérience	$mol$
$n_c^{theo}(t_f)$	quantité de carbone déposée calculée en fin d'expérience	$mol$
$n_{CH_4}^{inj}$	quantité de méthane injectée dans le réacteur	$mol$
$n_{gaz}$	nombre de composés gazeux	-
$n_j$	nombre de mol de l'espèce $j$ dans le volume $dV$	$mol$
$N_j$	flux molaire de l'espèce $j$ traversant la particule	$mol s^{-1}$
$n_{oxy conso}$	nombre de moles d'oxygène consommées à l'instant $t$	$mol$
$n_{NiO}$	nombre de moles d'oxyde de nickel dans un grain	$mol$
$n_{NiO}^0$	quantité initiale d'oxyde de nickel dans un grain	$mol$

LISTE DES SYMBOLES

Sy.	Signification	Unité
$n_{NiO}^k$	quantité d'oxyde de nickel dans le réacteur $k$	$mol$
$N_R$	nombre de réacteurs	-
$n_{reac}$	nombre de réactions total	-
$n_{reac,gs}$	nombre de réactions gaz/solide	-
$N_t$	nombre de points utilisés pour la discrétisation spatiale du système	-
$N_{tot}$	nombre total de grains mesurés pour une expérience	-
$P_j$	pression partielle de l'espèce $j$	$bar$
$Pr$	nombre de Prandtl de mélange gazeux	-
$P_{sat}(T)$	pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air à une température $T$ donnée	$bar$
$P_{tot}$	pression totale du gaz	$bar$
$\%HR$	taux d'humidité du gaz	$\%$
$Q^{in}$	débit volumique total en entrée de réacteur	$m^3 s^{-1}$
$Q_j$	chaleur d'adsorption de l'espèce $j$	$J mol^{-1}$
$r$	rayon de calcul compris entre $R_g$ et la valeur du rayon au niveau du front de réaction ( $r_g$ )	$m$
$R$	rayon de calcul dans la pastille	$m$
$R_0$	rayon de la pastille	$m$
$r_{craquage}$	vitesse de la réaction de craquage du méthane	$mol m_{grain}^{-3} s^{-1}$
$\bar{r}_{craquage}$	vitesse de réaction apparente de craquage du méthane	$mol m^{-3} s^{-1}$
$R_{cug}$	constante universelle des gaz parfaits	$J mol^{-1} K^{-1}$
$r_i$	vitesse de la réaction $i$	$mol m^{-3} s^{-1}$
$r_g$	rayon du front réactionnel dans un grain	$m$
$R_g$	rayon d'un grain	$m$
$r_S^i$	vitesse de la réaction $i$	$mol m^{-2} s^{-1}$
$R_t$	rayon du réacteur	$m$
$S$	surface de la pastille en contact avec le gaz	$m^2$
$S_{BET}$	surface spécifique BET d'un échantillon	$m^2 g^{-1}$
$Sc$	nombre de Schmidt du mélange gazeux	-
$S_g$	surface d'un grain	$m^2$
$Sh$	nombre de Sherwood	-
$S_j$	signal du spectromètre de masse correspondant à l'espèce $j$	-
$S_j^0$	signal du spectromètre de masse correspondant à l'espèce $j$ au début de l'expérience	-
$S_j^p$	signal du spectromètre de masse correspondant à l'espèce $j$ à la fin du premier palier	-
$S_{mesure}$	surface des grains mesurée par ImageJ	$\mu m^2$
$t$	temps	$s$
$T$	température	$K$
$T_b$	température en dessous de la pastille	$K$

## LISTE DES SYMBOLES

Sy.	Signification	Unité
$T_{cg}$	température au coeur du grain	$K$
$T_e$	température de la phase gazeuse	$K$
$T_{ext}$	température à l'extérieur du réacteur	$K$
$T^k$	la température dans et en sortie du réacteur $k$	$K$
$T^{k-1}$	la température dans et en sortie du réacteur $k - 1$	$K$
$T_{out}$	température à la sortie du réacteur	$K$
$T_s$	température en surface de pastille	$K$
$T_{sg}$	température en surface de grain	$K$
$u$ et $v$	coefficients de désactivation	-
$U_p$	coefficient d'échange à travers la paroi du réacteur	$W m^{-2} K^{-1}$
$V_g$	volume d'un grain	$m^3$
$V_k$	volume du réacteur $k$	$m^3$
$V_{pastille}$	volume de la pastille	$m^3$
$X$	taux de conversion	-
$x_{H_2O}^p$	titre molaire de l'eau à la fin du premier palier (lit fixe)	-
$x_j$	titre molaire de l'espèce $j$	-
$x_j^{exp}(t(i))$	titre molaire de l'espèce $j$ mesuré expérimentalement à l'instant $t(i)$	-
$x_j^{theo}(t(i))$	titre molaire théorique de l'espèce $j$ obtenu par simulation à l'instant $t(i)$	-
$X_{Ni}(t)$	taux de conversion du nickel réduit	-
$X_{NiO}(t)$	taux de conversion de l'oxyde de nickel	-
$x'_{NiO}$	fraction de NiO dans le matériau porteur d'oxygène	%
$z$	abscisse du lit fixe	$m$

## Alphabet grec

Sy.	Signification	Unité
$\beta_s$	critère de Prater	-
$\Delta_r H_i$	enthalpie de réaction de la réaction $i$	$J mol^{-1}$
$\epsilon$	porosité du lit de particules ou de la pastille	-
$\epsilon_g$	la porosité d'un grain	-
$\theta$	angle de réflexion	degrés
$\lambda$	longueur d'onde du rayonnement X utilisé	nm
$\lambda_e$	conductivité thermique effective de la pastille ou du lit de grains	$W m^{-1} K^{-1}$
$\lambda_g$	conductivité thermique du gaz	$W m^{-1} K^{-1}$
$\nu_{i,j}$	coefficient stoechiométrique de la réaction $i$ pour le composé $j$	-
$\Omega$	section du réacteur	$m^2$
$\rho_g$	masse volumique du gaz	$kg m^{-3}$
$\rho_{solide}$	masse volumique du matériau porteur d'oxygène $NiO/NiAl_2O_4$	$kg m^{-3}$
$\tau$	tortuosité des pores de la pastille	-
$\tau_g$	tortuosité des pores d'un grain	-



# Introduction

L'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est connue pour être l'un des facteurs accélérant le réchauffement climatique. Cette accumulation est principalement due à l'activité humaine et en particulier à la combustion des ressources carbonées (méthane, fuel, pétrole, etc.) afin de produire de l'énergie (dans les moteurs, pour les chauffages et procédés industriels, etc.). Les sources d'énergie alternatives (éolien, hydraulique, solaire, etc.) permettent de limiter l'utilisation des ressources carbonées mais ne sont pas encore suffisamment développées pour empêcher totalement l'utilisation de ces dernières. De la même manière, de nombreux procédés de revalorisation du dioxyde de carbone font l'objet d'études mais les quantités de gaz traitées actuellement sont encore insuffisantes pour stopper l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Pour cette raison, des procédés de captage du dioxyde de carbone ont également été développés. Ces procédés consistent en la récupération du dioxyde de carbone sortant des installations industrielles afin de pouvoir le séquestrer avant son dégagement dans l'atmosphère. Le flux de dioxyde de carbone récupéré doit être très concentré pour limiter les coûts de séparation puis de stockage ultérieurs.

Dans les procédés standards de production d'énergie par combustion d'un combustible avec de l'air (chaudières), les produits gazeux de la combustion (dioxyde de carbone et eau) sont dilués dans l'azote de l'air, ce qui rend le traitement ultérieur du dioxyde de carbone compliqué et coûteux. Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (Chemical Looping Combustion (CLC)) permet de produire l'énergie désirée sans diluer le dioxyde de carbone produit. Ceci est possible car l'air et le combustible ne sont jamais mis en contact direct et mélangés dans ce procédé. Ce procédé repose sur l'utilisation d'un matériau porteur d'oxygène servant d'intermédiaire entre l'air et le combustible. Le procédé CLC est composé de deux réacteurs. Dans le premier, le matériau porteur d'oxygène cède son oxygène au combustible afin de le brûler. Après cette étape, le matériau réduit est transporté dans le deuxième réacteur pour y être régénéré par action de l'air. Cette mobilité du solide entraîne des phénomènes de dégradation inévitables qui réduisent l'efficacité du procédé. Cependant, il a également été démontré que des phénomènes autres que la mobilité du solide (réaction chimique et température) peuvent être à l'origine de ces dégradations.

Les objectifs de cette thèse sont :

- d'étudier l'intérêt d'un nouveau dispositif expérimental (réacteur parfaitement auto-agité) utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques des différentes réactions ren-

- contrées. Outre la détermination des paramètres cinétiques, cette étude permettra de conclure sur les avantages et inconvénients d'un tel dispositif pour l'étude des réactions rencontrées dans le procédé de combustion en boucle chimique,
- de développer une méthodologie d'étude du matériau permettant de décrire les mécanismes physico-chimiques responsables de sa dégradation et d'en déterminer la ou les causes. Un réacteur lit fixe à écoulement piston sera donc utilisé afin de vérifier si la dégradation du matériau porteur d'oxygène est due à d'autres phénomènes que la mobilité du solide imposée en lit fluidisé. Les modifications du matériau observées seront donc principalement dues aux effets thermiques (variations de température) et chimiques (réactions). Une méthodologie d'analyse du matériau et des gaz sera donc proposée dans le but de comprendre les phénomènes de dégradation du matériau observés,
  - de prédire les variations des performances du matériau porteur d'oxygène au cours de ses cycles de réduction/oxydation en fonction de l'état de dégradation du matériau. Un modèle du réacteur lit fixe à écoulement piston sera proposé de manière à prédire ces variations de performances.

Le méthane est le combustible utilisé dans cette étude et le matériau porteur d'oxygène est composé de 60 % d'oxyde de nickel ( $NiO$ ) supporté par 40 % d'aluminate de nickel ( $NiAl_2O_4$ ). Le nickel réduit est ré-oxydé avec de l'air. Ces composés ont été choisis de manière à pouvoir développer une méthodologie générale portant sur des composés largement étudiés. De l'argon est utilisé pour ajuster les concentrations des différents réactifs en entrée des dispositifs expérimentaux utilisés.

Après un chapitre présentant l'état de l'art sur le dioxyde de carbone, les procédés de captage de ce dernier et les procédés fonctionnant en boucle chimique, le deuxième chapitre de cette thèse a pour objectif de déterminer les différents mécanismes réactionnels correspondant à la réduction de l'oxyde de nickel et à sa ré-oxydation. Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur parfaitement auto-agité. Une étude des différents paramètres opératoires va permettre d'appréhender au mieux les phénomènes physiques observés afin de développer un mécanisme réactionnel représentatif de ces phénomènes. Dans le chapitre 3, les résultats expérimentaux ainsi que les mécanismes réactionnels sont utilisés pour développer un modèle original du réacteur parfaitement auto-agité permettant de déterminer les paramètres cinétiques des différentes réactions considérées pour la réduction ou la ré-oxydation du matériau porteur d'oxygène.

L'analyse des profils de concentration des différentes espèces gazeuses en sortie de lit fixe à écoulement piston, présentée dans le chapitre 4, permet de valider le mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre 2. L'impact des différents paramètres opératoires est également présenté. Le chapitre 5 porte, quant à lui, sur la validation du modèle cinétique déterminé dans le chapitre 3. Pour cela, le réacteur piston est modélisé en utilisant les paramètres cinétiques déterminés précédemment. Ce chapitre va permettre de mettre en avant les avantages et inconvénients du réacteur parfaitement auto-agité.

Pour finir, le dernier chapitre (6) de ce manuscrit porte sur la méthodologie d'étude de la dégradation du matériau porteur d'oxygène utilisé dans les expériences en lit fixe

## INTRODUCTION

(chapitre 4). Le matériau est analysé par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et appareil de mesure de surface spécifique BET. Ces analyses couplées à des bilans de matière sur le matériau dans le réacteur permettent d'établir un mécanisme de dégradation du matériau porteur d'oxygène.



# Chapitre 1

## Le captage du dioxyde de carbone par combustion en boucle chimique, état de l'art

### 1.1 Introduction générale

#### 1.1.1 Pourquoi capter le dioxyde de carbone ?

C'est en 1972 que, pour la première fois, une conférence internationale a placé les questions écologiques au rang de préoccupations internationales. Il s'agissait de la conférence des Nations Unies sur l'environnement, aussi connue sous le nom de conférence de Stockholm. Depuis cette conférence, l'environnement est devenu une préoccupation majeure de la société.

Parmi les critères environnementaux souvent cités nous pouvons nommer le réchauffement climatique qui est à l'origine de nombreux problèmes environnementaux tels que la fonte des glaciers et la montée du niveau des océans, entre autres. Le dégagement de gaz à effet de serre fait partie des causes de ce réchauffement climatique et plus particulièrement les émissions de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dans l'atmosphère.

L'étude du cycle du carbone sur terre (figure 1.1) permet d'identifier les sources de carbone conduisant à une variation de la quantité de carbone (donc de  $CO_2$ ) dans l'atmosphère.

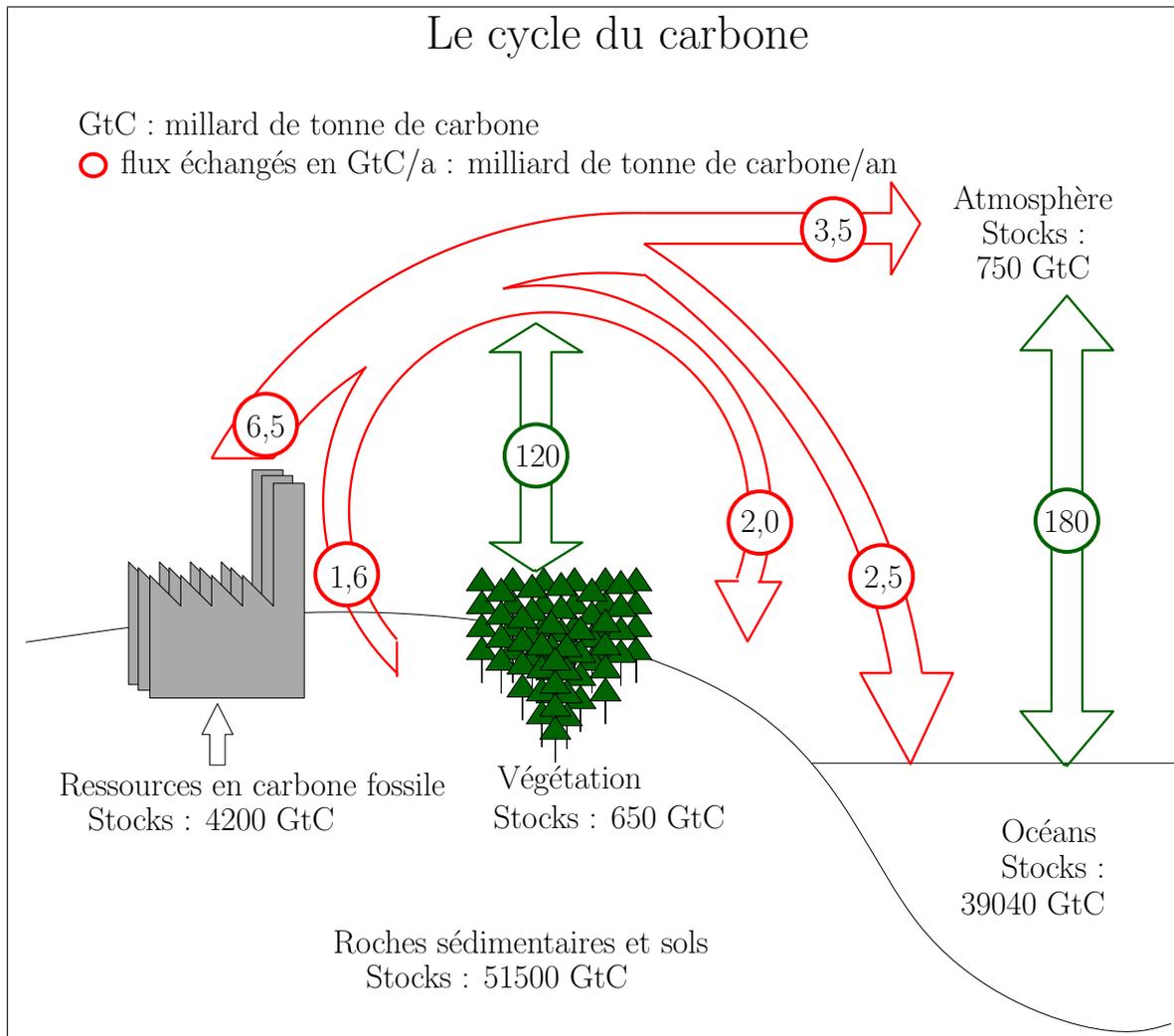


Figure 1.1: Cycle du carbone effectué en 1997 (obtenu à partir du site Metstor [1])

La figure 1.1 montre, que l'activité humaine, qui utilise les ressources en carbone fossile se trouvant dans les sols pour produire de l'énergie, est la cause principale de l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère (3.5 Gt/an).

Il est donc indispensable de limiter l'utilisation des énergies fossiles et de développer les énergies renouvelables telles que les énergies hydraulique, éolienne, solaire, etc. Cependant, il n'est, à l'heure actuelle, pas envisageable de diminuer suffisamment la production de dioxyde de carbone pour stopper son accumulation dans l'atmosphère.

C'est pourquoi, des solutions de stockage hors de l'atmosphère du dioxyde de carbone produit industriellement ont été développées, afin de limiter son rejet. A ceci s'ajoutent les technologies de revalorisation du dioxyde de carbone, qui sont de plus en plus nombreuses.

Il existe un grand nombre de procédés permettant de revaloriser le dioxyde de carbone. Parmi ces procédés, se trouve par exemple le procédé de méthanation qui vise à produire

du méthane à partir de dioxyde de carbone. Nous ne détaillerons pas ici les différents procédés de revalorisation possibles, cependant, la quantité de dioxyde de carbone revalorisée par l'ensemble de ces procédés reste insuffisante par rapport à la quantité de dioxyde de carbone produite actuellement. C'est pourquoi il est nécessaire de stocker l'excédent de ce gaz sous terre (stockage géologique).

Le stockage du dioxyde de carbone peut ainsi se faire dans trois principaux types de formations géologiques :

- les aquifères salins profonds,
- les gisements de pétrole ou de gaz naturel épuisés,
- les veines de charbon profondes inexploitées et inexploitable.

Même s'il est possible de stocker le dioxyde de carbone sous terre, un grand travail de détermination du potentiel de stockage disponible et de l'efficacité de la séquestration (problème de fuites) est nécessaire. Les différents points suivants restent au coeur de la recherche actuelle afin d'assurer un système de stockage de longue durée sûre et efficace :

- la caractérisation des sites de stockage,
- la modélisation du comportement des gaz injectés,
- les différents procédés d'injection,
- la surveillance des sites de stockage à long terme.

De nombreuses équipes de recherche sont mobilisées de manière à rendre optimal ce stockage du dioxyde de carbone sous terre [2–5]. Cependant, cette méthode n'est pas encore aboutie technologiquement et l'opinion publique n'est que très peu favorable au fait de stocker le dioxyde de carbone sous terre.

Quoi qu'il en soit, afin de stocker le gaz sous terre il est nécessaire de le comprimer. Or l'énergie dépensée pour comprimer un gaz dépend de la différence entre les pressions d'entrée et de sortie du compresseur et du débit massique à comprimer. Ainsi, la compression d'un mélange de gaz (contenant du dioxyde de carbone) demandera plus d'énergie que la compression de la fraction de dioxyde de carbone de ce mélange. De plus, si un mélange de gaz est envoyé sous terre, l'espace de stockage disponible pour le dioxyde de carbone sera encombré par d'autres gaz. Il est donc économiquement plus intéressant de stocker du dioxyde de carbone pur, en dépensant de l'énergie pour le purifier, que de stocker un mélange de gaz.

C'est pourquoi, il est important de s'intéresser aux technologies de captage du dioxyde de carbone permettant d'obtenir un gaz de grande pureté.

### 1.1.2 Les technologies de captage du dioxyde de carbone

Il existe trois principales technologies de captage du dioxyde de carbone :

- le captage en post-combustion,
- le captage en pré-combustion,
- le captage par oxy-combustion.

### 1.1.2.1 Le captage du $CO_2$ en post-combustion

Le captage en post-combustion vise à séparer le dioxyde de carbone des rejets gazeux, obtenus après un procédé de combustion, à l'aide des technologies de captage par adsorption, absorption, cryogénie, cycle calcium, séparation membranaire, etc.

Le tableau 1.1 décrit les phénomènes mis en jeu pour chaque procédé de captage du dioxyde de carbone en post-combustion.

Méthodes de captage utilisées	Principes mis en jeu
captage par adsorption	différence d'affinité entre le $CO_2$ et les autres gaz pour un solide adsorbant
captage par absorption	différence d'affinité entre le $CO_2$ et les autres gaz pour un liquide absorbant
captage par cryogénie	différence de température d'ébullition entre le $CO_2$ et les autres gaz
captage par cycle calcium	réaction chimique du $CO_2$ avec le carbonate de calcium
captage par séparation membranaire	différence de diffusibilité moléculaire entre le $CO_2$ et les autres gaz dans une membrane

Tableau 1.1: Méthodes de captage du dioxyde de carbone en post-combustion et leurs principes d'action

Tous ces procédés ont l'avantage de pouvoir s'adapter aux installations existantes. Cependant, ils présentent un coût élevé et une consommation d'énergie relativement importante au vu du développement des installations actuelles [6].

### 1.1.2.2 Le captage du $CO_2$ en pré-combustion

Le captage en pré-combustion consiste en la production d'un combustible dépourvu de carbone (hydrogène pur) à partir d'une source d'énergie carbonnée (méthane, charbon, biomasse, etc.). Pour ce faire, cette source d'énergie est transformée en gaz de synthèse contenant du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone est séparé de l'hydrogène par divers procédés (captage par membranes, chemical looping reforming, etc.) afin d'obtenir l'hydrogène pur désiré. Ce dernier est utilisé pour produire de l'énergie sans dégagement de dioxyde de carbone, ou comme réactif dans divers procédés chimiques. Au lieu d'être séparé, le gaz de synthèse peut également être utilisé dans les synthèses chimiques ou pour la production de combustibles (biocarburants, gaz naturel synthétique, etc.).

Le captage du dioxyde de carbone s'effectue donc en amont du procédé de production d'énergie.

### 1.1.2.3 Le captage du $CO_2$ en oxy-combustion

Les procédés d'oxycombustion (ou captage du dioxyde de carbone en oxy-combustion) sont des procédés n'utilisant que de l'oxygène pur. En effet, les principaux gaz mélangés au dioxyde de carbone après une combustion avec l'air sont le diazote et ses dérivés ( $NO_x$  : monoxyde d'azote NO et dioxyde d'azote  $NO_2$  essentiellement). L'utilisation d'oxygène

pur permet de ne jamais obtenir un mélange de dioxyde de carbone et de composés azotés.

L'oxygène pur peut être apporté sous forme gazeuse, ce qui nécessite alors un procédé antérieur de séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air (séparation membranaire, séparation par distillation cryogénique).

Il peut également être apporté sous forme solide par l'intermédiaire d'un matériau porteur d'oxygène (oxyde métallique) dans les procédés de combustion en boucle chimique (Chemical Looping Combustion (CLC)).

#### 1.1.2.4 Comparaison des procédés de captage du CO<sub>2</sub> dans différents domaines industriels

Kuramochi et al. [7] ont réalisé la comparaison des différents procédés de traitement du dioxyde de carbone dans trois grands domaines industriels, qui sont :

- le secteur du fer et de l'acier,
- le secteur du ciment,
- le secteur du pétrole et de la pétrochimie.

Cette étude technico-économique permet de comparer les procédés de capture du dioxyde de carbone utilisés dans les différents secteurs selon plusieurs critères, comme :

- la quantité de dioxyde de carbone capturée par tonne de produit industriel,
- le coût de capture d'une tonne de dioxyde de carbone,
- la consommation d'électricité ou de vapeur de l'installation de captage.

Parmi tous ces critères nous étudierons uniquement le coût de capture du dioxyde de carbone, qui prend en compte un grand nombre de modifications du procédé industriel nécessaires à l'intégration de l'unité de captage du dioxyde de carbone. La liste suivante regroupe les principales modifications impactant le coût d'un procédé de captage du dioxyde de carbone :

- la consommation d'énergie du procédé de captage du dioxyde de carbone,
- les modifications de la consommation d'énergie dans le procédé industriel engendrées par l'ajout du procédé de captage,
- les coûts d'investissement, de rentabilité et de maintenance,
- les coûts en matières premières nécessaires au fonctionnement du procédé de captage,
- les modifications des quantités de matières premières, utilisées par le procédé industriel, engendrées par l'ajout du procédé de captage.

Ce critère est donc très complet et permet de comparer les différents procédés de manière à déterminer quelles sont les techniques de captage les moins onéreuses. Un procédé de captage devient en effet intéressant économiquement lorsque son coût de captage est inférieur au prix du dioxyde de carbone (qui fluctue avec le temps). Actuellement, en 2015, il est de moins de 5 euros la tonne de dioxyde de carbone.

Méthodes de captage du $CO_2$		Types de captage	Coûts de captage (€/t $CO_2$ capturée)	Solution à	secteur
absorption chimique	MEA	post-	54-64	court et moyen terme	acier
	solvant KS-1		53		
	solvants		41		
absorption physique			26-45		
absorption physique + WGS			41-57		
adsorption par inversion de pression			43		
cristallisation d'hydrate			54		
membrane sélective au $CO_2$			33-47		
absorption chimique	MEA	post-	66-131	court et moyen terme	ciment
	solvant KS-1		92		
	solvants		37-52		
combustion sous oxygène pur		oxy-	43-44	long terme	
cycle calcium		pré-post-	27	terme	
absorption chimique	MEA	post-	72-118	court terme	pétrole
	distillation cryogénique		oxy-		
séparation membranaire		oxy-	32	long terme	
Water Gas Shift Membrane Reactor		pré-	81	terme	

Tableau 1.2: Coûts de captage du dioxyde de carbone dans les industries du fer et de l'acier, du ciment et l'industrie pétrolière pour différentes techniques de captage utilisées (données obtenues à partir des travaux de Kuramochi et al. [7]). MEA : Monoéthanolamine

Il est intéressant de remarquer que, selon les secteurs d'activité, différentes technologies sont privilégiées. Par exemple, le secteur de l'acier ne présente que des technologies de captage en post-combustion qui sont plus faciles et économiques à installer afin d'éviter de modifier les procédés industriels existant.

Le coût de captage du dioxyde de carbone varie énormément d'un procédé à l'autre ou d'une installation à l'autre. Il existe cependant des solutions considérées comme utilisables à court et moyen terme (10 à 15 ans), comme l'absorption chimique ou physique, ou les méthodes d'adsorption. Les coûts de capture du dioxyde de carbone de ces technologies sont d'environ 40 à 130 €/t $CO_2$  capturée. Ces procédés présentent l'avantage de pouvoir être utilisés immédiatement dans l'industrie, mais leurs coûts restent encore trop importants pour une utilisation à long terme.

C'est pourquoi certaines technologies sont en cours de développement et pourraient permettre d'obtenir des coûts de capture du dioxyde de carbone plus faibles (de 27 à 81 €/t $CO_2$  capturée). Ce sont les technologies à long terme (20 ans ou plus), comme par exemple, le cycle calcium qui permettra selon Kuramochi et al. [7] d'obtenir des coûts de captage du dioxyde de carbone de l'ordre de 27 €/t $CO_2$  capturée. Ce procédé fait partie des procédés fonctionnant en boucle chimique et sera détaillé ultérieurement dans ce mémoire.

Les procédés d'oxy-combustion et le cycle calcium sont donc parmi les plus prometteurs, c'est pourquoi nous nous intéresserons à l'étude des procédés fonctionnant en boucle chi-

mique et plus particulièrement au procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique qui est un procédé d'oxy-combustion.

Cette problématique a ainsi conduit à la réalisation d'une multitude de projets internationaux portant sur le stockage, le captage et la revalorisation du dioxyde de carbone.

### **1.1.3 Les projets de recherches et d'expérimentations en lien avec le captage et le stockage du dioxyde de carbone**

Comme nous l'avons précisé précédemment, un grand nombre de projets ont été réalisés pour permettre de faire des avancées technologiques et scientifiques dans le domaine du captage et du stockage du dioxyde de carbone que ce soit dans le but d'améliorer les procédés existant ou d'en développer de nouveaux.

Sur la figure 1.2 page 40 une frise chronologique permet de visualiser une liste non exhaustive des projets (essentiellement européens) réalisés dans le domaine du captage et du stockage du dioxyde de carbone à partir de l'année 2000 [2–5, 8–17].

Sur cette figure, les projets ont été divisés en sept catégories représentées par différentes couleurs. Ces catégories représentent le domaine principal d'étude du projet.

Un grand nombre d'études porte sur le captage du dioxyde de carbone et son stockage comme en témoigne le nombre important de projets portant sur ces sujets. Certains de ces projets portent plus spécifiquement sur le procédé de combustion en boucle chimique que nous étudions. Ils seront détaillés ci-après.

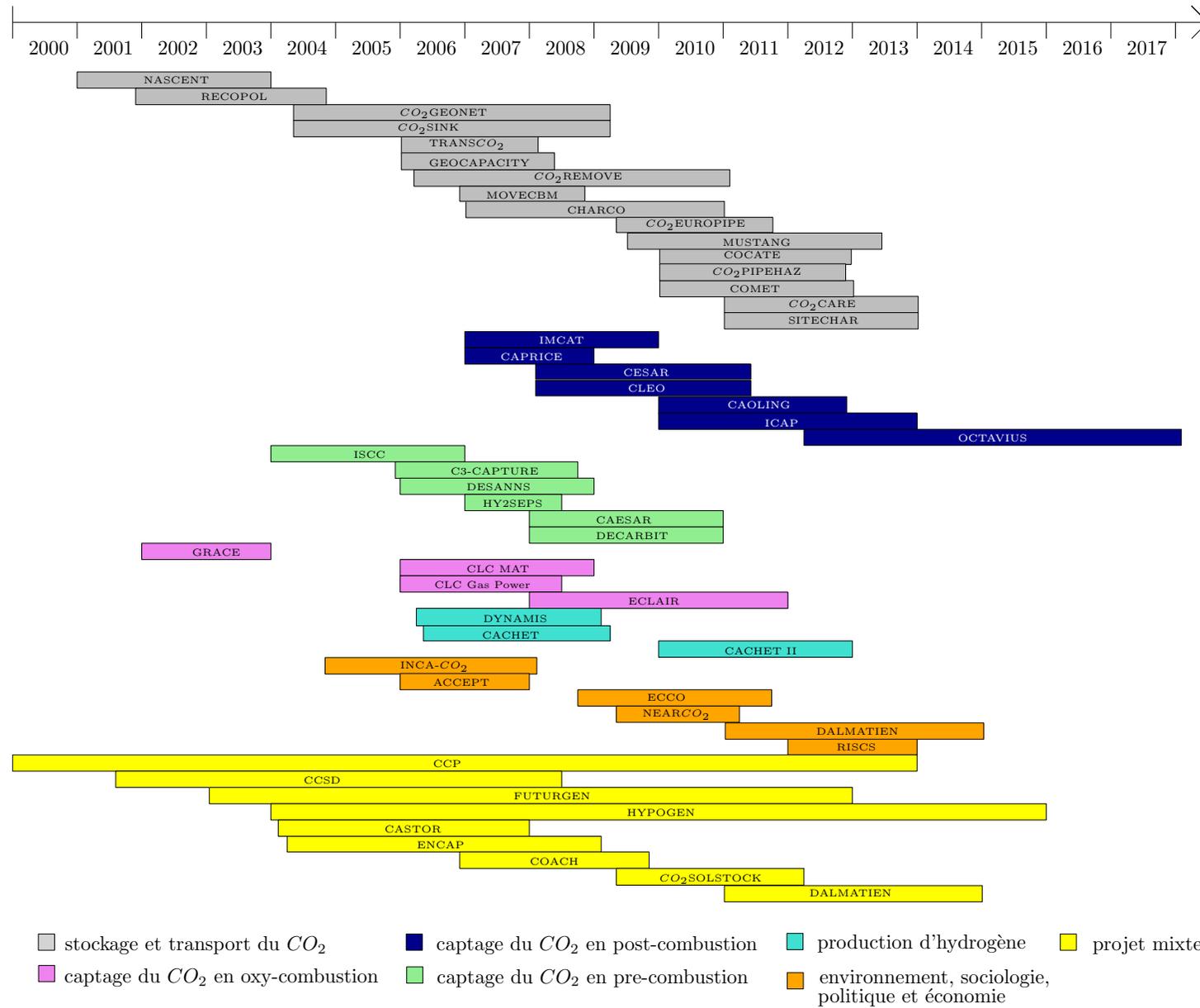


Figure 1.2: Frise chronologique représentant des projets réalisés en lien avec le captage et le stockage du CO<sub>2</sub> depuis les années 2000 [2-5, 8-17]

## 1.2 Les procédés de captage du dioxyde de carbone fonctionnant en boucle chimique

Trois types de procédés fonctionnant en boucle chimique vont être présentés ici :

- le cycle calcium,
- le procédé de combustion en boucle chimique avec dégagement d'oxygène (Chemical-Looping with Oxygen Uncoupling : (CLOU)),
- le procédé de combustion en boucle chimique (Chemical Looping Combustion : CLC).

### 1.2.1 Le cycle calcium

Ce procédé repose sur l'utilisation de l'oxyde de calcium pour capter préférentiellement le dioxyde de carbone dans des fumées devant être épurées. Un grand nombre d'équipes de recherche telles que celles impliquées dans les projets C3-CAPTURE [15] et CAO-LING [11, 17], ainsi que celles de Tian et al. [18] ou de Zhu et al. [19], s'est intéressé à ce procédé. Ce dernier est beaucoup utilisé dans l'industrie du ciment car un de ses sous-produits (l'oxyde de calcium  $CaO$ ) entre dans la composition du ciment.

La figure 1.3 représente le cycle calcium permettant de traiter une fumée de combustion riche en dioxyde de carbone et contenant de l'oxyde de soufre.

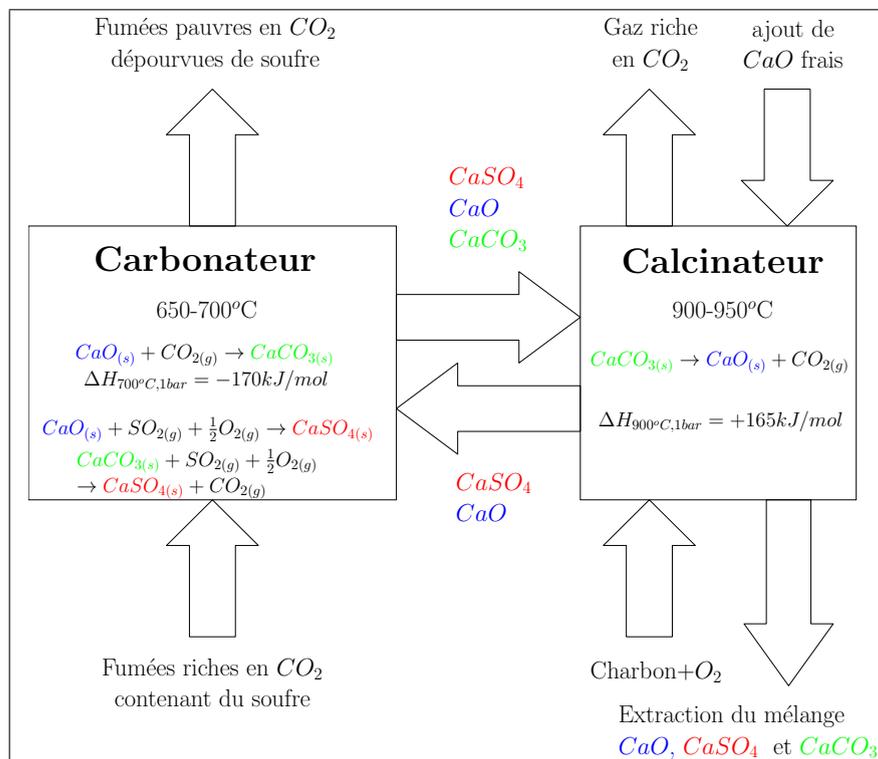
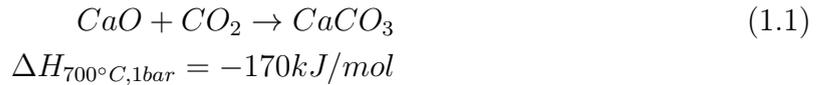


Figure 1.3: Schéma représentant un cycle calcium

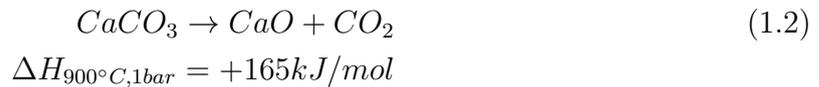
Ce procédé fait intervenir deux réacteurs, le premier est appelé "carbonateur" (fonction-

nant à 700 °C) et le deuxième "calcinateur" (fonctionnant à 900 °C).

L'oxyde de calcium (CaO) est d'abord utilisé dans le carbonateur pour capter le dioxyde de carbone contenu dans les fumées de combustion selon la réaction :



Puis le carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ) formé est transféré dans le calcinateur afin de libérer le dioxyde de carbone par calcination :



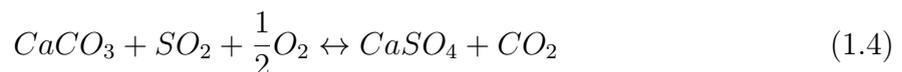
Dans le calcinateur (fonctionnant à une température de 900 °C), la réaction de relargage du dioxyde de carbone étant endothermique, une énergie supplémentaire est apportée afin de maintenir la température de 900 °C désirée. La combustion du charbon, ou d'un autre combustible, avec de l'oxygène permet d'apporter cette énergie supplémentaire. L'utilisation d'oxygène pur en lieu et place de l'air permet de ne pas diluer le dioxyde de carbone récupéré en sortie de réacteur avec d'autres gaz tels que l'azote et ses dérivés.

L'oxyde et le carbonate de calcium sont soumis à des phénomènes d'attrition, d'agglomération et de désactivation [11, 15]. De manière à maintenir une bonne réactivité chimique des composés solides circulant entre les deux réacteurs, une partie de cette masse solide (composée de  $CaO$ ,  $CaCO_3$  et  $CaSO_4$ ) est extraite en continu du calcinateur et remplacée par de l'oxyde de calcium frais.

Les fumées de combustion pouvant être chargées en produits soufrés (notamment  $SO_2$ ), ce soufre peut être capté grâce à sa réaction avec l'oxyde de calcium [11] dans le carbonateur selon la réaction :

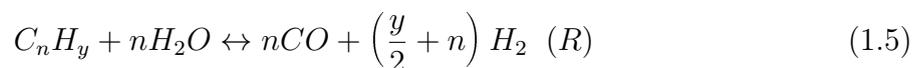


Il est cependant possible que l'oxyde de soufre vienne s'associer à du carbonate de calcium et provoque le relargage du dioxyde de carbone selon la réaction 1.4 ce qui diminue alors l'efficacité du procédé.



Les composés soufrés sous la forme  $CaSO_4$  sont éliminés lors de l'extraction des matières solides (composées de  $CaO$ ,  $CaCO_3$  et  $CaSO_4$ ) dans le calcinateur pour éviter leur accumulation dans le cycle (ce qui diminuerait l'efficacité du procédé).

Il est également possible d'utiliser ce procédé pour produire un flux d'hydrogène très concentré à partir d'un combustible [11]. Pour ce faire, ce dernier est gazéifié grâce aux réactions de reformage à la vapeur d'eau (R) et de water gas shift (WGS) :



Le flux contenant un mélange de dihydrogène, de dioxyde de carbone et d'eau sous forme vapeur (éliminée par condensation) est ainsi produit. Le cycle calcium permet de traiter ce flux gazeux et de séparer le dioxyde de carbone de l'hydrogène.

Dans ce dernier cas le cycle calcium est considéré comme étant un procédé de captage en pré-combustion.

Dans ce travail, nous ne nous intéresserons pas à ce procédé en particulier mais plutôt à un procédé d'oxy-combustion.

Rappelons que parmi ce type de procédés d'oxy-combustion fonctionnant en boucle chimique, deux semblent particulièrement intéressants : Le procédé de captage du dioxyde de carbone nommé CLOU et le procédé de combustion en boucle chimique nommé CLC.

### 1.2.2 Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique avec dégagement d'oxygène (CLOU)

Le schéma représenté en figure 1.4 décrit le principe de fonctionnement de ce procédé. Ce dernier a pour but de produire de l'énergie par combustion d'un combustible gazeux (eg.  $CH_4$ ), solide (eg. charbon) ou liquide tout en assurant la séquestration du dioxyde de carbone produit. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'un matériau porteur d'oxygène permettant de transporter l'oxygène d'un courant gazeux composé d'air vers un autre courant comprenant le combustible. Quel que soit le matériau utilisé, l'énergie totale produite par ce procédé est toujours égale au pouvoir calorifique du combustible utilisé. De la même manière que pour le procédé "cycle calcium", un solide (nommé matériau porteur d'oxygène dans le cas du procédé CLOU) circule entre deux réacteurs. Le matériau porteur d'oxygène est un oxyde métallique ayant la capacité de se dissocier sans l'aide d'un composé réducteur (dans les conditions de fonctionnement du réacteur), pour libérer son oxygène sous forme gazeuse dans un réacteur de réduction selon la réaction :



Parmi tous les matériaux étudiés, les trois couples oxydant/réducteur suivant semblent être les plus prometteurs comme matériaux porteurs d'oxygène potentiels :  $CuO/Cu_2O$ ,  $Mn_2O_3/Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4/CoO$  [20]. Suite au relargage de l'oxygène, le métal est régénéré, c'est à dire ré-oxydé, dans un deuxième réacteur d'oxydation en présence d'air selon la réaction :



Les flux gazeux circulant dans le réacteur d'oxydation sont alors uniquement composés d'air en entrée et d'air appauvri en oxygène en sortie.

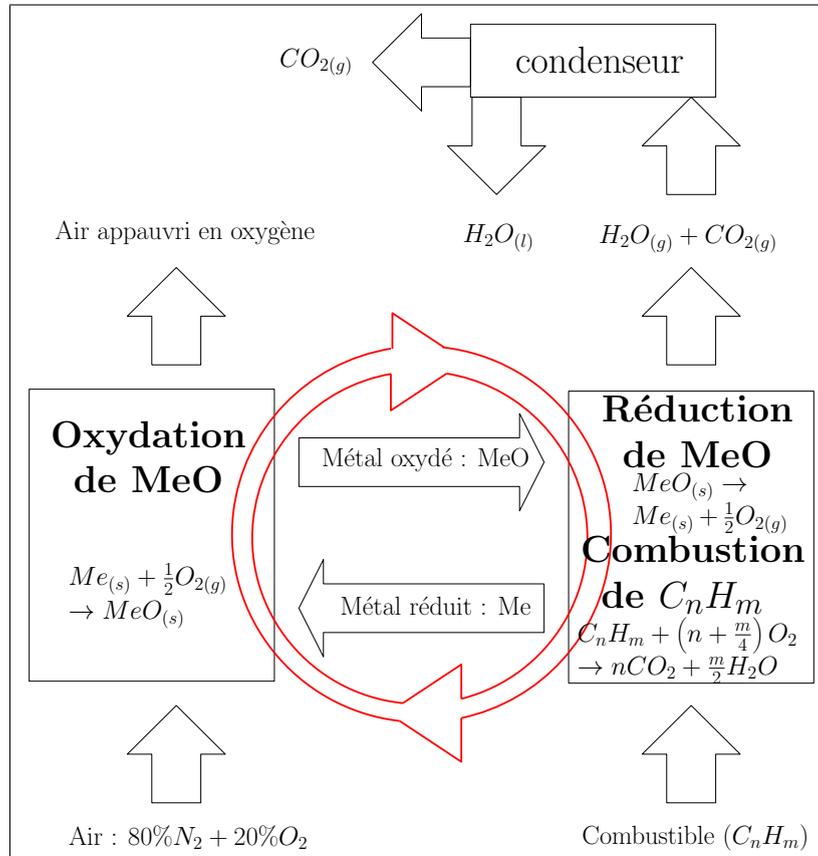
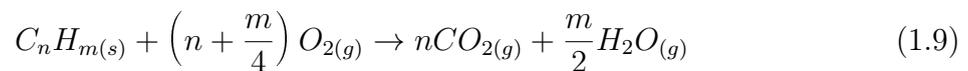


Figure 1.4: Schéma du procédé de combustion en boucle chimique avec dégagement d'oxygène (CLOU)

Dans le réacteur de réduction de l'oxyde métallique, un combustible ( $C_nH_m$ ) est brûlé avec l'oxygène relargué par le matériau porteur d'oxygène selon la réaction :



L'oxygène fourni étant à l'état gazeux, ceci permet d'utiliser aussi bien des combustibles solides que gazeux sans devoir passer par une étape de gazéification du combustible solide. En effet, les réactions solide-solide sont très difficiles à mettre en oeuvre et ont une réactivité limitée.

Ainsi en sortie du réacteur de réduction, la phase gazeuse est composée de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. Un simple refroidissement de ce gaz permet de condenser l'eau et de récupérer un flux de dioxyde de carbone de grande pureté.

Quel que soit le type d'études réalisées [20–22], les réacteurs utilisés sont toujours des lits fluidisés.

Ce type de réacteur, très complexe, présente des problèmes d'attrition et d'agglomération des particules lors de son fonctionnement. Ces phénomènes engendrent un changement de la taille des particules, qui a pour conséquence de dé-fluidiser une partie du lit ou d'emporter les plus fines particules créées avec les gaz sortant du réacteur.

Ainsi, lors de la recherche de nouveaux matériaux pour ce type de réacteurs, comme l'ont fait Moldenhauer et al. [21] et Rydén et al. [22], il est important d'étudier les pro-

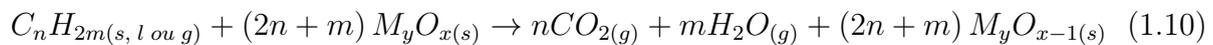
priétés chimiques (capacité à relarguer de l'oxygène) et physiques (sensibilité à l'attrition, à l'agglomération, etc...) de ces matériaux porteurs d'oxygène.

Ce procédé CLOU présente l'avantage de pouvoir travailler avec des combustibles solides sans réactions de gazéification supplémentaires. Cependant, l'efficacité de ce procédé reste limitée. En effet, l'oxygène du matériau a tendance à être émis dans des éléments intermédiaires des deux réacteurs (siphons) ce qui limite la quantité d'oxygène réellement utilisée pour la combustion du carburant. C'est pourquoi il a été choisi d'orienter ce travail sur l'étude du procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (Chemical Looping Combustion : CLC).

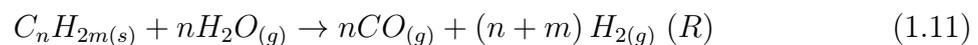
### 1.2.3 Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (CLC)

Le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (CLC) est identique au procédé CLOU mis à part que le matériau porteur d'oxygène utilisé ne relargue pas spontanément l'oxygène qu'il contient sous forme gazeuse dans le réacteur de réduction. Ceci nécessite, pour que la réaction de combustion ait lieu, un contact entre le combustible et le matériau porteur d'oxygène (Me/MeO).

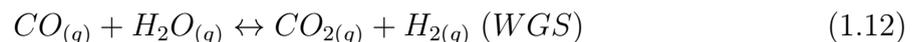
La réaction de combustion de l'espèce  $C_nH_{2m}$  mise en jeu dans ce réacteur de réduction de l'oxyde métallique est la suivante :



Si le combustible est sous forme solide, la réaction solide/solide va être très limitante par rapport à une réaction gaz/solide. C'est pourquoi, dans ce cas, une étape de gazéification du solide est nécessaire. Cette gazéification se fait avec de la vapeur d'eau selon la réaction de reformage à la vapeur :



Suivie de la réaction de water gas shift lors d'un excès de vapeur d'eau :



Ainsi l'hydrogène et le monoxyde de carbone, non convertis en dioxyde de carbone, vont entrer en contact avec le matériau porteur d'oxygène pour brûler selon les réactions :



Cette étape de gazéification peut être réalisée en amont du procédé de combustion en boucle chimique, ce qui revient à alimenter le réacteur de réduction avec du gaz de synthèse (syngas). Dans ce cas le procédé s'appelle "Syngas fuelled Chemical Looping Combustion" (Syngas-CLC) [23]. Dans le cas où la gazéification du combustible solide est réalisée à l'intérieur du réacteur de réduction on parle de procédé : "In-situ Gasification Chemical-Looping Combustion" (iG-CLC) [23].

Le but du CLC est similaire à celui du procédé CLOU. C'est à dire la production d'énergie tout en assurant la séquestration du dioxyde de carbone. Quels que soient le combustible et le matériau porteur d'oxygène utilisés, l'énergie fournie par ce procédé sera égale au pouvoir calorifique du combustible.

Un grand nombre de projets [16, 24, 25] et de groupes de recherches [26–56] se sont concentrés sur l'étude de ce procédé de combustion en boucle chimique.

Parmi tous les travaux présentés relatifs à ce procédé, un certains nombres d'études portent sur son utilisation avec des combustibles variés tels que :

- la biomasse [46–48], qui présente des rendements énergétiques et une capacité de capture du dioxyde de carbone supérieurs aux procédés classiques de combustion mais nécessite un investissement plus conséquent au vu de la complexité du procédé à développer [47],
- le bioéthanol dans un procédé permettant de produire de l'énergie grâce à sa combustion [49] ou dans un procédé permettant de produire de l'hydrogène [50].
- le carburant liquide (kerosene) [51],
- le charbon [30, 33–36, 39–43].

Ce procédé est initialement proposé pour produire de l'énergie par combustion complète d'un combustible grâce à l'utilisation d'un matériau porteur d'oxygène tout en assurant une séparation du dioxyde de carbone des autres gaz du procédé. Il est maintenant possible de trouver des utilisations dérivées de ce procédé telles que :

- le couplage du procédé de combustion en boucle chimique classique avec des dispositifs de captage de l'énergie solaire [52],
- la production d'hydrogène par réduction de l'eau dans le réacteur d'oxydation. Ce procédé est appelé Chemical Looping- Steam Reforming of Methane (CL-SRM) ou Chemical Looping Hydrogen Generation (CLHG) selon les auteurs. Il met en oeuvre soit deux [45, 53] (figure 1.5) soit trois [45, 54, 55] (figure 1.6) réacteurs. On trouve ainsi systématiquement un réacteur de réduction, permettant de réduire le matériau porteur d'oxygène et un réacteur de production d'hydrogène, par action de l'eau sur le matériau, permettant de produire de l'hydrogène pur. Cette ré-oxydation est souvent incomplète car l'eau présente une réactivité insuffisante vis-à-vis du matériau. C'est pourquoi certaines études préconisent l'utilisation d'un troisième réacteur d'oxydation du matériau avec de l'oxygène afin de régénérer totalement le matériau avant de le renvoyer dans le réacteur de combustion. Les oxydes de fer sont les matériaux qui ont été le plus grandement étudiés pour cette application,
- la production de monoxyde de carbone grâce à l'utilisation de dioxyde de carbone pour ré-oxyder le matériau porteur d'oxygène [53, 56] (figure 1.7). Ce procédé se nomme le CL-DRM : Chemical Looping Dry Reforming of Methane.

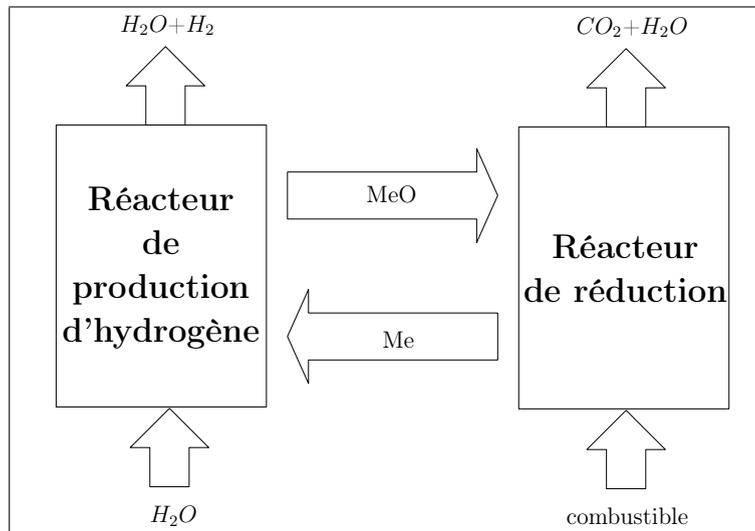


Figure 1.5: Schéma synthétique du procédé CL-SRM mettant en oeuvre deux réacteurs

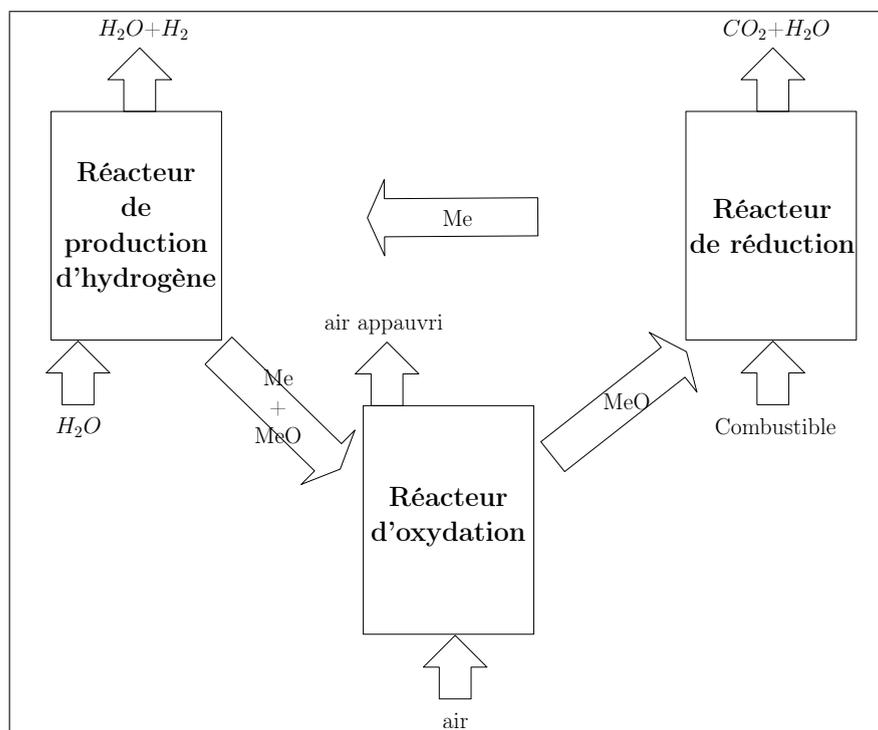


Figure 1.6: Schéma synthétique du procédé CL-SRM mettant en oeuvre trois réacteurs

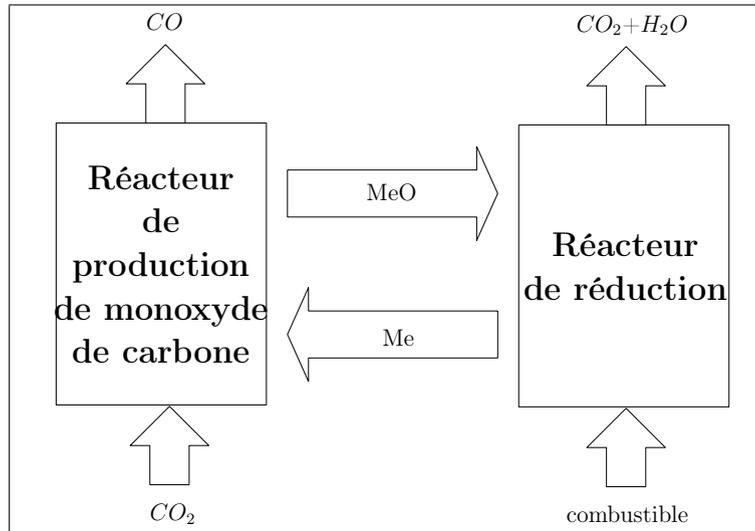


Figure 1.7: Schéma synthétique du procédé CL-DRM

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte plus spécifiquement sur l'étude de la combustion du méthane dans un réacteur de combustion fonctionnant en boucle chimique utilisant l'oxyde de nickel supporté par l'aluminate de nickel ( $NiO/NiAl_2O_4$  60%/40%) comme matériau porteur d'oxygène (figure 1.8). Ces choix de combustible et de matériau seront justifiés dans les parties suivantes.

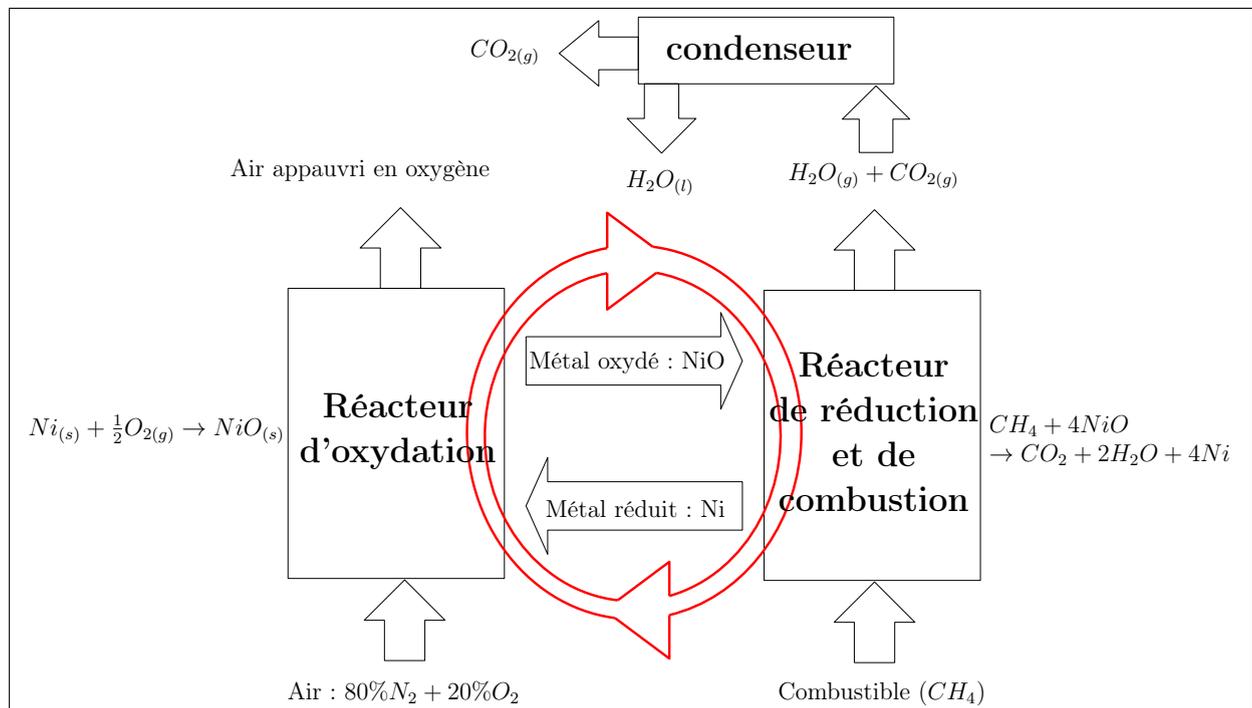


Figure 1.8: Schéma synthétique du procédé CLC dans le cas de la combustion du méthane ( $CH_4$ ) par l'oxyde de nickel ( $NiO$ )

Les études menées sur ce procédé se décomposent en deux grands domaines de recherche :

- l'étude du matériau porteur d'oxygène,
- l'étude du procédé dans le but d'améliorer ses performances (rendement, coût, etc).

A la jonction de ces deux domaines se trouvent certains travaux portant sur les cinétiques réactionnelles des différents combustibles en fonction des matériaux utilisés et d'autres portant sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène.

### 1.2.3.1 Recherches portant sur les matériaux porteur d'oxygène

De nombreuses études concernent le matériau porteur d'oxygène. Le but de ces recherches est de trouver un matériau performant pour réaliser un grand nombre de cycles de réduction-oxydation avec ce dernier et d'optimiser ainsi l'efficacité du procédé (diminution des coûts de fonctionnement et augmentation de la capacité de traitement du dioxyde de carbone dans le procédé).

Le choix du matériau porteur d'oxygène permet également de favoriser une oxydation totale (afin de produire du dioxyde de carbone et de l'eau) ou partielle (production de gaz de synthèse : monoxyde de carbone et hydrogène) du combustible [53, 56]. Le temps de séjour du matériau dans les différents réacteurs peut également permettre de favoriser une oxydation complète ou partielle du combustible [53].

Le projet de recherche CLCMAT [16] a été entièrement consacrée à l'étude de différents matériaux potentiels pendant trois années (de 2005 à 2008). Lors de ce projet, différents matériaux porteurs d'oxygène potentiellement intéressants (80 au total) ont été comparés et classifiés. Il a été mis en évidence que la méthode de préparation du matériau porteur d'oxygène a une influence sur ses performances (en terme de tenue mécanique, de disponibilité de l'oxygène, etc). Ortiz et al. [57] ont également mis en avant dans leurs travaux que l'utilisation d'additifs dans le matériau tels que  $Mn_2O_3$  permettent d'améliorer la tenue mécanique du matériau porteur d'oxygène.

Dans la publication de Jerndal et al. [27] une comparaison de 27 matériaux porteurs d'oxygène synthétiques a été effectuée.

Les critères de comparaison des matériaux étudiés sont les suivants :

- sensibilité au vieillissement physique (attrition, agglomération...),
- sensibilité au vieillissement chimique (changement de composition...),
- température de fusion,
- vitesse de combustion (vitesse de réduction du matériau porteur d'oxygène),
- disponibilité de l'oxygène,
- thermicité des réactions,
- sensibilité aux composés soufrés.

Les résultats de l'étude de Jerndal et al. sont résumés dans le tableau 1.3.

Matériaux porteur d'oxygène étudiés MeO/Me	Critères					
	Efficacité de combustion $\eta$ du méthane à 800°C	Ré-oxydation totale de Me en MeO	température de fusion du matériau	ratio $R_0$ d'oxygène de MeO	Résistance de Me/MeO aux produits soufrés	matériau utilisable
<b>NiO/Ni</b>	+	++	++	++	-	<b>oui</b>
<i>CuO/Cu</i>	++	-	-	++	+	non
<b>Cu<sub>2</sub>O/Cu</b>	++	++	-	++	+	<b>oui</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	++	++	++	-	++	<b>oui</b>
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>0.945</sub>O</i>	-	++	++			non
<i>Fe<sub>0.945</sub>O/Fe</i>	-	++	++			non
<i>CdO/Cd</i>	+	++	-			non
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	++	-	++	++	+	<b>oui</b>
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MnO</b>	++	++	++	-	++	<b>oui</b>
<i>MnO/Mn</i>	-	++	++			non
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO</b>	++	-	++	++	-	<b>oui</b>
<b>CoO/Co</b>	-	++	++	++	-	<b>oui</b>
<i>ZnO/Zn</i>	-	++	-			non
<i>CeO<sub>2</sub>/CeO<sub>1.83</sub></i>	-	++	++			non
<i>CeO<sub>1.83</sub>/CeO<sub>1.72</sub></i>	-	++	++			non
<i>CeO<sub>1.72</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	-	++	++			non
<i>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ce</i>	-	++	-			non
<b>WO<sub>3</sub>/WO<sub>2.96</sub></b>	++	++	++	-	+	<b>oui</b>
<i>WO<sub>2.96</sub>/WO<sub>2.722</sub></i>	++	++	++			non
<i>WO<sub>2.722</sub>/WO<sub>2</sub></i>	-	++	++			non
<i>WO<sub>2</sub>/W</i>	-	++	++			non
<i>MoO<sub>3</sub>/MoO<sub>2.889</sub></i>	++	++	-			non
<i>MoO<sub>2.889</sub>/MoO<sub>2.75</sub></i>	++	++	-			non
<i>MoO<sub>2.75</sub>/MoO<sub>2</sub></i>	++	++	-			non
<i>MoO<sub>2</sub>/MoO</i>	-	++	-			non
<b>BaSO<sub>4</sub>/BaS</b>	+	++	++	++	+	<b>oui</b>
<b>SrSO<sub>4</sub>/SrS</b>	+	++	++	++	+	<b>oui</b>

Légende						
"++"	$\eta > 0,995$	oui	$> 1200^\circ C$	$> 0,1$	très faible	oui
"+"	$0,995 > \eta > 0,98$	/	/	/	légère	/
"_"	$\eta < 0,98$	non	$< 1200^\circ C$	$< 0,1$	forte	non
" "	indéterminé					

Tableau 1.3: Etude de différents matériaux porteurs d'oxygène selon différents critères de fonctionnement (données obtenues à partir des travaux de Jerndal et al. [27])

Les critères de comparaison utilisés sont les suivants :

- efficacité de combustion  $\eta$  du méthane à 800 °C : correspond à l'efficacité de combustion du méthane avec l'utilisation du matériau porteur d'oxygène à 800°C (++) pour  $\eta > 0,995$ , + pour  $0,995 > \eta > 0,98$  et - pour  $\eta < 0,98$ ),
- ré-oxydation totale de Me en MeO : caractérise le fait que le métal réduit se ré-oxyde totalement (+++) ou non (-) dans le réacteur d'oxydation,
- température de fusion de Me et/ou MeO : caractérise la température de fusion du matériau à l'état oxydé ou réduit, qui doit être supérieure à 1200 °C pour qu'il soit utilisable dans tous les cas de fonctionnement (++),
- ratio  $R_0$  d'oxygène de MeO : correspond à la masse maximale d'oxygène disponible pour une masse donnée de matériau porteur d'oxygène (++) si le ratio d'oxygène est supérieur à 0,1, - dans le cas contraire ; s'il n'y pas de données aucun symbole n'est affiché),
- résistance de Me/MeO aux produits soufrés : critère fixé à ++ si le matériau porteur d'oxygène est très résistant aux composés soufrés, + s'il est légèrement sensible et - pour les matériaux très sensibles aux composés soufrés (empoisonnement, désactivation, etc),
- utilisable : indique si le matériau porteur d'oxygène peut être utilisé dans un procédé de CLC (bonne tenue mécanique, résistance à l'empoisonnement, forte réactivité, etc).

Ce tableau met en évidence qu'il est très difficile de choisir un bon matériau porteur d'oxygène car beaucoup de critères sont à prendre en compte selon l'installation utilisée. De plus, le coût du matériau ainsi que sa toxicité doivent être pris en compte. Les oxydes métalliques contenant les composés Ni, Cu, Fe, Mn, Co, W, Ba et Sr semblent prometteurs. Cependant, les performances des matériaux peuvent varier d'une étude à l'autre. La note technique 26 du projet CCSD [4] regroupe des informations sur les matériaux porteurs d'oxygène sélectionnés par l'étude de Jerndal et al. [27]. Les conclusions principales de ce projet sont les suivantes :

- les oxydes de fer présentent des vitesses de réaction (oxydation et réduction) relativement faibles par rapport aux autres composés sélectionnés et sont sensibles à l'agglomération et au frittage. Cependant, leur faible coût et leur compatibilité avec l'environnement rendent ces composés attractifs,
- les oxydes de cuivre ont une vitesse de réaction plus importante que les oxydes de fer. De plus, leur réduction est toujours un phénomène exothermique. Il n'y a donc pas besoin d'apporter d'énergie supplémentaire pour réaliser l'étape de réduction du matériau. Par ailleurs, les oxydes de cuivre formés par imprégnation ont l'avantage de ne pas présenter de fort frittage lors de leur utilisation à une température supérieure à 800 °C,
- les matériaux porteurs d'oxygène composés de Cobalt (Co) présentent une réactivité limitée. De plus, une détérioration du matériau est observée après plusieurs cycles. Elle est due à la réaction du cobalt avec le matériau support (qui est souvent l'alumine). L'utilisation du support céramique YSZ (Ytria Stabilized Zirconia ( $ZrO_2 + Y_2O_3$ )) permet de contourner ce problème,
- les oxydes de Manganèse ont une vitesse de réaction de réduction limitée et réagissent

également avec leur support lorsqu'il s'agit de l'alumine (pour prendre la forme  $MnAl_2O_4$ ). L'utilisation du support YSZ permet de pallier ce problème également, – pour conclure, l'oxyde de nickel (NiO) semble être un matériaux porteurs d'oxygènes performant utilisables pour le CLC. Il a de bonnes propriétés physiques et chimiques et une forte vitesse de réduction. Il ne réagit pas avec ses matériaux supports s'il s'agit de l'espèce  $NiAl_2O_4$  ou la céramique YSZ. Il est peu sensible au frittage ou à l'agglomération et se régénère correctement après un cycle d'oxydation/réduction. En revanche, il reste cher et toxique.

L'oxyde de nickel est ainsi l'un des matériaux porteur d'oxygène les plus étudiés dans la littérature [26–30, 58–62] et est a longtemps été considéré comme une référence. Pour cette raison nous l'utiliserons dans nos travaux, bien qu'il tende à être moins utilisé à cause de sa forte toxicité et de son coût.

Afin de garantir de bonnes propriétés physiques du matériau porteur d'oxygène, il est indispensable d'utiliser un matériau support. De nombreux matériaux support tels que :  $CaAl_2O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3 - CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3 - ZrO_2$  (YSZ),  $Cu_{0.95}Fe_{1.05}AlO_4$ , etc. ont été étudiés dans la littérature [16, 23, 53, 61, 63, 64]. Otomo et al. [65] ont également proposés l'utilisation de matériaux conducteur d'ions oxydes permettant de favoriser la mobilité de l'oxygène dans le matériau, accélérant ainsi les vitesses de consommation de ce dernier.

Le matériau support doit apporter la tenue mécanique nécessaire à l'utilisation du matériau porteur d'oxygène sur une longue période de temps. Il doit être inerte vis à vis des réactifs gazeux mais également vis à vis de la phase active. Par exemple, un certain nombre d'études a porté sur l'utilisation de l'oxyde de nickel (NiO) supporté par l'alumine ( $Al_2O_3$ ) [23, 66]. Ces études ont montré que l'oxyde de nickel réagit à haute température avec l'alumine pour former l'aluminate de nickel ( $NiAl_2O_4$ ), ce qui diminue les performances du matériau (oxygène moins disponible). Pour pallier ce problème, il est possible de combiner, au préalable, l'alumine avec d'autres matériaux comme l'oxyde de calcium ou de magnésium, pour former des aluminates stables et inertes chimiquement [23, 59, 61]. Une autre solution consiste en l'utilisation d'un excédant d'oxyde de nickel lors de la préparation du matériau (80 % d'oxyde de nickel pour 20 % d'alumine) pour former de l'oxyde de nickel supporté par l'aluminate de nickel dans les proportions 60/40. Ainsi, le matériau support ne pourra plus réagir avec l'oxyde de nickel ce qui garantit des performances acceptables pour le matériau porteur d'oxygène [23, 67].

Dans différents travaux, tels que ceux de Larring et al. [68], des minéraux naturels sont utilisés comme matériau porteur d'oxygène. Ces minéraux ne nécessitent pas de traitement avant leur utilisation (si ce n'est une étape de concassage pour être à la bonne granulométrie) et présentent des performances intéressantes. Il s'agit essentiellement de mélanges d'oxyde de fer ou de manganèse couplés à d'autres espèces. L'intérêt principal de ces minerais naturels est leur facilité de recyclage. En effet, le procédé CLC provoque des phénomènes d'attrition du matériau qui vont diminuer la granulométrie de ce dernier. Cette diminution de la granulométrie du matériau n'augmente en rien sa toxicité et n'empêche pas son utilisation ultérieure dans d'autres procédés par exemple. Ceci rend donc les matériaux naturels aisément recyclables. Un des inconvénient de ces matériaux

naturels est le manque de constance de leur composition chimique. En effet, un même minerai peut voir sa composition fortement varier en fonction de la zone géographique où il est extrait. Pour finir, le prix est un élément déterminant pour le choix d'un matériau pour le procédé CLC. Or les minerais naturels présentent un coût en moyenne 10 fois inférieur à celui des matériaux synthétiques.

Dans le cadre de notre étude l'utilisation d'un minerai naturel (plus complexe) aurait été inappropriée car apportant trop d'incertitudes et de complications quand aux phénomènes observés.

Dans le cas de l'utilisation de l'oxyde de nickel comme phase active, l'aluminate de nickel reste le matériau support le plus utilisé.

Le matériau utilisé dans ce travail de thèse sera donc l'oxyde de nickel ( $NiO$ ) supporté par la phase  $NiAl_2O_4$  dans les proportions 60/40.

### 1.2.3.2 Recherches portant sur l'étude du fonctionnement du procédé

De nombreux travaux de recherche se sont concentrés sur l'étude des procédés de CLC. Des pilotes et prototypes ont été construits dans différents laboratoires et lors de différents projets. Les projets GRACE [13], ENCAP [8], ECLAIR [10] et CLC Gas Power [64] ont grandement participé à l'élaboration de ces pilotes et prototypes de CLC. L'université de Chalmers en Suède possède plusieurs pilotes de CLC dont un d'une puissance de 300 W [25,37,44] et un autre d'une puissance de 10 kW [25,33,42,69]. Des pilotes de 500 W et 10 kW sont utilisés au Conseil Supérieur de l'Investigation Scientifique (CSIC : Consejo Superior de Investigaciones Científicas) en Espagne [25,39,64,70]. Un pilote de 120 kW a été construit à l'Université de Technologie de Vienne [64], et un prototype de 1 MW a été construit à l'Université Technologique de Darmstadt [10]. La Corée du sud s'est également dotée d'un pilote de 50 kW [4]. Aux Etats-Unis des pilotes de 3 MW et 250 kW ont été développés par Alstom et l'université de l'état de l'Ohio [71]

Tous ces pilotes permettent de tester les différentes conditions de fonctionnement et de progresser vers un dimensionnement industriel de l'installation.

Les chercheurs de l'Université de Chalmers étaient parmi les premiers à proposer l'utilisation de lits fluidisés pour les deux réacteurs composant le procédé de CLC [32]. Ces lits fluidisés ont été ensuite utilisés dans tous les pilotes car ils permettent un bon échange de matière entre les gaz et le solide et car ils facilitent la circulation du matériau porteur d'oxygène d'un réacteur à l'autre.

Il est toutefois maintenant possible de rencontrer d'autres types de réacteur dans les procédés de combustion en boucle chimique :

- des lits fluidisés communicants [23],
- un lit fluidisé et un lit transporté [23],
- un lit fluidisé et deux lits transportés [72],
- un lit fixe alimenté successivement en combustible puis en oxydant [23,59],
- un lit fixe rotatif [53],
- un lit mobile et un lit transporté [71].

Certaines technologies sont plus avancées, comme les lits fluidisés, tandis que d'autres présentent encore des problèmes techniques importants comme le lit tournant, où des problèmes de séparation des phases gazeuses sont présents [53].

Toutefois, les connaissances en matière de lits fluidisés sont encore incomplètes en raison de la complexité hydrodynamique des écoulements gazeux et solides. C'est pourquoi certains groupes de recherche se sont concentrés sur la compréhension, la modélisation et la simulation de ce système pour mieux appréhender les difficultés d'utilisation des réacteurs et de transport du matériau porteur d'oxygène [31].

Initialement, le procédé CLC était étudié avec des combustibles gazeux tels que le méthane [37,38,44,45,70,73]. Cependant, la possibilité de pouvoir réaliser la combustion du charbon (qui est très polluant) tout en contrôlant les émissions de  $CO_2$  a fait naître un intérêt pour l'utilisation du CLC acceptant les combustibles solides. Un intérêt pour la combustion du charbon en CLC s'est donc développé et de nombreuses études ont été réalisées pour adapter le procédé de CLC à la combustion du charbon [34–36,40,41,43].

A la jonction de ces études sur le fonctionnement du procédé et sur le matériau porteur d'oxygène se trouvent des travaux consacrés à la détermination de cinétiques réactionnelles [23,62,74–78] ou à l'étude de la dégradation du matériau porteur d'oxygène [16,26,30,66,79].

### 1.2.3.3 Etudes portant sur des mesures cinétiques

La détermination des cinétiques réactionnelles des différentes réactions de ce procédé peut être réalisée grâce à l'analyse de résultats expérimentaux. Les travaux présentés dans la littérature présentent l'utilisation de trois types de dispositifs différents afin de réaliser ces études [23] :

- une installation d'analyse thermogravimétrique (ATG),
- un lit fixe,
- un lit fluidisé,

Très peu d'auteurs préconisent l'utilisation de lits fluidisés car les cinétiques réactionnelles mesurées, restant souvent apparentes, dépendent fortement des dispositifs expérimentaux utilisés et ne sont donc pas utilisables dans d'autres installations. Dans le chapitre 2 seront présentés les avantages et inconvénients des lits fixes et des installations d'analyses thermogravimétriques.

La détermination de cinétiques réactionnelles passe en générale par une modélisation du réacteur utilisé. Les modèles développés dépendent d'une part de l'écoulement de la phase gazeuse dans le réacteur et d'autre part de l'évolution de la composition de la phase solide au cours du temps. Différents modèles ont été proposés pour prédire l'évolution de la composition de la phase solide [23] tels que :

- *le modèle de grain à taille variable* prenant en compte les différences de volumes des grains lorsqu'il sont composés d'oxyde de nickel ou de nickel réduit. La taille du grain varie avec le temps et la consommation de solide est uniforme,
- *le modèle de grain à coeur rétrécissant* qui considère un coeur de phase non réagi diminuant avec le temps au profit d'une couche externe de matériau réduit. Le diamètre du grain est fixe et sa consommation est uniforme,

- *le modèle de croissance par nucléation et nucléi*, plus complexe prenant en compte l'apparition non uniforme d'une phase réduite à la surface du grain qui s'étend avec le temps. La consommation du grain n'est pas uniforme avec ce modèle mais son diamètre ne varie pas.

Zhou et al. [58] ont réalisés une étude portant sur la comparaison d'un grand nombre de modèles théoriques de prédiction de l'évolution de la composition de la phase solide. Selon eux, la réduction de l'oxyde de nickel peut être correctement modélisée par le modèle de croissance par nucléation et nucléi alors que sa régénération est représentée plus précisément grâce à un modèle proche du grain à coeur rétrécissant. Comme cela a été confirmé par d'autres travaux [72,80], les modèles de croissance par nucléation et nucléi et de grain à coeur rétrécissant semblent être effectivement prometteurs.

Dans le chapitre 3, il sera donc discuté du choix du modèle représentant la phase solide. Une étude bibliographique plus approfondie sur la détermination de cinétiques réactionnelles est également présentée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

#### 1.2.3.4 Etudes portant sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène

Lorsque le matériau porteur d'oxygène subit un cycle complet dans le procédé CLC il passe de l'état oxydé à l'état réduit avant d'être de nouveau ré-oxydé. Ces changements d'état successifs ont pour conséquence de provoquer des modifications de la structure physique et de la composition chimique du matériau porteur d'oxygène.

Dans certains travaux comme dans ceux de Medrano et al. [61], un premier cycle d'activation est nécessaire pour que la réactivité de l'oxyde de nickel contenu dans le matériau soit maximale. Ces auteurs attribuent ce phénomène à une migration du nickel dans les grains vers leur surface. La concentration de nickel en surface des grains augmentant, la réactivité du matériau porteur d'oxygène augmente également. Ces phénomènes de migration du nickel ont également été observés dans les travaux de Blas et al. [81].

Dans le cas de l'utilisation de charbon comme combustible, Zhao et al. [30] décrivent des phénomènes d'agglomération de leur matériau porteur d'oxygène après un cycle de réduction/oxydation. Ils ont réalisé des mesures de surfaces spécifiques (surface totale de solide ( $m^2$ ) accessible au gaz par unité de masse de matériau porteur d'oxygène (g)) et ont constaté une légère diminution de cette surface lorsque le matériau s'agglomère. La porosité du matériau augmenterait également avec le nombre de cycles qu'il a subit. L'étude n'apporte pas d'autres explications ou conséquences de ce phénomène d'agglomération. Ces phénomènes d'agglomération sont connus pour se produire dans le procédé et sont plus ou moins marqués selon les réacteurs utilisés (lit fluidisé ou fixe) [23].

Lors du projet CLCMAT [16] de nombreux tests ont été réalisés sur les matériaux étudiés. Le procédé étudié ne présentait pas de perte de performance quel que soit le matériau utilisé, mais 6.5 % de la masse initiale de matériau porteur d'oxygène quittait le réacteur par entraînement avec les gaz. Cet entraînement de poudre a été rendu possible par la présence de phénomène d'attrition du matériau. Les réacteurs de type lit fluidisé sont connus pour favoriser ces phénomènes et il n'est pas possible de dire si les réactions chimiques ont joué un rôle important dans la dégradation du matériau.

Pour finir, Shen et al. [66] ont réalisé une étude consacrée à la diminution de la réactivité du matériau porteur d'oxygène au cours du temps. Trois méthodes d'analyse ont été utilisées :

- la spectroscopie par diffraction des rayons X permettant de déterminer les changements de structure des phases cristallines contenues dans le matériau porteur d'oxygène,
- la microscopie électronique à balayage qui permet d'obtenir des photographies zoomées du matériau et ainsi visualiser les changements structuraux du solide,
- la mesure de surface spécifique BET qui caractérise en général la réactivité d'un matériau (plus une surface accessible au gaz est importante plus il sera réactif).

La perte de réactivité du matériau s'explique, selon eux, par une baisse de la surface spécifique de ce dernier. Leur étude souligne également la présence de phénomènes d'agglomération dans la poudre.

Les processus de dégradations du matériau porteur d'oxygène ont été observés mais très peu d'études se sont entièrement consacrées à la description et l'analyse des phénomènes physiques et chimiques permettant de trouver les causes des pertes de performances du procédé (changement de composition de la phase gazeuse, diminution de la régénération, phénomènes d'agglomération et d'attrition, etc.) et ainsi apporter des solutions nouvelles.

### 1.3 Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi à la jonction entre les deux catégories de recherche présentées précédemment (aux paragraphes 1.2.3.1 "Recherches portant sur les matériaux porteur d'oxygène" et 1.2.3.2 "Recherches portant sur l'étude du fonctionnement du procédé"). Il s'agit de développer une méthodologie de caractérisation du mécanisme de dégradation du matériau porteur d'oxygène. Ce mécanisme devrait être en mesure de prédire la modification des performances du procédé de combustion en boucle chimique (CLC) en fonction de l'état de dégradation du matériau au cours des cycles de réduction et d'oxydation de ce dernier.

Dans le cas de notre étude, le matériau porteur d'oxygène choisi est l'oxyde de nickel (NiO) supporté par l'aluminate de nickel ( $NiAl_2O_4$ ) (60%/40%), car il s'agit du composé considéré comme étant une référence [4, 16, 27]. De plus, il présente une forte réactivité ce qui facilitera les mesures expérimentales car de fortes variations de concentration seront observables.

Les réacteurs de type lit fluidisé sont connus pour favoriser les phénomènes d'attrition et présenter, en cas de volumes morts, des phénomènes d'agglomération. De manière à déterminer si la détérioration du matériau est due à d'autres phénomènes que ceux liés à l'utilisation de ce type de réacteurs, un réacteur de type lit fixe à écoulement piston va être utilisé dans cette étude. Ainsi l'impact, sur la structure du matériau, des réactions chimiques et des conditions opératoires comme la température ou les concentrations en réactifs pourra plus précisément être étudié. Il était également envisagé dans ce travail de modéliser le réacteur piston afin de prendre en compte les mécanismes de dégrada-

tion proposés. Cette modélisation permettrait de prédire de manière précise les variations de performances du procédé (profils de concentration en sortie du réacteur, vitesse de consommation du solide, etc.). Cependant, suite à diverses difficultés, uniquement la modélisation de l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène pendant le premier cycle sera présentée dans ce manuscrit. La figure 1.9 représente le fonctionnement du lit fixe dans notre cas d'étude. Les paramètres cinétiques nécessaires à la modélisation du réacteur piston seront déterminés dans un réacteur parfaitement auto-agité.

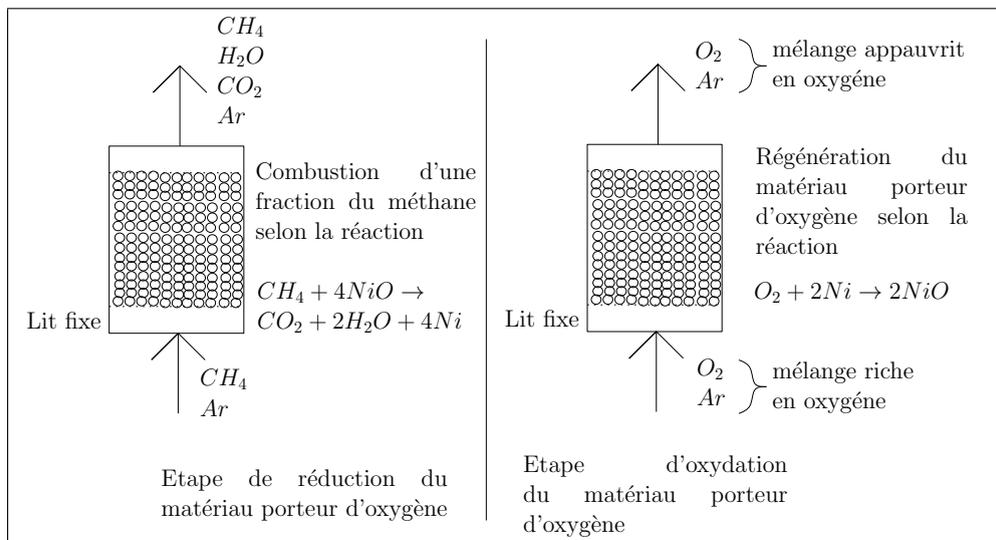


Figure 1.9: Schéma synthétique du montage utilisé pour réaliser le procédé de combustion en boucle chimique (CLC) du méthane ( $CH_4$ ) avec l'oxyde de nickel ( $NiO$ ) supporté par l'aluminate de nickel inerte

De manière à limiter la complexité du système, le méthane ( $CH_4$ ) sera choisi comme réactif afin d'étudier un système réactionnel plus simple et éviter de passer par une étape de gazéification d'un combustible solide.



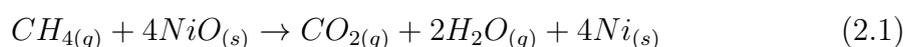
# Chapitre 2

## Mesure expérimentale des cinétiques réactionnelles en réacteur parfaitement agité

### 2.1 Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire portent ainsi sur l'étude de la dégradation d'un matériau porteur d'oxygène utilisé dans le procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique (procédé CLC : "Chemical Looping Combustion"). Le matériau que nous étudierons ici est l'oxyde de nickel ( $NiO$ ) supporté par la phase inerte aluminat de nickel ( $NiAl_2O_4$ ) dans la proportion 60/40. Il est utilisé pour réaliser la combustion du méthane ( $CH_4$ ) dans un réacteur de type lit fixe à écoulement piston. Le procédé CLC se divise en deux étapes :

- une **étape de réduction** du matériau porteur d'oxygène (NiO) selon la réaction générale 2.1,



- une **étape d'oxydation** du matériau permettant de reformer l'oxyde de nickel selon la réaction 2.2.



Afin de décrire au mieux les différents mécanismes responsables de la dégradation du matériau porteur d'oxygène (présentés dans le chapitre 6 page 177) il est important de bien appréhender les différents phénomènes physiques et chimiques se déroulant dans le réacteur. Pour ce faire, une étude du schéma réactionnel et des cinétiques de réactions de chaque étape du procédé (réduction et ré-oxydation de l'oxyde de nickel) est nécessaire. De plus, cette étude cinétique engendre le développement d'un modèle du réacteur qui ne peut fonctionner que si les phénomènes physiques et chimiques pris en compte sont représentatifs de la réalité.

Ainsi, grâce à l'étude expérimentale et théorique préliminaire des cinétiques des réactions, de nombreuses informations sur le comportement des phases gazeuse et solide vont pouvoir être collectées. Pour réaliser cette étude préliminaire, un réacteur parfaitement auto-agité

a été utilisé.

Ce chapitre porte donc sur l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur parfaitement auto-agité (évolution des profils de concentrations des différentes espèces). Après avoir décrit le matériel utilisé pour réaliser ces expériences, l'analyse d'une expérience permettra de choisir le modèle réactionnel représentatif des étapes de réduction de l'oxyde de nickel et d'oxydation du nickel réduit. Finalement, le modèle réactionnel sera utilisé afin d'exploiter et interpréter les résultats expérimentaux.

## 2.2 Choix d'un réacteur

Selon Adanez et al. [23] les équipements les plus utilisés pour étudier des cinétiques réactionnelles sont le réacteur de type lit fixe à écoulement piston ou l'installation d'analyse thermogravimétrique (ATG).

Par exemple, les travaux d'Iliuta et al. [77] portent sur une détermination de paramètres cinétiques dans un réacteur de type lit fixe à écoulement piston. Les paramètres ainsi obtenus sont ensuite validés par modélisation d'un réacteur de type lit fluidisé. Les résultats obtenus se sont avérés très concluants.

Bien que les réacteurs de type lit fixe à écoulement piston soient souvent utilisés pour réaliser des mesures cinétiques, ils présentent de nombreux inconvénients dont les principaux sont listés ci-après :

- la présence de limitations de transfert de matière et de chaleur externes dans le lit provoque des gradients de concentration et de température dans le réacteur difficilement quantifiables,
- la présence de limitations de transfert de chaleur radiales dans le lit peut conduire à de forts gradients thermiques radiaux au sein de ce dernier,
- les concentrations en composés gazeux dans le réacteur sont difficilement mesurables, en effet, seule la concentration en sortie de réacteur est accessible,
- la présence de points chauds en cas de mauvais dimensionnement du lit fixe peut perturber les mesures,
- la phase solide n'est pas homogène tout au long du réacteur,
- la présence de limitation de transfert de matière possible dans les grains de matériaux porteurs d'oxygène.

L'augmentation de la vitesse du gaz circulant dans le réacteur piston (lit fixe à écoulement piston) permet de réduire l'importance des limitations de transferts de matière et de chaleur externes. Et l'utilisation de particules de petites tailles permet de réduire les limitations de transfert de matière internes aux grains. Cependant, l'absence totale de limitations de transfert de matière et de chaleur doit impérativement être contrôlée.

Contrairement au lit fixe à écoulement piston, l'installation d'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'obtenir des informations sur la composition du solide au cours du temps dans le cas où de petites quantités de solide sont utilisées pour assurer une composition homogène de ce dernier.

Cependant, l'ATG présente aussi les inconvénients suivants :

- limitations au transfert de matière et de chaleur à la surface et dans le solide ( $NiO/NiAl_2O_4$ ),
- la concentration gazeuse mesurée lors des expériences ne correspond pas à la concentration réelle à la surface du solide à cause des limitations de transfert de matière,
- la température du solide peut varier au cours d'une expérience.

Gómez-Barea et al. [82] ont montré que l'augmentation de la vitesse du gaz balayant le solide n'est pas suffisante pour empêcher les limitations de transfert de matière. Par conséquent, l'ATG ne serait pas capable de réaliser des mesures précises des cinétiques réactionnelles. Ce qui rend l'utilisation de l'ATG moins intéressante pour notre étude.

Dans cette étude, les mesures cinétiques ne seront réalisées dans aucun de ces deux dispositifs mais dans le réacteur parfaitement auto-agité utilisé par Fleys et al. [83] et développé initialement par David et Matras [84]. En effet, ce réacteur parfaitement agité (RPA) permet d'éviter certains inconvénients majeurs des deux autres réacteurs, comme les limitations de transfert de matière et de chaleur ou l'inhomogénéité des concentrations. L'utilisation de ce type de réacteur permet :

- d'une part d'avoir un meilleur contrôle sur les limitations au transfert externe de matière et de chaleur au niveau du solide. En effet, une forte turbulence permet d'éviter les limitations de transfert de matière et la concentration des gaz sortant du réacteur est égale à la concentration au contact avec le solide,
- d'autre part les informations fournies par ce type de réacteur sont très différentes de celles obtenues lors d'expériences en réacteur de type lit fixe à écoulement piston, comme le montre la figure 2.1. Cette différence sera expliquée ultérieurement et est en grande partie due aux temps de contact entre le gaz réactif et le solide qui diffèrent d'un dispositif à l'autre.

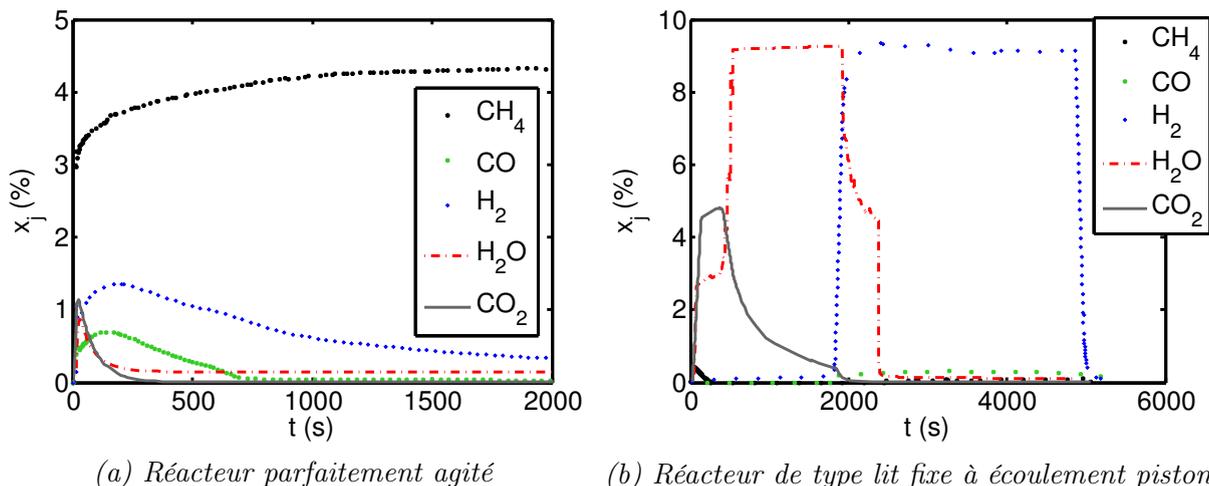


Figure 2.1: Profils de concentrations mesurés en sortie de deux types de réacteurs différents fonctionnant avec des conditions opératoires identiques ( $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $[CH_4]=5\%$ ,  $[H_2O]=0,5\%$ )

Le principal inconvénient de ce réacteur (RPA) est de devoir mettre le matériau porteur d'oxygène sous forme de pastille au lieu de l'utiliser en poudre comme dans les autres

réacteurs. Des limitations diffusionnelles dans la pastille devront donc impérativement être prises en compte lors de l'établissement du modèle du réacteur.

Afin de confirmer la validité des cinétiques déterminées dans ce type de réacteur, des expériences en réacteur piston seront également réalisées. Les résultats obtenus doivent être prévisibles grâce à la modélisation du lit fixe à écoulement piston en utilisant les paramètres déterminés dans le réacteur parfaitement auto-agité. Cette validation du modèle sera présentée dans le chapitre 5 (page 161). Elle permettra également de définir si l'utilisation de ce type de réacteur (RPA) est intéressante pour déterminer les paramètres cinétiques des différentes réactions rencontrées dans le procédé de combustion en boucle chimique.

## 2.3 Matériel et méthode

### 2.3.1 Installation expérimentale

Pour mesurer les paramètres cinétiques des réactions mises en jeu dans le procédé de combustion du méthane en boucle chimique, l'installation utilisée dans les travaux d'Hognon et al. [85] a été adaptée à nos conditions expérimentales. Des appareils d'analyses supplémentaires ont été ajoutés (spectromètre de masse) et des équipements tels que l'humidificateur, détaillés ci-après, ont été mis en place afin d'avoir un meilleur contrôle des paramètres opératoires.

La figure 2.2 représente un schéma de l'installation utilisée pour réaliser les expériences présentées dans ce chapitre.

Les équipements composant cette installation, leur fonctionnement et leur utilisation, vont maintenant être détaillés.

#### 2.3.1.1 Le réacteur

Le réacteur détaillé figure 2.3 a été développé par David et Matras [84]. Il permet d'obtenir un comportement parfaitement agité de la phase gazeuse dans la chambre réactionnelle.

Le réacteur est composé d'une zone de préchauffage (figure 2.3a) permettant au gaz alimentant le réacteur d'être chauffé jusqu'à une température d'environ 100°C inférieure à la température opératoire. Des résistances chauffantes thermocoax sont installées autour du réacteur (figure 2.3b) afin d'assurer une température constante. Une fois préchauffé, le gaz passe à travers une croix d'injection (figure 2.3c) permettant d'augmenter grandement sa vitesse et ainsi d'assurer un comportement parfaitement agité de la phase gazeuse. La chambre réactionnelle est composée d'une demi-sphère de 2,5 cm de rayon supportée par un cylindre de 3,9 cm de hauteur et de même rayon (figures 2.3a et 2.3c). Le matériau est déposé sur un piston support qui s'insère par la partie inférieure du réacteur et vient former le fond de la chambre réactionnelle qui a ainsi un volume de 110  $cm^3$ .

Les gaz passant au contact de la pastille réagissent et sortent rapidement du réacteur. Le temps de passage dans le réacteur a été fixé à 1 seconde pour chaque expérience.

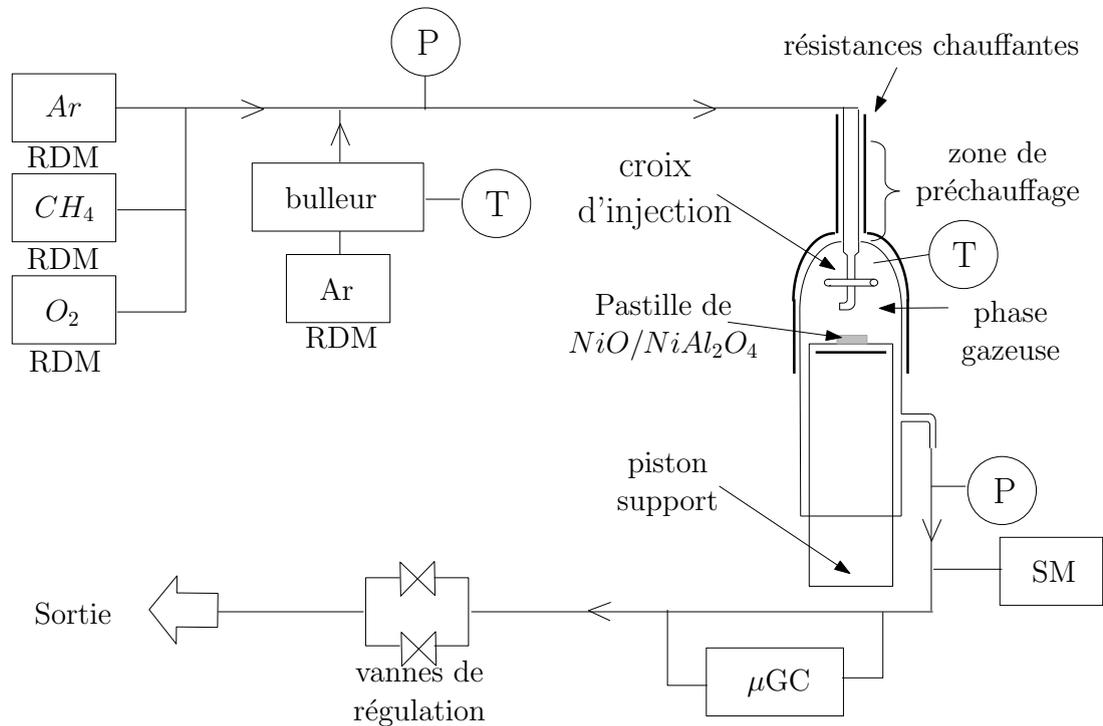


Figure 2.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences de mesure cinétique en réacteur parfaitement agité

Afin de valider le comportement "réacteur parfaitement agité", une expérience de mesure de Distributions des Temps de Séjour a été réalisée (figure 2.4). Un échelon ascendant de concentration de méthane dans un mélange comprenant également de l'argon (passant d'une valeur stationnaire  $C_{CH_4,1}$  à une nouvelle valeur stationnaire  $C_{CH_4,2}$ ) est imposé en entrée du réacteur. Cet échelon ascendant est suivi, après stabilisation du signal, d'un échelon descendant pour revenir à la valeur d'origine.

Le signal obtenu par le spectromètre de masse est sauvegardé en continu. La figure 2.4 présente l'échelon ascendant imposé en entrée du réacteur (en vert). Cet échelon ne présente pas un profil parfait (passage instantané de  $C_{CH_4,1}$  à  $C_{CH_4,2}$ ) mais sa forme réelle a été prise en compte lors de l'étude du signal (bleu) obtenu en sortie de réacteur. Un décalage entre les courbes bleue est verte est observable et ceci est dû à l'hydrodynamique du réacteur. La courbe rouge correspond au signal théorique obtenu en supposant que le réacteur présente un comportement parfaitement agité. Il apparaît donc que le réacteur utilisé présente un comportement parfaitement agité. L'échelon descendant conduit aux mêmes conclusions et ne sera donc pas présenté.

Le matériau utilisé, produit par la société française Marion Technologies, est composé de 60 % d'oxyde de nickel (NiO) et 40 % d'aluminate de nickel ( $NiAl_2O_4$ ). Il est initialement sous forme de poudre (figure 2.5) dont le diamètre moyen en nombre mesuré avec un granulomètre Malvern Mastersizer est de  $167 \mu\text{m}$ . Des mesures de surface BET, représentant la surface de solide accessible au gaz, ont indiqué que le matériau serait peu

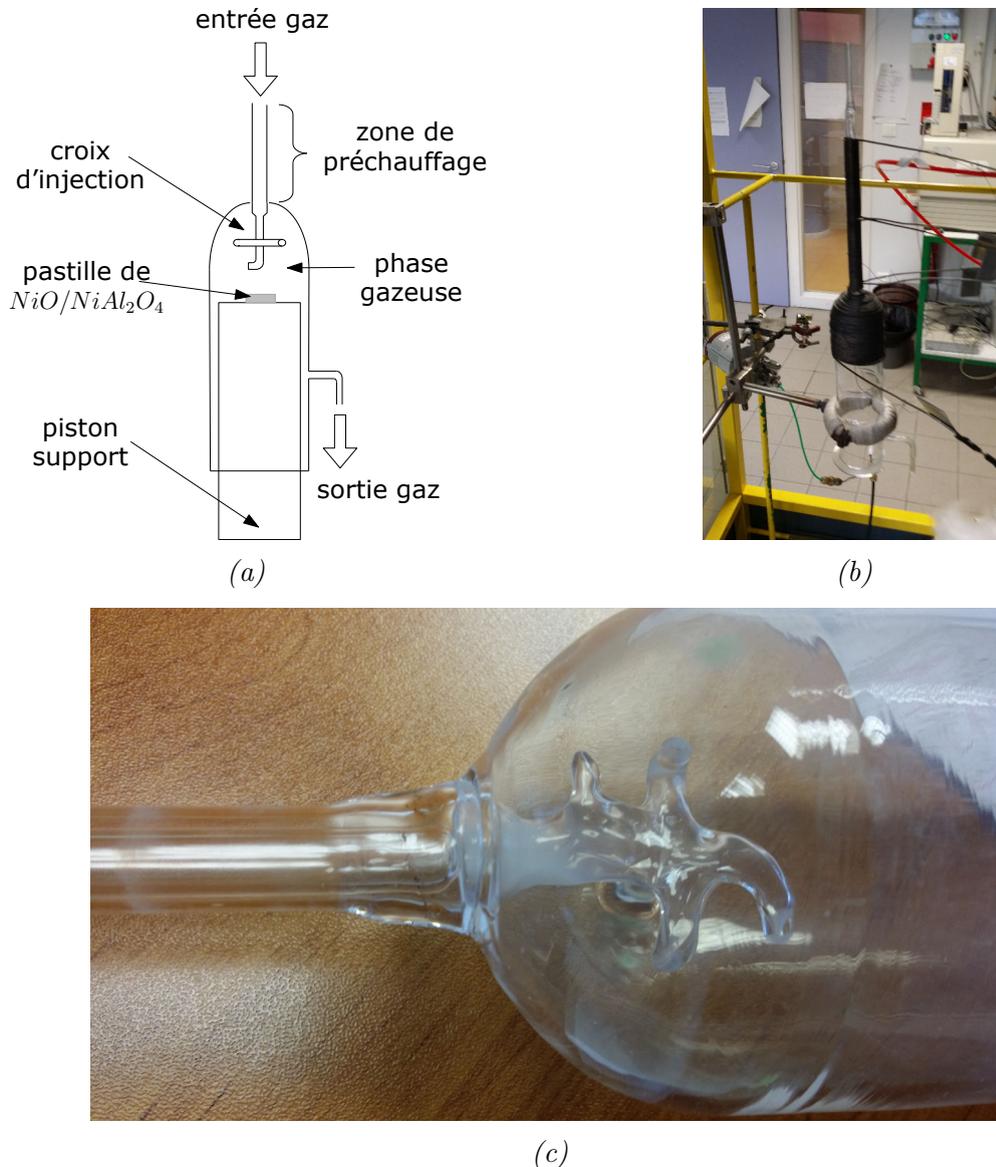


Figure 2.3: Le réacteur parfaitement agité : (a) Schéma du réacteur parfaitement agité utilisé, (b) photographie du réacteur réel équipé de ses résistances chauffantes, (c) croix d'injection

poreux. La surface spécifique du matériau mesurée par adsorption à l'azote est de  $2,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Les fortes vitesses de circulation du gaz dans le réacteur empêchent l'utilisation du matériau sous forme de poudre car il serait automatiquement entraîné par les gaz vers la sortie du réacteur. Pour pallier ce problème, la poudre est mise sous forme de pastille par compression à une force de 230 MPa grâce à une presse hydraulique.

La pastille a, pour la majorité des expériences, les caractéristiques suivantes : un diamètre de 1 cm et une épaisseur de 2 mm pour une masse de 0.5 g de poudre (figure 2.6).

Dans le réacteur, la pastille est chauffée par sa face inférieure grâce à une résistance

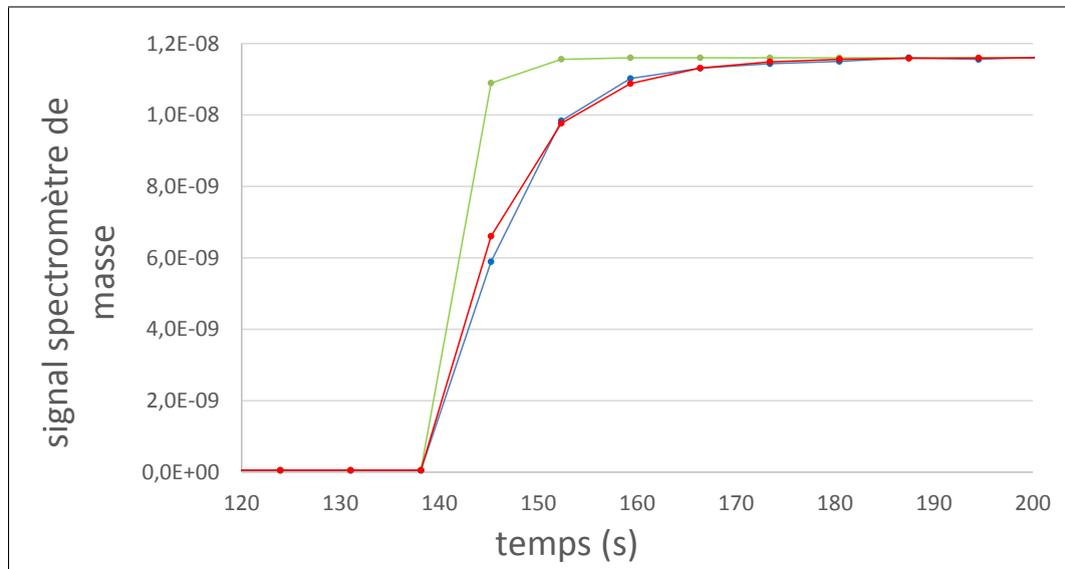


Figure 2.4: Courbes de Distributions des Temps de Séjour. Variation de la concentration de méthane imposée en entrée de réacteur (vert). Signal mesuré en sortie de réacteur (bleu). Signal théorique correspondant à un réacteur parfaitement agité (rouge)

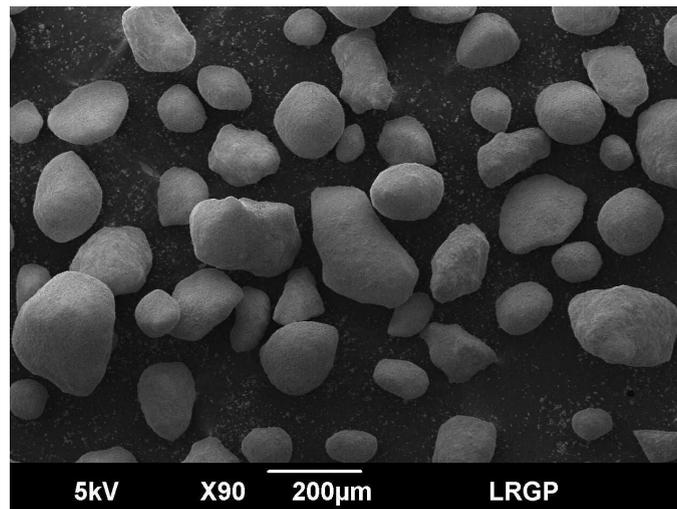


Figure 2.5: Poudre neuve de  $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$  fournie par la société Marion Technologies (photographie prise au microscope électronique à balayage)



Figure 2.6: Pastille obtenue par compression de la poudre neuve

installée dans le piston support, ce qui permet d'en assurer une température constante.

Aucune réaction n'a été constatée dans le réacteur sans la présence d'une pastille

dans les conditions opératoires de cette étude (700-833°C). Le réacteur est donc considéré comme inerte.

### 2.3.1.2 Les régulateurs de débit

Des concentrations allant de 1 à 10 % molaire de méthane ou d'oxygène dans l'argon sont utilisées dans cette étude. Des régulateurs de débit massique Alphagaz ("RDM" sur la figure 2.2) permettent de réguler l'alimentation de l'installation en composés purs (Ar,  $CH_4$  et  $O_2$ ). L'ajustement des débits des régulateurs permet d'obtenir la composition voulue de la phase gazeuse en alimentation du réacteur. Un boîtier de régulation manuelle permet d'ajuster les valeurs des consignes imposées aux régulateurs. Le principe de fonctionnement de chacun de ces débitmètres repose sur le principe de mesure thermique du débit massique. Il est décrit en annexe 1.1 page 209.

Un étalonnage des quatre RDM a été effectué à l'aide d'un débitmètre à bulles pour connaître le débit réel envoyé vers le réacteur. L'étalonnage est présenté en annexe 3 page 219. Sur la figure 2.2, deux régulateurs servent à ajuster des débits d'argon. Ceci est dû au fait qu'il est possible de faire passer une partie ou la totalité du courant d'argon dans un bulleur pour le charger en eau afin d'étudier l'impact de la concentration en eau sur les réactions observées. Le régulateur alimentant le bulleur sera nommé argon "bulleur" alors que l'autre régulateur sera nommé argon "sec".

### 2.3.1.3 Le bulleur

L'argon utilisé lors des manipulations contient une humidité absolue de 0,1 % environ (0,1 mole d'eau pour 99,9 moles d'argon). De manière à étudier l'impact d'une plus grande concentration d'eau sur le procédé, l'humidité des gaz entrant dans le réacteur peut être modifiée grâce à la mise en place d'un bulleur traversé par le courant appelé "argon bulleur". Le bulleur est un bain thermostaté où l'argon bulle dans l'eau à une température fixe afin de se charger en humidité. La quantité d'eau ajoutée dans l'argon dépend de deux facteurs :

- la température du bain thermostaté (une plus haute température augmente la quantité d'eau évaporée),
- la variation de débit du courant "argon bulleur".

En pratique, la température du bulleur est toujours fixée à la même valeur et le débit d'argon "bulleur" est modifié car ce paramètre permet d'avoir un plus grand impact sur la quantité d'eau injectée dans le réacteur.

## 2.3.2 Les méthodes d'analyse

La composition des gaz sortant du réacteur est mesurée à chaque instant grâce au couplage d'un spectromètre de masse (SM) (informations qualitatives en continu) et d'un micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu$ GC) (informations quantitatives ponctuelles). Le signal qualitatif du spectromètre de masse est calibré pour chaque composé gazeux tout au long de l'expérience grâce aux mesures quantitatives du  $\mu$ GC. Le micro-chromatographe étant incapable de mesurer la concentration d'eau dans le flux

sortant du réacteur, un capteur d'humidité a été utilisé pour faire une calibration du signal du spectromètre de masse après chaque expérience. Cette technique d'analyse a pour objectif de déterminer à chaque instant la concentration des différents gaz sortant du réacteur.

### 2.3.2.1 Le spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique permettant d'identifier et de mesurer qualitativement des espèces chimiques gazeuses grâce à la mesure de leur masse molaire (description de son fonctionnement en annexe 1.2 page 210).

Le signal fourni par l'appareil dépend de l'espèce analysée et est proportionnel à la concentration de cette espèce dans le mélange gazeux prélevé. Toutefois, le signal ne peut être quantitatif sans une calibration préliminaire. Le diazote et le monoxyde de carbone ayant la même masse molaire ( $28 \text{ g mol}^{-1}$ ), il n'est pas possible d'utiliser l'azote comme gaz neutre dans notre installation. C'est pour cette raison que de l'argon est utilisé comme gaz diluant à la place de l'azote. Au vu du nombre restreint de molécules à analyser ( $CO$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ), il est possible d'obtenir un signal spécifique à chaque molécule et ainsi d'obtenir l'évolution qualitative des titres molaires de chaque espèce en fonction du temps.

### 2.3.2.2 Le micro-chromatographe en phase gazeuse ( $\mu GC$ )

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse permettant de séparer et d'identifier des molécules gazeuses grâce à leurs différences d'affinité avec une phase stationnaire (solide ou liquide) [86].

Le principe de fonctionnement de cette méthode d'analyse est détaillé en annexe 1.3 page 210.

Le signal fourni pour chaque composé est proportionnel au titre molaire du composé dans le mélange prélevé. Cependant, un étalonnage de l'appareil est nécessaire pour obtenir des données quantitatives fiables. Pour ce faire, quatre bouteilles de gaz étalons, avec des concentrations connues et précises des différentes espèces d'intérêt de notre étude, ont été utilisées. La gamme de concentration étudiée varie de 0.1% jusqu'à 43.7% pour les différentes espèces. L'étalonnage ainsi réalisé est détaillé en annexe 4 page 230.

### 2.3.2.3 Couplage des deux appareils

De manière à obtenir un signal quantitatif en continu, les mesures ponctuelles du  $\mu GC$  sont utilisées pour calibrer le signal du spectromètre de masse.

Le signal fourni par le spectromètre de masse est proportionnel au titre molaire de l'espèce dans le mélange gazeux analysé. Ainsi, pour chaque espèce ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  et  $CH_4$ ) quantifiée grâce au  $\mu GC$ , des valeurs du titre molaire à différents moments de l'expérience sont connues. La définition d'une relation linéaire entre le signal du spectromètre de masse et les valeurs indiquées par le  $\mu GC$  permet d'obtenir une droite de calibration.

Afin de valider cette méthodologie une expérience a été réalisée. Une rampe de concentration de méthane dilué dans l'argon (de 12 % à 0 %) a été imposée en entrée du réacteur et la concentration de méthane sortant de l'installation a été mesurée par spectrométrie de masse et micro-chromatographie en phase gazeuse. Une droite de calibration est définie pour que les valeurs du signal du spectromètre de masse aux plateaux soient égales à 12 % et 0 %. Si la relation linéaire de correspondance des signaux du spectromètre de masse et du  $\mu\text{GC}$  est fondée tous les points de concentrations intermédiaires (entre 12 et 0 %) mesurés par les deux appareils devraient correspondre.

La courbe obtenue lors de ce test est représentée en figure 2.7. Une correspondance parfaite est obtenue, il est donc bien possible de calibrer le signal du spectromètre de masse grâce au  $\mu\text{GC}$ .

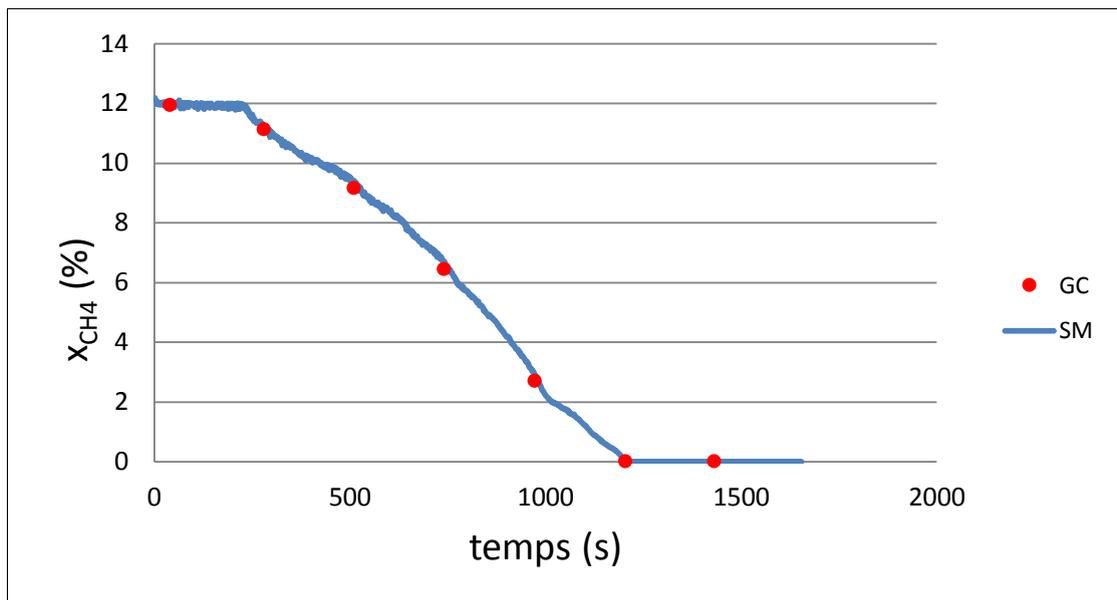


Figure 2.7: Expérience de validation de la méthode de calibration du spectromètre de masse

Le  $\mu\text{GC}$  étant dans l'incapacité de mesurer la concentration d'eau, un capteur d'humidité a été utilisé pour calibrer le signal du spectromètre de masse. Suivant le même principe que pour les autres composés, des plateaux de concentration d'eau ont été réalisés et une droite de calibration permettant de déterminer les valeurs du signal du spectromètre de masse a été déterminée.

La détermination de la teneur en eau dans les courants gazeux a été réalisée à l'aide d'un capteur d'humidité de marque « testo ». Cet appareil permet de mesurer l'humidité relative (%HR) et la température (T) d'un gaz en continu. Le calcul du titre molaire d'eau est fait à partir de la définition de l'humidité relative (relation 2.4) en considérant le gaz comme parfait.

$$\%HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (2.3)$$

$$= \frac{x_{H_2O} P_{tot}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (2.4)$$

Et selon la loi d'Antoine :

$$P_{sat}(T) = 10^{A + \frac{B}{C+T}} \quad (2.5)$$

Avec :  $x_{H_2O}$  le titre molaire en eau (-), %HR le taux d'humidité du gaz (%),  $P_{H_2O}$  la pression partielle en eau dans le gaz (bar),  $P_{sat}(T)$  la pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air à une température T donnée (bar), T la température du gaz (K),  $P_{tot}$  la pression totale du gaz (bar), A, B et C les paramètres de la loi d'Antoine égaux à 5,20389, 1733,926 K et 233,665 K respectivement [87].

Le capteur utilisé ici est adapté aux mesures de l'humidité dans l'argon car Koglbauer et Wendland [88] ont montré que les proportions d'eau mesurables dans l'argon à pression atmosphérique sont similaires à celles mesurables dans l'air.

### 2.3.3 Protocole expérimental

Les expériences réalisées dans cette étude ont pour but de définir un mécanisme réactionnel pour chacune des deux étapes de réduction et d'oxydation du matériau porteur d'oxygène de ce procédé. Elles permettent également de valider le choix de ce mécanisme grâce à l'étude des résultats expérimentaux obtenus en faisant varier les paramètres opératoires. De plus, ces expériences vont permettre de déterminer les paramètres cinétiques des réactions mises en jeu lors de ces deux étapes.

De manière à réaliser une comparaison pertinente des résultats, une expérience de référence a été définie pour l'étape de réduction du matériau ainsi que pour l'étape d'oxydation. Les conditions opératoires de ces expériences de référence sont présentées dans les tableaux 2.1 et 2.2.

Paramètres opératoires	Température T (°C)	Proportion de Méthane $x_{CH_4}$ (%)	Proportion d'eau $x_{H_2O}$ (%)	Masse de matériau porteur d'oxygène $m_{mpo}$ (g)	Débit volumique total $Q^{in}$ ( $m^3 s^{-1}$ )
valeur	~800	~5	~0,1	~0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Tableau 2.1: Expérience de référence pour l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène. NB : Les concentrations, température et masse de matériau exactes ont été mesurées expérimentalement

Paramètres opératoires	Température T (°C)	Proportion d'oxygène $x_{O_2}$ (%)	Masse de matériau porteur d'oxygène $m_{mpo}$ (g)	Débit volumique total $Q^{in}$ ( $m^3 s^{-1}$ )
valeur	~800	~5	~0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$

Tableau 2.2: Expérience de référence pour l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène. NB : Les concentrations, température et masse de matériau exactes ont été mesurées expérimentalement

Ainsi, chaque expérience est représentée par une température, une concentration d'alimentation en réactif ( $CH_4$ ,  $H_2O$  ou  $O_2$ ) et une masse d'échantillon. Afin d'assurer un comportement parfaitement agité du réacteur, le temps de passage a été fixé à 1 seconde pour toutes les expériences. Le débit volumique utilisé dans les conditions opératoires

du réacteur (température et pression) sera donc maintenu constant pour toutes les expériences. Il n'a pas été possible de faire diminuer ce temps de passage pour certaines expériences à cause de contraintes techniques (trop forte pression en amont du réacteur), ni de l'augmenter car le comportement parfaitement agité ne serait plus assuré.

Dans le tableau 2.1, une petite quantité d'eau est présente en alimentation du réacteur lors de l'étape de référence. Cette eau est due à l'humidité résiduelle de l'argon et n'a pu être évitée. L'impact de cette quantité d'eau sur les résultats reste cependant très limité. Aucun courant d'argon ne passe par le bulleur pour l'expérience de référence. Les tableaux 2.3 et 2.4 présentent les autres expériences réalisées dans cette étude. Il est important de noter qu'une pastille composée de poudre neuve (n'ayant jamais réagi) a été utilisée pour chacune des expériences. La pastille obtenue après chaque cycle de réduction/oxydation n'étant donc jamais réutilisée.

n° red	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{CH_4}$ (%)	$x_{H_2O}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° ox
1	Référence	~800	~5	~0,1	~0,5	1, 1 · 10 <sup>-4</sup>	1
2	Fraction de méthane	~800	~1	~0,1	~0,5		
3			~10				
4	Fraction d'eau	~800	~5	~1	~0,5		4
5	Température	~700	~5	~0,1	~0,5		5
6		~750					6
7		~850					7
8	Masse de pastille	~800	~5	~0,1	~1		7

Tableau 2.3: Expériences réalisées pour caractériser l'étape de réduction

n° ox	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{O_2}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° red
1	Référence	~800	~5	~0,5	1, 1 · 10 <sup>-4</sup>	1
2	Fraction d'oxygène	~800	~1	~0,5		
3			~10			
4	Température	~700	~5	~0,5		5
5		~750				6
6		~850				7
7	Masse de pastille	~800	~5	~1		8

Tableau 2.4: Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation

Une expérience se déroule de la manière suivante :

- Vérification à froid (température ambiante) des compositions en méthane ( $x_{CH_4}$ ) et en oxygène ( $x_{O_2}$ ) obtenues avec les réglages des RDM choisis pour l'expérience : établissement et stabilisation des débits et de la concentration, mesures avec le  $\mu$ GC de la concentration en méthane, puis en oxygène,
- mise en place de la pastille de masse  $m_{mpo}$ ,
- inertage à l'argon,
- chauffage à la température voulue  $T$ , toujours sous argon,

- ajout du débit de méthane,
- mesure en continu avec le spectromètre de masse et toutes les 4 minutes avec le  $\mu$ GC,
- une fois la réaction de réduction de l’oxyde de nickel terminée, coupure de l’alimentation en méthane : inertage,
- une fois le réacteur inerté (vérifié avec le spectromètre de masse et le micro-chromatographe en phase gazeuse), ajout du courant d’oxygène,
- mesure en continu avec le spectromètre de masse et toutes les 4 minutes avec le  $\mu$ GC,
- une fois la réaction terminée, coupure de l’alimentation en oxygène et du chauffage du réacteur, diminution du débit d’argon de trois quarts,
- une fois le réacteur proche de 100 °C, coupure de l’alimentation d’argon.

Ce même protocole sera appliqué à chacune des expériences présentées dans les tableaux 2.3 et 2.4.

Un temps d’expérience de 2000 secondes pour l’étape de réduction de l’oxyde de nickel permet de consommer l’intégralité de l’oxygène disponible dans ce dernier.

## 2.4 Choix d’un mécanisme réactionnel

Le choix d’un mécanisme réactionnel est indispensable pour décrire les phénomènes observés dans le réacteur et réaliser la détermination de paramètres cinétiques. Afin de choisir de manière la plus précise possible les réactions à prendre en compte dans ce mécanisme, les résultats des expériences de référence vont être analysés. Pour ce faire, il faut en premier lieu déterminer les réactions potentielles pouvant avoir lieu dans le réacteur. Dans la suite de cette partie nous dissocierons l’étape de réduction de l’oxyde de nickel de l’étape d’oxydation du nickel réduit.

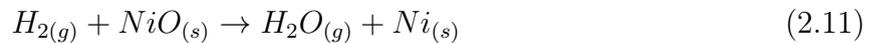
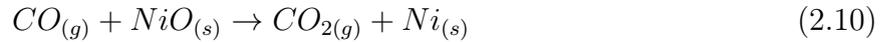
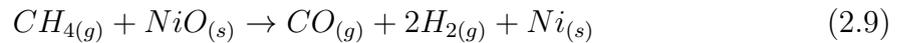
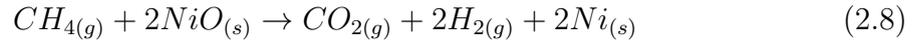
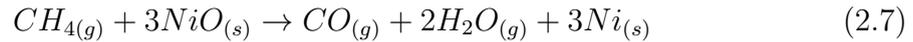
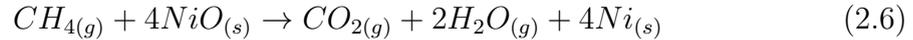
### 2.4.1 Etape de réduction de l’oxyde de nickel

#### 2.4.1.1 Mécanismes réactionnels proposés dans la littérature

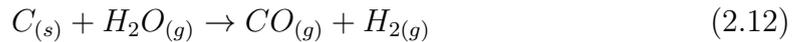
Le procédé de combustion du méthane avec l’oxyde de nickel a été étudié par de nombreux auteurs [23, 60, 62, 77, 89–91]. Plusieurs mécanismes réactionnels ont été décrits et plus particulièrement concernant l’étape de réduction du procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique.

Les réactions suivantes sont celles proposées le plus régulièrement dans la littérature pour expliquer les phénomènes observés. Elles peuvent être classées en trois parties.

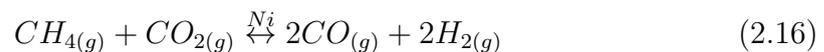
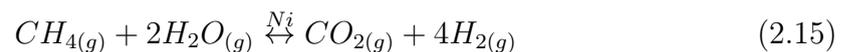
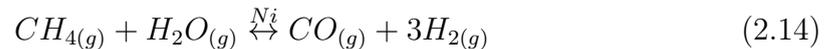
- réactions gaz-solide mettant en oeuvre l'oxyde de nickel :



- réactions gaz-solide impliquant le dépôt de carbone :



- réactions gazeuses catalysées par le nickel réduit :



Toutes ces réactions ne sont pas indépendantes les unes des autres. Par exemple, la réaction 2.14 est la combinaison des réactions 2.12 et 2.17. Dans le but de développer un modèle comprenant uniquement des réactions indépendantes, il est important d'éliminer certaines des réactions sus-citées.

L'analyse des profils de concentration obtenus lors de l'expérience de référence permet de choisir les réactions les plus représentatives des phénomènes observés.

#### 2.4.1.2 Etude d'une expérience de référence

La figure 2.8 présente l'évolution temporelle de la concentration de chaque espèce gazeuse durant les 2000 secondes de l'expérience de référence de l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène. Le temps initial correspond au moment de l'injection du méthane dans le réacteur à une concentration fixe de 5 %.

La proportion de méthane en sortie de réacteur est très basse en début d'expérience, pour ensuite rapidement augmenter avant d'atteindre un palier à une valeur de 4.3 % environ. Un dépôt de carbone a été observé à la surface de la pastille après quelques minutes de réaction. Sa présence a été confirmée lors de l'étape d'oxydation du matériau car une production de monoxyde et de dioxyde de carbone a été constatée en sortie de réacteur. En effet, lors de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène, seule la combustion du carbone peut engendrer la production de dioxyde et de monoxyde de carbone.

Au vu des profils de concentrations des espèces gazeuses, le procédé de combustion du méthane peut être découpé en trois étapes distinctes.

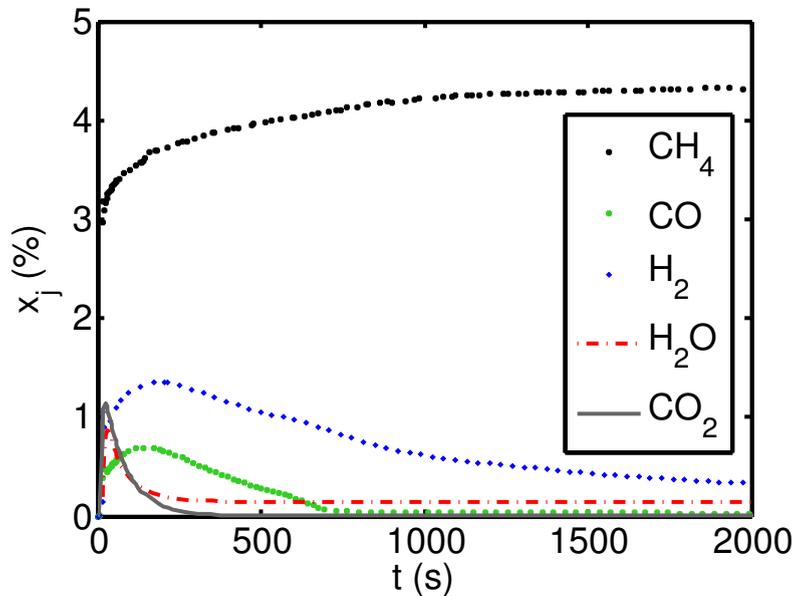


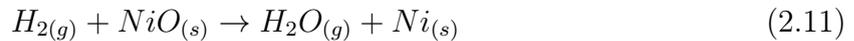
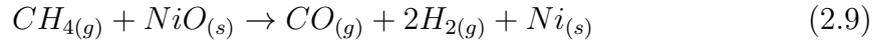
Figure 2.8: Expérience de référence de l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène dans le RPA

- Etape 1 (entre 0 et approximativement 100 secondes) : l'oxyde de nickel est facilement accessible par les composés gazeux, et des composés totalement oxydés tels que le dioxyde de carbone et l'eau sont produits (courbes grises et rouges sur la figure 2.8). Lorsque le temps augmente, le nickel réduit devient plus aisément accessible que l'oxyde de nickel. Ceci a pour conséquence de modifier les réactions prédominantes dans le procédé. Les vitesses de réactions catalytiques sont de plus en plus importantes ce qui correspond au début de l'étape 2.
- Etape 2 (après environ 100 secondes) : L'oxyde de nickel encore présent permet de produire des composés totalement oxydés comme lors de l'étape 1. Cependant, la présence de nickel réduit catalyse la réaction de craquage du méthane qui engendre un dépôt de carbone. Ce dernier réagit ensuite avec les composés totalement oxydés pour former du monoxyde de carbone ( $CO$ ) et de l'hydrogène ( $H_2$ ). A la fin de cette étape, après environ 750 secondes, l'oxyde de nickel est totalement consommé ce qui marque la disparition complète du dioxyde de carbone et l'arrêt de la production d'eau et de monoxyde de carbone.
- Etape 3 (à partir de 750 secondes). Seules les réactions de craquage du méthane et d'oxydation du carbone par l'eau ont encore lieu. La quantité d'eau présente en alimentation du réacteur étant très faible, l'oxydation du carbone par l'eau est une réaction minoritaire. Ceci explique que le titre molaire du monoxyde de carbone (uniquement produit par cette réaction dans cette étape) soit très faible également. La production d'hydrogène observée dans cette expérience est donc principalement due au craquage du méthane. De plus, la comparaison du flux molaire d'hydrogène sortant du réacteur avec le flux de méthane consommé valide l'hypothèse que la réaction de craquage reste prédominante.

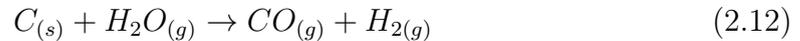
### 2.4.1.3 Mécanisme réactionnel choisi

L'exploitation de cette analyse permet de faire une sélection représentative des réactions se produisant dans l'étape de réduction de l'oxyde de nickel.

- Etape 1 : production de composés totalement oxydés par réaction du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone avec l'oxyde de nickel,



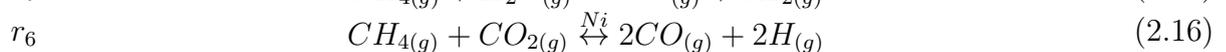
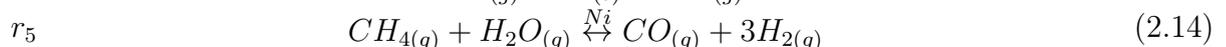
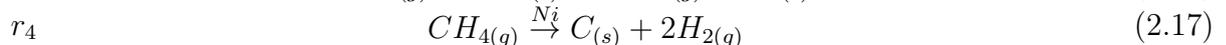
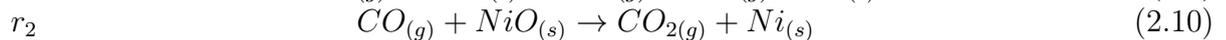
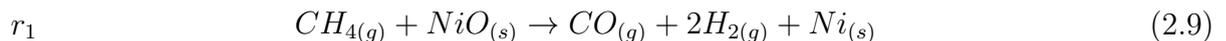
- Etape 2 et 3 : production de carbone par craquage catalytique du méthane accompagné de l'oxydation du carbone par l'eau et de l'équilibre de Boudouard.



La réaction de craquage du méthane est une réaction majoritaire dans notre cas. Il est donc possible de remplacer les réactions 2.12 et 2.13 par les réactions de reformage du méthane à la vapeur (2.14) ou au dioxyde de carbone (2.16). De plus, Adanez et al. [23] ont indiqué que le carbone était un composé intermédiaire de ces deux réactions, ce qui valide nos choix.

Expérimentalement, la quantité de carbone peut rester proche de zéro sur une période de temps relativement longue lorsqu'il y a compétition entre les réactions d'élimination du carbone et la réaction de craquage du méthane. Cette variation proche de zéro entraîne des problèmes numériques qui sont ainsi évités en considérant les réactions 2.14 et 2.16 au lieu des réactions 2.12 et 2.13.

Le système réactionnel final est donc le suivant :



La production de carbone est représentée par la réaction 2.17 avec une vitesse  $r_4$ . Dans cette étude le carbone est produit en excès lors des expériences. Nous considérons donc que la vitesse de réaction  $r_4$  représente la production totale de carbone mais qu'une partie de ce carbone est consommée par les réactions 2.14 ( $r_5$ ) et 2.16 ( $r_6$ ), ce qui donne une production réelle de carbone égale à  $r_4 - r_5 - r_6$ .

Dans un grand nombre d'études, de l'eau ou du dioxyde de carbone sont ajoutés en

alimentation du réacteur, afin d'éviter ce dépôt de carbone [23, 91]. Ceci se traduirait ici par une augmentation des vitesses  $r_5$  ou  $r_6$  de telle sorte que leurs valeurs deviendraient supérieures à  $r_4$ .

## 2.4.2 Etape d'oxydation du nickel réduit

L'étape d'oxydation du nickel réduit est beaucoup moins étudiée dans la littérature et les mécanismes proposés sont beaucoup plus simples. Cependant une analyse détaillée des résultats expérimentaux est tout de même nécessaire.

### 2.4.2.1 Mécanismes réactionnels proposés dans la littérature

Les réactions suivantes sont proposées dans la littérature pour décrire les phénomènes chimiques observés.



Une seule réaction permet de représenter l'oxydation du nickel. En revanche, deux réactions indépendantes doivent être choisies pour représenter le comportement de l'élimination du carbone déposé sur le nickel réduit. Afin de choisir lesquelles, il est nécessaire d'étudier les résultats de l'expérience de référence.

### 2.4.2.2 Etude d'une expérience de référence

Les profils de concentrations des trois espèces gazeuses mesurées en sortie du réacteur sont présentés en figure 2.9.

Dans ces conditions, il apparaît que la production de dioxyde de carbone est favorisée par rapport à celle de monoxyde de carbone. Un premier mécanisme réactionnel potentiel est de combiner l'oxydation du carbone en monoxyde de carbone à l'oxydation de ce dernier en dioxyde de carbone. Cependant, les autres mécanismes possibles ne sont pas exclus de manière certaine. Afin de choisir précisément le mécanisme réactionnel il a été nécessaire d'étudier également les résultats obtenus avec les conditions de référence dans le lit fixe à écoulement piston (présenté au chapitre 4 page 117). Pour une même température et une même concentration en oxygène en alimentation du réacteur, la courbe décrivant les variations de concentration des mêmes espèces en sortie du réacteur piston, est présentée en figure 2.10. Il est à préciser que l'étape de réduction qui précède l'oxydation dans le réacteur lit fixe à écoulement piston a été réalisée dans les conditions de référence également. L'information la plus importante à relever sur cette figure est que contrairement au réacteur parfaitement agité, le monoxyde de carbone est majoritaire par rapport au dioxyde de carbone dans le lit fixe à écoulement piston. Les concentrations de

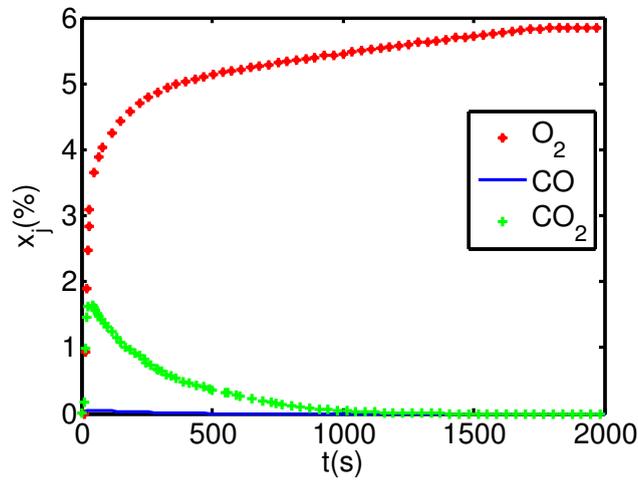


Figure 2.9: Expérience de référence de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène dans le RPA (conditions opératoires du tableau 2.4 page 70)

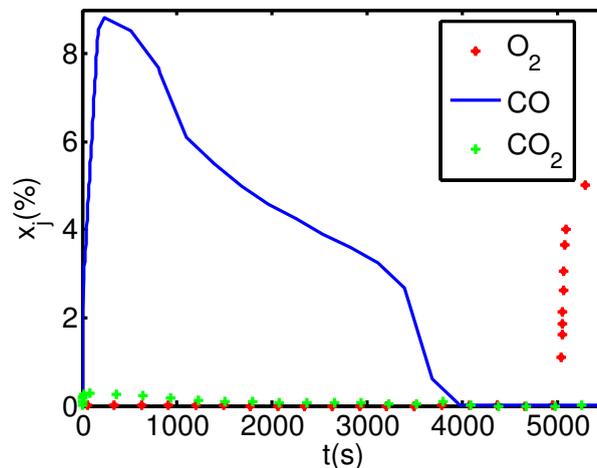


Figure 2.10: Expérience de référence de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène dans le lit fixe à écoulement piston

monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone à l'équilibre de Boudouard (réaction 2.25) peuvent aussi être prédites par calcul. Lorsque nous réalisons ce calcul il apparaît que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont à l'équilibre pendant une grande partie de l'expérience réalisée en réacteur piston.

La forte différence de comportement des profils de concentration de monoxyde et dioxyde de carbone dans les deux réacteurs s'explique simplement par le fait que le temps de contact du gaz avec le solide diffère énormément d'un réacteur à l'autre. En effet, dans le réacteur parfaitement agité, le gaz qui entre dans le réacteur effleure la surface de la pastille avant de quitter le réacteur ; alors que dans le réacteur piston, le gaz doit traverser toute la poudre présente dans le réacteur avant de pouvoir sortir de ce dernier. Le temps de contact permet ou non de laisser le temps aux dioxyde et monoxyde de carbone de se mettre à l'équilibre avec le carbone selon la réaction de Boudouard (2.25). Le dioxyde de

carbone, formé rapidement dans le RPA, continue donc à réagir dans le réacteur piston avec le carbone pour donner le monoxyde de carbone.

### 2.4.2.3 Mécanisme réactionnel choisi

Suite à ces observations le mécanisme réactionnel choisi permettant d'expliquer le comportement des deux types de réacteurs est composé des trois réactions suivantes :



La première réaction permet de réoxyder le nickel réduit. La deuxième produit le dioxyde de carbone présent en sortie du réacteur parfaitement agité. La dernière permet quant à elle, si le temps de contact entre le dioxyde de carbone et le carbone est assez long, d'établir un équilibre entre les espèces carbonées ( $CO_2$ ,  $CO$  et  $C$ ).

## 2.5 Résultats expérimentaux

Cette partie se consacre ainsi à l'étude des résultats expérimentaux afin de valider les modèles cinétiques choisis et de décrire les phénomènes physiques et chimiques observables dans le réacteur parfaitement agité. Nous rappelons que pour chaque expérience une nouvelle pastille composée de poudre neuve était utilisée.

### 2.5.1 Etude de la répétabilité

Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats présentés dans ce mémoire, une étude de répétabilité des expériences a été réalisée. Pour ce faire l'étape de réduction de l'oxyde de nickel a été reproduite quatre fois et les résultats obtenus sont comparés sur les figures 2.11a, 2.11b et 2.11c.

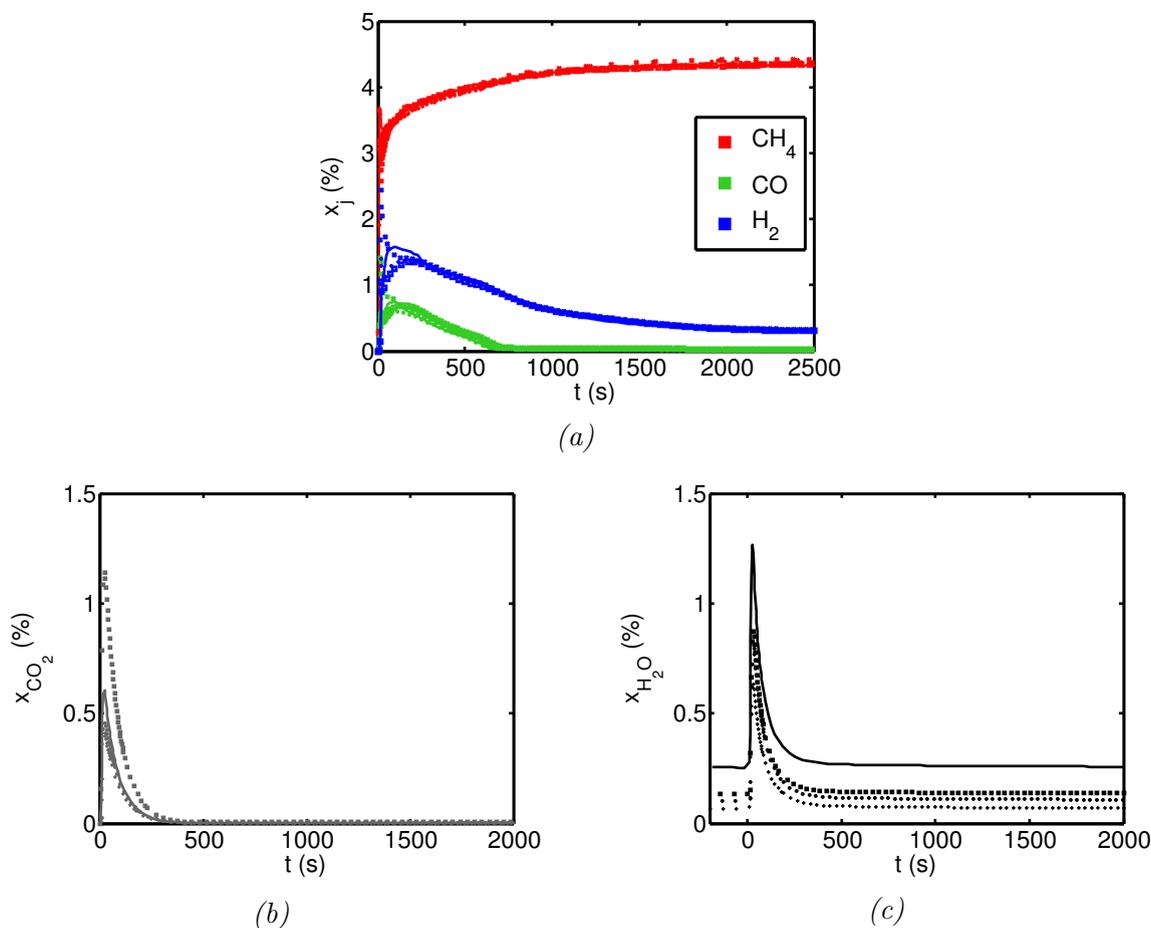


Figure 2.11: Répétabilité des signaux de CH<sub>4</sub>, CO et H<sub>2</sub> (a), CO<sub>2</sub> (b) et H<sub>2</sub>O (c) pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel dans les conditions de référence (4 expériences)

La répétabilité des expériences est très bonne au vu de la superposition des courbes présentées en figure 2.11. Ainsi toutes les expériences présentées ci-après n'ont été réalisées qu'une seule fois.

## 2.5.2 Impact des différents paramètres opératoires sur les profils de concentrations observés

Dans cette partie, les résultats concernant l'étape de réduction de l'oxyde de nickel sont analysés séparément de l'étape d'oxydation.

### 2.5.2.1 Etape de réduction de l'oxyde de nickel

Différents paramètres opératoires vont être détaillés dans cette partie. L'impact de la température, des concentrations en réactifs et de la masse de matériau porteur d'oxygène sur la vitesse de consommation de l'oxyde de nickel et sur la quantité de carbone déposée est étudié.

Pour la grande majorité des expériences (sans ajout d'eau) peu d'informations pertinentes

ne peuvent être obtenues à partir de l'évolution de la concentration d'eau dans le réacteur car l'humidité du gaz alimentant le réacteur varie d'une expérience à l'autre et la production d'eau dans le réacteur reste relativement faible. Même si cette variation est relativement faible elle empêche une exploitation précise des résultats.

### *Impact des concentrations en réactifs*

Dans le tableau 2.3 page 70 se trouvent les conditions opératoires des expériences réalisées afin d'étudier l'impact des concentrations en réactifs sur les résultats expérimentaux.

La figure 2.12 représente l'évolution des profils de concentration des espèces gazeuses pour différentes concentrations de méthane en alimentation (de 1 à 10 %).

Comme il était possible de l'imaginer, plus la concentration de méthane en alimentation du réacteur est faible, plus le temps nécessaire à la consommation de l'oxyde de nickel est important. Ceci se traduit par une production d'eau et de dioxyde de carbone sur une plus grande période de temps. Cependant, la quantité d'espèces produites diminue lorsque moins de réactif est utilisé.

Cette figure met également en avant le fait que l'utilisation d'une quantité de méthane alimentant le réacteur plus faible conduit à une diminution des vitesses de réaction. Ceci se traduit par une production d'une quantité plus faible de monoxyde de carbone et d'hydrogène pendant une période de temps plus longue. Par conséquent, plus la concentration de méthane augmente plus l'oxyde de nickel est consommé rapidement.

La quantité d'hydrogène produite par rapport à la quantité de méthane injectée dans le réacteur diminue lorsque la concentration de méthane en alimentation du réacteur augmente. De plus, à forte concentration de méthane, la production d'hydrogène décroît plus rapidement avec le temps. Ceci s'expliquerait par le fait que la quantité de carbone déposée est plus importante aux fortes concentrations de méthane (voir tableau 2.5) et provoquerait ainsi un phénomène de désactivation des réactions plus marqué. Ce phénomène de désactivation dû au carbone a été observé par Villacampa et al. [92]. Ils ont également mis en avant qu'une augmentation de la concentration de méthane provoquait une désactivation plus importante du nickel réduit catalysant la réaction de craquage.

Les quantités de carbone déposées ont été obtenues par intégration des profils de concentration de monoxyde et dioxyde de carbone mesurés au cours du temps lors de l'étape de régénération du matériau suivant les étapes de réduction étudiées ici.

$x_{CH_4}$ (%)	1	5	10	5
$x_{H_2O}$ (%)	0,1	0,1	0,1	1,1
Quantité de carbone déposée $n_c$ (mol)	$9,19 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$5,96 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2.5: Quantités de carbone déposées sur le matériau porteur d'oxygène après l'étape de réduction pour différentes concentrations en réactifs

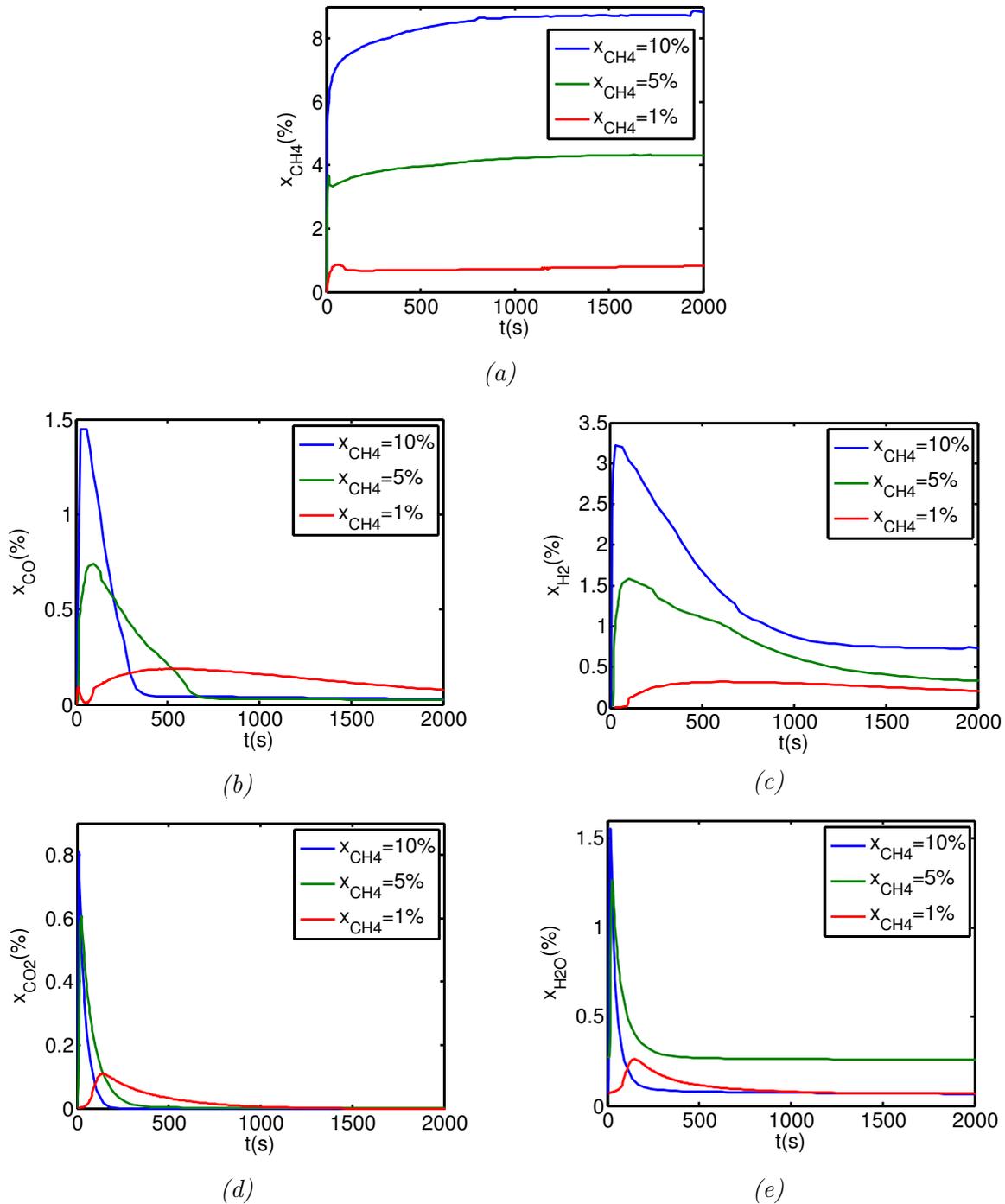


Figure 2.12: Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour trois concentrations d'alimentation de méthane différentes

Sur la figure 2.13 il semble qu'une quantité plus importante de dioxyde de carbone soit produite lorsque le titre molaire en eau est faible. Cette observation est faussée par le fait que les profils présentés sont des profils de titres molaires (%). En multipliant par 10 la quantité d'eau, les titres molaires des autres espèces, dont le dioxyde de carbone, sont

forcément plus faibles même si la quantité produite de ces espèces est identique quelle que soit l'expérience.

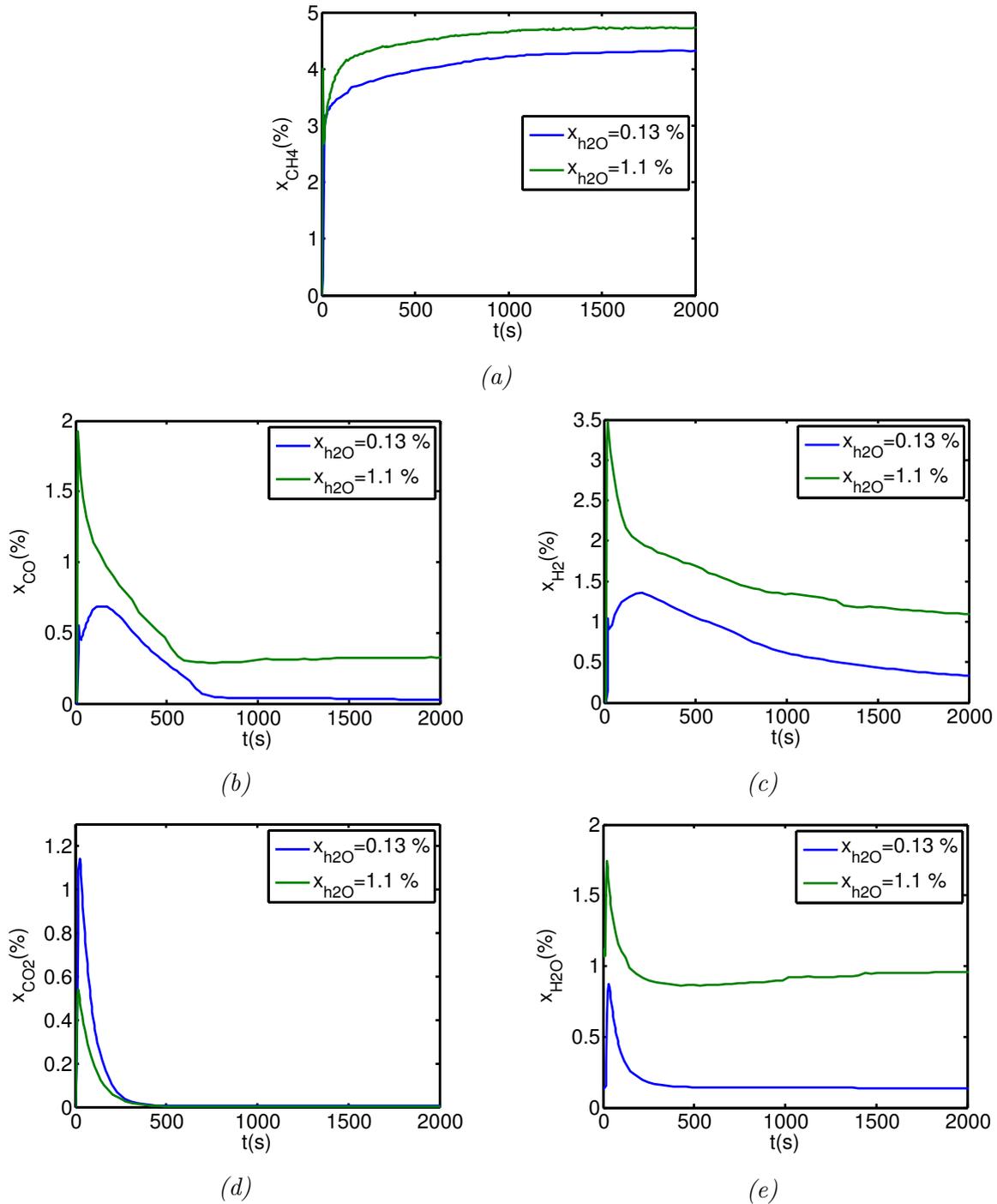


Figure 2.13: Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour deux concentrations d'alimentation d'eau différentes

Une même quantité d'oxyde de nickel était présente dans le réacteur pour les deux

expériences. Le dioxyde de carbone et l'eau sont uniquement produits par réaction de l'hydrogène et du monoxyde de carbone avec l'oxyde de nickel. Par conséquent, si ces réactions sont plus rapides suite à un ajout d'eau, la production de dioxyde de carbone et d'eau devrait être plus importante mais également durer moins longtemps car la quantité totale produite est fixée. Dans cette expérience, il apparaît clairement que la consommation de tout l'oxyde de nickel, marquée par une disparition du dioxyde de carbone, ne dépend pas de la quantité d'eau utilisée. Cependant l'eau réagit avec le carbone pour l'éliminer en formant du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. La présence de cette réaction est bien confirmée par la production de quantités beaucoup plus importantes d'hydrogène et de monoxyde de carbone en présence d'eau en plus forte concentration.

La concentration d'alimentation de méthane était de 4.99 % pour l'expérience avec une forte concentration d'eau alors qu'elle n'est que de 4.52 % pour l'expérience de référence. Cette différence de concentration d'alimentation explique les différences observées sur la courbe 2.13a. Le tableau 2.5 confirme bien que la quantité de carbone déposée est plus faible lorsque la quantité d'eau en alimentation est plus importante, et ce, même si la concentration en méthane en alimentation du réacteur était un peu plus faible pour cette expérience.

L'étude de l'impact des concentrations en réactifs en alimentation du réacteur permet donc :

- de valider le mécanisme réactionnel proposé,
- de confirmer la présence de la réaction de reformage du méthane à la vapeur,
- de mettre en avant un phénomène de désactivation du au dépôt de carbone dans la pastille.

### *Impact de la température*

Les expériences permettant d'étudier l'influence de la température sur les résultats expérimentaux sont résumées dans le tableau 2.3 page 70.

La figure 2.14 présente les profils de concentration de méthane, de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'eau au cours du temps lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel à différentes températures. Au vu des profils de concentration observables, plus la température dans le réacteur est faible plus l'hydrogène est produit en grande quantité (2.14c). Ceci peut être confirmé par le fait que le méthane subit une consommation plus importante à basse température (2.14a).

Cependant, aucune tendance évidente n'est observable pour l'évolution du monoxyde de carbone au cours du temps (2.14b).

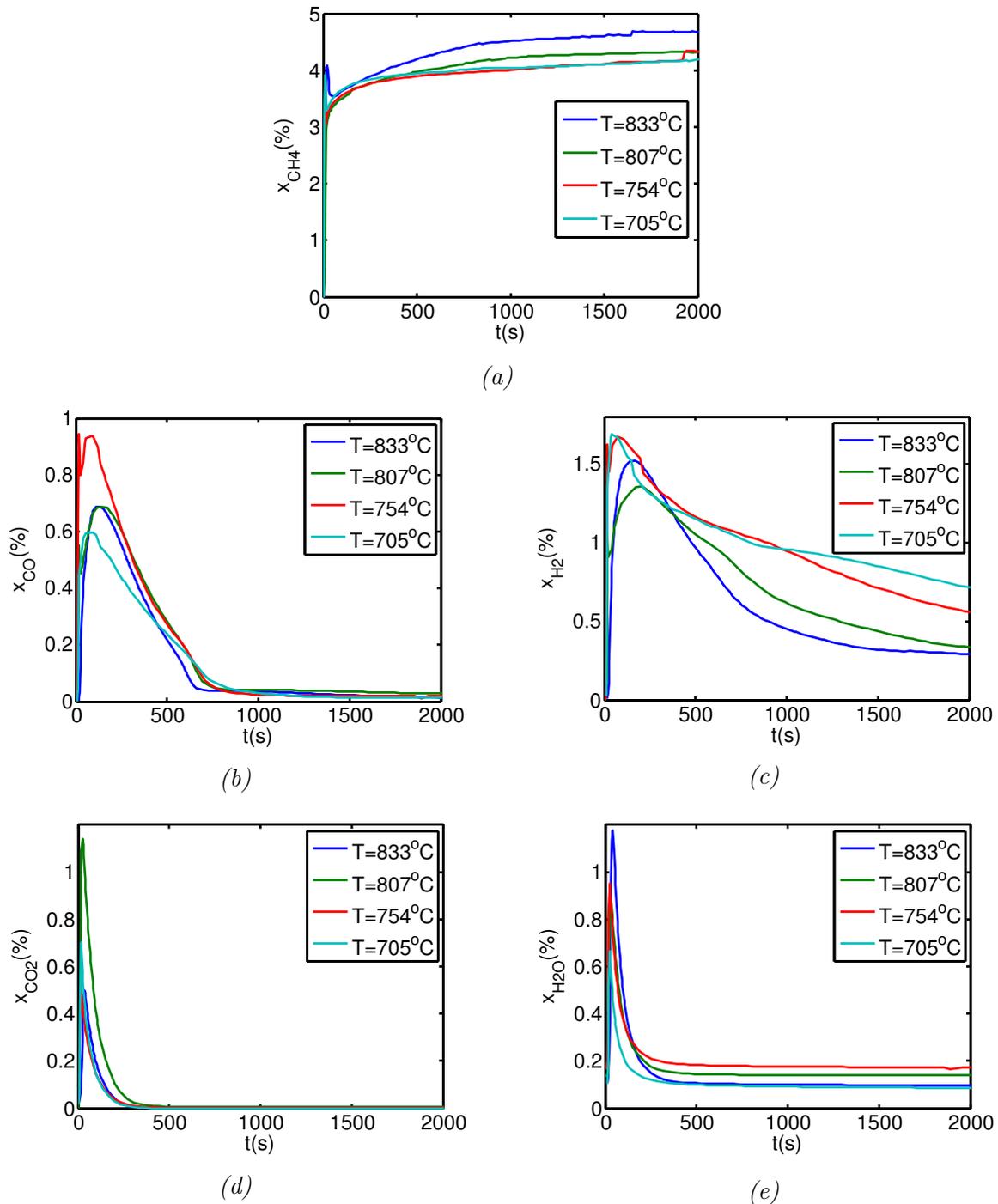


Figure 2.14: Évolution des titres molaires de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour trois concentrations d'oxygène différentes

Ils semblerait que l'augmentation de température ait trois effets :

1) Augmenter les vitesses des réactions de consommation de l'oxyde de nickel. En effet, la chute du profil de monoxyde de carbone vers une valeur stationnaire indique la fin de la

consommation de l'oxyde de nickel. Or, à plus haute température cette chute se produit plus rapidement.

2) Diminuer la production de carbone par craquage. L'hydrogène produit après 1000 secondes est essentiellement dû à la réaction de craquage comme nous l'avons montré au paragraphe 2.4.1.2. Une diminution de la quantité d'hydrogène produite est liée à une diminution de la vitesse de réaction de craquage. Le tableau 2.6 indiquant les valeurs des quantités de carbone déposées à différentes températures confirme ce phénomène. De plus, Villacampa et al. [92] ont décrit le même phénomène.

3) Favoriser la désactivation due au carbone. Les phénomènes de désactivation ont déjà été observés lors de l'étude des résultats à différentes concentrations. Ces phénomènes provoquent une diminution de la production d'hydrogène au cours du temps alors qu'elle devrait être stable en fin d'expérience. En effet, au bout d'un certain temps, uniquement la réaction de craquage du méthane est à l'origine de la production d'hydrogène. Sans ces phénomènes de désactivation, cette production serait stable au cours du temps. Théoriquement la vitesse de réaction de craquage du méthane augmente avec la température. Or il vient d'être annoncé au point 2) que le phénomène inverse est observé ici. Ceci indiquerait que le phénomène de désactivation dépend de la température et serait plus important à haute température. Villacampa et al. [92] ont également montré cet effet de la température et présentent des lois cinétiques permettant de prendre en compte ce comportement.

Température	705 °C	754 °C	807 °C	833 °C
Quantité de carbone déposée $n_c$ (mol)	$1,37 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$0,69 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$

Tableau 2.6: Quantités de carbone déposées sur le matériau porteur d'oxygène après l'étape de réduction pour différentes températures

Aucune explication n'a été trouvée afin de justifier le fait que la quantité de carbone déposé à 807 °C soit plus faible que toutes les autres (tableau 2.6) Cette valeur a été vérifiée et comparée aux trois expériences réalisées dans les mêmes conditions et semble correcte.

### ***Impact de la masse de matériau porteur d'oxygène***

L'étude de l'effet de la masse d'oxyde de nickel dans la pastille avait principalement pour objectif de valider le modèle présenté par la suite. Les résultats obtenus (présentés en annexe 5.1 page 233) sont simples et prévisibles. Plus il y a de matériau porteur d'oxygène (dont la composition est toujours 60% NiO/ 40% NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) plus la conversion du méthane est importante

#### **2.5.2.2 Etape d'oxydation du nickel réduit**

Cette partie concerne maintenant l'analyse des expériences de ré-oxydation du matériau porteur d'oxygène. Chaque expérience est précédée d'une étape de réduction. L'étape

de réduction ainsi que les conditions opératoires sont détaillées dans le tableau 2.4 page 70.

### *Impact de la concentration en oxygène*

Les profils de concentrations présentés en figure 2.15 décrivent le comportement des différents gaz pour différentes concentrations d'oxygène alimentant le réacteur. Pour une même quantité d'oxygène à consommer et une même quantité de carbone à éliminer, plus la quantité d'oxygène est importante en entrée du réacteur, plus les réactions sont rapides.

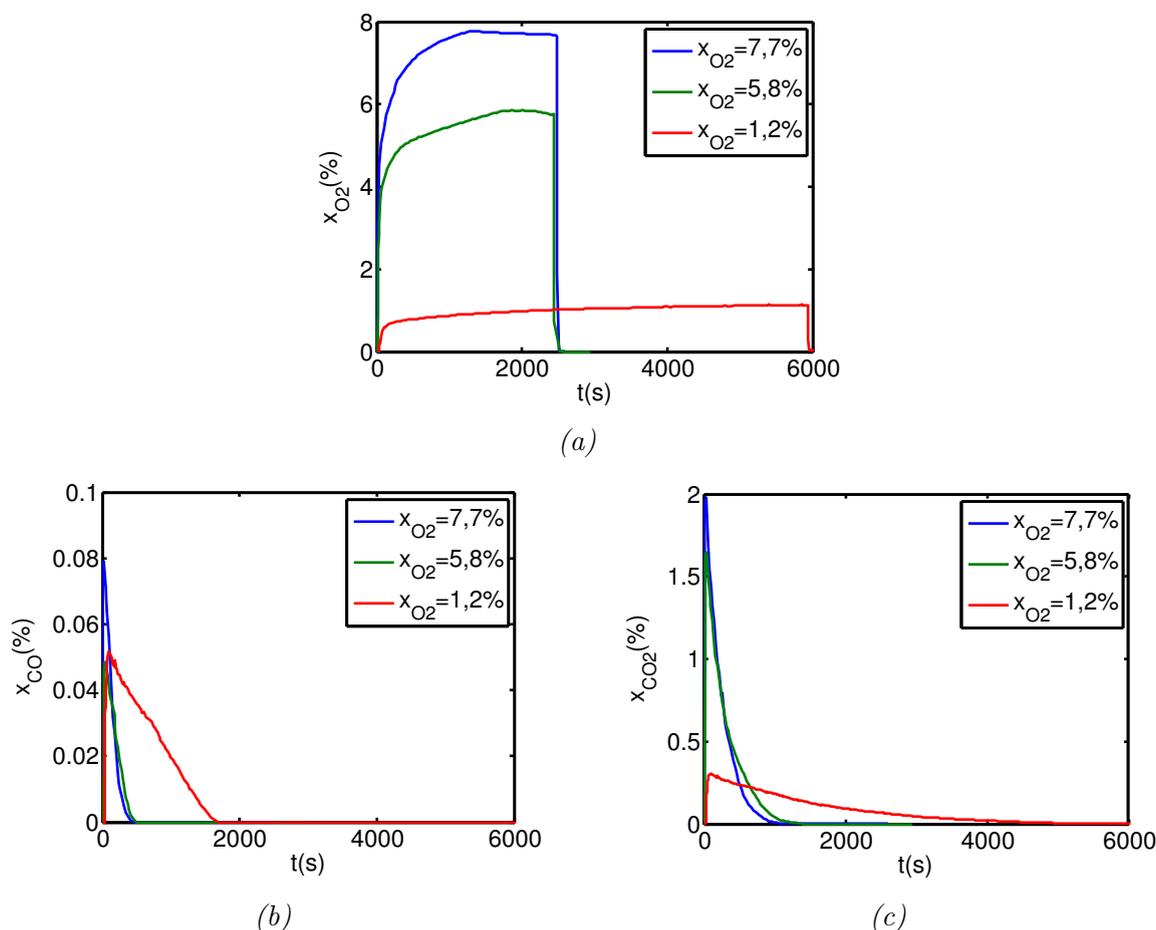


Figure 2.15: Évolution des profils de concentration de  $O_2$  (a),  $CO$  (b) et  $CO_2$  (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour trois concentrations d'oxygène différentes

### *Impact de la température*

La figure 2.16 présente les résultats expérimentaux obtenus. Il est important de remarquer que les étapes de réduction réalisées avant ces expériences ne sont pas identiques pour chaque température. En effet, les étapes de réduction et d'oxydation ont été successivement réalisées à des températures identiques (tableau 2.4 page 70). Ce qui veut dire que la pastille réduite n'est pas identique au début de chaque expérience. Tout l'oxyde de nickel a bien été consommé dans chaque cas mais la quantité de carbone déposé sur chaque pastille diffère selon la température comme le montre le tableau 2.6 page 84.

Au vu des profils de concentration présentés sur la figure 2.16 il semblerait que la réoxydation du carbone soit plus rapide à basse température. En effet, la quantité d'oxygène consommée est beaucoup plus importante à basse température qu'à haute température. A ceci s'ajoute le fait que la concentration d'oxygène se stabilise vers une valeur palier (signifiant que l'oxydation du matériau se termine) au même moment pour toutes les expériences alors que les quantités de carbone à éliminer étaient plus importantes à basse température.

Cependant les étapes de réduction n'étant pas identiques pour chaque expérience la comparaison reste difficile.

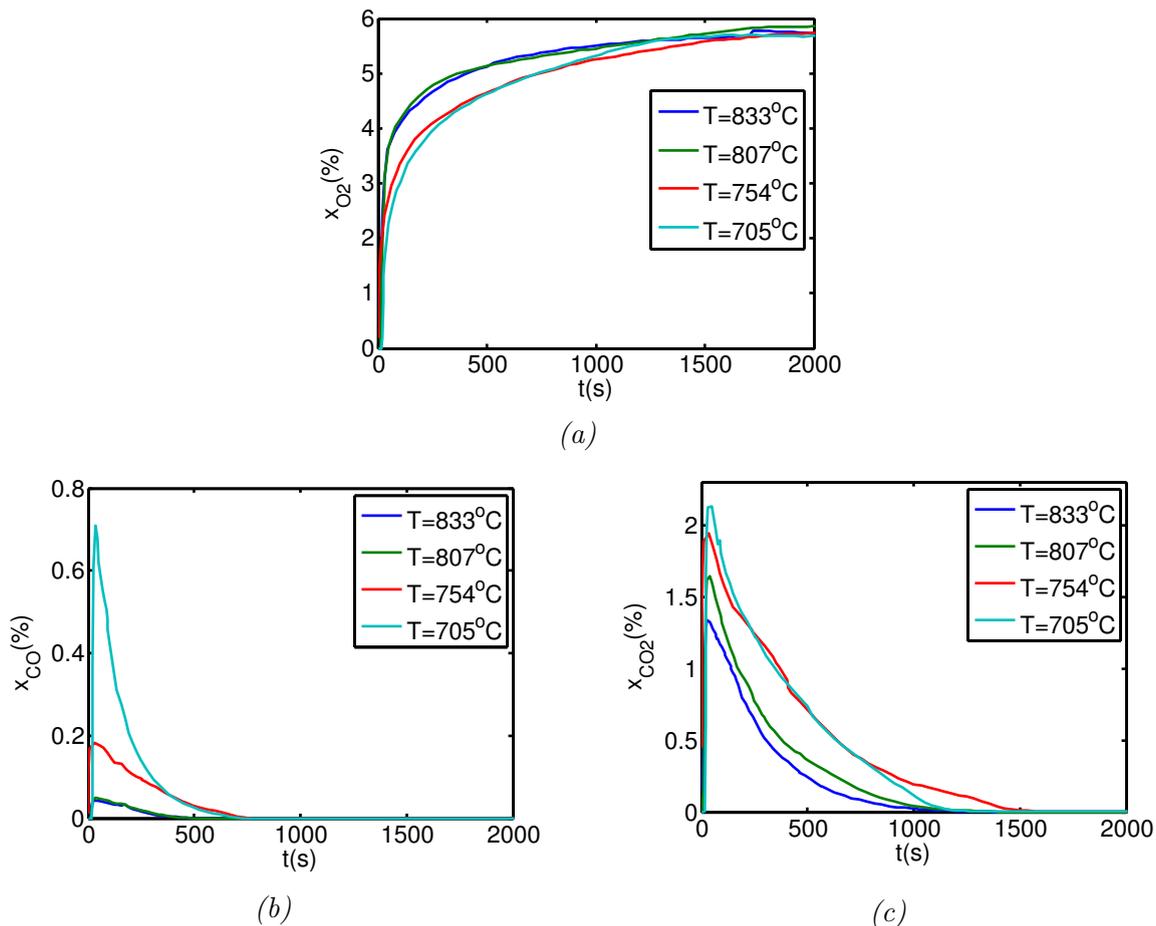


Figure 2.16: Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), de monoxyde de carbone (b) et de dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour quatre températures opératoires différentes

### *Impact de la quantité de carbone déposée*

Les expériences red n° 1 et 2 du tableau 2.4 nous permettent d'étudier l'influence de la quantité de carbone sur l'étape d'oxydation. La figure 2.17 présente les résultats expérimentaux ainsi obtenus. La conclusion de cette étude est évidente : plus il y a de carbone, plus son élimination est longue, d'où une présence plus importante de monoxyde et dioxyde de carbone.

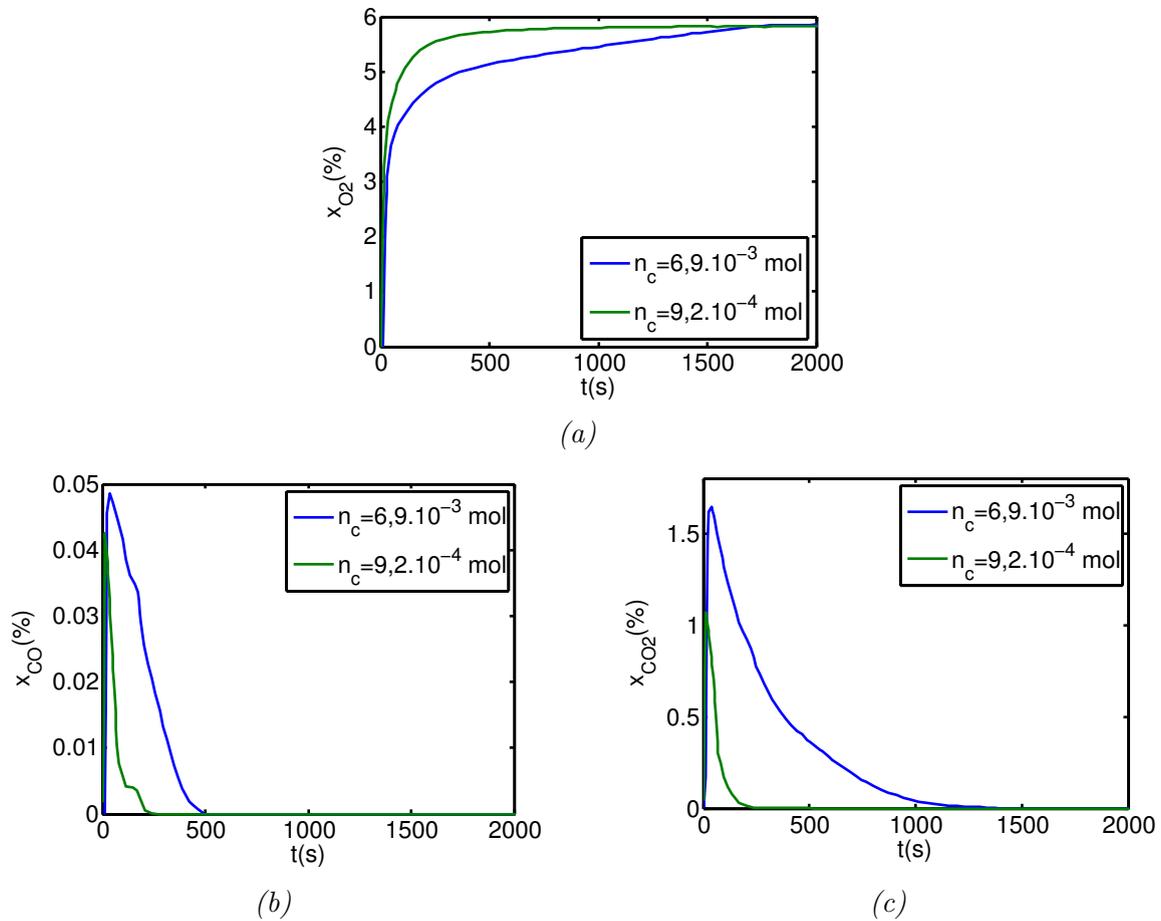


Figure 2.17: Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), de monoxyde de carbone (b) et de dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour deux quantités de carbone déposées différentes

### *Impact de la masse de matériau porteur d'oxygène*

L'expérience portant sur l'oxydation d'une pastille de masse supérieure à l'expérience de référence est présentée en annexe 5.2 page 235. Les conclusions de cette étude montrent que la quantité de carbone déposée lors de l'étape de réduction est plus importante lorsque la masse d'oxyde de nickel augmente. Cette quantité de carbone plus importante engendre une production de monoxyde et de dioxyde de carbone également plus importante.

## 2.6 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a permis d'identifier les mécanismes réactionnels correspondant aux étapes de réduction de l'oxyde de nickel et d'oxydation du nickel réduit. Il a également été possible d'utiliser ces mécanismes pour analyser les résultats et décrire l'impact des différents paramètres opératoires sur les profils de concentration des différentes espèces en sortie du procédé.

Le mécanisme proposé pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel prend en compte

les réactions gaz/solide d'oxydation du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone par action de l'oxyde de nickel. Les réactions de craquage du méthane et de reformage du méthane à la vapeur et au dioxyde de carbone sont également observées. Dans le cas de l'étape d'oxydation du nickel réduit, les réactions d'oxydation du carbone en dioxyde de carbone et d'oxydation du nickel par l'oxygène sont considérées, ainsi que l'équilibre de Boudouard.

Pour l'étude de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, la concentration du méthane alimentant le réacteur varie de 1 à 10 % dans l'argon, la température opératoire varie de 700 à 833 °C et la concentration d'eau utilisée dans le courant d'argon varie de 0,1 à 1,1 %. Lors de l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène, la plage de température étudiée est identique à celle de l'étape de réduction et la concentration d'oxygène varie également entre 1 et 10 %.

Lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, il semble important de travailler à haute température afin d'éviter les dépôts de carbone dans la pastille (dus à la réaction de craquage du méthane). Ce carbone présenterait un effet de désactivation des réactions catalytiques proportionnel à la quantité déposée et à la température.

L'étape d'oxydation est, quant à elle, favorisée par les fortes concentrations en oxygène et les plus faibles températures dans le cas où la réduction est effectuée à la même température. Une étude complémentaire est nécessaire pour mieux étudier cet effet.

La modélisation de ce réacteur dans le but de déterminer les paramètres cinétiques des réactions rencontrées dans ce procédé est présentée dans le chapitre suivant. Il est important de noter que la poudre utilisée était neuve pour chaque expérience. Ceci induit que les paramètres cinétiques qui seront déterminés pour ces expériences ne seront valables que pour le premier cycle de réduction/oxydation du matériau. S'il y a présence d'une activation de ce dernier en fonction du nombre de cycle qu'il a subi, les paramètres cinétiques déterminés devront être ajustés.

# Chapitre 3

## Détermination des paramètres cinétiques

### 3.1 Introduction

Le chapitre précédant était consacré à la détermination d'un mécanisme réactionnel pour les étapes de réduction et d'oxydation du matériau porteur d'oxygène. Des expériences réalisées dans un réacteur parfaitement auto-agité ont été présentées et le mécanisme proposé a permis d'analyser les résultats expérimentaux obtenus.

Ce chapitre doit maintenant permettre de déterminer les paramètres cinétiques des réactions correspondant aux mécanismes réactionnels proposés. Il s'agira donc de modéliser le réacteur pour chacune des deux étapes de réduction et d'oxydation du matériau. Les paramètres cinétiques seront ajustés de manière à faire correspondre résultats expérimentaux et théoriques pour chacune des expériences présentées dans le chapitre précédent.

### 3.2 Modélisation du réacteur

Par soucis de clarté des explications, cette partie sera décomposée en deux sous parties correspondant respectivement à l'étape de réduction de l'oxyde de nickel puis à l'étape d'oxydation du nickel réduit.

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

Les différents phénomènes chimiques se déroulant dans le réacteur étant maintenant mieux appréhendés, un modèle du réacteur va être développé.

Quel que soit le type de réacteur utilisé, le modèle développé comprend toujours la modélisation séparée de la phase solide et de la phase gazeuse. Le comportement de la phase gazeuse dépend du réacteur utilisé et sera détaillé ci-après. En revanche, le comportement d'un grain de matériau porteur d'oxygène ne dépend pas du réacteur mais de la phase gazeuse qui l'entoure. Donc, le modèle développé pour la phase solide permettra de prédire le comportement de cette dernière quel que soit le réacteur utilisé.

Dans le cas particulier du réacteur parfaitement agité et en supposant l'absence de limitations au transport externe, les concentrations mesurées en sortie de réacteur correspondent

aux concentrations en tout point du réacteur et donc à celles au contact de la pastille. La pastille est supposée être composée d'un empilement de grains sphériques monodispersés dans l'organisation la plus compacte possible comme le montre la figure 3.1.

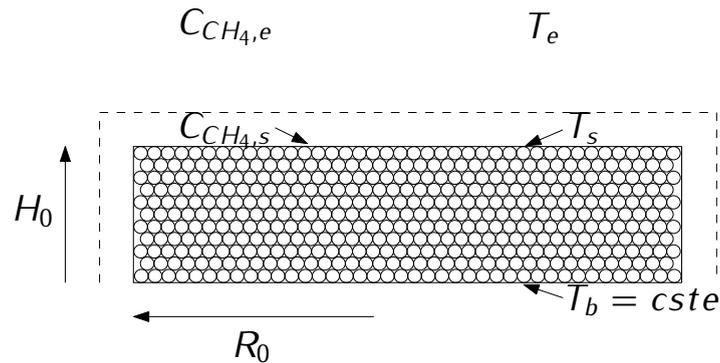


Figure 3.1: Schéma descriptif d'une coupe de la pastille

Le modèle proposé dans cette configuration suppose que les composés gazeux arrivant au contact de la pastille vont diffuser à l'intérieur de cette dernière, entre les grains, et réagir avec ces derniers dans tout le volume de la pastille. Certaines hypothèses doivent être posées et validées avant d'établir ce modèle.

### 3.2.1.1 Hypothèses

Nous supposons que les composés gazeux diffusent dans la pastille pour réagir avec les grains au fur et à mesure de leur progression. De manière à vérifier ce comportement, une série d'expériences a été réalisée où des pastilles d'oxyde de nickel étaient soumises à un mélange de 5 % de méthane dans l'argon à 800 °C pendant un temps de plus en plus long. Le tableau 3.1 présente les résultats obtenus.

Le tableau 3.1 met en évidence ces phénomènes de transfert diffusionnel dans la pastille. Le modèle développé devra donc prendre en compte les vitesses de diffusion des gaz entre les grains.

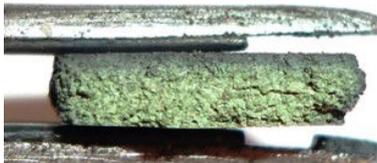
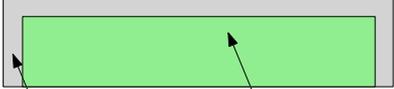
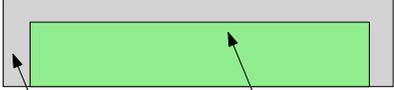
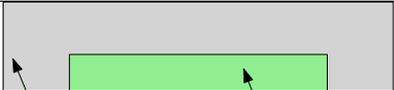
Durée d'exposition	Photographie d'une coupe de pastille	Représentation schématique de la photographie
30 s		 oxyde de nickel carbone sur du nickel réduit
60 s		 oxyde de nickel carbone sur du nickel réduit
90 s		 oxyde de nickel carbone sur du nickel réduit
150 s		 oxyde de nickel carbone sur du nickel réduit
210 s		 oxyde de nickel carbone sur du nickel réduit

Tableau 3.1: Evolution temporelle du dépôt de carbone sur la pastille pour des temps d'exposition de plus en plus long sous 5 % de méthane à 800 °C. NB : Pastille de 1 cm de diamètre.

De manière à développer un modèle le plus fidèle possible à la réalité, il faut estimer l'importance de chaque limitation au transfert de matière et de chaleur. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude des limitations au :

- transfert de matière externe en surface de la pastille (entre  $C_{CH_4,e}$  et  $C_{CH_4,s}$ ),
- transfert de chaleur externe en surface de la pastille (entre  $T_e$  et  $T_s$ ),
- transfert de chaleur interne à la pastille (entre  $T_s$  et  $T_b$ ).

La figure 3.1 permet de mieux visualiser la localisation des limitations au transfert de matière et de chaleur.

Dans le but d'étudier la présence (ou l'absence) de limitations au transfert de matière à la surface de la pastille, le nombre de Biot, défini par la relation 3.1, peut être calculé.

$$Bi_M = \frac{k_D}{D_{e,j}} l_c = \frac{k_D}{D_{e,j}} \frac{R_0 H_0}{R_0 + 2H_0} \quad (3.1)$$

Avec :  $l_c$  : la longueur caractéristique de la pastille, définie comme étant le rapport entre le volume ( $\pi R_0^2 H_0$ ) et la surface ( $\pi R_0^2 + 2\pi R_0 H_0$ ) de la pastille ( $m$ ),  $k_D$  : le coefficient de transfert de matière externe ( $m s^{-1}$ ) et  $D_{e,j}$  le coefficient de diffusion effectif de l'espèce  $j$  ( $m^2 s^{-1}$ ).  $R_0$  et  $H_0$  étant respectivement le rayon et la hauteur de la pastille ( $m$ ).

Ce nombre compare la vitesse de transfert de matière externe à la surface de la pastille avec la vitesse de diffusion des gaz dans la pastille. Lorsque ce nombre est supérieur à 1 les limitations de transfert de matière externes sont négligeables. David et al. [93] ont travaillé dans un réacteur proche de celui présenté dans ces travaux mais le transfert de matière à la paroi du réacteur était caractérisé. Dans les travaux de Hognon et al. [94], portant sur l'utilisation du même réacteur que celui présenté ici avec des pastilles de même dimension, des corrélations de transfert de matière ont été extrapolées pour obtenir un ordre de grandeur de  $k_D$ . Pour les calculs présentés ci après  $k_D$  prendra donc une valeur de  $6,7 \cdot 10^{-2} m s^{-1}$  correspondant à la valeur utilisée dans les travaux de Hognon et al. Dans les conditions choisies pour notre étude, en utilisant les valeurs des coefficients de diffusion ( $D_{e,j}$ ) estimés dans le tableau 3.2 (page 99), le nombre de Biot matériel est supérieur à l'unité pour tous les composés présents en phase gazeuse. Ce calcul confirme qu'il n'y a pas de limitations de transfert de matière externe entre la phase gazeuse du réacteur et la pastille. Par conséquent,  $C_{CH_4,s}$  peut être considéré égal à  $C_{CH_4,e}$ . Ceci s'applique à tous les composés  $j$ .

Les variations de température dans la pastille au cours de l'expérience sont difficilement mesurables. Pour s'assurer que ces variations restent faibles tout au long de l'expérience, deux autres critères adimensionnels sont présentés.

- Un premier critère, caractérisant les limitations externes de transfert de chaleur, représente la variation de la température entre la phase gazeuse et la surface de la pastille (entre  $T_e$  et  $T_s$  sur la figure 3.1),
- Un second critère, caractérisant les limitations internes de transfert de chaleur, permet d'estimer les variations de température à l'intérieur de la pastille entre la face supérieure et la face inférieure .

Dans le but d'obtenir une solution analytique au système d'équations suivant, seule la réaction de craquage du méthane sera considérée. En effet, cette réaction est prédominante et est donc responsable d'une grande partie de l'énergie consommée lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel.

Les équations développées ici correspondent à un système en régime permanent. Il s'agit d'évaluer l'importance des limitations de transfert de matière et de chaleur à un moment donné de l'expérience lorsque la réaction de craquage du méthane est prédominante et que les autres réactions sont fortement ralenties. Dans ces conditions, la consommation du méthane est relativement constante et le système peut être considéré comme stationnaire.

Afin de définir le premier critère d'évaluation des limitations de transfert de chaleur en surface de la pastille, le bilan sur le méthane traversant le réacteur, donné par la relation 3.2, est présenté.

$$F_{CH_4}^{in} - F_{CH_4}^{out} = F_{CH_4}^{in} X = \bar{r}_{craquage} V_{pastille} \quad (3.2)$$

Avec :  $F_{CH_4}^{in}$  : le débit molaire de méthane alimentant le réacteur ( $mol s^{-1}$ ),  $F_{CH_4}^{out}$  : le débit molaire

de méthane sortant du réacteur ( $mol\ s^{-1}$ ),  $X$  : le taux de conversion du méthane (-),  $\bar{r}_{craquage}$  : la vitesse de réaction apparente de craquage du méthane ( $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$ ) et  $V_{pastille}$  : le volume de la pastille ( $m^3$ ).

L'équation 3.3 correspond au bilan d'énergie dans la pastille dans le cas de la présence de limitations de transfert de chaleur externes.

$$hS(T_e - T_s) = \bar{r}_{craquage}(\Delta_r H_{craquage})V_{pastille} = F_{CH_4}^{in} X \Delta_r H_{craquage} \quad (3.3)$$

Avec :  $h$  : le coefficient de transfert de chaleur externe entre la pastille et la phase gazeuse ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ ),  $S$  : la surface de la pastille en contact avec le gaz ( $m^2$ ),  $T_e$  : la température de la phase gazeuse dans le réacteur (figure 3.1) (K),  $T_s$  : la température de la phase gazeuse à la surface de la pastille (K) et  $\Delta_r H_{craquage}$  : l'enthalpie de réaction de la réaction de craquage du méthane ( $J\ mol^{-1}$ ).

Cette équation 3.3 conduit à la relation suivante représentant le critère d'évaluation des limitations de transfert de chaleur externes.

$$\frac{T_s - T_e}{T_e} = \frac{F_{CH_4}^{in} X (-\Delta_r H_{craquage})}{ShT_e} \quad (3.4)$$

Le coefficient d'échange externe de chaleur  $h$  est obtenu par utilisation de l'analogie de Chilton Colburn (facteur  $J$ ). Cette analogie est valable pour un réacteur de type lit fixe. Cependant, à défaut de posséder une relation permettant de calculer la valeur du coefficient d'échange dans le type de réacteur utilisé ici, cette corrélation permettra d'estimer la valeur de ce coefficient d'échange  $h$  selon la formule 3.5.

$$h = 1.2k_D \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{2}{3}} \rho_g c'_{p_g} \quad (3.5)$$

Avec  $Pr$  : le nombre de Prandtl de mélange gazeux (-),  $Sc$  : le nombre de Schmidt du mélange gazeux,  $\rho_g$  : la masse volumique du mélange gazeux ( $kg\ m^{-3}$ ) et  $c'_{p_g}$  : la capacité calorifique spécifique de la phase gazeuse ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ).

Le taux de conversion du méthane est considéré comme étant égal à 10 %. Ce qui correspond à la valeur expérimental observée. Le mélange gazeux étant composé de 90 % d'argon les propriétés de la phase gazeuse seront assimilées à celles de l'argon. Ce qui conduit à un nombre de Prandtl égal à 0,669 et un nombre de Schmidt égal à 1,03. Le critère défini par la relation 3.4 est égal à  $1,5 \cdot 10^{-2}$ . Par conséquent, la différence de température entre la phase gazeuse et la surface de la pastille est supposée négligeable.

La suite du raisonnement porte maintenant sur le développement du critère d'évaluation des limitations de transfert de chaleur interne à la pastille.

La pastille est posée sur le piston support du réacteur. Dans cette étude, nous supposons que les échanges entre la pastille et la phase gazeuse ne se font que par les côtés de la pastille et par sa face supérieure. La température en dessous de la pastille est donc impactée par la consommation d'énergie due aux réactions et par les phénomènes de diffusion thermique dans la pastille. Cette température en dessous de la pastille est également impactée par l'échange de chaleur avec le piston support qui est maintenu à 800 °C.

Pour l'établissement de ce critère, uniquement la conduction dans la pastille sera considérée et aucun échange de chaleur entre la pastille et le piston support ne sera pris en compte. Ceci a pour conséquence le fait que le critère développé surestime les variations de températures dans la pastille mais ces hypothèses sont indispensables afin d'obtenir une solution analytique au système d'équations obtenu.

En présence de limitations de transfert de chaleur interne à la pastille, la combinaison des bilans de matière et de chaleur sur la pastille est représentée par la relation suivante :

$$-\Delta_r H_{craquage} \frac{\delta}{\delta H} \left( D_{e,CH_4} S \frac{dC_{CH_4}}{dH} \right) + \frac{\delta}{\delta H} \left( \lambda_e S \frac{dT}{dH} \right) = 0 \quad (3.6)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$H = H_0 \begin{cases} C_{CH_4} = C_{CH_4,s} = C_{CH_4,e} \\ T = T_s \end{cases} \quad (3.7)$$

$$H = 0 \begin{cases} \frac{dC_{CH_4}}{dH} = 0 \\ \frac{dT}{dH} = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Avec :  $\lambda_e$  la conductivité thermique effective de la pastille ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) et  $H_0$  la hauteur de la pastille (m).

Le transfert de chaleur est supposé nul sous la pastille ce qui est bien entendu une hypothèse erronée. Cette hypothèse n'est réalisée que pour ce calcul permettant d'estimer les limitations au transfert de chaleur. Elle a pour conséquence de surestimer l'importance de ces limitations.

La solution de cette équation 3.6 est fournie par la relation 3.9.

$$T - T_s = \frac{D_{e,CH_4} (-\Delta_r H_{craquage})}{\lambda_e} (C_{CH_4,e} - C_{CH_4}) \quad (3.9)$$

En supposant que la concentration de méthane au niveau de la face inférieure de la pastille soit négligeable ( $C_{CH_4}=0$ ), et en liant la concentration en surface de pastille ( $C_{CH_4,e}$ ) au taux de conversion (X) et à la concentration d'alimentation du réacteur ( $C_{CH_4}^{in}$ ), l'expression suivante est obtenue :

$$\left( \frac{T_b - T_s}{T_s} \right) = \frac{D_{e,CH_4} C_{CH_4}^{in} (1 - X) (-\Delta_r H_{craquage})}{\lambda_e T_s} \quad (3.10)$$

Avec :  $T_b$  : la température au niveau de la face inférieure de la pastille (K).

Le critère défini par la relation 3.10 est égal à  $1.4 \cdot 10^{-5}$ . De la même manière que pour le premier critère, aucun gradient de température ne sera considéré dans la pastille lors de l'établissement du modèle.

Pour résumer cette partie, le modèle sera développé en considérant valables les hypothèses suivantes :

- Les espèces gazeuses diffusent entre les grains de la pastille avant de réagir avec chaque grain suivant un front de diffusion,

- la concentration de chaque espèce gazeuse en surface de la pastille est égale à la concentration de cette même espèce en sortie de réacteur,
- la pastille est supposée isotherme et à la même température que le gaz quittant le réacteur.

Ces hypothèses étant vérifiées, le modèle du réacteur peut être développé.

### 3.2.1.2 Description générale du modèle

Comme dit précédemment, afin de modéliser correctement le réacteur, il faut différencier le comportement de la phase gazeuse de celui de la phase solide.

La concentration de chaque espèce dans le gaz étant identique en tout point du réacteur et correspondant à la concentration en surface de pastille, uniquement la pastille sera modélisée. Le modèle doit prendre en compte la diffusion du méthane de la surface vers le coeur de la pastille, sa réaction au contact des grains composant la pastille et la diffusion des espèces produites au niveau de chaque grain vers l'extérieur.

Le comportement de la phase solide peut être décrit par différents modèles selon Adanez et al. [23]. Parmi ces modèles se trouvent :

- *le modèle de grain à taille variable* prenant en compte les différences de volumes des grains lorsqu'il sont composés d'oxyde de nickel ou de nickel réduit, la taille du grain varie avec le temps et la consommation de solide est uniforme,
- *le modèle de grain à coeur rétrécissant* qui considère un coeur de phase non réagi diminuant avec le temps au profit d'une couche externe de matériau réduit, le diamètre du grain est fixe et sa consommation est uniforme,
- *le modèle de croissance par nucléation et nucléi*, plus complexe prenant en compte l'apparition non uniforme d'une phase réduite à la surface du grain qui s'étend avec le temps. La consommation du grain n'est pas uniforme avec ce modèle mais son diamètre ne varie pas.

D'autres travaux tels que ceux de Kruggel-Emden et al. [74] se sont centrés sur l'étude du comportement de la phase solide. Ils ont comparé plus d'une vingtaine de modèles différents sans trouver de modèle fondamental très performant. Hossain et de Lasa [75] décrivent dans leur revue bibliographique l'utilisation essentiellement de deux types de modèle permettant de prendre en compte la consommation du solide et la diffusion des espèces gazeuses à travers la couche de solide ayant déjà réagi. Ces deux modèles sont :

- le modèle à coeur rétrécissant,
- le modèle de croissance par nucléation.

Il semblerait cependant que d'autres auteurs tels que Ryu et al. [76], Iliuta et al. [77] et Gomez-Barea et Ollero [78] utilisent le modèle à coeur rétrécissant même si Hossain et de Lasa [75] décrivent le modèle de croissance par nucléation comme étant légèrement plus performant.

Parmi tout ces modèles, que nous ne détaillerons pas ici, le modèle à coeur rétrécissant a été sélectionné pour sa simplicité et sa capacité à représenter les résultats de différents travaux publiés dans la littérature [62, 77].

Le comportement de la phase gazeuse couplé à celui du solide a déjà été décrit dans un modèle appelé : "grainy pellet model" qui a été initialement développé par Szekely et al. [95]. Ce modèle, développé pour une géométrie sphérique, sera adapté pour être en mesure de décrire le comportement d'une pastille.

Dans le modèle présenté ci-après, la phase gazeuse dans la chambre réactionnelle est supposée être en régime permanent alors que la pastille est considérée comme étant en régime transitoire. Cette hypothèse peut être validée en calculant le temps nécessaire pour consommer l'intégralité de la pastille. Si ce temps est largement supérieur au temps de passage du gaz dans le réacteur cette hypothèse est validée. En prenant la vitesse moyenne de consommation de l'oxyde de nickel déterminée à posteriori (après avoir modélisé le réacteur) le temps nécessaire pour consommer l'intégralité de l'oxyde de nickel serait d'environ 500 secondes alors que le temps de passage du gaz dans le réacteur est fixé à 1 seconde. Ceci confirme bien notre hypothèse.

Les équations gouvernant les différentes phases de la pastille (solide ou gazeuse) vont maintenant être détaillées. Le comportement du dépôt de carbone dans la pastille sera également décrit.

### 3.2.1.3 Prédiction de l'apparition du dépôt de carbone

Le bilan de matière sur le carbone déposé dans la pastille est le suivant :

$$\frac{dn_c}{dt} = r_4 V_{pastille} \quad (3.11)$$

Avec :  $n_c$  le nombre de moles de carbone déposées (mol) et  $V_{pastille}$  : le volume de la pastille ( $m^3$ ).

Comme nous l'avons montré dans l'étude des résultats expérimentaux, un phénomène de désactivation dû au dépôt de carbone a lieu dans la pastille. Le carbone recouvrant les grains boucherait les pores de la pastille et diminuerait la vitesse de diffusion des différentes espèces gazeuses. Afin de prendre en compte ce comportement, un facteur de désactivation va être ajouté dans le bilan sur la phase gazeuse pour diminuer les coefficients de diffusion effectifs dans la pastille au cours du temps. Ce facteur de désactivation  $A_{deac}$  varie entre 1 et 0 en fonction de la quantité de carbone déposée par unité de surface de grain. Il est caractéristique des processus de désactivation par dépôt de carbone et est défini selon la relation 3.12 que nous avons développée.

$$A_{deac} = \left( \frac{1}{1 + \frac{n_c R_g}{3V_{pastille}(1-\epsilon)} \times u e^{\frac{-E_{a,d}}{R_{cu} T}}} \right)^v \quad (3.12)$$

Avec :  $u$  et  $v$  des coefficients de désactivation définis numériquement (-),  $E_{a,d}$  : l'énergie d'activation du phénomène de désactivation ( $J mol^{-1}$ ) et  $R_{cu}$  la constante universelle des gaz parfait ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ).

Villacampa et al. [92] ont également observé ce phénomène dans leur étude. Ils utilisent un coefficient de désactivation pour le prendre en compte. Cependant, ce coefficient dépend du temps et non de la quantité de carbone déposée dans leur cas.

### 3.2.1.4 Bilan de matière sur la phase gazeuse

En raison du caractère symétrique d'une pastille, il est supposé que le profil de progression des gaz dans la pastille est isotrope. Uniquement les variations selon la hauteur et le rayon de la pastille seront considérées, comme présenté sur la figure 3.2.

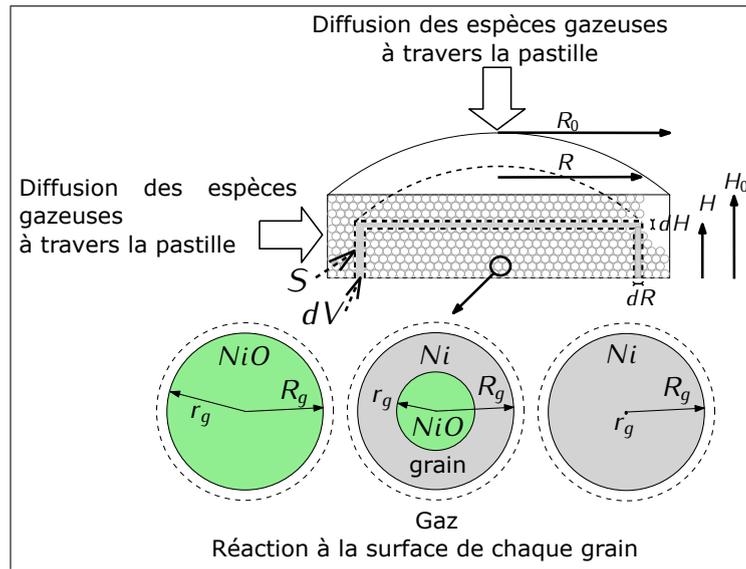


Figure 3.2: Schema montrant l'évolution structurale du matériau porteur d'oxygène au cours d'une réaction de réduction.

Un bilan sur l'espèce  $j$  dans le volume de pastille  $dV$  présenté en figure 3.2 permet d'obtenir l'équation suivante.

$$\begin{aligned}
 & A_{deac} \left( \pi R^2 D_{e,j} \frac{dC_j}{dH} \right)_H + A_{deac} \left( 2\pi R H D_{e,j} \frac{dC_j}{dR} \right)_R + \sum_{i=1}^{n_{reac}} \nu_{i,j} r_i dV \\
 & = A_{deac} \left( \pi R^2 D_{e,j} \frac{dC_j}{dH} \right)_{H-dH} + A_{deac} \left( 2\pi R H D_{e,j} \frac{dC_j}{dR} \right)_{R-dR} + \frac{dn_j}{dt} \quad (3.13)
 \end{aligned}$$

avec :  $R$  : le rayon correspondant au volume  $dV$  intégré (m);  $D_{e,j}$  : le coefficient de diffusion effectif du composé  $j$  dans la pastille ( $m^2 s^{-1}$ ),  $C_j$  : la concentration de l'espèce  $j$  dans la pastille ( $mol m^{-3}$ ),  $H$  : la hauteur de pastille liée au volume intégré (m),  $\nu_{i,j}$  : le coefficient stoechiométrique de la réaction  $i$  pour le composé  $j$  (-),  $n_{reac}$  : le nombre de réactions total (-),  $dV$  : le volume d'intégration défini sur la figure 3.2 ( $m^3$ ),  $n_j$  : le nombre de mol de l'espèce  $j$  dans le volume  $dV$  (mol) et  $t$  : le temps (s).

En supposant une diffusion isentropique dans la pastille, l'équation 3.13 peut être convertie en une équation monodimensionnelle (3.15) en utilisant la relation 3.14.

$$R = R_0 - (H_0 - H) \quad (3.14)$$

$$\epsilon S \frac{dC_j}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{\text{reac}}} \nu_{i,j} r_i S_g + \frac{d}{dH} \left( A_{\text{deac}} D_{e,j} S \frac{dC_j}{dH} \right) \quad (3.15)$$

Cette relation est valable uniquement si l'épaisseur de la pastille ( $H_0$ ) est inférieure à son rayon ( $R_0$ ). La surface de diffusion  $S$  inscrite dans l'équation 3.15 est donnée par la relation suivante :

$$S = \pi (3H^2 + 4(R_0 - H_0)H + (R_0 - H_0)^2) \quad (3.16)$$

Les coefficients de diffusion  $D_{e,j}$  correspondent à la diffusion de l'espèce  $j$  dans la pastille de porosité  $\epsilon$  dont les pores ont une tortuosité  $\tau$ . Ce coefficient est calculé grâce à la formule suivante :

$$D_{e,j} = \frac{\epsilon}{\tau} D_{m,j} \quad (3.17)$$

Avec :  $D_{m,j}$  : la diffusivité moléculaire de l'espèce  $j$  ( $m^2 s^{-1}$ ).

La figure 3.3 décrit la méthode utilisée pour estimer ces paramètres en supposant un empilement parfait de sphères identiques dans la configuration la plus compacte possible. La porosité serait donc de 26 % et la tortuosité des pores de la pastille serait de 1,3.

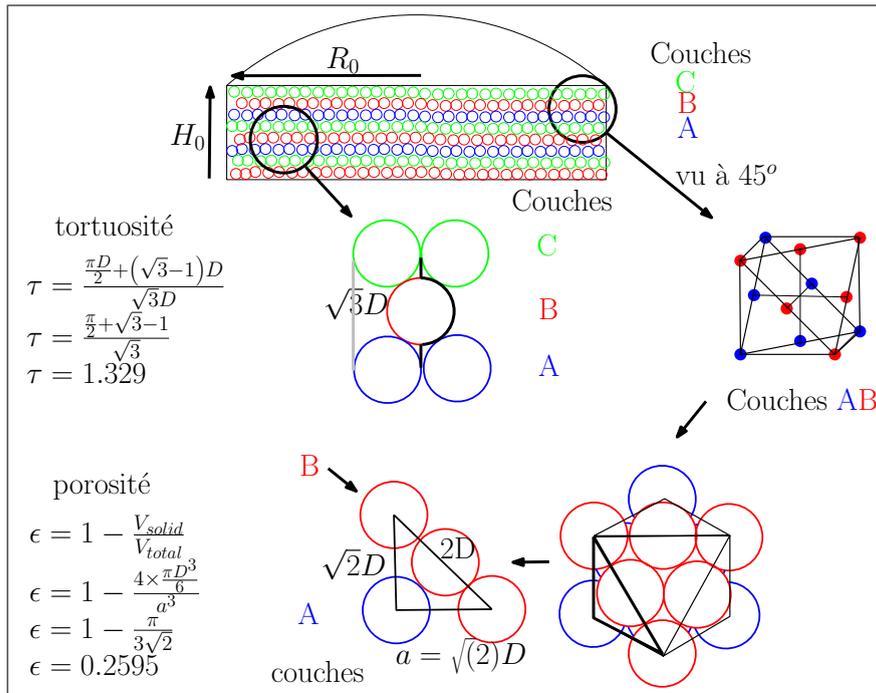


Figure 3.3: Estimation de la porosité de la pastille et de la tortuosité de ses pores

Espèce gazeuse	$CH_4$	$CO_2$	$H_2O$	$CO$	$H_2$
$D_{m,j} (m^2 s^{-1})$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$9,97 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$
$D_{e,j} (m^2 s^{-1})$	$2,74 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	$8,74 \cdot 10^{-5}$

Tableau 3.2: Coefficients de diffusion effectifs pour les différentes espèces gazeuses dans la pastille

En utilisant les valeurs de porosité et de tortuosité obtenues en figure 3.3, les coefficients de diffusion effectifs peuvent être calculés. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 3.2.

L'intégration de l'équation 3.15 permet de calculer la concentration de chaque espèce gazeuse en tout point de la pastille en fonction du temps.

### 3.2.1.5 Modélisation du comportement du solide

Au cours des réactions de réduction et d'oxydation, le matériau porteur d'oxygène change de composition (lors de l'étape de réduction  $NiO$  devient progressivement  $Ni$ , ces phases étant supportées par  $NiAl_2O_4$ ). Ce changement est observable sur un grain de matériau comme le montre la figure 3.2 page 97.

Le modèle proposé pour la phase solide doit permettre de prédire le comportement décrit en figure 3.2, il est donc capable de déterminer l'évolution de la quantité de nickel disponible pour les réactions catalysées par ce dernier. Il correspond à un grain de géométrie sphérique dans le cas de l'étape de réduction.

Une vue zoomée de la section d'un grain d'oxyde de nickel lors de sa réaction pour former du nickel réduit est présentée en figure 3.4.

Pour modéliser cette particule quelques hypothèses simplificatrices doivent être faites :

- la particule de matériau porteur d'oxygène est supposée parfaitement sphérique,
- le front de réaction est supposé sphérique également,
- la porosité interne du grain de matériau porteur d'oxygène est faible,
- la réaction est d'ordre un par rapport aux réactifs gazeux,
- le volume total de la particule ne varie pas durant la réaction,
- il n'y a pas d'accumulation de matière dans le grain.

La dernière hypothèse posée permet de considérer que le flux de matière traversant la couche limite gazeuse en surface de grain (zone de limitation externe) est identique au flux de matière diffusant à travers la couche de nickel réduit (zone de limitation interne) et au flux de matière consommé ou produit par la réaction au niveau du front réactionnel.

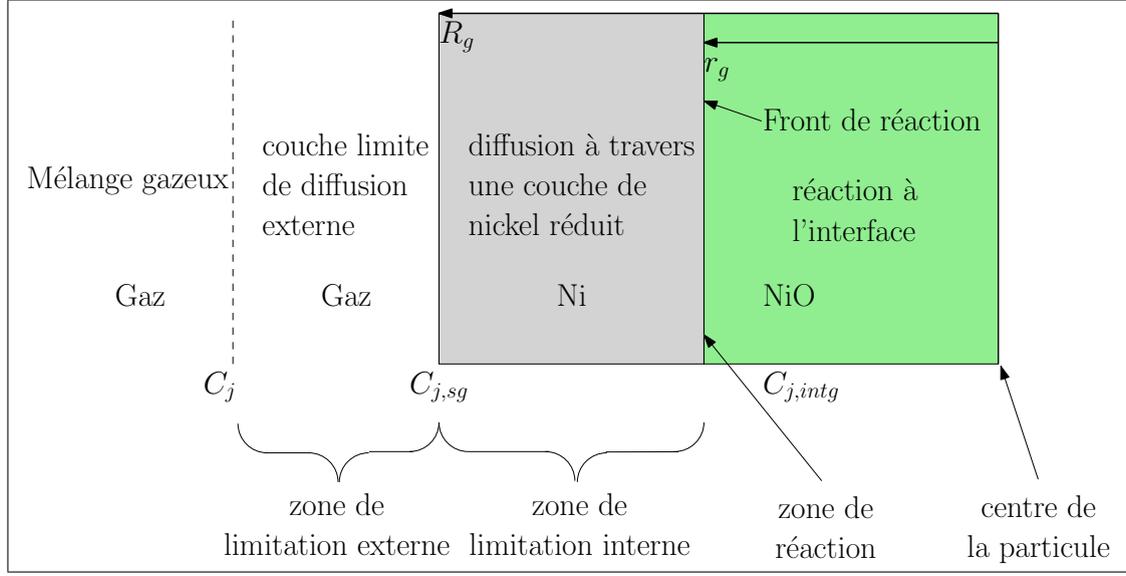


Figure 3.4: Coupe d'un grain de matériau porteur d'oxygène présentant plusieurs couches successives de gaz, nickel réduit et oxyde de nickel

Le flux molaire de l'espèce  $j$  traversant la surface d'un grain peut prendre trois formes différentes comme le montrent les équations 3.18, 3.21 et 3.23.

Le flux traversant la couche limite gazeuse est donné par la relation 3.18 suivante :

$$N_j = k_{D,g} S_g (C_j - C_{j,sg}) = \frac{(C_j - C_{j,sg})}{\frac{1}{k_{D,g} S_g}} \quad (3.18)$$

Avec  $N_j$  : le flux molaire traversant la particule pour réagir au niveau du front réactionnel ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $k_{D,g}$  : le coefficient de transfert de matière externe au grain ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $S_g$  : la surface d'un grain ( $\text{m}^2$ ),  $C_{j,sg}$  : la concentration de l'espèce  $j$  à la surface du grain ( $\text{mol m}^{-3}$ ) et  $C_j$  : la concentration de l'espèce  $j$  dans le mélange gazeux ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

Le flux molaire de l'espèce  $j$  traversant la couche de nickel réduit (équation 3.21) est donné par l'intégration de l'équation 3.19 entre  $r = R_g$  où  $C_j = C_{j,sg}$  et  $r = r_g$  (le rayon du front de réaction dans le grain) où  $C_j = C_{j,intg}$ .

$$N_j = 4\pi r^2 D_{ei,j} \frac{dC_j}{dr} \quad (3.19)$$

Avec :  $N_j$  : le flux molaire d'espèce  $j$  traversant l'interface de rayon  $r$  ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $D_{ei,j}$  : la diffusivité effective du gaz  $j$  dans le grain ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $r$  : le rayon de calcul compris entre  $R_g$  et la valeur du rayon au niveau du front de réaction ( $r_g$ ) ( $\text{m}$ ) et  $C_j$  : la concentration de l'espèce  $j$  au niveau de l'abscisse de calcul, elle est comprise entre  $C_{j,sg}$  et  $C_{j,intg}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

La solution de l'intégration de l'équation 3.19 est la suivante.

$$N_j = \frac{4\pi D_{ei,j} (C_{j,sg} - C_{j,intg}) R_g r_g}{(R_g - r_g)} \quad (3.20)$$

$$= \frac{(C_{j,sg} - C_{j,intg})}{\frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,j} r_g S_g}} \quad (3.21)$$

Pour finir, le flux molaire de l'espèce  $j$  disparaissant par réaction est donné par l'équation 3.23 :

$$N_j = \sum_{i=1}^{n_{reac,gs}} r_S^i S = \sum_{i=1}^{n_{reac,gs}} k_i C_{j,intg} 4\pi r_g^2 \quad (3.22)$$

$$= \frac{C_{j,intg}}{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n_{reac,gs}} k_i 4\pi r_g^2}} \quad (3.23)$$

Avec :  $r_S^i$  : la vitesse de la réaction  $i$  ( $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ),  $n_{reac,gs}$  : le nombre de réactions gaz/solide mettant en jeu l'oxyde de nickel pour l'étape de réduction ou le nickel réduit pour l'étape d'oxydation (-),  $k_i$  : la constante de vitesse de la réaction  $i$  ( $m\ s^{-1}$ ),  $C_{j,intg}$  : la concentration de l'espèce  $j$  au niveau du front réactionnel ( $mol\ m^{-3}$ ) et  $r_g$  : le rayon correspondant à l'emplacement du front réactionnel ( $m$ ).

Ne connaissant pas les concentrations  $C_{j,intg}$  et  $C_{j,sg}$  l'expression du flux molaire traversant le grain est réarrangée de la manière suivante.

$$N_j = \frac{C_j}{\frac{1}{k_D S_g} + \frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,j} r_g S_g} + \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_{reac,gs}} k_i 4\pi r_g^2}} \quad (3.24)$$

De cette expression 3.24, les vitesses des réactions mettant en jeu la consommation de l'oxyde de nickel ou du nickel réduit par unité de surface de grain peuvent être établies. La forme générale de ces expressions est la suivante :

$$\begin{aligned} r_{S_g}^i &= \frac{r_S^i S}{S_g} = \frac{N_j}{S_g} \\ &= \frac{C_j}{\frac{1}{k_D} + \frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,j} r_g} + \frac{R_g^2}{k_i r_g^2}} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Le tableau 3.3 regroupe les lois de vitesse pour les réactions gaz/solide mettant en jeu l'oxyde de nickel pour l'étape de réduction du procédé CLC. Ces lois de vitesse s'expriment en  $mol\ m_{pastille}^{-3}\ s^{-1}$ . Un terme de conversion d'unité est ajouté pour adapter la relation générale 3.25 fournie précédemment. Dans notre cas, nous ne considérons pas le phénomène de limitation de transfert de matière en surface de grain.

réactions	n°	lois utilisées ( $mol\ m_{pastille}^{-3}\ s^{-1}$ )
$CH_{4(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + 2H_{2(g)} + Ni_{(s)}$	$r_1$	$r_1 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{CH_4}}{\frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,CH_4} r_g} + \frac{R_g^2}{k_1 r_g^2}}$
$CO_{(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + Ni_{(s)}$	$r_2$	$r_2 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{CO}}{\frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,CO} r_g} + \frac{R_g^2}{k_2 r_g^2}}$
$H_{2(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow H_2O_{(g)} + Ni_{(s)}$	$r_3$	$r_3 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{H_2}}{\frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,H_2} r_g} + \frac{R_g^2}{k_3 r_g^2}}$

Tableau 3.3: Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions gaz-solide de l'étape de réduction du procédé de CLC.

Les coefficients de diffusion  $D_{ei,j}$  sont obtenus selon le même raisonnement que pour les coefficients de diffusion effectifs dans la pastille (équation 3.17 page 98). La détermination de ces coefficients nécessite toutefois la connaissance de la porosité du grain et de la tortuosité de ses pores.

N'ayant aucune information sur la porosité des grains et sur la tortuosité des pores, les valeurs de ces paramètres ont été choisies comme étant des valeurs standards. La porosité est donc de 10 % et la tortuosité a une valeur de 2. La composition des grains et l'évolution de leur porosité sont présentées de manière plus approfondie dans le chapitre 6.

Le tableau 3.4 présente les valeurs de  $D_{ei,j}$  ainsi obtenues.

Espèce	Coefficient de diffusion $D_{ei,j}$ ( $m^2 s^{-1}$ )
$CH_4$	$1,94 \cdot 10^{-7}$
$CO$	$1,47 \cdot 10^{-7}$
$H_2$	$5,45 \cdot 10^{-7}$

Tableau 3.4: Coefficients de diffusion internes au grain pour le méthane, le monoxyde de carbone et l'hydrogène

Les lois de vitesse des réactions gaz/solide consommant l'oxyde de nickel étant déterminées, un bilan sur l'oxyde de nickel présent dans le grain permet d'établir la variation de la quantité d'oxyde de nickel présente dans un grain en fonction du temps.

$$\frac{dn_{NiO}}{dt} = - (r_1 + r_2 + r_3) \frac{\frac{4}{3}\pi R_g^3}{(1 - \epsilon)} \quad (3.26)$$

Avec :  $n_{NiO}$  : le nombre de moles d'oxyde de nickel dans un grain (mol) et  $\epsilon$  : la porosité de la pastille (-).

La valeur du rayon correspondant à l'emplacement du front réactionnel dans un grain est calculée grâce à la formule 3.27.

$$r_g = \left( \frac{n_{NiO}}{n_{NiO}^o} \right)^{\frac{1}{3}} R_g \quad (3.27)$$

Avec :  $n_{NiO}^o$  : la quantité initiale d'oxyde de nickel dans un grain (mol).

Le grain est également le siège de réactions catalysées par le nickel réduit produit lors de la consommation de l'oxyde de nickel. Les réactions prises en compte dans le schéma réactionnel ont été grandement étudiées dans la littérature. Les lois cinétiques proposées sont d'une complexité variable [23, 62, 77, 96]. Par soucis de simplicité du modèle, les lois cinétiques proposées dans ce travail sont obtenues à partir d'expressions de type Langmuir Hinshelwood (tableau 3.5).

Toutes les lois proposées dans ce tableau sont exprimées en moles par seconde et par unité de volume de pastille. En effet, comme il est présenté sur la figure 3.5, la réaction de craquage du méthane ( $r_4$ ) se fait en surface du grain mais également à l'intérieur de

réactions	n°	lois utilisées ( $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_{4(g)} \xrightarrow{\text{Ni}} \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$r_4$	$r_4 = k_4 \frac{\rho_{\text{solide}} x'_{\text{NiO}} M_{\text{Ni}}(1-\epsilon)}{M_{\text{NiO}}} \left(1 - \left(\frac{r_g}{R_g}\right)^3\right) \frac{P_{\text{CH}_4}^n}{Ad}$
$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	$r_5$	$r_5 = k_5 \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{P_{\text{CH}_4}^m P_{\text{H}_2\text{O}}^p}{Ad^2}$
$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \xrightarrow{\text{Ni}} 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$r_6$	$r_6 = k_6 \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{P_{\text{CH}_4}^q P_{\text{CO}_2}^s}{Ad^2}$
$Ad = \left(1 + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}\right)$		

Tableau 3.5: Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions catalysées par le nickel réduit lors de l'étape de réduction du procédé CLC.

ce dernier car le méthane diffuse dans le grain pour aller réagir avec l'oxyde de nickel et rencontre du nickel réduit qui catalyse son craquage. Pour prendre en compte la quantité croissante de nickel au cours du temps catalysant la réaction, la vitesse est définie initialement par unité de masse de nickel. En revanche, les grains étant recouverts en permanence d'une quantité de carbone importante, il est supposé dans notre étude que l'eau et le dioxyde de carbone réagissent préférentiellement avec le carbone en surface des grains. Ce qui implique que les vitesses des réactions correspondantes ne dépendent pas de la masse de nickel disponible mais de la surface du grain ce qui explique que le facteur de conversion ne soit pas le même que pour la réaction de craquage.

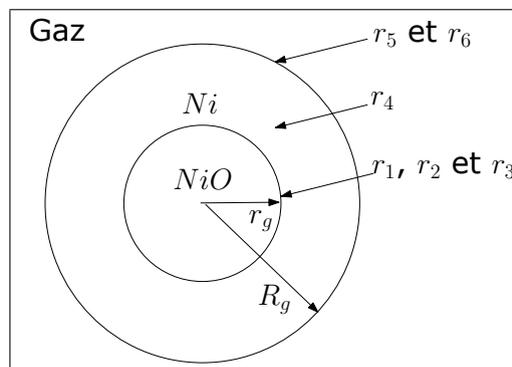


Figure 3.5: Localisation des réactions dans un grain de matériau porteur d'oxygène

### 3.2.2 Cas de l'étape d'oxydation du nickel réduit

L'étude de l'étape d'oxydation du nickel réduit n'a pas pu être réalisée complètement à cause de difficultés numériques lorsque les vitesses de combustion sont trop rapides. En effet, le carbone déposé est consommé par l'oxygène à une très forte vitesse, ce qui engendre de très grands gradients de variation de quantité de carbone qui sont difficiles à intégrer numériquement. Cependant l'expérience avec 1 % d'oxygène a pu être modélisée et sera donc présentée pour valider le modèle théorique.

### 3.2.2.1 Hypothèses

Les hypothèses concernant l'étape d'oxydation sont similaires à celles de l'étape de réduction. Certaines de ces hypothèses restent valables comme :

- l'absence de limitation de transfert de matière externe en surface de pastille,
- la diffusion des gaz dans la pastille selon un front de diffusion.

Cependant, l'énergie dégagée par la combustion du carbone étant trop importante ; il n'est plus possible de considérer la pastille comme isotherme. Par conséquent, une équation permettant de calculer la température en tout point de la pastille au cours du temps va être établie. Néanmoins, aucune limitation de transfert de chaleur en surface de la pastille ne sera considérée.

### 3.2.2.2 Bilans sur la phase gazeuse

Les mêmes équations gouvernent le comportement de la phase gazeuse lors de l'étape d'oxydation que lors de l'étape de réduction. Elles ne seront donc pas détaillées ici. Afin de déterminer le profil de température dans la pastille, un bilan d'énergie sur cette dernière est réalisé en considérant les grains à la même température que la phase gazeuse les englobant. La formule 3.28 correspond à la forme finale de ce bilan. Le facteur de désactivation  $A_{deac}$  doit toujours être pris en compte car le carbone limite également la diffusion de l'oxygène dans la pastille.

$$\sum_{i=1}^{n_{reac}} r_i \Delta_r H_i S + \sum_{j=1}^{n_{gaz}} \left( A_{deac} D_{e,j} S \frac{\partial C_j}{\partial H} \right)_H c_{p_j} \frac{\partial T}{\partial H} + \frac{\partial}{\partial H} \left( \lambda_e S \frac{dT}{dH} \right) + \left( \rho_{solide} (1 - \epsilon) c'_{p_s} + \frac{n_c}{V_{pastille}} c_{p_c} + \sum_{j=1}^{n_{gaz}} \frac{\epsilon \rho_g x_j}{M_j} c_{p_j} \right) S \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (3.28)$$

Avec :  $\Delta_r H_i$  : les énergies de réaction des  $n_{reac}$  réactions considérées ( $J mol^{-1}$ ),  $c_{p_j}$  la capacité calorifique molaire de l'espèce  $j$  ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ),  $\lambda_e$  : la conductivité thermique effective de la pastille ( $W m^{-2} K$ ) et  $c'_{p_s}$  la capacité calorifique massique du solide ( $J mol^{-1} K^{-1}$ ).

La résolution de cette équation, couplée à celles définies pour établir la consommation du nickel réduit, l'évolution des concentrations de chaque espèce gazeuse et la consommation du carbone déposé, permet de décrire les résultats expérimentaux.

### 3.2.2.3 Consommation du dépôt de carbone

L'équation gouvernant la consommation du dépôt de carbone est la suivante :

$$\frac{dn_c}{dt} = - (r_2 + r_3) V_{pastille} \quad (3.29)$$

### 3.2.2.4 Modélisation du comportement du solide

Le grain de matériau porteur d'oxygène est, après l'étape de réduction, complètement transformé en nickel réduit et recouvert de carbone. La vitesse de réaction d'oxydation du

nickel réduit est fournie dans le tableau 3.6. Dans ce tableau sont également présentées la vitesse de réaction de combustion du carbone et la vitesse de la réaction équilibrée de Boudouard.

réactions	n <sup>o</sup>	lois utilisées ( $r_S^i$ ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ))
$Ni_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NiO_{(s)}$	$r_1$	$r_1 = A \frac{C_{O_2}}{\frac{R_g(R_g - r_g)}{D_{ei,O_2}} + \frac{R_g^2}{k_1 r_g^2}}$
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$	$r_2$	$r_2 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} k_2 P_{O_2}$
$CO_{2(g)} + C_{(s)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$	$r_3$	$r_3 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} k_3 \left( P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2}{P^o K_{eq}} \right)$

Tableau 3.6: Lois cinétiques utilisées pour représenter la réaction gaz-solide et les réactions de consommation du carbone de l'étape d'oxydation du procédé de chemical looping

L'équation décrivant la quantité d'oxyde de nickel restant dans la pastille est la suivante :

$$\frac{dn_{Ni}}{dt} = -r_1 \frac{4}{3} \pi R_g^3 (1 - \epsilon) \quad (3.30)$$

La méthode de résolution des systèmes d'équations obtenus ne dépend pas de l'étape étudiée, elle est décrite dans le paragraphe suivant.

### 3.2.3 Méthode de résolution utilisée

Le modèle développé est un modèle unidimensionnel dépendant de l'espace et du temps. Afin de résoudre les systèmes d'équations différentielles décrits précédemment, des conditions aux limites de la pastille (partie supérieure en contact avec le gaz et face inférieure en contact avec le piston support) sont nécessaires. En effet, les équations développées décrivent le comportement des différentes espèces gazeuses et solides dans la pastille mais la résolution de ces équations nécessite la connaissance de l'impact des conditions extérieures à la pastille sur les frontières de cette dernière. Il n'y a, dans notre cas, que deux frontières, les faces de la pastille exposées aux gaz (référéncé en  $H = H_0$ ) et la face de la pastille contre le piston support ( $H = 0$ ).

Les conditions aux limites pour la face inférieure de la pastille sont les suivantes :

- l'oxyde de nickel, le nickel réduit ou le carbone ne pouvant se déplacer dans la pastille, le flux molaire de ces espèces est imposé comme étant nul,
- les espèces gazeuses ne peuvent pas traverser la face inférieure de la pastille, donc au niveau de l'interface, le flux de diffusion est nul ce qui implique la condition aux limites ( $\frac{dC_j}{dH} \Big|_{interface} = 0$ ),
- pour l'étape d'oxydation, le flux de chaleur échangé par la face inférieure de la pastille est fixé par la conduction thermique dans l'épaisseur de quartz du piston support. En effet, une couche de quartz de 2 mm d'épaisseur sépare la pastille de la résistance dont la température est fixée à 800°C. La condition aux limites ainsi obtenue est  $\lambda_e \frac{dT}{dH} \Big|_{interface} = \frac{\lambda_{quartz}}{ep_{quartz}} (T - T_{résistance})$ .

Les conditions aux limites concernant les faces de la pastille en contact avec le gaz sont les suivantes :

- de la même manière que pour la face inférieure, un flux molaire nul est imposé pour les espèces solides,
- un bilan sur le réacteur parfaitement agité permet de fixer le flux échangé en surface de la pastille. L'équation  $Q^{in}C_j^{in} - QC_j = D_{e,j}S \left. \frac{dC_j}{dH} \right|_{interface}$  correspond à la condition aux limites obtenue,
- de la même manière, un bilan d'énergie sur le réacteur parfaitement agité fournit la condition aux limites en surface de pastille pour la température :
 
$$\left( \sum_{j=1}^{n_{gaz}} F_j c p_j (T_s - T^{out}) \right) = \lambda_e S \left. \frac{dT}{dH} \right|_{interface}.$$

La fonction *pdepe* du logiciel *Matalb*<sup>®</sup> a été utilisée pour résoudre le système d'équations différentielles aux dérivées partielles défini précédemment. Cet algorithme discrétise dans l'espace selon la méthode des différences finies le système d'équations. Ainsi, un système d'équations différentielles ordinaire est obtenu. Ce système d'équations est résolu pour obtenir une approximation de la solution en fonction du temps.

### 3.3 Détermination des paramètres cinétiques

#### 3.3.1 Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques

De manière à déterminer les paramètres cinétiques des réactions lors de chaque étape du procédé de combustion fonctionnant en boucle chimique, il faut optimiser la valeur des paramètres cinétiques de manière à faire coïncider les courbes expérimentales et les courbes obtenues par simulation. Afin de quantifier l'écart entre expérience et théorie le critère d'optimisation  $J$  est défini :

$$J = \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{n_{gaz}} \left( x_j^{exp}(t(i)) - x_j^{theo}(t(i)) \right)^2 + \left( \frac{n_c^{exp}(t_f) - n_c^{theo}(t_f)}{n_c^{exp}(t_f)} \right)^2 \quad (3.31)$$

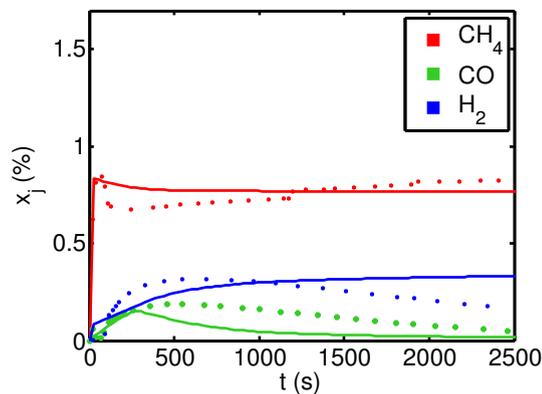
Avec :  $N_t$  : le nombre de points utilisés pour la discrétisation spatiale du système (-),  $n_{gaz}$  : le nombre de composés gazeux (-),  $x_j^{exp}(t(i))$  : le titre molaire de l'espèce  $j$  mesuré expérimentalement à l'instant  $t(i)$  (-),  $x_j^{theo}(t(i))$  : le titre molaire théorique obtenu par simulation de l'espèce  $j$  à l'instant  $t(i)$  (-),  $n_c^{exp}(t_f)$  : la quantité de carbone déposée mesurée expérimentalement en fin d'expérience (mol) et  $n_c^{theo}(t_f)$  : la quantité de carbone déposée calculée en fin d'expérience (mol).

La méthode d'optimisation de ce critère est composée d'un *algorithme génétique* permettant de trouver une approximation du minimum global suivi de l'algorithme *fminsearch* de *Matalb*<sup>®</sup> permettant d'obtenir de manière plus précise le minimum global en étant initialisé par les résultats fournis par l'algorithme génétique.

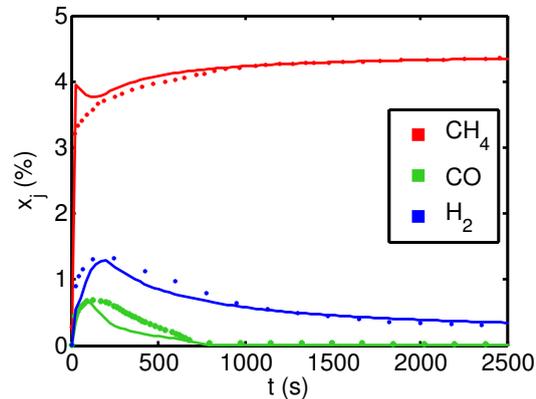
La comparaison du modèle et des expériences va être réalisée dans les parties suivantes pour l'étape de réduction en premier lieu, puis pour l'étape d'oxydation.

### 3.3.1.1 Etape de réduction de l'oxyde de nickel

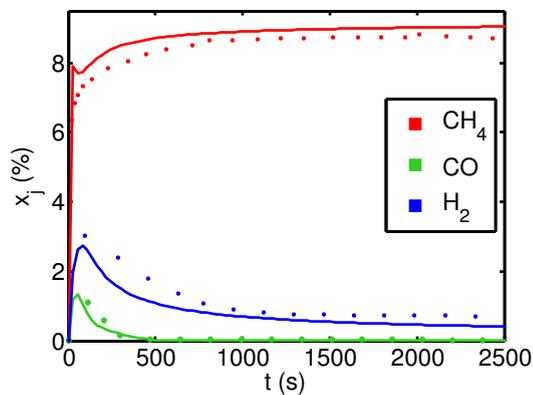
En figure 3.6 sont présentées les évolutions des concentrations de méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone mesurées expérimentalement (points) à différentes concentrations d'alimentation de méthane ( $x_{CH_4} = 1\%$  3.6a, 5 % 3.6b et 10 % 3.6c avec  $x_{H_2O} = 0.1\%$ ) ou d'eau ( $x_{H_2O} = 1.1\%$  3.6d avec  $x_{CH_4} = 5\%$ ). Les lignes représentent quant à elles les résultats obtenus par simulation. Les profils de concentrations obtenus pour l'eau et le dioxyde de carbone sont présentés en figure 3.7.



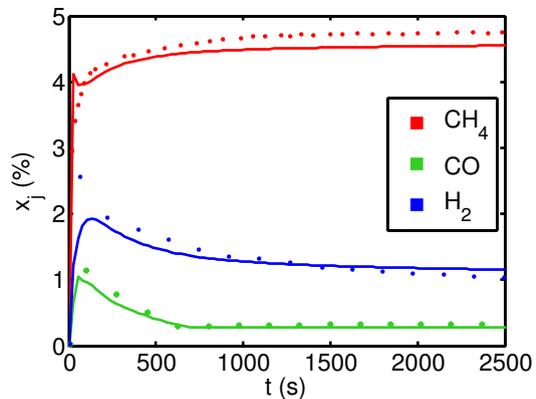
(a)  $x_{CH_4} = 1\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



(b)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

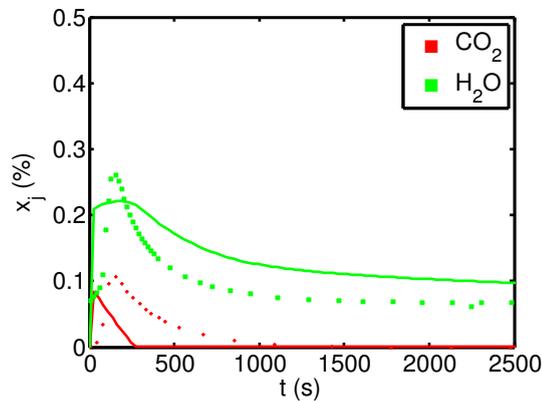


(c)  $x_{CH_4} = 10\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

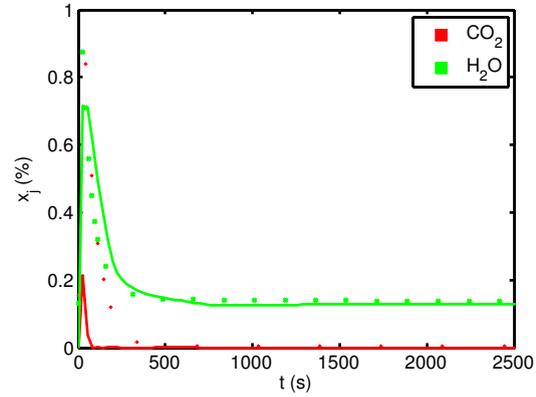


(d)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 1.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

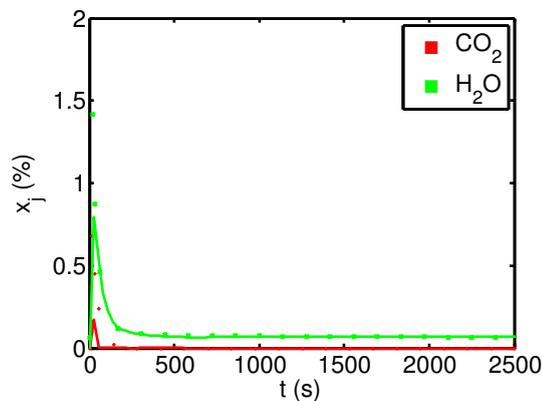
Figure 3.6: Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques pour différentes concentrations de méthane (1, 5 et 10 %) et d'eau (1,1 %)



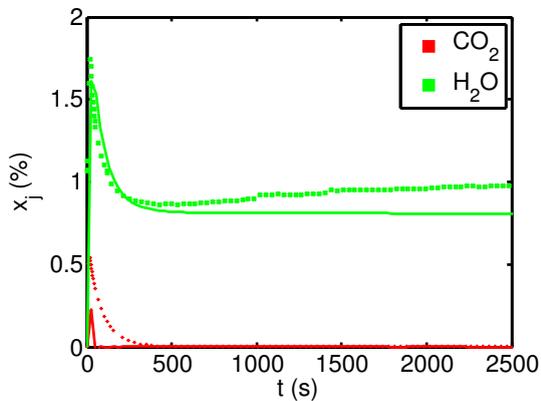
(a)  $x_{CH_4} = 1\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



(b)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



(c)  $x_{CH_4} = 10\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



(d)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 1.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

Figure 3.7: Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques pour différentes concentrations de méthane (1, 5 et 10 %) et d'eau (1,1 %)

Dans les premiers instants la composition du réacteur tend vers la composition d'alimentation de ce dernier ce qui accroît rapidement le titre molaire de méthane en sortie du réacteur. Lorsque les réactions sont suffisamment amorcées, la production rapide d'hydrogène et de monoxyde de carbone provoque la diminution de la fraction de méthane dans le mélange gazeux ce qui provoque le "pic" observable en début d'expérience pour le méthane.

L'ajustement des valeurs des paramètres cinétiques a été réalisé en accordant une plus grande importance aux points expérimentaux entre 1000 et 2500 secondes. Ceci explique le fait que le modèle soit en mesure de prédire relativement précisément les profils de concentrations d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de méthane et d'eau pour des temps de réaction importants. En contrepartie les premiers instants de la réaction ne sont pas prédit suffisamment précisément, en particulier pour le dioxyde de carbone. Cette imprécision sur les concentrations de dioxyde de carbone s'explique également en partie par le fait que ces concentrations sont très faibles et donc les mesures réalisées sont moins précises. De plus, le dioxyde de carbone est rapidement consommé après avoir été produit ce qui

rend le calcul de sa concentration plus sensible aux paramètres cinétiques choisis, puisque deux réactions l'impactent fortement (production et consommation).

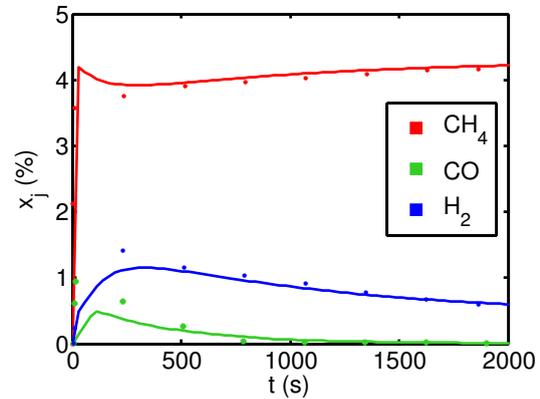
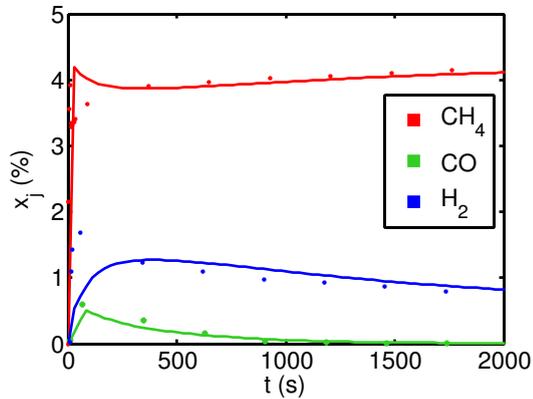
Le modèle est tout de même en mesure de décrire de manière correcte le comportement des différentes expériences à une température de 800 °C. Les figures 3.8 et 3.9 représentent les résultats obtenus pour différentes températures opératoires. Les constantes cinétiques des réactions sont définies de manière à pouvoir dépendre de la température selon une loi de type Arrhénius (équation 3.32). De la même manière les constantes d'adsorption/désorption dépendent de la température en faisant intervenir des chaleurs d'adsorption (équation 3.33).

$$k_i = A_i e^{\frac{-E_{a,i}}{R_{cu}gT}} \quad (3.32)$$

$$K_j = K_j^o e^{\frac{Q_j}{R_{cu}gT}} \quad (3.33)$$

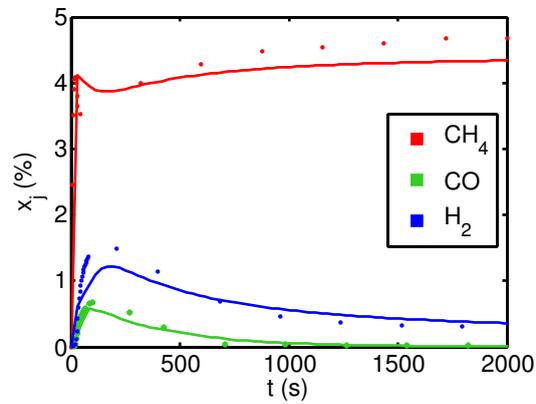
De manière à optimiser les constantes de vitesse il faut donc optimiser les facteurs pré-exponentiels ( $A_i$  et  $K_j^o$ ), les énergies d'activation ( $E_{a,i}$ ) et les chaleurs d'adsorption ( $Q_j$ ).

Les figures 3.8a, 3.8b et 3.8c indiquent bien que le modèle est en mesure de décrire les résultats expérimentaux pour différentes températures opératoires. En revanche les productions d'eau et de dioxyde de carbone sont sous-estimées pour les différentes températures considérées (figures 3.9a, 3.9b et 3.9c).



(a)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=700^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

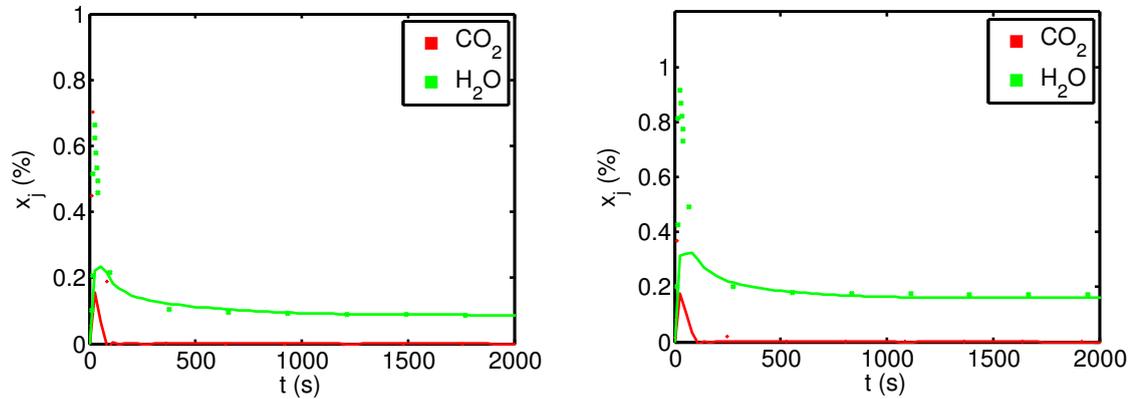
(b)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=750^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



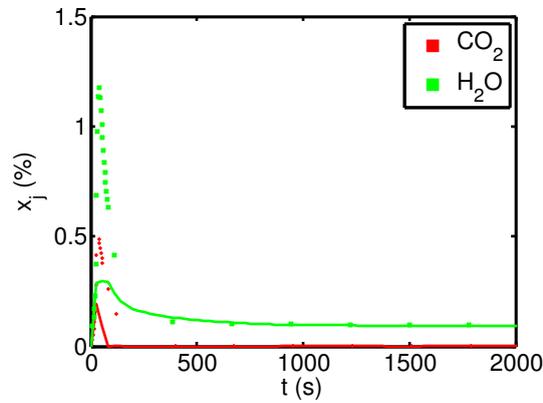
(c)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=833^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

Figure 3.8: Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques pour différentes températures (700, 750, 800 et 850°C)

Opt



(a)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=700^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)      (b)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=750^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)



(c)  $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=833^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$  expériences (\*) modèle (-)

Figure 3.9: Comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques pour différentes températures (700, 750, 800 et 850°C)

Finalement, afin de vérifier si le modèle décrit correctement le comportement de la pastille, une expérience avec une quantité plus importante de matériau a été réalisée (masse totale multipliée par 2. Sur la figure 3.10 sont présentés les résultats obtenus.

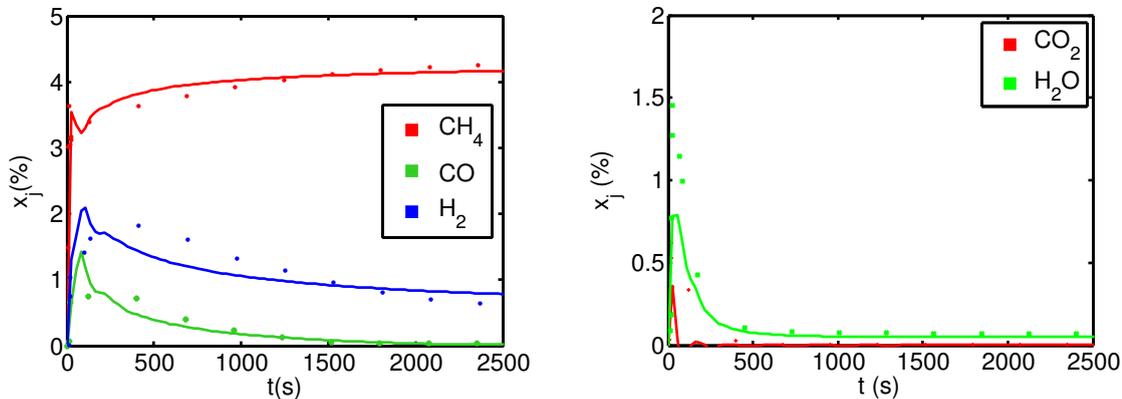


Figure 3.10: Comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques pour une masse de matériau porteur d’oxygène plus importante ( $x_{CH_4} = 5\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 1g$ ,  $x_{H_2O} = 0.1\%$ ) expériences (\*) modèle (-)

Le modèle développé semble donc également bien s’adapter à la masse de matériau porteur d’oxygène utilisée.

Au regard de la précision du modèle il est possible d’affirmer que les phénomènes considérés sont proches de la réalité. Le schéma réactionnel semble cohérent et il y aurait bien un phénomène de désactivation des réactions dû au dépôt de carbone.

### 3.3.1.2 Etape d’oxydation du nickel réduit

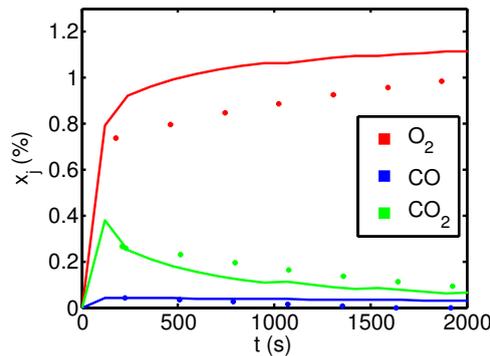


Figure 3.11: Comparaison entre valeurs expérimentales et théoriques ( $x_{O_2} = 1\%$ ,  $T=800^\circ C$ ,  $m_{mpo} = 0.5g$ ) expériences (\*) modèle (-)

Peu de simulations ont pu être réalisées concernant l’étape d’oxydation du nickel réduit. Ceci est dû à des problèmes de convergence de l’algorithme de calcul causés par la présence de dérivées trop importantes lors de la résolution du système d’équation. Cependant, lors de l’oxydation du nickel réduit avec seulement 1% d’oxygène une solution a pu être trouvée au système d’équations. La figure 3.11 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour cette expérience.

Les résultats obtenus sont prometteurs mais il semble que l’utilisation de *Matalb*<sup>®</sup> ne permette pas d’obtenir la précision voulue. Une des solutions envisagées est d’utiliser

des algorithmes d'intégration de systèmes d'équations aux dérivées partielles développés sous fortran permettant d'avoir un contrôle plus précis de la méthode d'intégration.

### 3.3.2 Paramètres cinétiques obtenus

Les paramètres cinétiques présentés ici correspondent aux cinétiques de l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène lors du premier cycle qu'il subit. Les tableaux 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 regroupent les valeurs obtenues. A noter qu'il a été accordé autant de poids aux points pour des temps de réaction long qu'aux points correspondants aux premiers instants.

Réaction n° (Equation n°)		$A_i$	$E_{a,i}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	$E_{a,i}$ ( $kJ mol^{-1}$ ) Iliuta et al. 2010 [77]
$r_1$	2.9	0,169 ( $m s^{-1}$ )	25,0	26,505
$r_2$	2.10	15,6 ( $m s^{-1}$ )	24,7	26,413
$r_3$	2.11	0,144 ( $m s^{-1}$ )	24,9	23,666
$r_4$	2.17	$9,50 \cdot 10^{-6}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-n} m_{grain}^{-2}$ )	19,6	58,900
$r_5$	2.14	$4,48 \cdot 10^{-8}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-(m+o)} m_{grain}^{-2}$ )	51,7	209
$r_6$	2.16	$2,31 \cdot 10^{-5}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-(q+s)} m_{grain}^{-2}$ )	48,6	9,920

Tableau 3.7: Paramètres cinétiques obtenus

Réaction n° (Equation n°)		Constante d'adsorption/ désorption	$K_j^0$ ( $Pa^{-1}$ )	$Q_j$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$r_1$	2.9	$CH_4$	$7,43 \cdot 10^{-5}$	7,81
$r_2$	2.10	$CO_2$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	1,01
$r_3$	2.11	$CO$	non significatif	
$r_4$	2.17	$H_2$	non significatif	
$r_5$	2.14	$H_2O$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	27,8
$r_6$	2.16	$Ar$	non considéré	

Tableau 3.8: Constantes d'adsorption/désorption obtenues

Ordre de réaction	Valeur
m ( $r_5$ )	1,4
n ( $r_4$ )	1,7
o ( $r_5$ )	1,1
q ( $r_6$ )	1,3
s ( $r_6$ )	1

Tableau 3.9: Ordres des réactions catalysées par le nickel

Coefficients de désactivation (3.12)	Valeur
v	1,28
u	$3,56 \cdot 10^7$
$E_{a,d}$ ( $kJ mol^{-1}$ )	160,17

Tableau 3.10: Paramètres de la loi de désactivation

Les constantes d'adsorption/désorption de l'hydrogène et du monoxyde de carbone ont été considérées comme négligeables après optimisation des paramètres ( $K_{H_2} = K_{CO} = 0$ ). Les ordres de réaction sont compris entre 1 et 2 et l'expression de la désactivation (tableau 3.10) dépend bien de la température comme annoncé précédemment.

Dans le cas des réactions gaz-solide, les énergies d'activation obtenues sont proches de celles proposées par Iliuat et al. [77] (Tableau 3.7). Cependant, dans le cas des réactions catalytiques, des différences significatives entre les valeurs calculées et celles fournies par Iliuta et al. sont observables. Ces différences s'expliquent par le fait que les lois cinétiques utilisées ne sont pas exactement identiques dans les deux travaux (certaines simplifications ont été effectuées dans notre étude).

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenus (Tableau 3.7) indiquent que parmi les trois réactions gaz/solide, l'oxydation du monoxyde de carbone par contact avec l'oxyde de nickel est la plus rapide. Par conséquent, si le monoxyde de carbone était produit uniquement par combustion du méthane avec l'oxyde de nickel il serait entièrement transformé en dioxyde de carbone. Or, le dioxyde de carbone laisse rapidement place au monoxyde de carbone dans les profils de concentrations expérimentaux. Ceci prouve simplement que la réaction de reformage du méthane avec le dioxyde de carbone est une réaction importante responsable de la production du monoxyde de carbone au profit du dioxyde de carbone.

Afin d'exploiter convenablement les valeurs des paramètres cinétiques obtenus pour les réactions catalytiques il est indispensable de prendre en compte la pression de travail P (800 mmHg). En effet, les constantes de vitesse s'expriment dans l'unité  $mol s^{-1} Pa^{-ordres} m_{grain}^{-2}$ . Les ordres de réactions n'étant pas identiques d'une réaction à l'autre la comparaison est réalisée en étudiant les termes  $k_i P^{ordres}$  au lieu de  $k_i$ . Pour la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone,  $k_6 P^{1+1,3}$  est égal à  $3,67 \cdot 10^4 mol s^{-1} m_{grain}^{-2}$  à 800

°C alors que la réaction de reformage du méthane à la vapeur présente une constante de vitesse modifiée  $k_5 P^{1,4+1,1}$  égale à  $5,09 \cdot 10^2 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}_{\text{grain}}^{-2}$  à la même température. Pour des fractions de réactifs ( $CH_4$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ ) similaires, la réaction de reformage catalytique du méthane avec le dioxyde de carbone est donc prédominante par rapport au reformage du méthane à la vapeur. Comme il a été dit précédemment, le dépôt de carbone peut être empêché par addition d'eau ou de dioxyde de carbone en alimentation du réacteur. Selon les paramètres cinétiques obtenus, il est plus avantageux d'utiliser du dioxyde de carbone en alimentation du réacteur pour limiter la quantité de carbone déposée car il permettra d'obtenir une élimination plus rapide du carbone.

Même si le modèle présenté ici peut prédire les expériences avec une précision correcte, il reste un écart entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques. Cet écart peut être attribué à la faible précision de la mesure de faibles concentrations des espèces gazeuses (le dioxyde de carbone en particulier). De plus, pour des valeurs de concentration modérées comme dans cette étude, une faible variation d'une vitesse de réaction entraîne d'importantes modifications des résultats obtenus ce qui rend l'optimisation des paramètres cinétiques délicate. Pour finir, si plus de poids avait été accordé aux points expérimentaux correspondant aux premiers instants des expériences les résultats obtenus seraient certainement très différents.

### 3.4 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de valider les mécanismes réactionnels correspondant à l'étape de réduction de l'oxyde de nickel. De plus, les paramètres cinétiques des réactions correspondantes prises en compte ont été calculés. Il ne nous a malheureusement pas été possible de simuler correctement l'étape d'oxydation du nickel réduit.

La modélisation du réacteur parfaitement auto-agité utilisé permet l'obtention des paramètres cinétiques. Le modèle utilisé ("grainy pellet model") prend en compte, d'une part, la diffusion des espèces gazeuses entre les grains composant la pastille et, d'autre part, l'évolution de la conversion de chaque grain. Le modèle à coeur rétrécissant a été utilisé pour représenter l'évolution de la phase solide. L'analyse des résultats expérimentaux indique qu'un phénomène de désactivation dû au dépôt de carbone a lieu lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel. Un coefficient de désactivation a donc été défini pour prendre en compte ce phénomène.

La comparaison des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent avec les résultats théoriques obtenus grâce à ce modèle permet de calculer les valeurs des paramètres cinétiques ainsi que les ordres des réactions et le coefficient de désactivation. Tous ces paramètres sont présentés dans les tableaux 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 page 113. Il est important de savoir que seul le premier cycle de réduction/oxydation du matériau a été étudié ici. En effet, aucune expérience avec un matériau vieillit n'a pu être réalisée. Néanmoins, il serait possible d'adapter les lois cinétiques développées pour qu'elle puissent prendre en compte les modifications subies par le matériau.

Au vu de la précision du modèle développé il semblerait que les réactions considérées soient bien en mesure de décrire les phénomènes chimiques observés. Les paramètres cinétiques indiquent que la combustion du méthane avec l'oxyde de nickel favorise la production de dioxyde de carbone au profit du monoxyde de carbone.

De plus, le phénomène de désactivation pris en compte dans ce réacteur parfaitement auto-agité impacte la vitesse de diffusion des espèces gazeuses entre les grains dans la pastille. Ce phénomène pourrait être pris en compte de différentes manières (blocage des réactions au niveau des grains par exemple). Afin de trouver la véritable cause de cette désactivation il faut étudier les résultats d'expériences réalisées dans un réacteur piston. En effet, dans ce type de réacteur, la diffusion des espèces jusqu'au grain est complétée par la convection, puisque le gaz passe forcément entre ces derniers. Si les phénomènes de désactivation persistent dans le réacteur lit fixe, cela indique qu'il faut considérer la désactivation due au carbone d'une manière différente de celle proposée pour le réacteur parfaitement agité.

Dans les chapitres suivants seront ainsi présentés les travaux portant sur le réacteur de type lit fixe à écoulement piston.

# Chapitre 4

## Etude expérimentale en lit fixe

### 4.1 Introduction

Dans les travaux présentés aux chapitres précédant, les mécanismes réactionnels des étapes de réduction de l'oxyde de nickel et d'oxydation du nickel réduit ont été déterminés par une série d'expériences en réacteur parfaitement auto-agité. De plus, les paramètres cinétiques des réactions considérées lors de l'étape de réduction du premier cycle de réduction/oxydation du matériau ont pu être calculés par la modélisation de ce réacteur.

Le but des travaux présentés dans ce chapitre est, d'une part, de confirmer le fait que les schémas réactionnels choisis sont également en mesure de décrire les phénomènes chimiques observables expérimentalement dans un réacteur de type lit fixe à écoulement piston (réacteur piston). Il est d'autre part, d'étudier l'impact des différents paramètres opératoires sur les profils de concentrations en sortie du réacteur piston et sur ses performances (vitesse de consommation du solide, production préférentielle de dioxyde de carbone au dépend du monoxyde de carbone, etc.).

Pour ce faire, des expériences au protocole opératoire identique à celui utilisé dans le réacteur parfaitement agité, ont été réalisées et vont être analysées.

### 4.2 Matériel et méthode

Les essais décrits dans cette partie ont été réalisés par Mr Johan Prieto (stagiaire master) sur l'installation développée par Mlle Marie-Ange Richard (stagiaire IUT). Le montage expérimental est détaillé en figure 4.1. On peut distinguer l'alimentation de l'installation en gaz grâce à 4 régulateurs de débit massique (RDM). Un dispositif d'alimentation ainsi qu'un bulleur sont également présents en amont du réacteur. Avant d'être évacués, les composés passent par un système d'analyse. Afin d'éviter toute condensation d'eau dans les canalisations placées en amont des appareils d'analyse, un fil chauffant est utilisé pour maintenir la température des canalisations supérieure à 100 °C.

Ces différents éléments sont détaillés dans les paragraphes suivants.

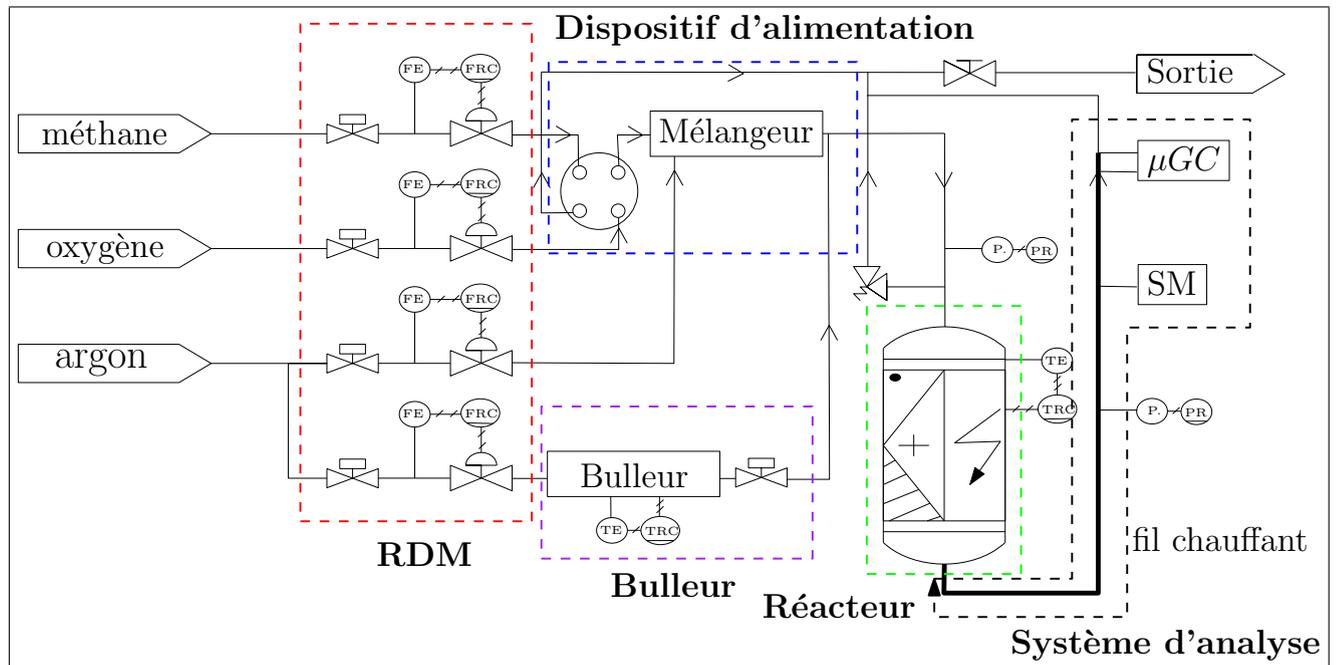


Figure 4.1: Schéma du montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences en réacteur piston

## 4.2.1 Installation expérimentale

### 4.2.1.1 Dispositifs d'alimentation en gaz

Le pilote d'essai comporte deux différents types de régulateurs de débit massique (RDM) : Trois RDM de la marque Bronkhorst (El-Flow) pour les courants d'oxygène, de méthane et d'argon « sec », avec mesure directe, un affichage et un enregistrement sur ordinateur ; et un RDM 280 Alphagaz, utilisé pour le courant d'argon allant vers le bulleur, avec un réglage manuel. Le principe de fonctionnement de ces régulateurs est expliqué en annexe 1.1 page 209.

Un étalonnage des régulateurs de débit a été effectué et est présenté en annexe 3.2 page 224. Les trois régulateurs pilotés par ordinateur alimentent le mélangeur en méthane, argon et oxygène. Une vanne 4 voies (figure 4.1) empêche l'alimentation simultanée de méthane et d'oxygène dans le mélangeur. Ce dernier permet d'obtenir un mélange uniforme des phases gazeuses avant leur insertion dans le réacteur. Il est composé de deux tubes concentriques se regroupant pour ne former qu'un seul tube, comme le montre la figure 4.2.

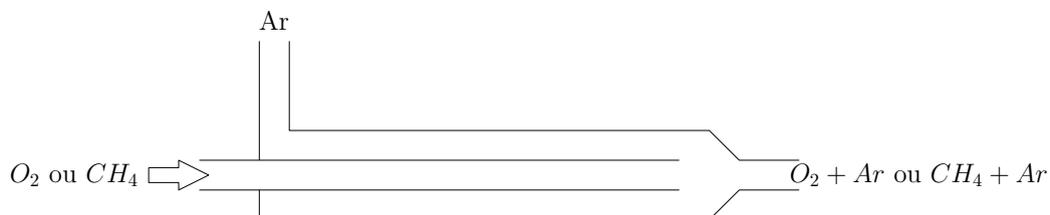


Figure 4.2: Schéma descriptif du mélangeur

#### 4.2.1.2 Le bulleur

Le bulleur utilisé est identique à celui présenté dans le chapitre 2, relatif au réacteur parfaitement auto-agité (paragraphe 2.3.1.3 page 66). Ce bulleur permet de saturer en eau l'argon le traversant. Dans les conditions expérimentales de cette étude, la température du bulleur est fixée à 50 °C et la proportion des débits volumiques d'argon "bulleur" et d'argon "sec" est ajustée afin d'obtenir le taux d'humidité voulu en entrée du réacteur.

#### 4.2.1.3 Le réacteur

Le réacteur utilisé (décrit en figure 4.3) est un réacteur tubulaire en U équipé d'une chambre réactionnelle cylindrique de 10 mm de diamètre et 35 mm de hauteur. Un fritté de porosité de catégorie 2 (40-100  $\mu\text{m}$ ) permet de soutenir la poudre de matériau porteur d'oxygène dans le réacteur. Pour chaque expérience, le lit de grains est composé d'environ 1,4 grammes de poudre de matériau porteur d'oxygène tamisé à une taille comprise entre 200 et 225  $\mu\text{m}$  (voir figure 4.4). L'alimentation des gaz se fait par la partie supérieure du lit de grains. Un capteur de température est également inséré dans le réacteur dans le but de mesurer la température juste au dessus du lit de particules.



Figure 4.3: Réacteur piston utilisé

Le comportement piston du lit fixe n'a pas pu être contrôlé par une mesure de Distributions des Temps de Séjour car le temps de passage dans le réacteur est similaire au temps caractéristique de l'échelon imposé au réacteur pour faire cette mesure. De plus le spectromètre de masse utilisé n'est pas suffisamment rapide pour obtenir la précision nécessaire à cette mesure. En revanche, les résultats expérimentaux obtenus sont typiques d'un réacteur à écoulement piston.

Le réacteur est inséré dans un four chauffant cylindrique permettant de maintenir la température constante. La régulation du four est réalisée par comparaison de la température au dessus du lit de particule avec la température de consigne.

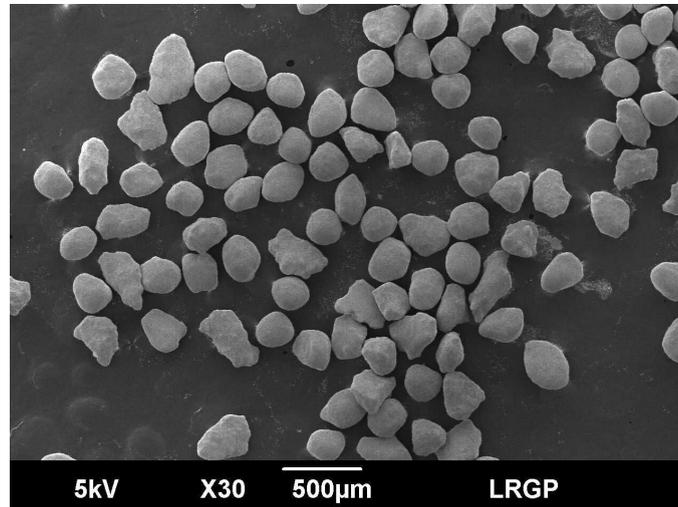


Figure 4.4: Poudre de  $NiO/NiAl_2O_4$  utilisée dans le réacteur piston

#### 4.2.1.4 Le fil chauffant

Lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, de l'eau est produite par la réaction d'oxydation de l'hydrogène par l'oxyde de nickel. Afin d'éviter tout dépôt de cette eau dans les canalisations, un fil chauffant de la marque HORST (HS - 450 °C référence : 020101) est installé entre la sortie du réacteur et les appareils de mesure. Pour chaque expérience, la température de ce fil chauffant sera fixée à 250 °C afin de maintenir une température dans la canalisation supérieure à 100 °C.

## 4.2.2 Les méthodes d'analyse

### 4.2.2.1 Le spectromètre de masse et le micro-chromatographe

Le couplage du spectromètre de masse et du micro-chromatographe permet d'obtenir une analyse quantitative continue de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur. Le couplage de ces deux appareils a déjà été détaillé dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3.2.3 page 67). Une fois de plus, le signal du spectromètre de masse correspondant à l'eau ne peut pas être étalonné par le micro-chromatographe en phase gazeuse. Une méthode de calibration sans mesure de l'humidité a été développée et un nouveau capteur d'humidité a pu être utilisé afin de valider cette méthode. Cette méthode a permis de simplifier les analyses de l'eau en sortie du réacteur piston par rapport à ce qui était fait en réacteur parfaitement agité.

### 4.2.2.2 Calibration du signal de l'eau

La calibration du signal correspondant à l'eau fourni par le spectromètre de masse est réalisée sans l'aide d'un capteur d'humidité complémentaire. La figure 4.5 représente les courbes d'évolution des flux molaires de chaque espèce gazeuse en sortie du réacteur en fonction du temps pour l'expérience de référence (définie dans le tableau 4.1 page 124).

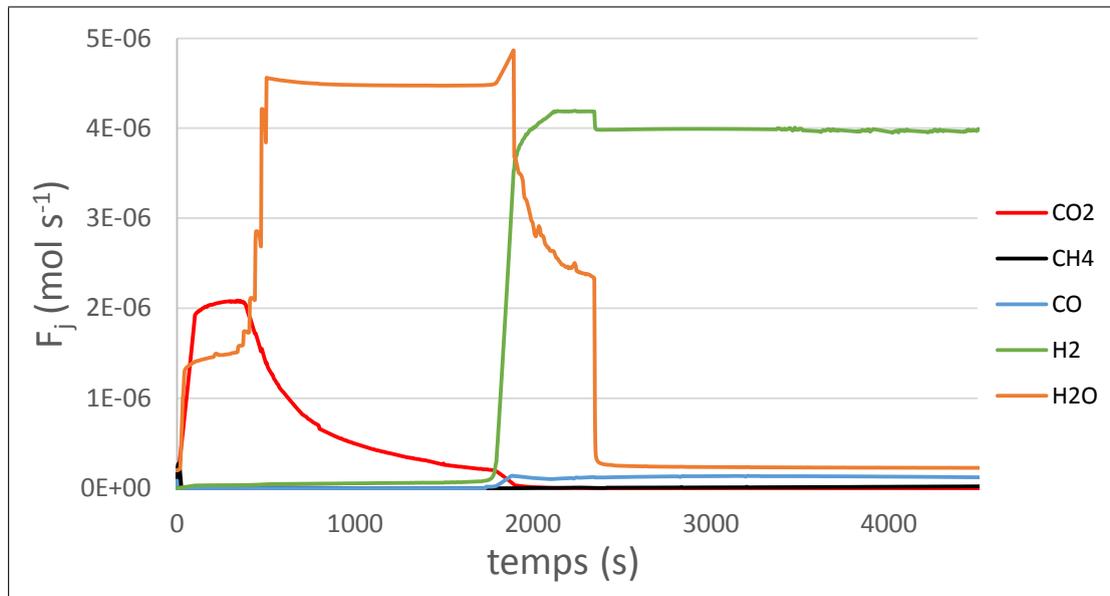
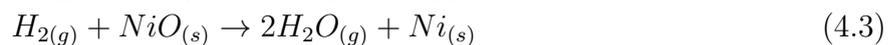
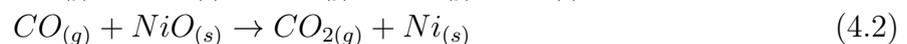
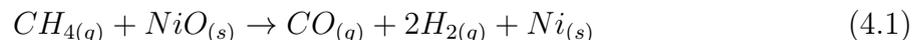
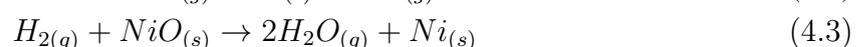


Figure 4.5: Débits molaires totaux des composés gazeux pour l'expérience de référence de réduction de l'oxyde de nickel ( $m_{mpo} = 1,4 \text{ g}$ ,  $x_{CH_4}^0 = 5\%$ ,  $x_{H_2O}^0 = 0,5\%$  et  $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Une inversion des profils de concentration à un temps d'environ 2000 secondes est visible sur la figure 4.5. Comme nous le verrons ultérieurement, il s'agit du temps correspondant à une consommation totale de l'oxyde de nickel. Le profil du flux molaire d'eau présente deux paliers. Le premier, entre 500 et 1750 secondes, est caractéristique de la réaction de combustion totale du méthane qui forme de l'eau. La quantité d'eau formée dépend uniquement de la quantité de méthane en alimentation du réacteur, ce qui explique que cette valeur soit constante. Sans réaliser de mesure d'humidité il est donc possible de calculer la valeur du flux molaire d'eau sur ce palier. En effet, pour une combustion totale du méthane selon les réactions 4.1, 4.2 et 4.3, pour une mole de méthane consommée deux moles d'eau sont produites.



Cependant, l'analyse des résultats expérimentaux montrera que la réaction de craquage du méthane intervient rapidement en début de réacteur. Ceci a pour conséquence de faire varier la quantité de dioxyde de carbone produite comme il est possible de le constater sur la figure 4.5. Dans le cas où l'intégralité du méthane serait consommé selon la réaction 4.4 de craquage en début de réacteur (au lieu d'être oxydé par l'oxyde de nickel), l'hydrogène produit serait oxydé par l'oxyde de nickel restant en fin de réacteur (réaction 4.3). Une mole de méthane produirait donc toujours deux moles d'eau.



Donc le titre molaire d'eau sur la fin du palier (à environ 1500 secondes) est donné par la relation 4.5 en considérant que la fraction de dioxyde de carbone est devenue négligeable

et que les fractions de méthane, de monoxyde de carbone et d'hydrogène sont nulles (figure 4.5).

$$\begin{aligned}
 x_{H_2O}^p &= \frac{F_{H_2O}^p}{F_{Ar}^p + F_{H_2O}^p + F_{CO_2}^p + F_{CH_4}^p + F_{H_2}^p + F_{CO}^p} \\
 &= \frac{2F_{CH_4}^0 + F_{H_2O}^0}{F_{Ar}^0 + 2F_{CH_4}^0 + F_{H_2O}^0} \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

Avec :  $x_{H_2O}^p$  : le titre molaire de l'eau à la fin du premier palier (à 1500 seconde) (-),  $F_j$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  ( $mol s^{-1}$ ),  $F_j^p$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  à la fin du premier palier d'eau ( $mol s^{-1}$ ) et  $F_j^0$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  en alimentation du réacteur ( $mol s^{-1}$ ).

De manière à définir une droite d'étalonnage pour le signal du spectromètre de masse correspondant à l'eau ( $S_{H_2O}$ ), deux couples de points (signal du spectromètre de masse/titre molaire correspondant) caractéristiques de l'eau sont nécessaires. Le premier point est donc celui correspondant à la concentration au niveau de la fin du premier palier que nous venons de définir ( $S_{H_2O}^p/x_{H_2O}^p$ ). Le deuxième point choisi est celui correspondant à la concentration en alimentation du réacteur ( $S_{H_2O}^0/x_{H_2O}^0$ ). Ce point est mesuré lorsque le réacteur est froid (avant l'expérience). La relation 4.6 suivante permet enfin d'obtenir le titre molaire en eau ( $x_{H_2O}$ ) à chaque instant connaissant la valeur du signal du spectromètre de masse correspondante ( $S_{H_2O}$ ).

$$x_{H_2O} = \frac{S_{H_2O} - S_{H_2O}^0}{S_{H_2O}^p - S_{H_2O}^0} (x_{H_2O}^p - x_{H_2O}^0) + x_{H_2O}^0 \quad (4.6)$$

#### 4.2.2.3 Calcul des débits molaires

Les appareils d'analyse utilisés fournissent les titres molaires des espèces en phase gazeuse. Cependant, afin de réaliser une analyse des résultats plus complète, il a été nécessaire de convertir ces titres molaires en flux molaires pour chaque espèce. La définition d'un flux molaire dans le mélange gazeux est la suivante :

$$F_{CH_4} = x_{CH_4} (F_{Ar} + F_{CH_4} + F_{H_2O} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2}) \quad (4.7)$$

$$F_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}}{1 - x_{CH_4}} (F_{Ar} + F_{H_2O} + F_{H_2} + F_{CO} + F_{CO_2}) \quad (4.8)$$

Ainsi le débit molaire de méthane est exprimé en fonction du titre molaire de toutes les autres espèces gazeuses. En appliquant ce type de raisonnement à chaque espèce gazeuse

les équations suivantes sont obtenues.

$$F_{H_2} = A \times (F_{Ar} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2}) \quad (4.9)$$

$$F_{H_2} = \frac{\frac{x_{H_2}}{1-x_{H_2}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{H_2}}{1-x_{H_2}}} \times (F_{Ar} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2}) \quad (4.10)$$

$$F_{CO} = B \times (F_{Ar} + F_{H_2O} + F_{CO_2}) \quad (4.11)$$

$$F_{CO} = \frac{\frac{\frac{x_{CO}}{1-x_{CO}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{CO}}{1-x_{CO}}} (1+A)}{1 - \frac{\frac{x_{CO}}{1-x_{CO}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{CO}}{1-x_{CO}}} A} \times (F_{Ar} + F_{H_2O} + F_{CO_2}) \quad (4.12)$$

$$F_{CO_2} = C \times (F_{Ar} + F_{H_2O}) \quad (4.13)$$

$$F_{CO_2} = \frac{\frac{\frac{\frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}} \left(\frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} + 1\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}}} (1+A)}{1 - \frac{\frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}} \left(\frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} + 1\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}}} A} (1+B)}{1 - \frac{\frac{\frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}} \left(\frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} + 1\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{CO_2}}{1-x_{CO_2}}} A} (1+B)} B} \times (F_{Ar} + F_{H_2O}) \quad (4.14)$$

$$F_{H_2O} = \frac{\frac{\frac{\frac{\frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}}} (1+A)}{1 - \frac{\frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}}} A} (1+B)}{1 - \frac{\frac{\frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}}} A} (1+B)} B} (1+C)}{1 - \frac{\frac{\frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}} \left(1 + \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}}\right)}{1 - \frac{x_{CH_4}}{1-x_{CH_4}} \frac{x_{H_2O}}{1-x_{H_2O}}} A} (1+B)} B} \times (F_{Ar}) \quad (4.15)$$

De cette manière le débit molaire de chaque espèce est calculé à partir du seul débit molaire d'argon en alimentation du réacteur et des titres molaires des différentes espèces mesurés en continu.

#### 4.2.2.4 Diffraction des Rayons X

De manière à étudier l'évolution de la composition du solide au cours des expériences, des mesures de sa composition chimique par analyse par diffraction des rayons X ont été réalisées. Ces mesures permettent également de valider le schéma réactionnel proposé au chapitre précédent.

Le solide étudié ici est initialement composé de deux phases cristallines  $NiO$  et  $NiAl_2O_4$ . Lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, la phase cristalline  $NiO$  disparaît au profit d'une nouvelle phase cristalline  $Ni$ . Chacune de ces trois phases peut être analysée par diffraction des rayons X. En effet, il s'agit d'une méthode non destructive de détermination de phase utilisée pour caractériser des matériaux polycristallins (la description du fonctionnement de l'appareil est détaillée en annexe 1.6 page 212).

#### 4.2.3 Protocole expérimental

Les expériences réalisées dans cette étude ont pour objectif de valider le modèle cinétique développé au chapitre précédent ainsi que d'étudier l'impact des différents paramètres opératoires sur les performances du procédé en réacteur piston (modification des profils de concentration, de la vitesse de consommation ou de régénération du matériau porteur d'oxygène, tec.). Les tableaux 4.1 et 4.2 représentent les expériences réalisées dans ce but. Une fois de plus, de la poudre neuve est utilisée pour débiter chaque expérience.

n° red	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{CH_4}$ (%)	$x_{H_2O}$ (%)	$m_{mpo}(g)$	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° ox			
1	Référence	~800	~5	~0,5	~1,4	$9,44 \cdot 10^{-7}$	1			
2	Fraction de méthane	~800	~1	~0,5						
3			~10							
4			Fraction d'eau					~800	~5	~0,3
5	~1,9									
6	~2									
7	Température	~700	~5	~0,5						
8		~750								
9		~850								
10	Masse de poudre ( $\tau=cst$ )	~800	~5	~0,5				~2,1	$1,42 \cdot 10^{-6}$	7
11								~2,8	$1,89 \cdot 10^{-6}$	8

Tableau 4.1: Expériences réalisées pour caractériser l'étape de réduction dans le réacteur piston

Ces deux tableaux présentent des expériences ne comportant qu'un seul cycle (réduction de l'oxyde de nickel suivi de sa ré-oxydation). Aux différents cas listés dans ces tableaux s'ajoutent des expériences où le nombre de cycles réalisés en série augmente. Il s'agit ici de réaliser successivement la réduction et l'oxydation du matériau porteur d'oxygène selon les conditions de référence (présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2) plusieurs fois de suite (2 ; 5 et 10 fois consécutives) sans changer de poudre entre deux cycles.

n° ox	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{O_2}$ (%)	$m_{mpo}(g)$	$Q^{in}(m^3 s^{-1})$	n° red
1	Référence	~800	~5	~1,4	$9,35 \cdot 10^{-6}$	1
2	Fraction d'oxygène	~800	~1			
3			~10			
4	Température	~700	~5			
5		~750				
6		~850				
7	Masse de poudre ( $\tau=cst$ )	~800	~5	~2,1	$1,42 \cdot 10^{-6}$	10
8				~2,8	$1,89 \cdot 10^{-6}$	11

Tableau 4.2: Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation dans le réacteur piston

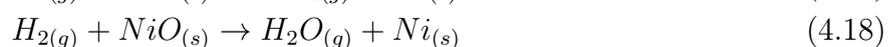
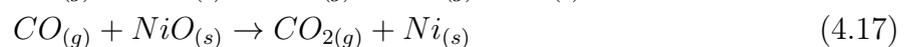
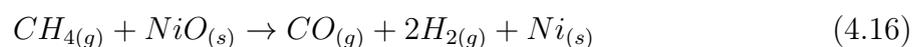
Le protocole opératoire relatif aux expériences en réacteur piston est similaire à celui concernant les expériences réalisées en réacteur parfaitement auto-agité :

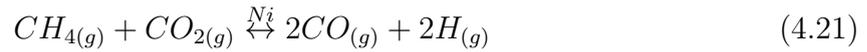
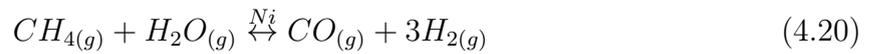
- mise en place de la poudre et du réacteur,
- vérification à froid (température ambiante) des compositions en méthane ( $x_{CH_4}$ ) et oxygène ( $x_{O_2}$ ) obtenues avec les réglages des RDM choisis pour l'expérience (Etablissement et stabilisation des débits et concentrations, mesure avec le  $\mu GC$  de la concentration en méthane, puis en l'oxygène),
- inertage à l'argon,
- chauffage à la température voulue  $T$  toujours sous argon, chauffage du fil chauffant,
- ajout du débit de méthane,
- mesure en continu avec le spectromètre de masse et toutes les 4 minutes avec le  $\mu GC$ ,
- une fois la réaction de réduction de l'oxyde de nickel terminée, coupure du courant de méthane : inertage,
- une fois le réacteur inerté (vérifié avec le spectromètre de masse et le  $\mu GC$ ), ajout du courant d'oxygène,
- mesure en continu avec le spectromètre de masse et toutes les 4 minutes avec le  $\mu GC$ ,
- une fois la réaction terminée, coupure de l'oxygène et du chauffage du réacteur, diminution du débit d'argon de trois quart,
- une fois le réacteur proche de 100 °C coupure de l'argon.

Le paragraphe suivant détaille les résultats expérimentaux ainsi que leur analyse.

### 4.3 Analyse des résultats expérimentaux

L'analyse des résultats expérimentaux du chapitre 2 a montré que le schéma réactionnel suivant serait en mesure de décrire l'étape de réduction de l'oxyde de nickel.





Le schéma réactionnel suivant a également été proposé pour décrire les phénomènes chimiques observables au cours de l'étape d'oxydation du nickel réduit



L'analyse des résultats obtenus en réacteur piston permettra d'étendre ou non la validité de ces mécanismes à ce réacteur.

### 4.3.1 Analyse de la réaction de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Lors de la réduction de l'oxyde de nickel par le méthane en réacteur piston, les profils de concentrations présentés en figure 4.6 sont obtenus.

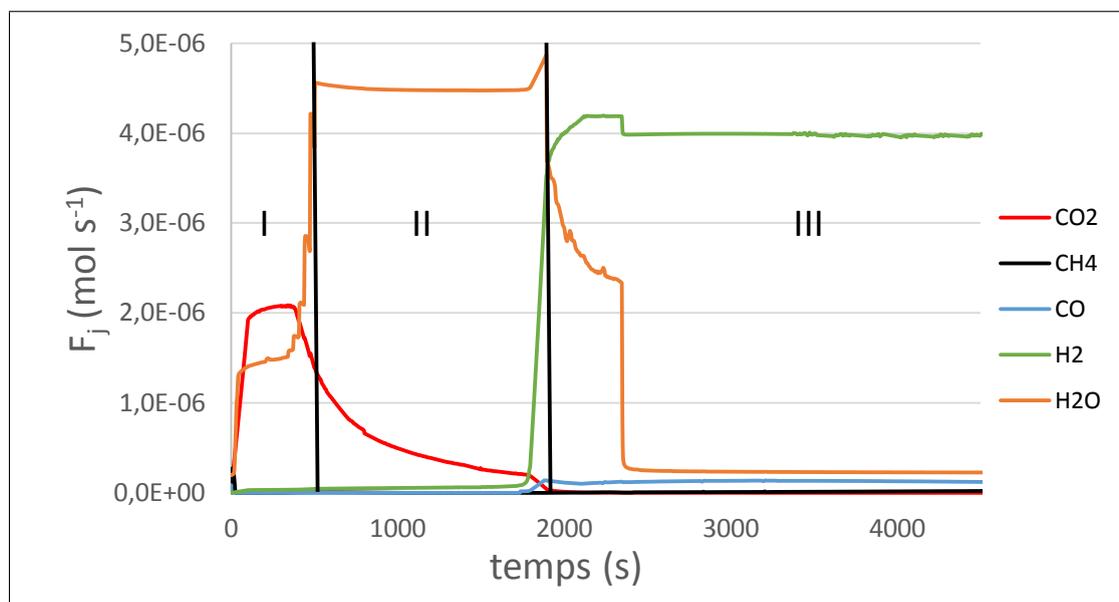


Figure 4.6: Evolution des débits molaires de chaque espèce en sortie de réacteur lors de l'expérience de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Il faut premièrement souligner que la conversion du méthane est presque totale ( $>98\%$ ) pendant toute la durée de l'expérience à l'exception des premières secondes, où un léger pic de méthane apparaît en sortie de réacteur. Nous pensons que ce pic est dû à un phénomène d'activation des réactions en début de réduction de la poudre. Mattisson et al. 2006 ont avancé la même hypothèse [90]. En effet, le nickel réduit permettant de catalyser les réactions de craquage et de reformage du méthane joue un grand rôle dans la conversion de ce dernier. Cependant, il n'est présent dans le réacteur qu'après quelques secondes de réaction. Durant ce laps de temps, le méthane n'est pas totalement converti.

Sur la Figure 4.6, 3 zones peuvent être définies (illustrés par les indices I, II et III). Ces zones peuvent aider à comprendre les changements de réactions prédominantes au cours du temps :

- la première zone correspond aux 500 premières secondes, avant le début de la chute du dioxyde de carbone,
- la deuxième zone est délimitée par la chute des concentrations de dioxyde de carbone et d'eau. La production d'eau y est stable alors que la quantité de dioxyde de carbone produite décroît rapidement,
- la dernière zone, allant jusqu'à la fin de l'expérience, présente des profils de production d'hydrogène et de monoxyde de carbone constants. Le dioxyde de carbone a disparu et la concentration d'eau diminue pour atteindre une valeur proche de sa concentration initiale.

Théoriquement, lors du passage de la deuxième à la troisième zone, les profils d'eau et de dioxyde de carbone devraient chuter au même instant, ce qui n'est pas le cas ici. Le délai entre la montée de la concentration d'hydrogène et la chute de la concentration d'eau est dû principalement à la présence d'eau condensée dans les conduites après la sortie du réacteur. Effectivement, lorsqu'elle est produite, l'eau se condense sur les parois des canalisations jusqu'à saturation, malgré la présence d'un fil chauffant après le réacteur. Cette eau déposée n'est éliminée qu'environ 10 minutes après la fin de sa production, à  $t=1900s$ .

Afin de réaliser une analyse complète de cette étape de référence, trois autres expériences de réduction du matériau porteur d'oxygène ont été réalisées. Cependant, les temps de réaction des différentes expériences sont ajustés afin de réaliser des analyses du matériau pour des temps intermédiaires. Les trois expériences s'arrêtent donc respectivement :

- en fin de zone I,
- au milieu de la zone II,
- au début de la zone III.

Les parties supérieures des lits obtenus après ces réactions (figure 4.7) sont analysées par Diffraction des Rayons X. Ceci permet d'identifier l'état d'avancement de la réduction de l'oxyde de nickel. Les diffractogrammes des échantillons prélevés sont présentés en figure 4.8.

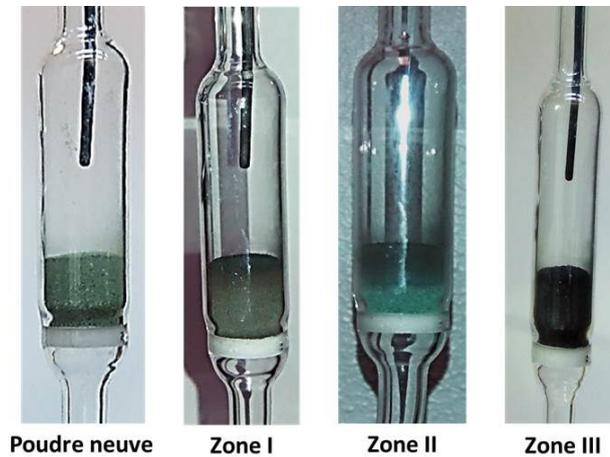


Figure 4.7: Lits de particules après les étapes partielles de réduction de l'oxyde de nickel

La figure 4.8 précise la composition cristalline des phases solides prélevées aux différents instants de l'étape de réduction. La poudre neuve est donc bien composée d'oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) et d'aluminate de nickel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Le prélèvement en fin de zone I montre que l'oxyde de nickel a commencé à être réduit mais reste encore présent en quantité importante. En milieu de zone II il n'y a presque plus d'oxyde de nickel en entrée de réacteur. Ceci indique que la poudre proche de la sortie du réacteur contient encore de l'oxyde de nickel. En revanche en début de zone III toute trace d'oxyde de nickel a disparu au profit du nickel réduit. La poudre aurait donc été totalement réduite.

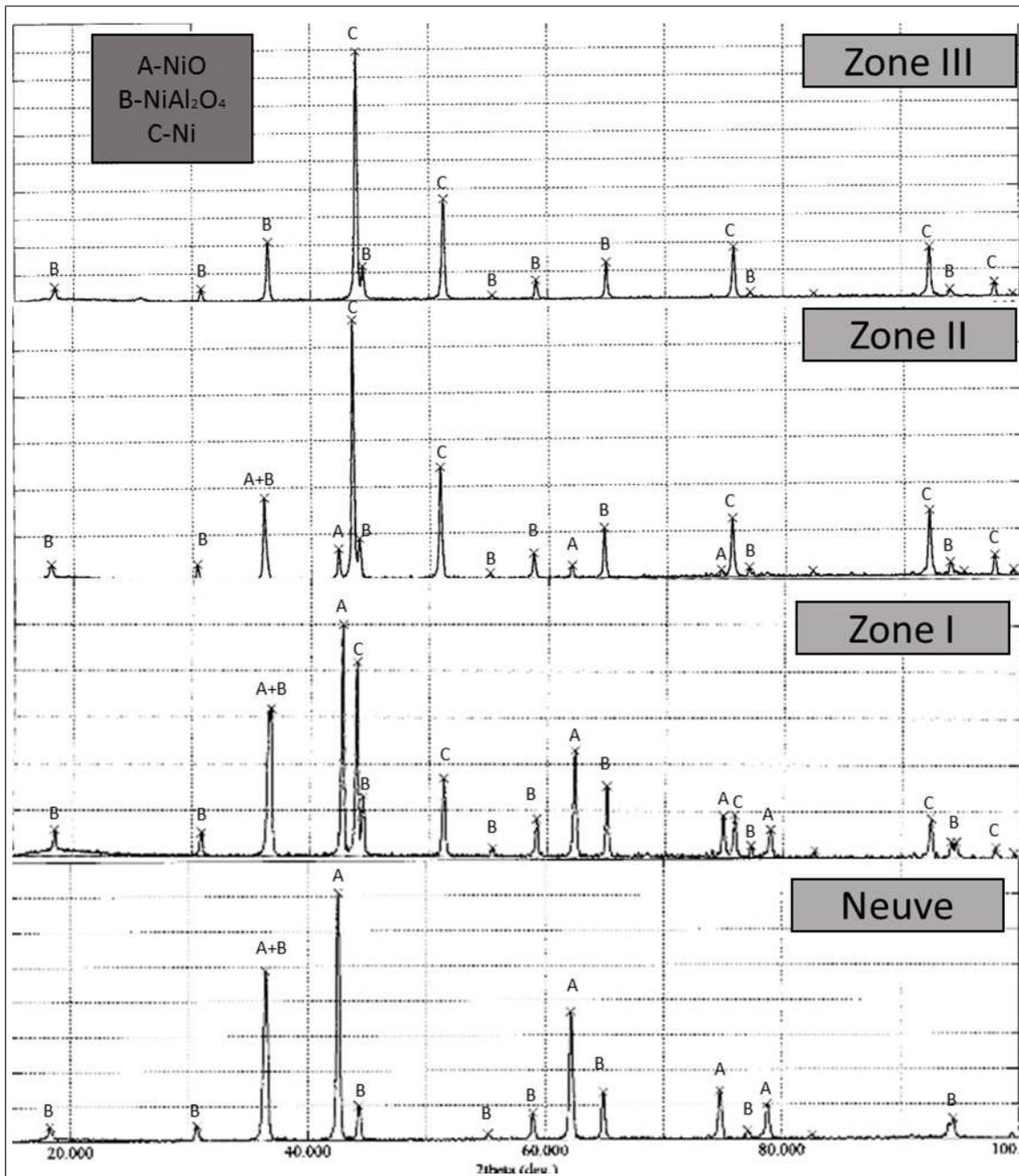


Figure 4.8: Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les étapes de réduction partielles de l'oxyde de nickel

Ces différentes observations permettent ainsi d'établir le schéma simplifié représentant l'évolution de la composition du lit de grain en fonction de l'avancement de la réaction. Ce schéma est présenté en figure 4.9.

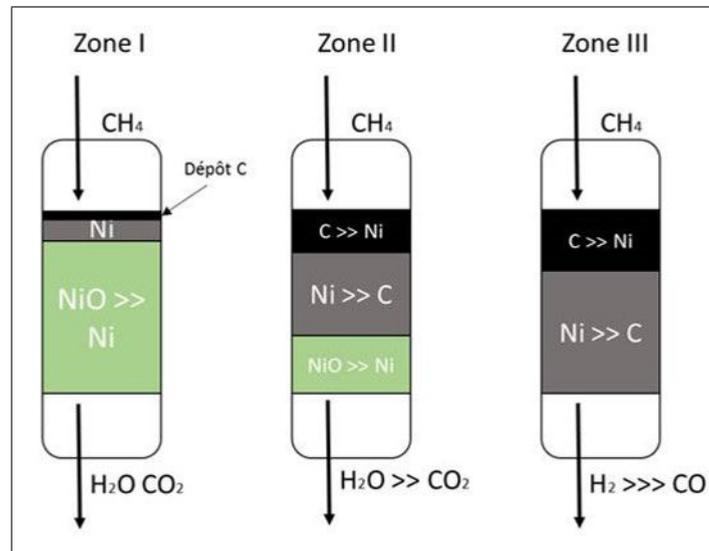


Figure 4.9: Schéma simplifié de l'évolution de la composition du lit de grain en fonction du temps. Découpage en différentes zones caractéristiques de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Connaissant l'évolution de la consommation du matériau porteur d'oxygène au cours du temps il va maintenant être possible de décrire les phénomènes chimiques se produisant dans le réacteur piston lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel.

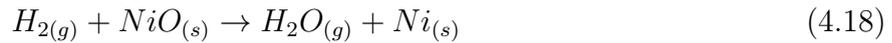
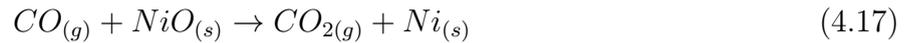
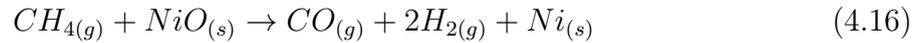
### *Zone I*

Au début de la réaction, l'oxyde de nickel est présent en grande quantité. Le méthane est ainsi décomposé en monoxyde de carbone et hydrogène selon la réaction 4.16. Une production d'eau ainsi que de dioxyde de carbone dues à la ré-oxydation de l'hydrogène ou du monoxyde de carbone par les réactions 4.18 et 4.17 est également constatée. En effet, contrairement au réacteur parfaitement agité, le fonctionnement piston du lit fixe permet aux composés gazeux de rester en contact avec la poudre après leur production, ce qui favorise l'établissement de tous les équilibres et la combustion totale des composés.

Dans cette zone la production de dioxyde de carbone est stable. Il est intéressant de noter que le débit molaire de dioxyde de carbone produit est similaire au débit de méthane injecté dans le réacteur ce qui confirme que la combustion totale du méthane est prédominante.

Comme le montre la Figure 4.7 (zone I), un dépôt noir caractéristique du carbone est visible sur la partie supérieure du lit de grain. Ceci indique que le nickel réduit, rapidement produit, commence à catalyser le craquage du méthane, bien que cette réaction reste minoritaire dans la zone I.

Les réactions observées en zone I sont donc les suivantes :

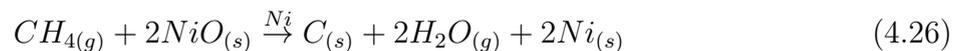
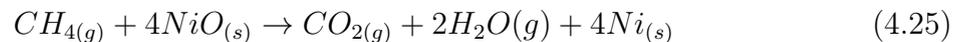


### *Zone II*

La deuxième zone est caractérisée par une production constante d'eau et une production décroissante de dioxyde de carbone. Deux mécanismes de consommation du méthane sont en concurrence.

- le premier mécanisme correspond à celui présenté pour la zone I. C'est à dire, la combustion du méthane par l'oxyde de nickel et une oxydation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone produit par l'oxyde de nickel présent proche de la sortie du réacteur (réactions 4.16, 4.17 et 4.18),
- le deuxième mécanisme possible est lié au craquage du méthane couplé à l'oxydation de l'hydrogène (réactions 4.19 et 4.18).

Ces deux mécanismes conduisent aux réactions globales suivantes :



Comme le montrent les équations 4.25 et 4.26, la quantité d'eau produite par mole de méthane injectée en entrée du réacteur ne dépend pas du mécanisme prédominant. En revanche, plus le méthane est consommé par craquage, moins de dioxyde de carbone sera produit ce qui traduit parfaitement le comportement observé.

En fin de zone II, l'intégralité de l'oxyde de nickel est réduit et il ne reste plus que de l'eau en sortie de réacteur. Il est également intéressant de noter que l'oxyde de nickel est consommé plus rapidement si le mécanisme de consommation du méthane par oxydation est privilégié.

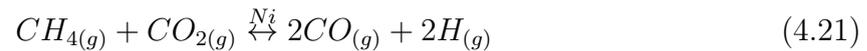
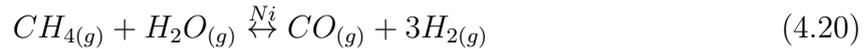
### *Zone III*

Cette zone est caractérisée par une consommation totale de l'oxyde de nickel (figure 4.8). La réaction de craquage du méthane devient alors prédominante et l'hydrogène produit ne peut plus être ré-oxydé. Ceci se traduit par une disparition de l'eau au profit de l'hydrogène en sortie de réacteur.

L'eau présente en entrée de réacteur (due à l'humidité du gaz entrant) permet de diminuer la quantité de méthane craqué (réaction 4.19) par l'intermédiaire de la réaction de reformage du méthane à la vapeur (réaction 4.20). La production de monoxyde de carbone observée en zone III est caractéristique de la présence de cette réaction.

L'important dépôt de carbone observable sur l'intégralité de la poudre en figure 4.7

confirme que tout le lit a été transformé en nickel réduit, qui catalyse le craquage du méthane.



La réaction 4.21 ne se produit que très peu dans le réacteur piston car elle nécessite la présence de  $CO_2$  et de  $CH_4$  (ou de carbone) simultanément. Or le fonctionnement du réacteur piston est tel que le carbone est produit en début de lit alors que le  $CO_2$ , nécessitant la présence d'oxyde de nickel, est produit un peu plus loin dans le lit. Une très petite portion de réacteur peut donc servir à faire cette réaction qui restera minoritaire. Le dépôt de carbone dans le réacteur en fin de réaction est ainsi réparti comme indiqué sur la figure 4.10 (résultats obtenus par simulation).

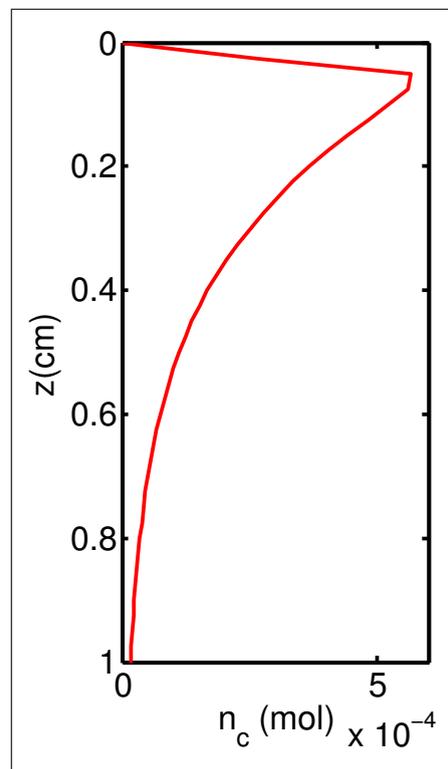


Figure 4.10: répartition du carbone dans le réacteur piston après l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

Cette figure est obtenue par simulation avec le modèle présenté au chapitre suivant de l'étape de référence de réduction de l'oxyde de nickel. Elle indique que la majorité du carbone est déposée en entrée du réacteur. Le méthane étant consommé rapidement au début du réacteur, la réaction de craquage reste modérée en fin de ce dernier. Cependant, durant les premiers millimètres du réacteur il y a peu de carbone. Ceci est dû au fait que le gaz alimentant le réacteur contient une légère fraction d'eau qui va gazéifier le carbone. Cette quantité d'eau étant très faible, uniquement une petite portion du réacteur est ainsi concernée.

Comme il vient d'être présenté, quel que soit le mécanisme de consommation du méthane privilégié, la quantité d'eau produite reste inchangée dans le réacteur. De plus, le méthane est totalement consommé et le monoxyde de carbone produit ne dépend que de l'humidité en entrée de réacteur. Pour ces différentes raisons, uniquement les profils de concentrations du dioxyde de carbone et d'hydrogène seront présentés par la suite. En effet, ils sont les seuls à présenter des variations significatives des différents phénomènes favorisés en fonction des conditions opératoires.

Pour terminer l'analyse de cette expérience, il est indispensable de réaliser un bilan sur l'oxygène présent dans le réacteur. Initialement, il y a (théoriquement)  $n_{NiO}^0$  moles d'oxygène disponibles dans le réacteur. Un bilan sur les espèces comportant de l'oxygène en entrée et sortie du réacteur permettra d'estimer l'évolution de la consommation de l'oxyde de nickel au cours du temps.

Un taux de conversion de l'oxyde de nickel est défini selon la formule suivante :

$$X_{NiO}(t) = \frac{n_{NiO}^0 - n_{oxy\ conso}(t)}{n_{NiO}^0} = 1 - \frac{\int_0^t (F_{H_2O}^{out} + 2F_{CO_2}^{out} + F_{CO}^{out} - F_{H_2O}^0) dt}{n_{NiO}^0} \quad (4.27)$$

Avec :  $n_{oxy\ conso}$  : le nombre de mols d'oxygène consommées à l'instant  $t$  (mol) et  $F_j^{out}$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  à l'instant  $t$  ( $mol\ s^{-1}$ ).

La figure 4.11 présente l'évolution de ce taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps.

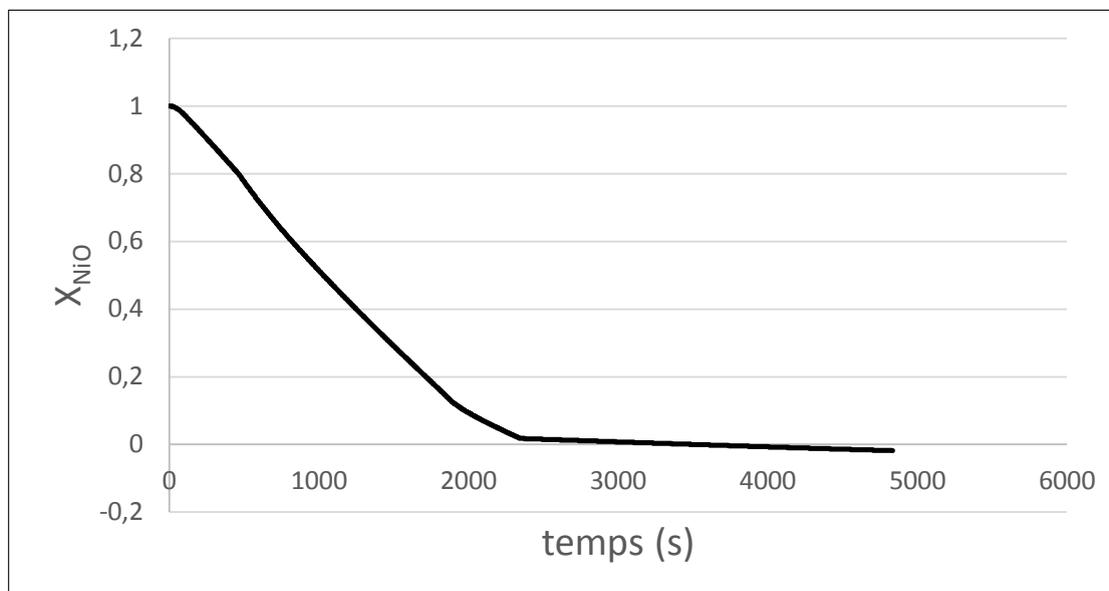


Figure 4.11: Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel pour l'expérience de réduction de l'oxyde de nickel de référence.

La figure 4.11 indique bien que la totalité de l'oxyde de nickel est consommée pendant la réaction. Une cassure est observable entre 2000 et 3000 secondes. Cette cassure correspond à la disparition de l'eau en sortie de réacteur. En effet, l'eau est le principal vecteur d'atome d'oxygène hors du réacteur. Si aucun phénomène de condensation ne se produisait dans l'installation, la fin de la consommation de l'oxyde de nickel correspondrait bien au début de la production de l'hydrogène.

### 4.3.2 Analyse de la réaction de référence de l'étape d'oxydation du nickel réduit

La poudre dans le réacteur au début de l'étape d'oxydation du nickel réduit est recouverte du carbone déposé pendant l'étape de réduction de l'oxyde de nickel. Les profils de concentrations des différentes espèces gazeuses observées en sortie de réacteur pour l'expérience de référence lors de l'oxydation du nickel réduit sont présentés en figure 4.12.

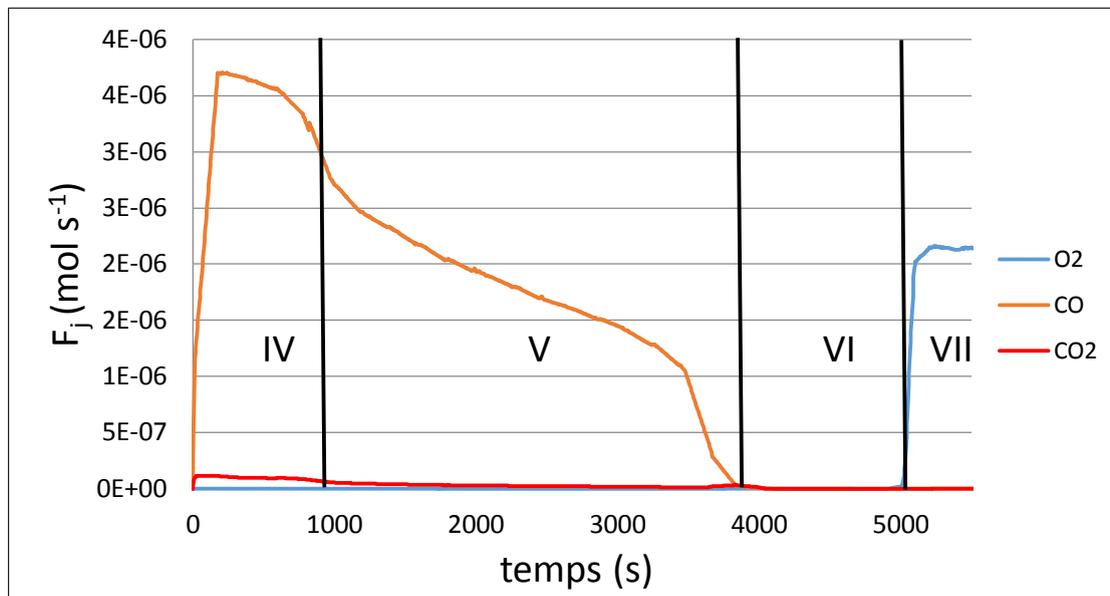


Figure 4.12: Evolution des flux molaires de chaque espèce gazeuse en sortie de réacteur pour la réaction de référence d'oxydation du nickel réduit

De la même manière que pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, quatre zones présentant des variations particulières des flux molaires ont été définies. Aucune expérience n'a été réalisée pour observer l'évolution du solide à différents temps intermédiaires, cependant la figure 4.13 permet de présenter l'évolution de la composition du solide au cours du temps selon nos hypothèses.

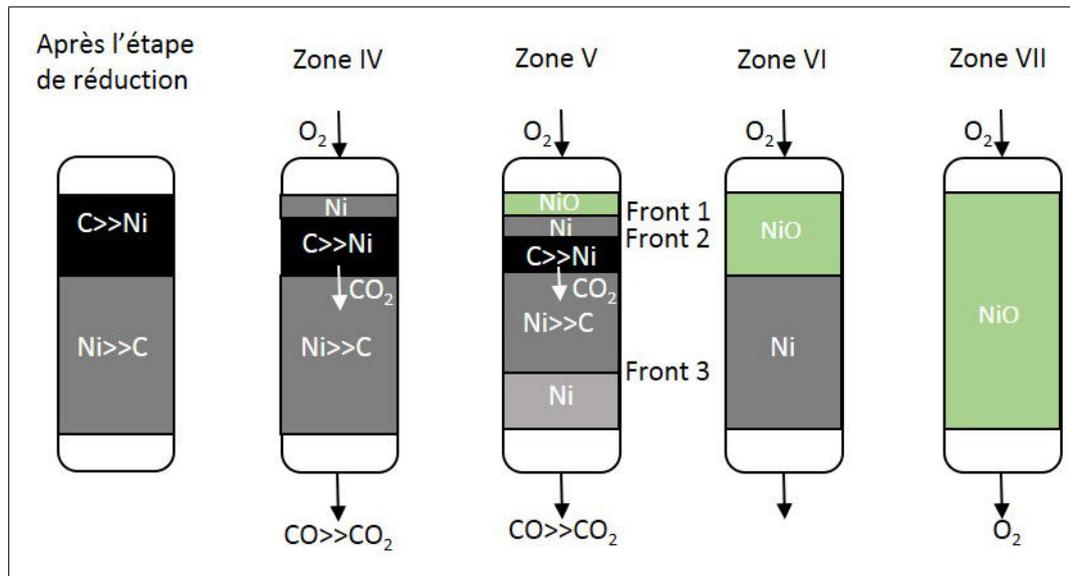


Figure 4.13: Schéma simplifié de l'évolution de la composition du lit de grain en fonction de l'avancement de la réaction pour les différentes zones caractéristiques de l'étape d'oxydation du nickel réduit

#### Zone IV

Le matériau porteur d'oxygène est recouvert de carbone suite à l'étape de réduction. Durant les 1000 premières secondes, la ré-oxydation du carbone se trouvant au début du lit se fait préférentiellement selon la réaction 4.23 (Zone IV sur la figure 4.13).



Le dioxyde de carbone produit étant en contact avec le carbone lors de sa progression dans le réacteur, il va réagir pour former du monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard (Réaction 4.24).



Le temps de passage dans le réacteur est suffisamment important pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint. En effet, la constante d'équilibre donnée par la relation 4.28 [97] permet de calculer les proportions de monoxyde de carbone par rapport au dioxyde de carbone à l'équilibre thermodynamique. Pendant la majeure partie de l'expérience ces deux composés sont à l'équilibre en sortie de réacteur. Dans la gamme de températures étudiée, l'équilibre de Boudouard tend préférentiellement vers la production du monoxyde de carbone ( $0,97 < K_{eq} < 16$ ).

$$K_{eq} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P_0} = 10^{\left(\frac{-9141}{T(K)} - 2,24 \cdot 10^{-4} T(K) + 9,595\right)} \quad (4.28)$$

En conséquence, la production de monoxyde de carbone est relativement stationnaire et son débit molaire est proche du double du débit d'oxygène en alimentation du réacteur. Il est à noter que le carbone éliminé par la réaction de Boudouard ne se situe pas en entrée du réacteur, mais à partir du milieu de ce dernier, ce qui engendre une diminution de la quantité de carbone déposée même plusieurs millimètres après le front d'oxydation par l'oxygène.

### Zone V

Une fois que le carbone au début du réacteur a été éliminé, l'oxydation du nickel réduit se produit. Le réacteur va donc présenter plusieurs fronts réactionnels. Le premier est le front de ré-oxydation du nickel (comme indiqué pour la zone V sur la figure 4.13).

Le deuxième front correspond au front d'élimination du carbone par l'oxygène restant (une partie a été consommée pour oxyder le nickel réduit).

Le troisième front est plus éloigné dans le lit et correspond au nickel réduit débarrassé du carbone grâce à l'action du  $CO_2$  selon l'équilibre de Boudouard. En effet, la faible quantité de carbone déposée en fin de lit peut être éliminée plus rapidement que la quantité très importante déposée à l'entrée du réacteur.

En utilisant le modèle présenté dans le chapitre suivant, il a été possible de simuler ce phénomène (figure 4.14). La modélisation de l'étape d'oxydation du nickel réduit reste difficile à cause des fortes vitesses de réaction. C'est pourquoi, nous avons simulé une étape de réduction permettant d'obtenir peu de carbone sur la poudre ( $x_{CH_4} = 1\%$ ,  $x_{H_2O} = 0,5\%$  et  $T=800\text{ °C}$ ). Le modèle développé expose ensuite la poudre réduite couverte de carbone à un courant comprenant  $0,045\%$  d'oxygène à  $800\text{ °C}$ . Seule l'utilisation d'une quantité d'oxygène aussi faible nous a permis d'obtenir une solution numérique au système d'équations. Néanmoins ces calculs restent représentatifs des phénomènes observables dans le réacteur et permettent de parfaitement expliquer les profils de concentration observés.

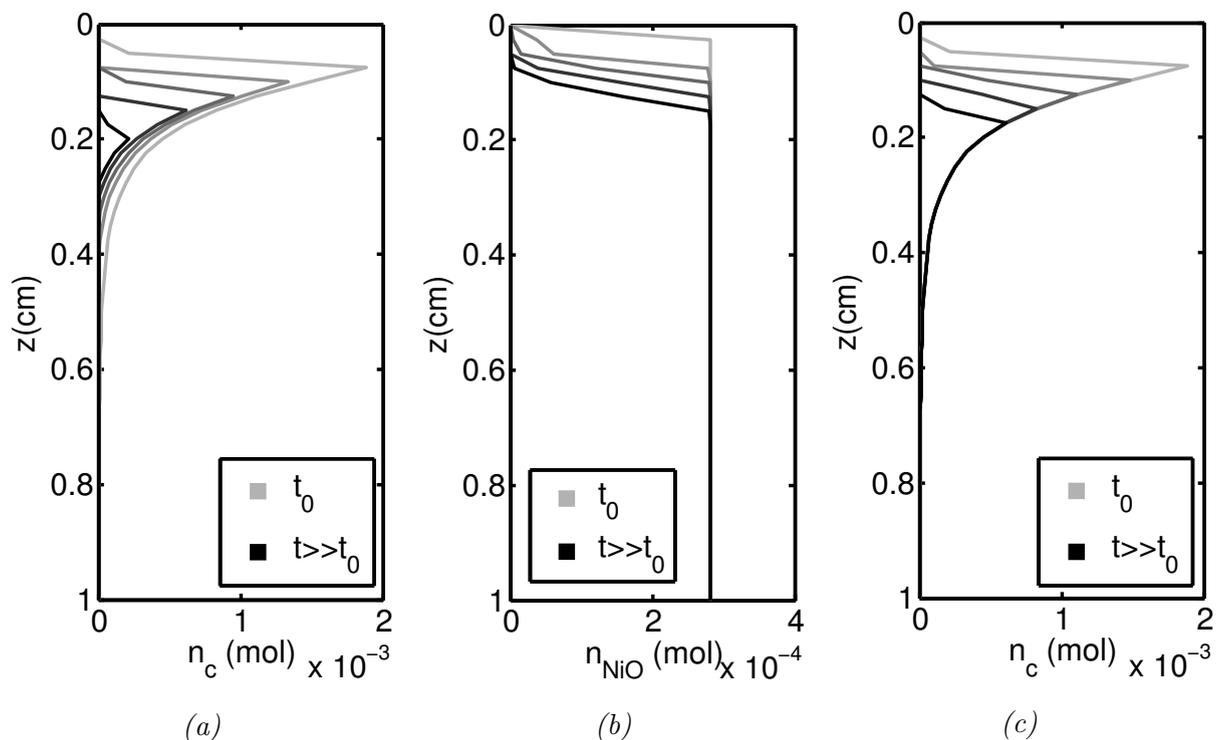


Figure 4.14: Evolution de la quantité de carbone déposée au cours du temps : lorsque l'équilibre de Boudouard est pris en compte (a) et lorsqu'il n'est pas pris en compte (c). (b) : évolution des profils de NiO dans les mêmes conditions que (a)

Il est intéressant de noter que lorsque l'équilibre de Boudouard est pris en compte dans le modèle (figure 4.14a), il y a bien une consommation du carbone en fin de réacteur alors que tout n'a pas été consommé en entrée. Si l'équilibre de Boudouard n'est pas pris en compte (figure 4.14c), le carbone est consommé par un front net et le carbone présent en sortie de réacteur ne sera consommé que lorsque le front de réaction l'aura atteint. Ces simulations ont également pu mettre en avant la présence du front de régénération de l'oxyde de nickel (figure 4.14b)

### *Zone VI*

Cette zone correspond au moment où il n'y a plus de carbone dans le lit de grains. Lorsque tout le carbone a été éliminé, il reste une portion de réacteur (près de 70 % du lit) plus ou moins importante à régénérer selon l'efficacité de la réaction de Boudouard pour éliminer le carbone après le front de consommation par l'oxygène. Ceci a pour conséquence l'observation de cette zone VI où il ne reste que la réaction 4.22 de régénération du matériau. Plus le carbone est concentré en entrée du réacteur en fin d'étape de réduction de l'oxyde de nickel, plus cette zone sera longue.



### *Zone VII*

Cette zone correspond simplement à la fin des réactions dans le réacteur. A ce moment, la concentration d'oxygène en sortie de réacteur est égale à la concentration d'alimentation et toute la poudre est régénérée.

Le taux de conversion du nickel réduit représente le rapport entre la quantité d'oxygène restée dans le réacteur au cours du temps (obtenue par bilan) et la quantité de nickel réduit initiale égale à la quantité d'oxyde de nickel présente avant l'étape de réduction. Il est calculé par l'équation suivante et présenté en figure 4.15 pour l'expérience de référence.

$$X_{Ni}(t) = \frac{n_{OxygeneApporte(t)}}{n_{NiO}^0} = \frac{\int_0^t (2F_{O_2}^{out} + 2F_{CO_2}^{out} + F_{CO}^{out} - F_{O_2}^0) dt}{n_{NiO}^0} \quad (4.29)$$

Ce taux de conversion atteint une valeur supérieure à 1, ce qui semblerait indiquer que plus d'oxygène que celui nécessaire à la ré-oxydation du nickel réduit a été fixé sur la poudre. Ceci serait possible si l'aluminate de nickel fournissait également de l'oxygène lors de l'étape de réduction du matériau entraînant par la même occasion une chute du taux de conversion de l'oxyde de nickel ( $X_{NiO}$ ) à des valeurs négatives. Cependant, ce taux de consommation du matériau étant de l'ordre de 0 en fin d'étape de réduction, cet écart ne peut pas être expliqué de cette manière.

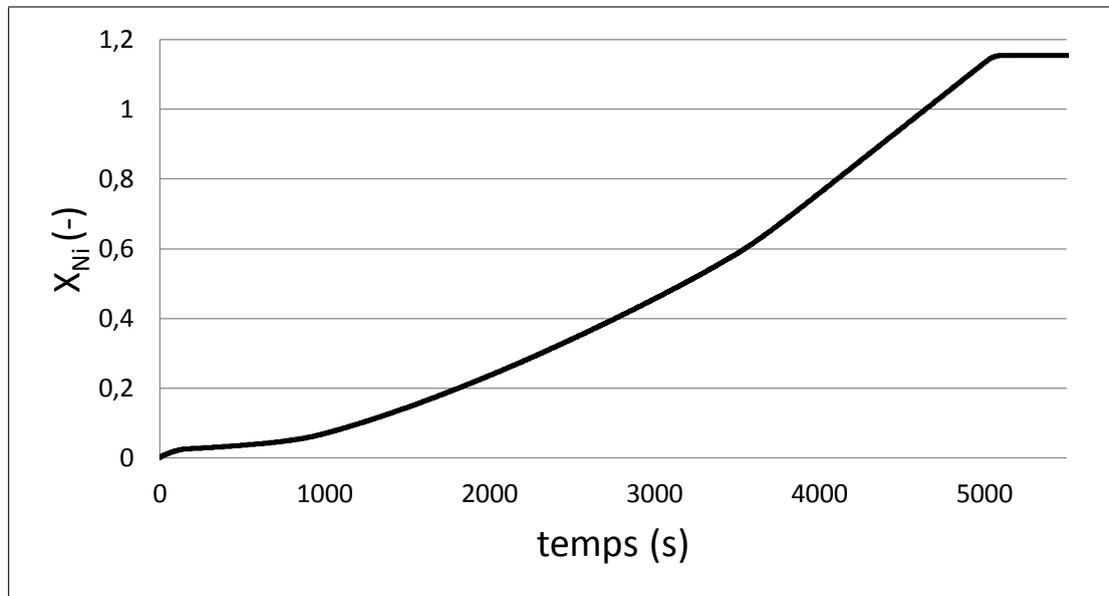


Figure 4.15: Taux de conversion du nickel réduit pour l'expérience de référence (tableau 4.2 page 125)

Expérimentalement, une étape d'inertage à l'azote a été ajoutée entre les étapes de réduction et d'oxydation du matériau porteur d'oxygène. Bien qu'uniquement de l'argon soit utilisé en alimentation du réacteur pendant ce laps de temps, une production de dioxyde et de monoxyde de carbone a été observée. Ceci serait probablement dû à des réactions solide/solide entre le carbone déposé et le matériau porteur d'oxygène comme il a été montré par Mattisson et al., 2006 [90]. Cette consommation supplémentaire d'oxygène du matériau porteur d'oxygène pendant l'inertage du réacteur n'est pas prise en compte dans nos critères et peut être à l'origine des écarts observés.

### 4.3.3 Reproductibilité

La figure 4.16 met en avant la très bonne reproductibilité des expériences réalisées. Il s'agit de la comparaison des profils de concentration de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour 6 expériences réalisées dans les conditions de référence pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel. Le lit de poudre était composé de poudre neuve pour chaque expérience.

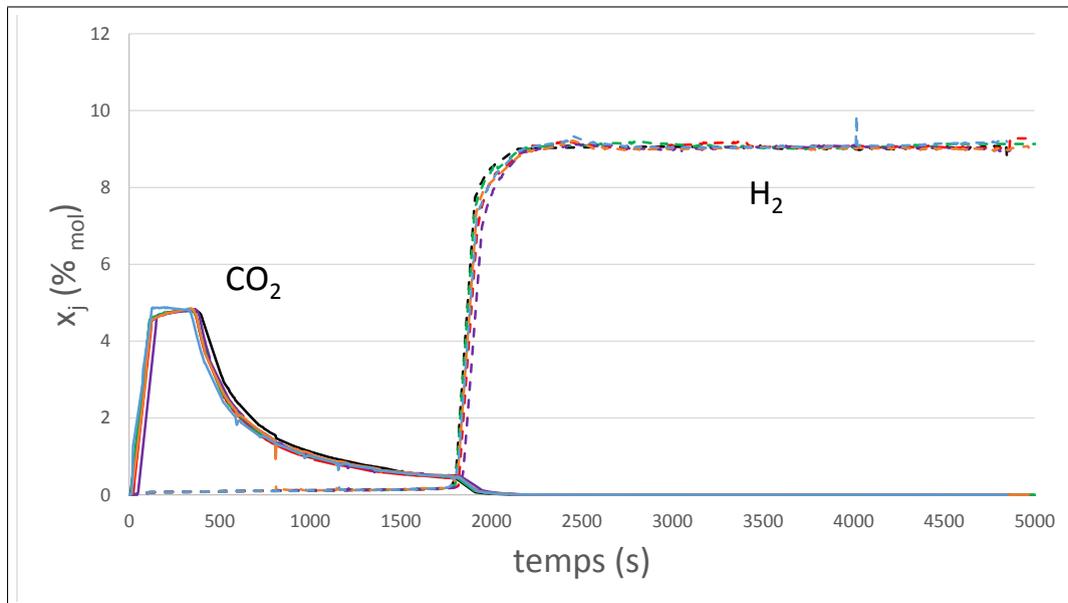


Figure 4.16: Evolution des titres molaires du dioxyde de carbone et de l'hydrogène pour 6 expériences dans les conditions de référence de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

#### 4.3.4 Effet des différents paramètres expérimentaux

L'analyse des expériences de référence a permis de valider les schémas réactionnels proposés dans le chapitre 2. Des expériences supplémentaires ont été réalisées afin d'étudier l'impact des différents paramètres opératoires sur les phénomènes chimiques et physiques observés.

Les différentes expériences réalisées présentent toutes des comportements similaires à l'expérience de référence mais favorisent plus ou moins certaines réactions, ce qui modifie les profils de concentrations observés en sortie de réacteur.

##### 4.3.4.1 Etape de réduction de l'oxyde de nickel

###### *Effet de la température*

L'effet de la température sur les profils de concentrations des espèces gazeuses a été déterminé grâce à l'étude des expériences 1, 7, 8 et 9 présentées dans le tableau 4.1 page 124.

Comme il a déjà été annoncé précédemment, afin de simplifier la présentation des résultats, uniquement les profils de dioxyde de carbone et d'hydrogène seront présentés ici. La figure 4.17 détaille donc l'évolution des flux molaires de ces deux espèces au cours du temps pour les quatre températures choisies.

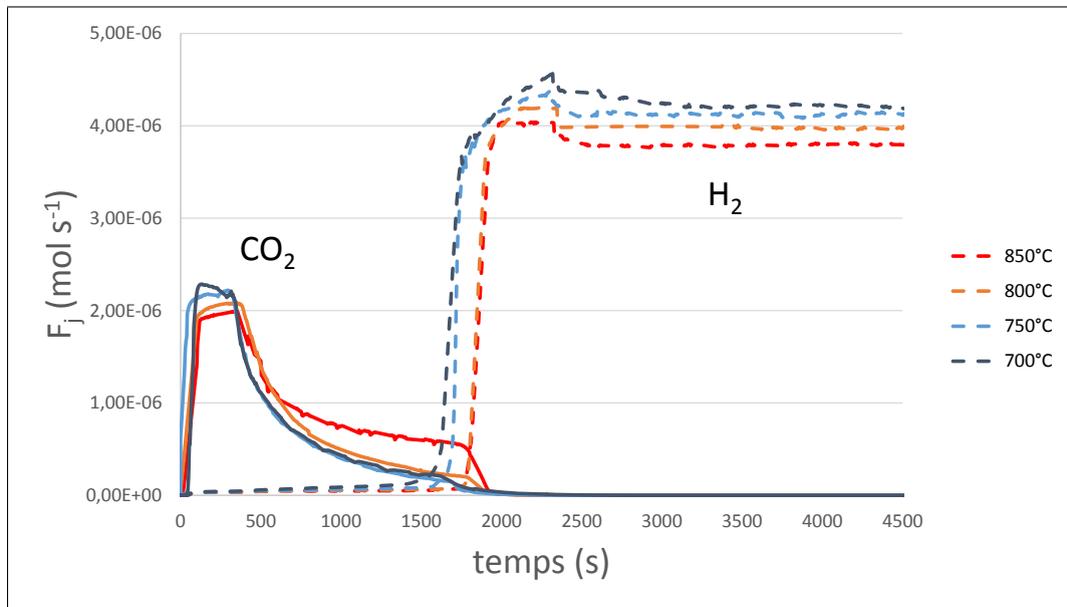


Figure 4.17: Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel à différentes températures

Avant d'analyser les résultats il faut noter que le temps de passage est identique pour chaque expérience. Par conséquent le débit volumique en entrée de réacteur est invariant. Cependant, la température variant d'une expérience à l'autre, le débit molaire total nécessaire pour atteindre un débit volumique donné varie à cause des phénomènes de dilatation du gaz. Ce qui a pour conséquence le fait que le gaz alimentant le réacteur ne présente pas le même débit molaire de méthane en alimentation bien que sa composition soit inchangée (tableau 4.3).

Température réduction (K)	$F_{CH_4}^0$ ( $mol\ s^{-1}$ )	$n_c$ (mol)	$\frac{n_c}{F_{CH_4}^0 t_f}$ (%)
700	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$9,22 \cdot 10^{-3}$	81,4
750	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$8,96 \cdot 10^{-3}$	81,3
800	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-3}$	77,2
850	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$	69,0

Tableau 4.3: Données expérimentales obtenues à différentes températures opératoires pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel.  $n_c$  : nombre de moles de carbone déposé durant l'expérience,  $\frac{n_c}{F_{CH_4}^0 t_f}$  : nombre de moles de carbone déposé par unité de mole de méthane injectée dans le réacteur

Afin de pouvoir comparer les flux molaires sortant du réacteur dans les différentes conditions expérimentales en prenant en compte ces différences de débit d'alimentation, des débits molaires normalisés sont définis :

$$F_j^{norm} = \frac{F_j}{F_{CH_4}^0} \quad (4.30)$$

Selon le même raisonnement, plus le débit molaire de méthane en alimentation est important, plus le temps de réaction nécessaire à la réduction complète du solide sera court.

Afin de pouvoir comparer uniquement l'effet de la température sur les réactions, l'axe des abscisses doit correspondre au nombre de moles de méthane injecté (Equation 4.31).

$$n_{CH_4}^{inj}(t) = \int F_{CH_4}^0 dt \quad (4.31)$$

L'utilisation de ces normalisations permet de s'affranchir totalement du nombre de moles de méthane utilisées en alimentation du réacteur et fournit des informations sur l'efficacité du procédé (nombre de moles de méthane nécessaires à la réduction complète du matériau porteur d'oxygène).

La figure 4.18 est ainsi obtenue. L'analyse de cette figure indique que la température n'a que peu d'effet sur l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène hormis à 850 °C. En effet, les profils obtenus pour des températures inférieures à 850 °C sont similaires, que ce soit pour le dioxyde de carbone ou l'hydrogène. A 850 °C le dioxyde de carbone est produit en plus grande quantité que pour les autres températures. Ceci est dû au fait que, comme il a déjà été montré dans le réacteur parfaitement agité et présenté par Gayan et al. 2010 [38], une augmentation de température entraîne une diminution de la vitesse de craquage du méthane. Ceci s'accompagne par une baisse de la quantité de carbone produite (tableau 4.3). A haute température, la réaction d'oxydation du méthane par l'oxyde de nickel étant favorisée, plus de dioxyde de carbone sera produit. Ce phénomène s'accompagne donc d'une consommation plus rapide de l'oxyde de nickel à haute température (figure 4.19).

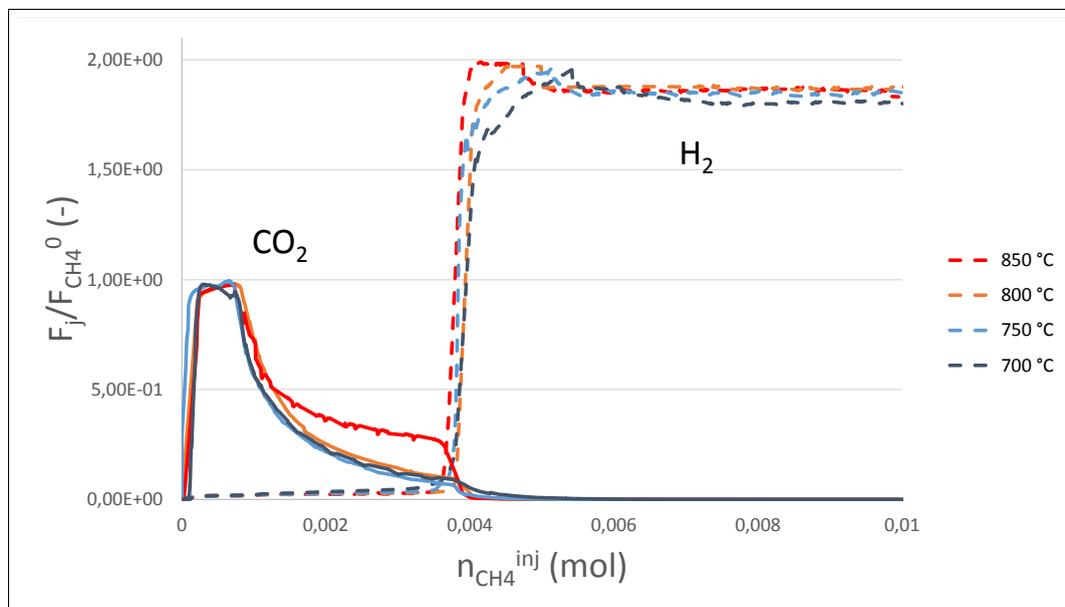


Figure 4.18: Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur en fonction de la quantité de méthane injectée pour différentes températures de réacteur

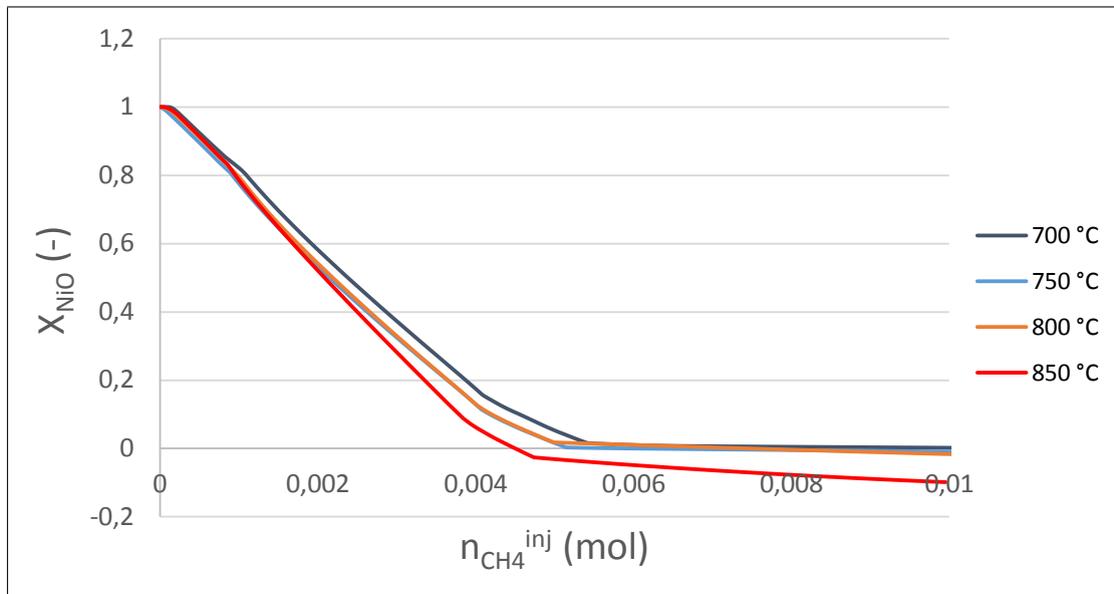


Figure 4.19: Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes températures de réaction

La figure 4.19 montre que le taux de conversion de l'oxyde de nickel prend des valeurs négatives lorsque la température est de 850 °C. Ceci traduirait le fait qu'à cette température, le matériau support ( $NiAl_2O_4$ ) céderait une partie de son oxygène.

#### *Effet de la concentration en réactifs*

L'effet des concentrations en eau et méthane sur les profils de concentrations des espèces gazeuses a été décrit par l'étude des expériences 1 à 6 du tableau 4.1 page 124.

La figure 4.20 correspond aux flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps en sortie de réacteur. Comme il était possible de le prévoir, plus la concentration de méthane en entrée du réacteur est importante, plus la réduction complète de l'oxyde de nickel (marquée par la montée de l'hydrogène) est observée rapidement.

Afin de déterminer si l'utilisation d'une plus forte concentration de méthane impacte réellement le mécanisme de consommation de ce dernier, la figure 4.21 présentant les débits molaires normalisés en fonction de la quantité de méthane injectée dans le réacteur est présentée.

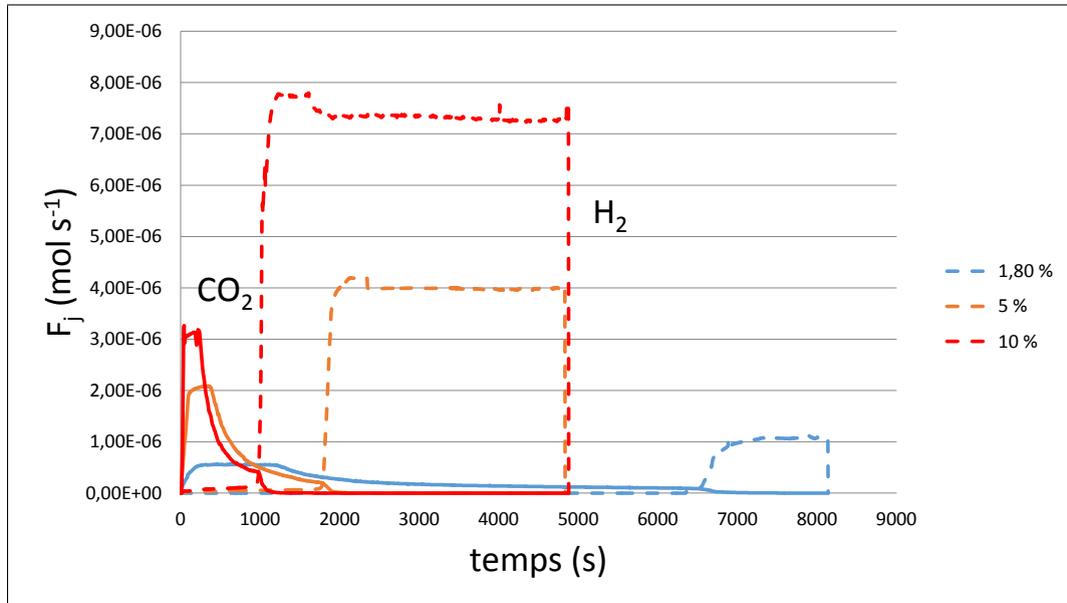


Figure 4.20: Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes concentrations d'alimentation de méthane

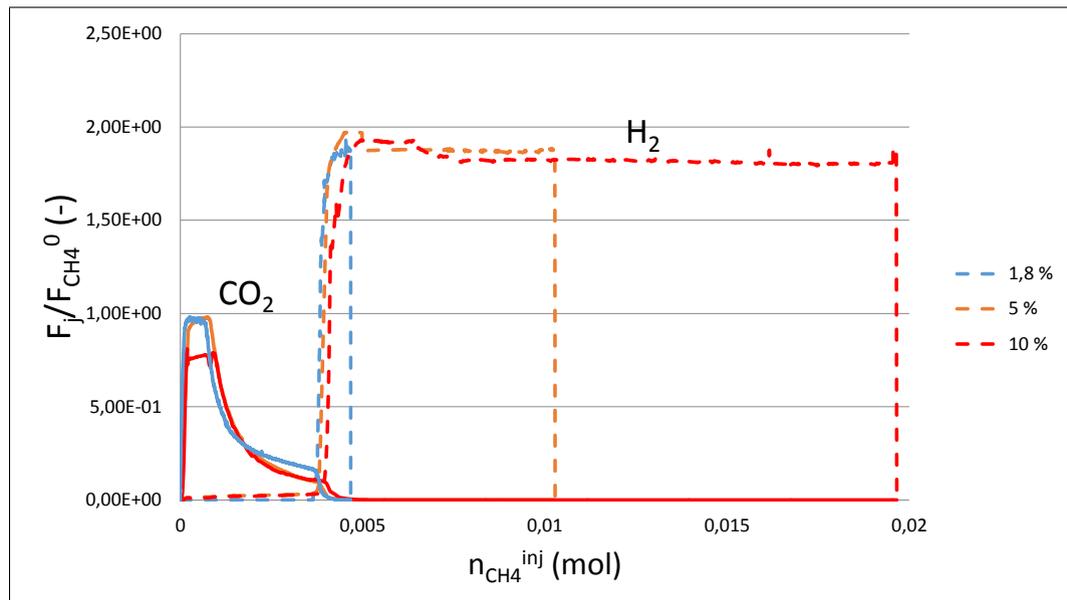


Figure 4.21: Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du nombre de moles de méthane injecté pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur

Le nombre de moles de méthane nécessaires à la production d'hydrogène (et donc à la réduction complète de l'oxyde de nickel) est légèrement plus faible lorsque la concentration de méthane diminue. Ceci se confirme par analyse de la figure 4.22 présentant l'évolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du nombre de moles de méthane injectées. En effet, cette figure montre bien que l'utilisation d'une plus faible concentration de méthane en alimentation du réacteur conduit à une meilleure efficacité de réduction du matériau (quantité de méthane nécessaire à la réduction complète plus

faible). Cependant, la consommation de l'oxygène dans le matériau sera plus poussée à de plus fortes concentrations. Pour une concentration élevée, le matériau support commencera ainsi à libérer son oxygène, ce qui conduit à des taux de conversion négatifs.

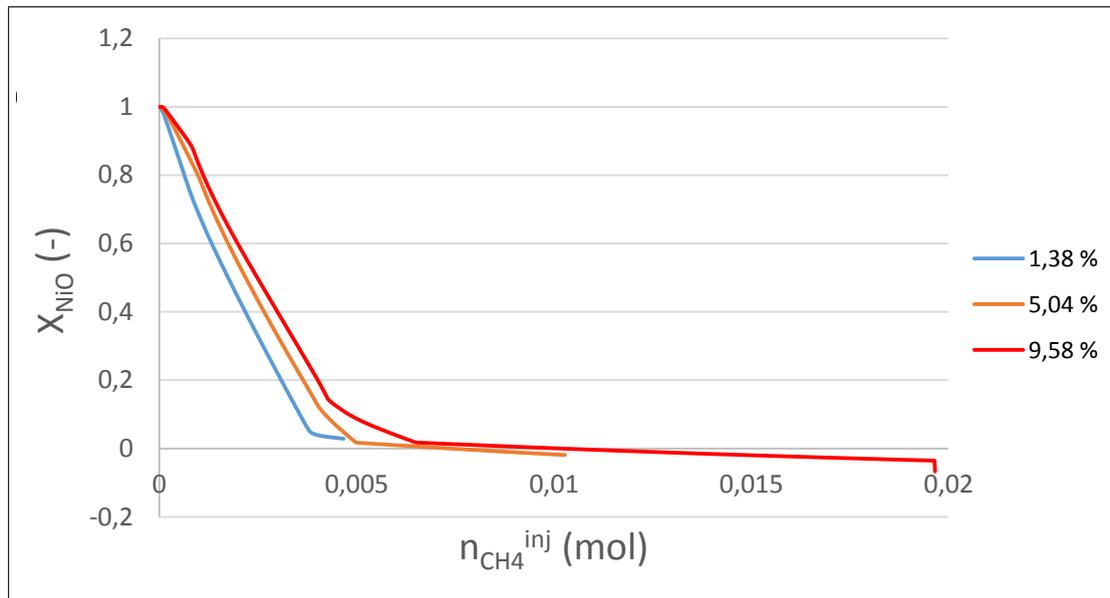


Figure 4.22: Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur

Cette différence d'efficacité de réduction de l'oxyde de nickel aux fortes concentrations de méthane s'explique par le fait que la réaction de craquage est intensifiée aux fortes concentrations. Une plus grande proportion de méthane est craquée pour former du carbone ce qui diminue la proportion de dioxyde de carbone produite comme le montre la figure 4.21. La production de dioxyde de carbone favorisant la réduction de l'oxyde de nickel, la diminution de sa production entraîne inévitablement une diminution de la vitesse de réduction du matériau.

Les figures 4.23 et 4.24 présentent l'impact de la concentration d'eau en alimentation du réacteur sur les flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur. Le débit molaire de méthane étant identique pour chacune des expériences il n'est pas nécessaire de normaliser les données présentées ici.

L'ajout d'eau en entrée du réacteur permet d'éliminer le carbone déposé et de favoriser la production de dioxyde et monoxyde de carbone. Il apparaît donc sur ces deux figures que plus la concentration d'eau en alimentation du réacteur est importante plus la quantité de dioxyde de carbone produite est élevée. Ceci s'accompagne d'une réduction plus rapide du matériau porteur d'oxygène car la réaction de craquage est inhibée. La réaction de l'eau avec le carbone déposé a également pour conséquence de produire une quantité plus importante d'hydrogène.

Il est intéressant de noter que le taux de conversion de l'oxyde de nickel ne devient pas négatif dans ces conditions. Ceci indiquerait que dans le cas où le carbone est éliminé, le matériau support  $NiAl_2O_4$  se décomposerait moins.

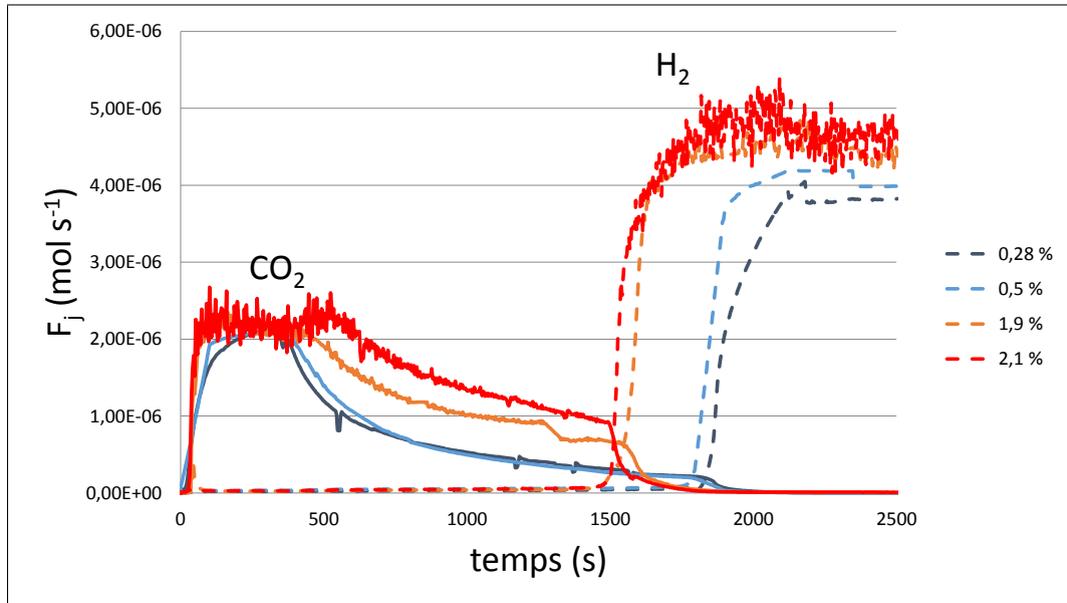


Figure 4.23: Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes concentrations d'alimentation en eau

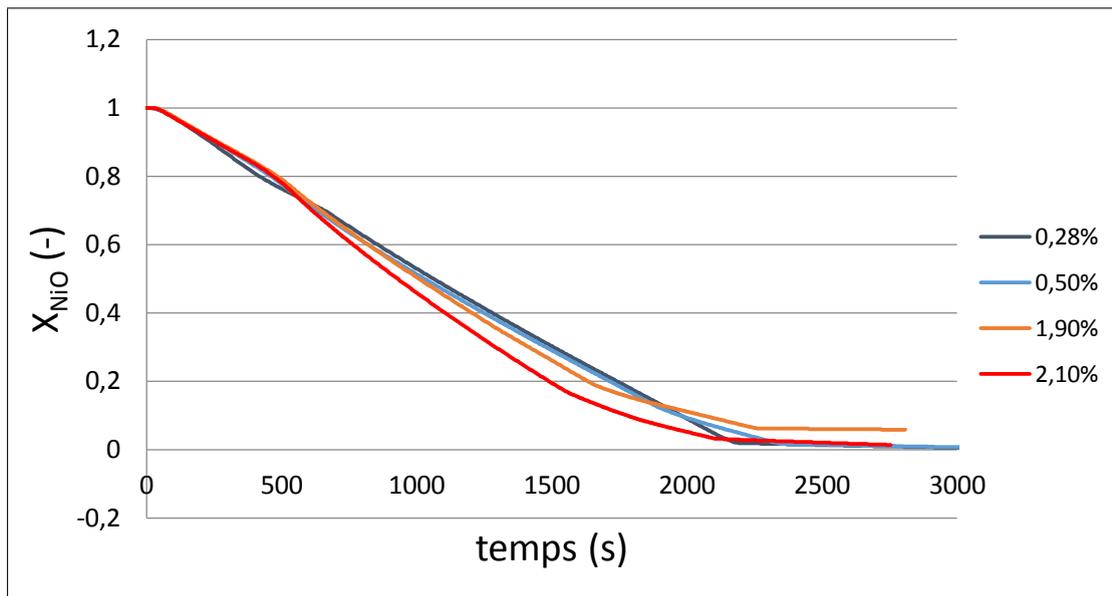


Figure 4.24: Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes concentrations d'eau en entrée du réacteur

**Effet de la quantité de matériau porteur d'oxygène**

Les expériences 10 et 11 du tableau 4.1 page 124 permettent d'étudier l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène si le temps de contact entre les gaz et le solide est maintenu constant, quelle que soit la masse utilisée.

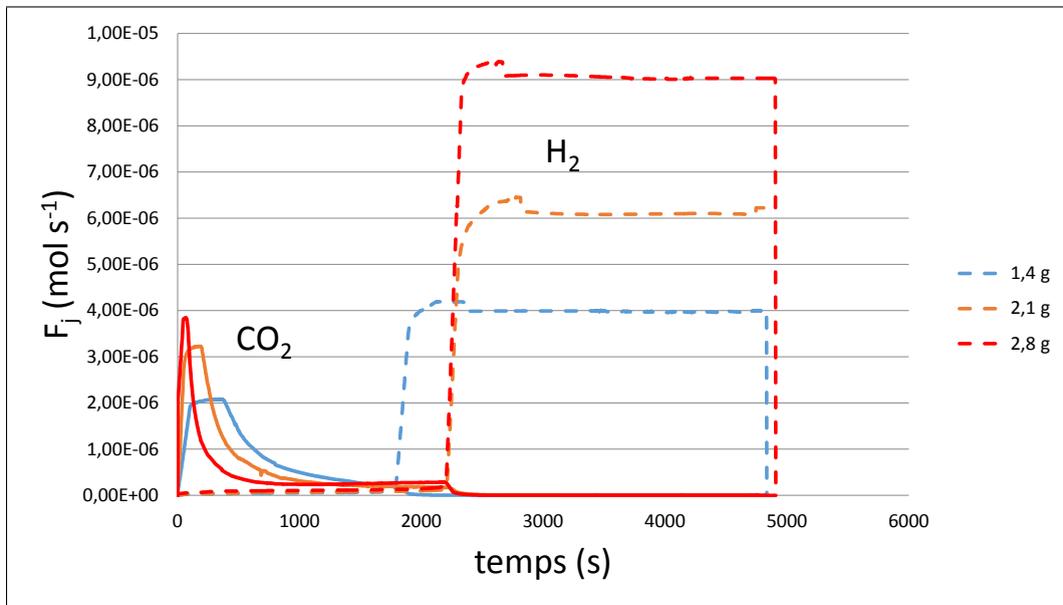


Figure 4.25: Flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ )

La figure 4.25 représente l'évolution des flux molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps en sortie de réacteur. Il est important de noter que la température étant fixée et le débit volumique gazeux étant ajusté afin de maintenir un temps de passage constant (tableau 4.1), le débit molaire total entrant dans le réacteur varie d'une expérience à l'autre. Plus la masse de poudre est importante plus le débit molaire alimentant le réacteur est important. Ceci implique que les débits molaires de méthane en alimentation diffèrent d'une expérience à l'autre. Les profils d'hydrogène sont de bons indicateurs de cette différence. En effet, ayant plus de méthane en alimentation du réacteur avec 2,8 g de poudre, le débit molaire d'hydrogène produit est plus important. Cependant, même si le débit molaire de méthane est deux fois plus important avec 2,8 grammes de poudre qu'avec 1,4 grammes, la quantité de dioxyde de carbone produite est plus importante dans ce dernier cas. Ce phénomène est encore plus marqué lors de l'utilisation des débits molaires normalisés en figure 4.26.

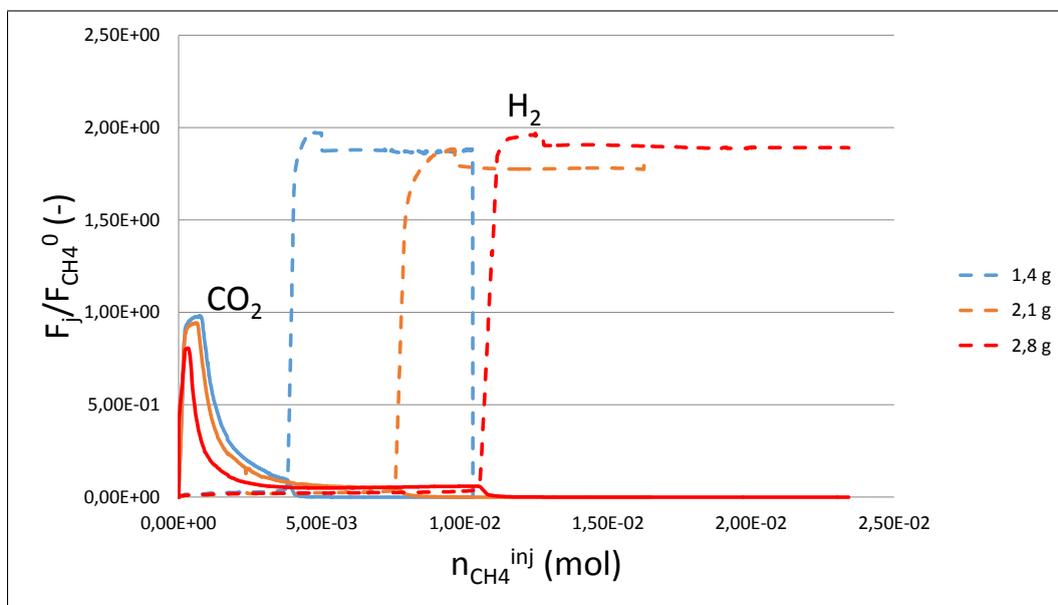


Figure 4.26: Flux molaires normalisés de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du nombre de moles de méthane injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ )

Nous avons vu que si le réacteur était alimenté avec un débit plus important en méthane (partie précédente), la réaction de craquage était favorisée ce qui diminuait le temps de production et la quantité de dioxyde de carbone produite. Le même phénomène est observé ici. L'utilisation d'un débit molaire de méthane plus important, pour maintenir un temps de contact constant, entraîne inévitablement un accroissement de la quantité de carbone produite et une diminution de la vitesse de la consommation de l'oxyde de nickel comme il apparaît sur la figure 4.27.

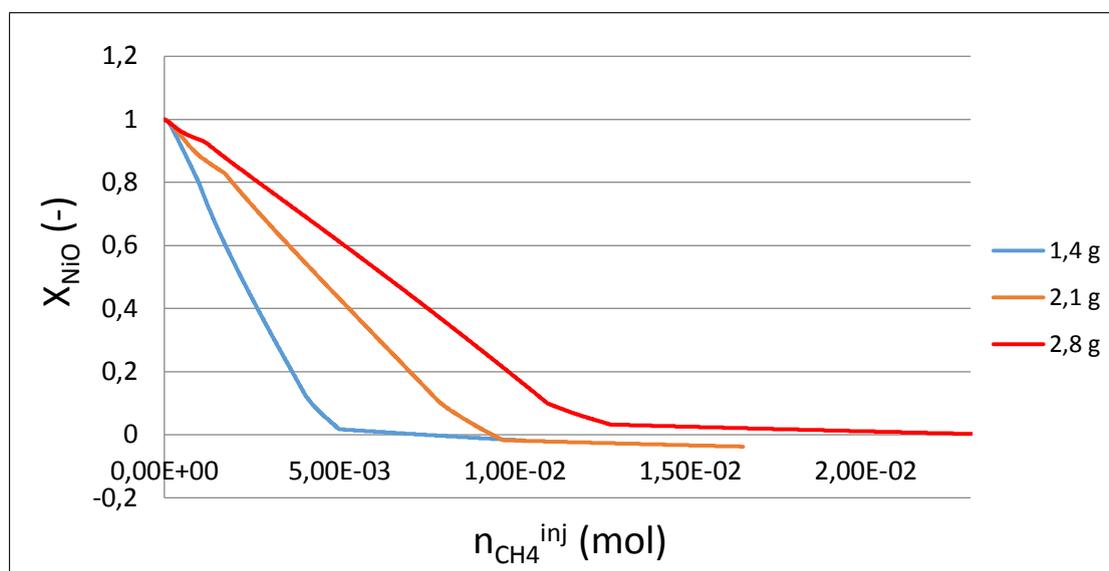


Figure 4.27: Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène ( $\tau = cste$ )

#### 4.3.4.2 Etape d'oxydation du nickel réduit

Cette partie concerne les résultats obtenus lors de la ré-oxydation du nickel réduit. Les expériences réalisées sont regroupées dans le tableau 4.2 page 125.

##### *Effet de la température*

Les résultats des expériences 1, 4, 5 et 6 du tableau 4.2 sont présentés ici. Uniquement les courbes représentant les flux molaires normalisés en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur sont affichées en figure 4.28 et 4.29. L'évolution du taux de conversion du nickel réduit en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur est présentée en figure 4.30.

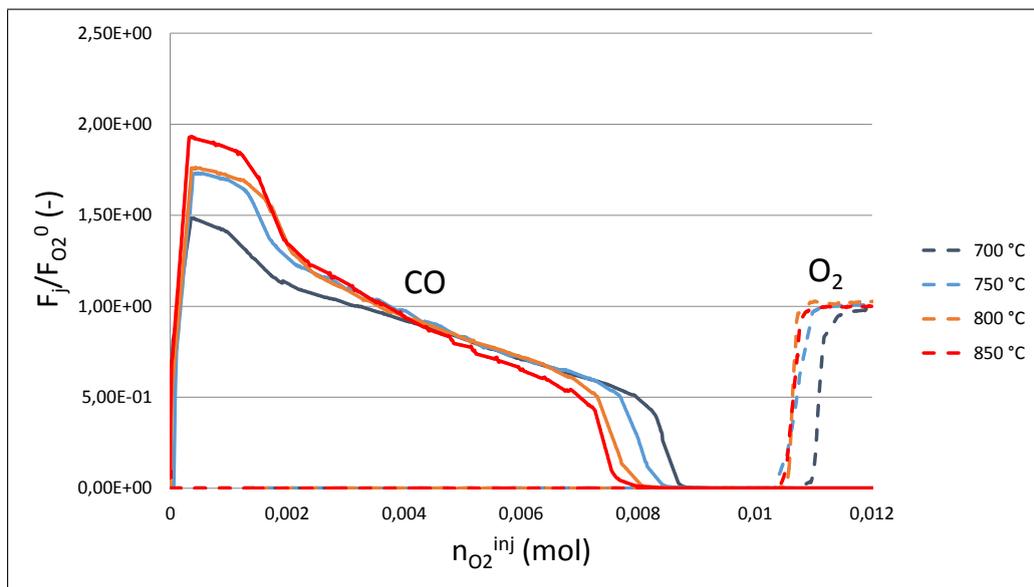


Figure 4.28: Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes températures de réaction

La vitesse d'élimination du carbone est le facteur principal gouvernant la vitesse de régénération du matériau. Plus le carbone est éliminé rapidement plus la régénération du matériau porteur d'oxygène sera rapide également.

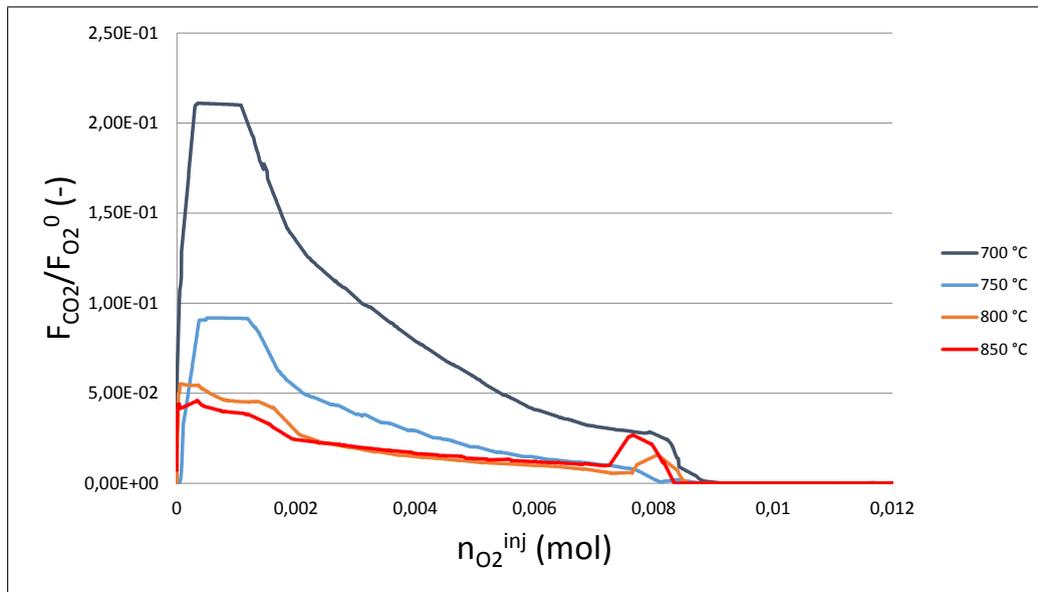


Figure 4.29: Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes températures de réaction

Lors de la description de l'expérience de référence, nous avons montré que les proportions de monoxyde et de dioxyde de carbone étaient à l'équilibre pour une grande partie de l'expérience. Ceci reste valable quelle que soit la température. Une température plus basse entraîne une augmentation de la fraction de dioxyde de carbone par rapport au monoxyde de carbone. Or, une mole d'oxygène peut produire une seule mole de dioxyde de carbone contre deux moles de monoxyde de carbone. Donc, la production de monoxyde de carbone permet d'éliminer plus efficacement le carbone déposé (2 moles éliminées pour une mole d'oxygène) qu'avec du dioxyde de carbone (1 mole éliminée pour une mole d'oxygène). Ceci explique qu'à plus haute température, le carbone soit éliminé plus rapidement (figures 4.28 et 4.29) et que le matériau soit régénéré plus rapidement également, comme le montre la figure 4.30.

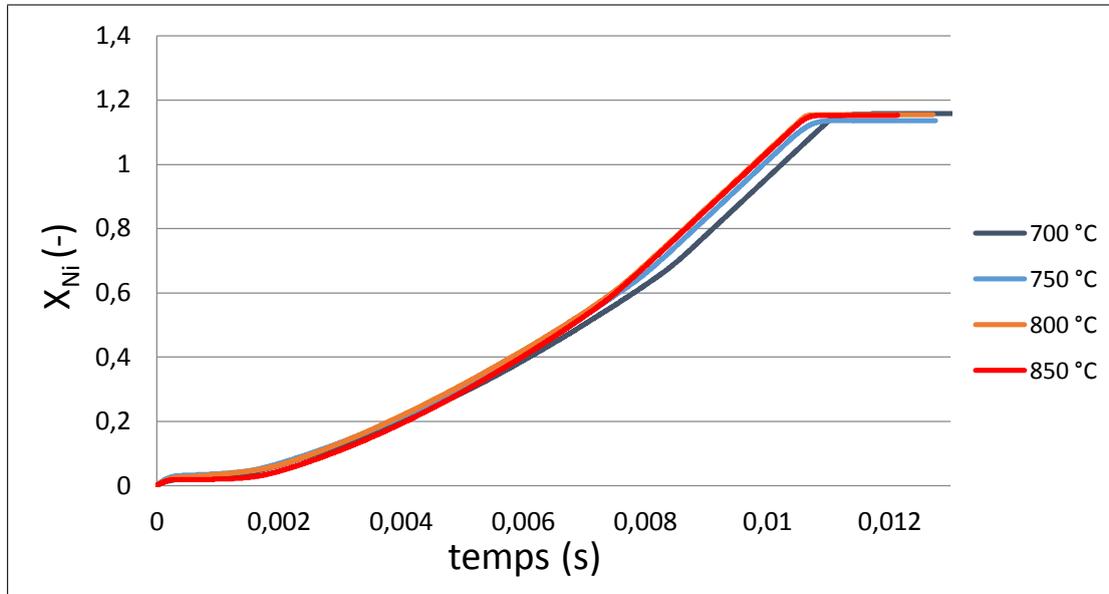


Figure 4.30: Taux de conversion du nickel réduit pour différentes températures de réaction

Il semblerait également que le taux de conversion du nickel réduit à l'instant final du matériau porteur d'oxygène ne dépende pas de la température. Cette information sera discutée plus en détail dans le chapitre portant sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène.

#### ***Effet de la concentration en oxygène***

Les résultats des expériences 1, 2 et 3 du tableau 4.2 permettent de visualiser l'influence de la concentration en oxygène sur les différentes espèces gazeuses et solides dans le réacteur. Les figures 4.31, 4.32 et 4.33 représentent respectivement les flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène, le flux molaire normalisé de dioxyde de carbone et le taux de conversion du nickel réduit en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans le réacteur pour trois différentes concentrations d'alimentation en oxygène.

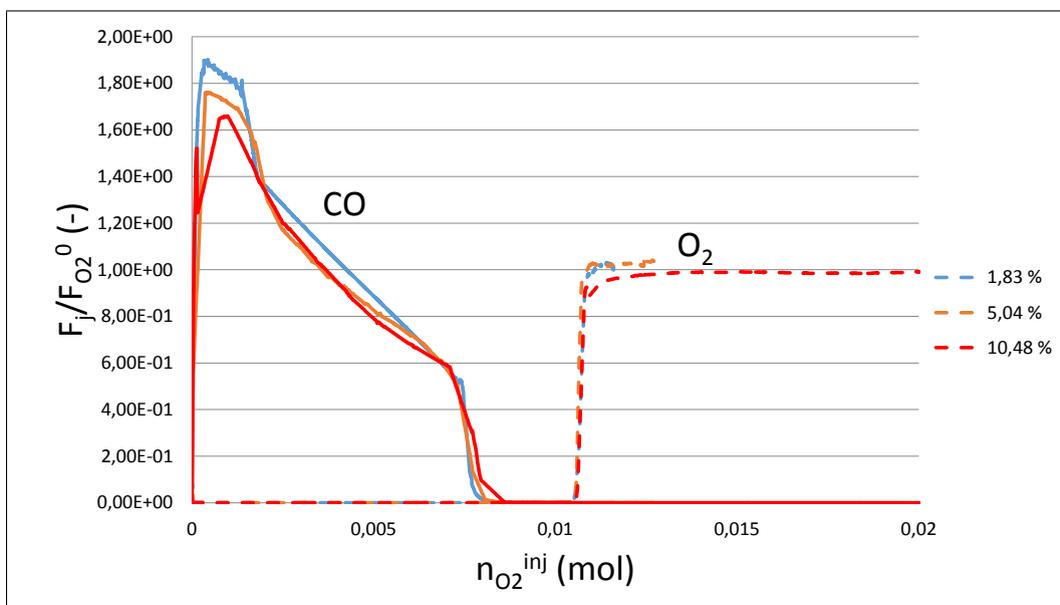


Figure 4.31: Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation

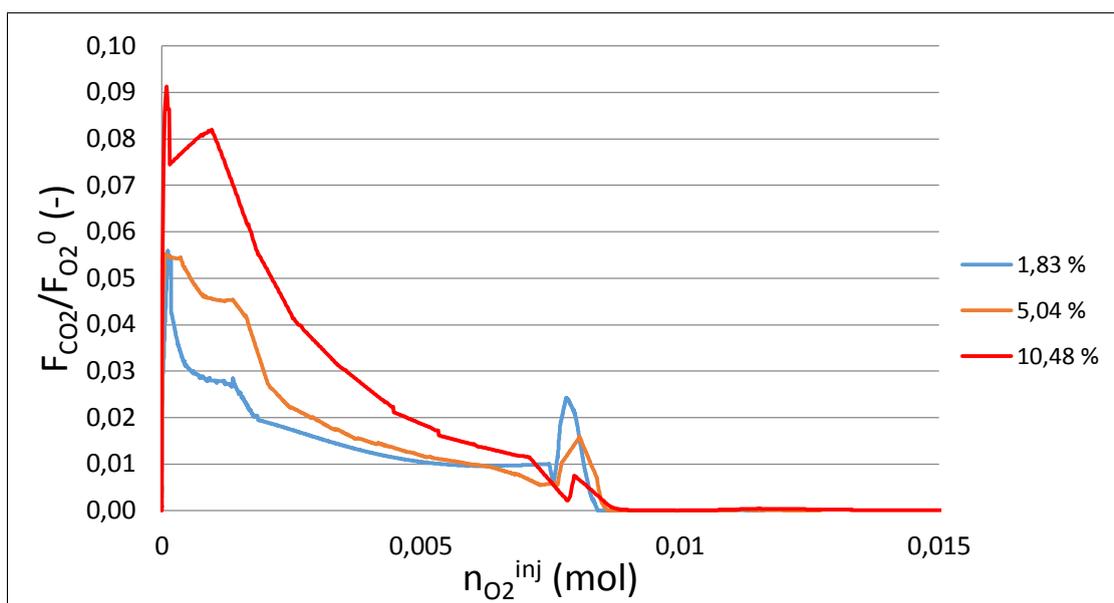


Figure 4.32: Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation

L'influence de la concentration d'oxygène sur les réactions gouvernant l'étape de régénération du matériau est faible. La production de dioxyde de carbone est plus importante à haute concentration d'oxygène bien que sa proportion devrait être gouvernée par l'équilibre de Boudouard qui ne dépend que de la température. Idéalement, il ne devrait pas y avoir de différences entre les flux normés de dioxyde de carbone ou de monoxyde de carbone selon les expériences. Cette différence s'explique par le fait que le temps de contact entre le dioxyde de carbone et le carbone ne soit probablement pas suffisant pour que

l'équilibre de Boudouard s'établit lorsque beaucoup de dioxyde de carbone est produit au début du réacteur. Cette légère différence d'équilibre est à l'origine de la différence d'efficacité de régénération du nickel observable sur la figure 4.33.

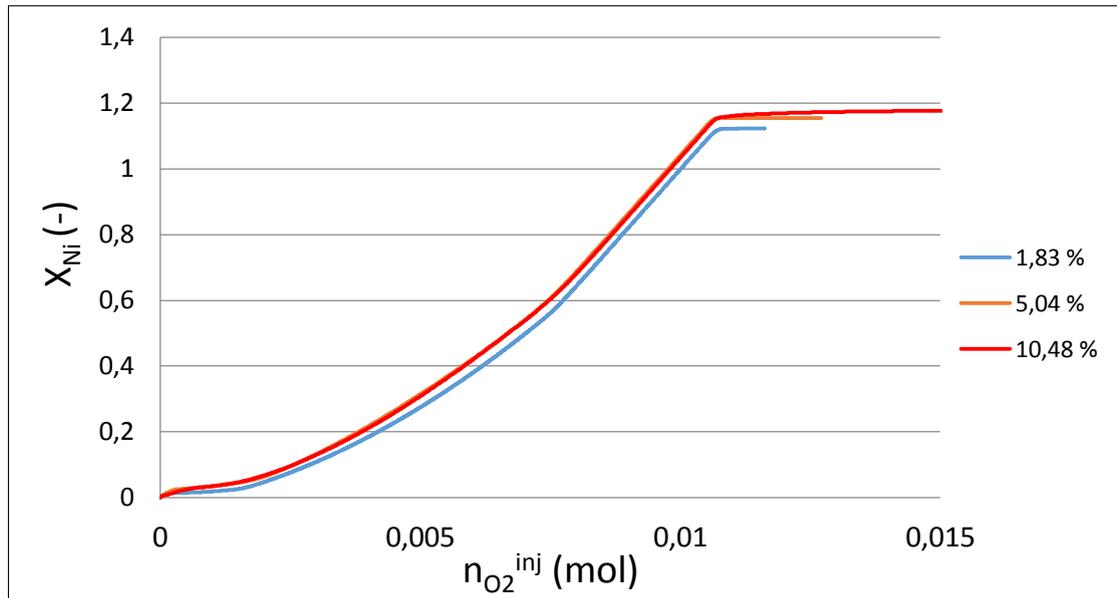


Figure 4.33: Taux de conversion du nickel réduit pour différentes concentrations d'oxygène en alimentation

Sur ces trois dernières figures le temps réel n'était pas présenté. Expérimentalement il faut 2500 secondes pour régénérer le matériau avec 10 % d'oxygène, 5000 secondes avec 5 % et 14000 avec 1,8 %. L'utilisation de fortes concentrations d'oxygène est donc avantageuse.

#### *Effet de la quantité de matériau porteur d'oxygène*

Les flux molaires normalisés des différentes espèces gazeuses ainsi que le taux de conversion du nickel réduit correspondant aux expériences 1, 7 et 8 du tableau 4.2 page 125 sont présentés en figures 4.34, 4.35 et 4.36.

L'étape d'oxydation du nickel réduit diffère selon la masse de matériau porteur d'oxygène utilisée. Plusieurs paramètres impactent donc les résultats :

- la masse de matériau porteur d'oxygène,
- la quantité de carbone déposée qui augmente proportionnellement avec la masse de matériau porteur d'oxygène,
- le flux molaire d'oxygène entrant dans le réacteur qui augmente également avec la masse de solide pour maintenir un temps de passage constant.

Sur la figure 4.34, le monoxyde de carbone est produit en plus grande quantité lorsqu'il y a plus de poudre ce qui est directement lié à la quantité (plus importante) de carbone déposée devant être ré-oxylée. Le temps nécessaire à la régénération du matériau porteur d'oxygène est donc nécessairement plus long (figure 4.36 et 4.35).

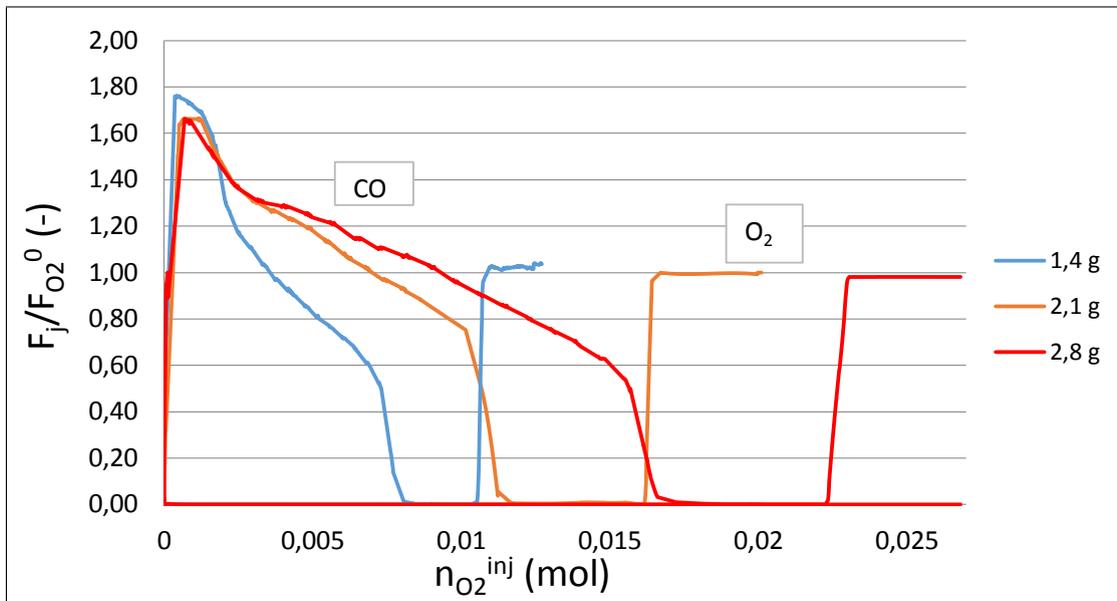


Figure 4.34: Flux molaires normalisés de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène

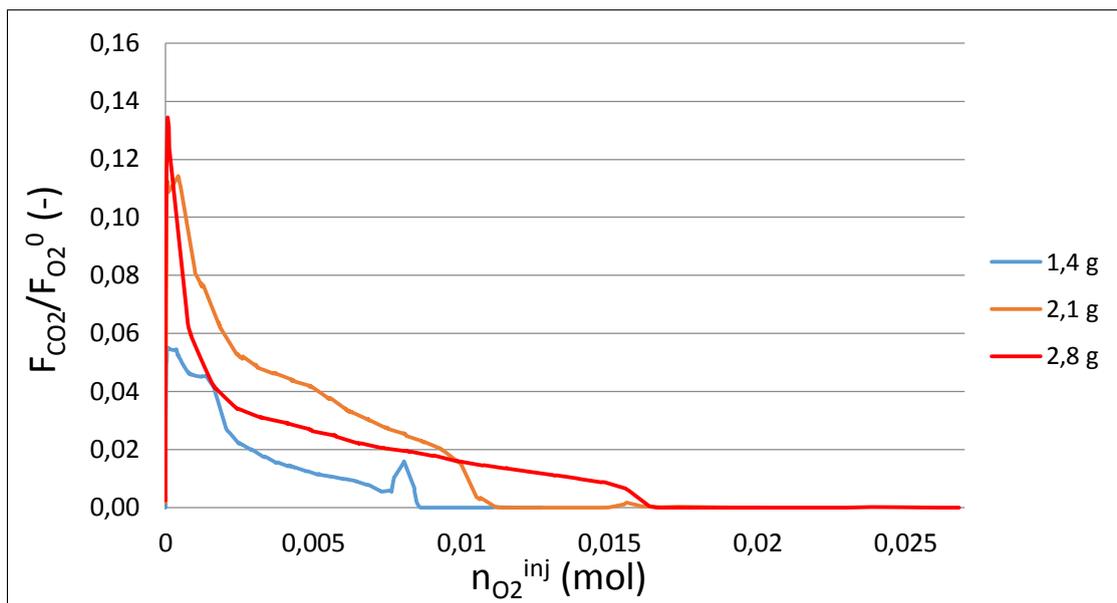


Figure 4.35: Flux molaire normalisé de dioxyde de carbone en fonction du nombre de moles d'oxygène injectées pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène

Opt

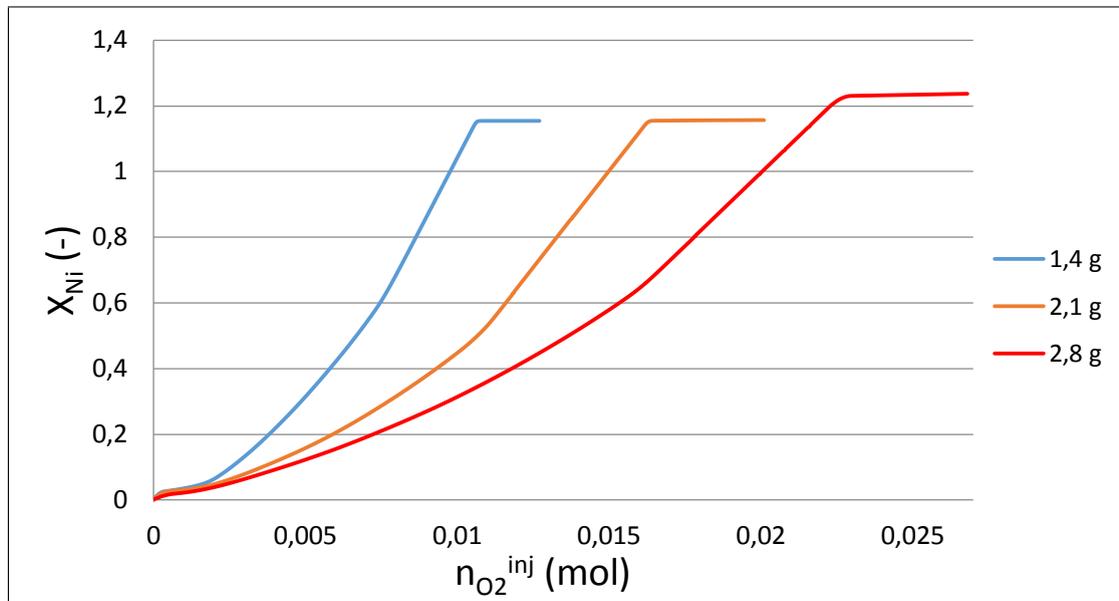


Figure 4.36: Taux de conversion du nickel réduit pour différentes masses de matériau porteur d'oxygène

L'évolution des différents flux molaires ou taux de conversion en fonction du temps réel n'est pas présentée ici. Cependant, le temps nécessaire à la régénération du matériau diffère peu d'une expérience à l'autre en cas de temps de contact constant.

#### 4.3.4.3 Influence du nombre de cycles

Cette partie détaille les résultats obtenus lors de la réalisation d'une série de dix cycles de réduction/oxydation du matériau porteur d'oxygène. Les conditions expérimentales utilisées sont celles de l'expérience de référence (n°1 des tableaux 4.1 et 4.2 page 125). Les débits molaires de méthane et d'oxygène étant identiques d'un cycle à l'autre, les résultats seront présentés en fonction du temps réel. Une analyse plus détaillée de l'évolution du matériau (composition, diamètre des grains, etc.) durant ces expériences est présentée dans le chapitre 6.

Les figures 4.37 et 4.38 correspondent respectivement à l'évolution des titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur et à l'évolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps.

Pour les cycles de 2 à 10 une évolution régulière des profils est observée. Plus le nombre de cycles augmente, plus l'inversion entre la production de dioxyde de carbone et la production d'hydrogène apparaît rapidement. Cependant, le taux de conversion de l'oxyde de nickel est de plus en plus bas lorsque le nombre de cycles augmente. Le palier final de ce taux de conversion est obtenu lorsque l'hydrogène a atteint une valeur stationnaire. L'augmentation du nombre de cycles provoquerait donc une consommation du matériau plus poussée. Ceci s'expliquerait par le fait que sa structure se dégradant, les espèces gazeuses ont plus de facilité à atteindre l'oxyde de nickel au coeur des grains. Les variations observées restent cependant assez faibles. Lors du projet CLCMAT [16] ainsi que dans les

travaux de Mattisson et al. 2006 [90] et Chiron et al. 2011 [60], de faibles variations des performances du procédé ont également été observées.

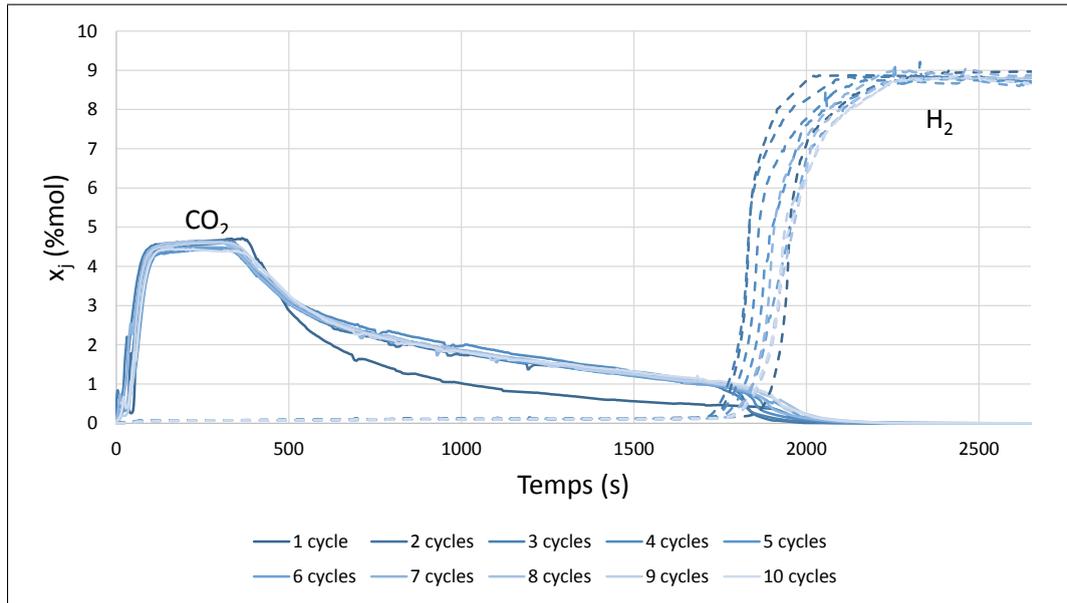


Figure 4.37: Evolution des titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en sortie de réacteur en fonction du temps pendant 10 cycles

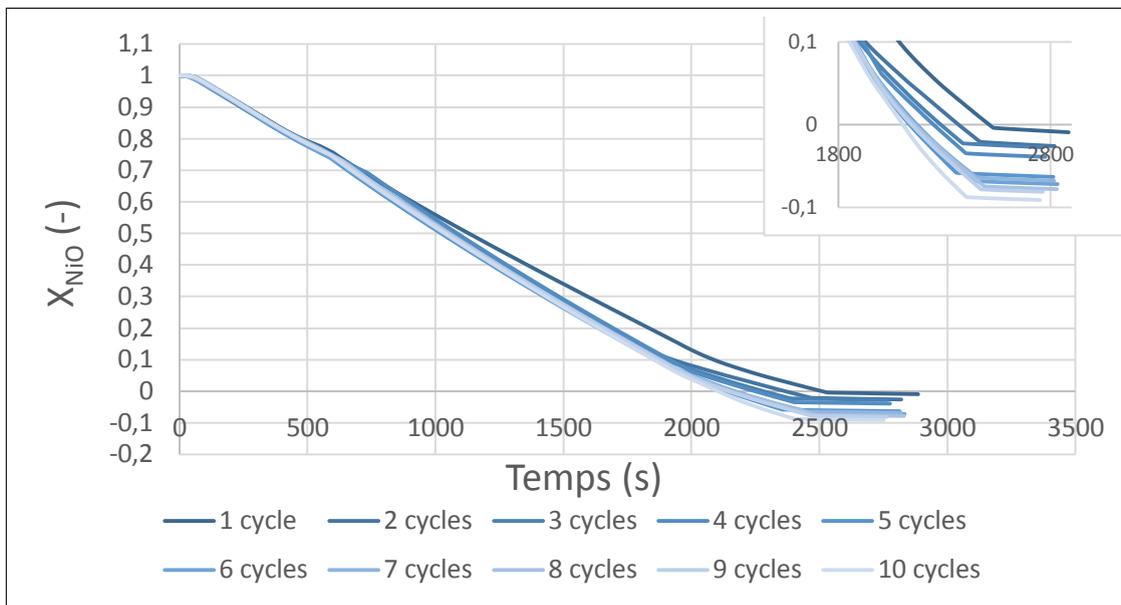


Figure 4.38: Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps pendant 10 cycles

Le premier cycle est, quant à lui, bien distinct des autres. Il présente une vitesse de consommation de l'oxyde de nickel nettement inférieure et la production de dioxyde de carbone décroît beaucoup plus rapidement. Ceci s'explique par le fait que le matériau est encore dense avant cette première réaction. Les espèces gazeuses mettent donc plus de temps pour atteindre le coeur des grains ce qui favorise la réaction de craquage du méthane car le nickel réduit se trouve en surface des grains. Une fois que le matériau se dégrade, après ce cycle, l'oxyde de nickel est beaucoup plus accessible. Ce premier cycle d'activation du matériau a également été observé par Cho et al. 2004 [26] et De Diego et al. 2004 [79]. Les paramètres cinétiques déterminés dans le réacteur parfaitement agité n'étant valables que pour le premier cycle subit par le matériau il faudra donc adapter les lois cinétiques pour être en mesure de prédire l'activation du matériau.

Les résultats observés pendant les étapes d'oxydation du nickel réduit lors de ces 10 cycles sont présentés en figures 4.39, 4.40 et 4.41.

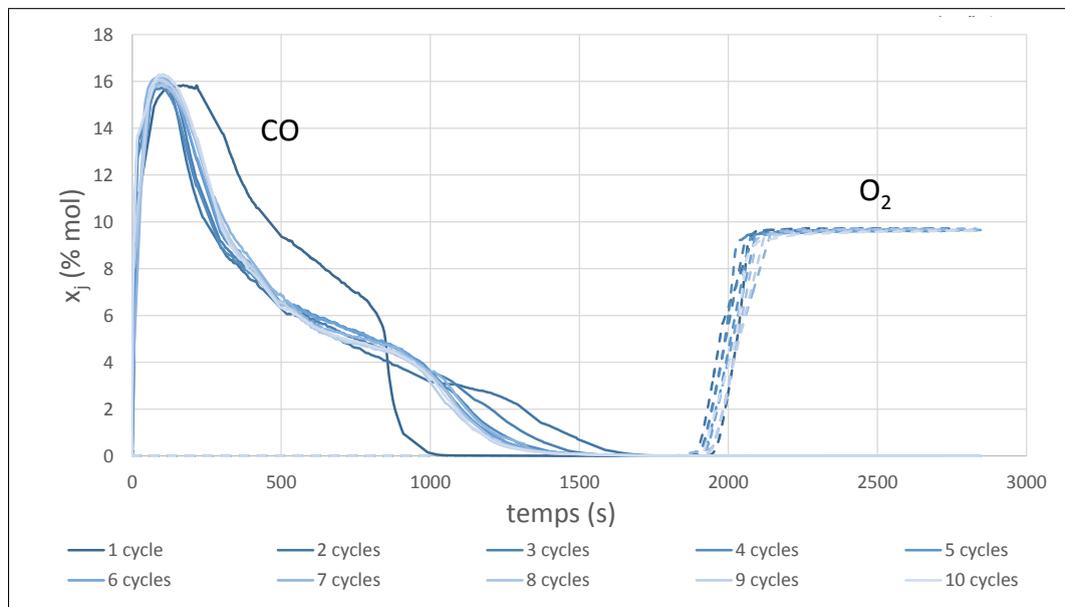


Figure 4.39: Evolution des titres molaires de monoxyde de carbone et d'oxygène en sortie de réacteur en fonction du temps lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles d'oxydation/réduction

De la même manière que pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, le cycle d'activation est bien marqué. Nous avançons précédemment que, lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, le craquage du méthane était favorisé en entrée du réacteur à cause de la difficulté d'accès à l'oxyde de nickel au coeur des grains. Ceci a pour conséquence de concentrer le carbone au début du réacteur. Au paragraphe 4.3.2 page 134 nous expliquions que plus le carbone était concentré au début du réacteur plus le temps entre la disparition du dioxyde de carbone et l'apparition de l'oxygène était important. Inversement dans le cas où le carbone est mieux réparti dans le réacteur ce temps serait très réduit, voir inexistant. Le premier cycle illustre bien cette théorie. Les modifications de la structure du matériau et la disponibilité plus importante de l'oxyde de nickel modifient la répartition du carbone dans le réacteur ce qui change les profils de concentrations des différentes espèces gazeuses (figures 4.39 et 4.40).

Un calcul de la quantité de carbone déposée dans le réacteur indique qu'elle est beaucoup plus importante pour le premier cycle ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  moles) que pour les autres qui ne présentent pas de variations significatives entre eux (valeur moyenne de  $3,7 \cdot 10^{-3}$  moles soit une baisse de 12%).

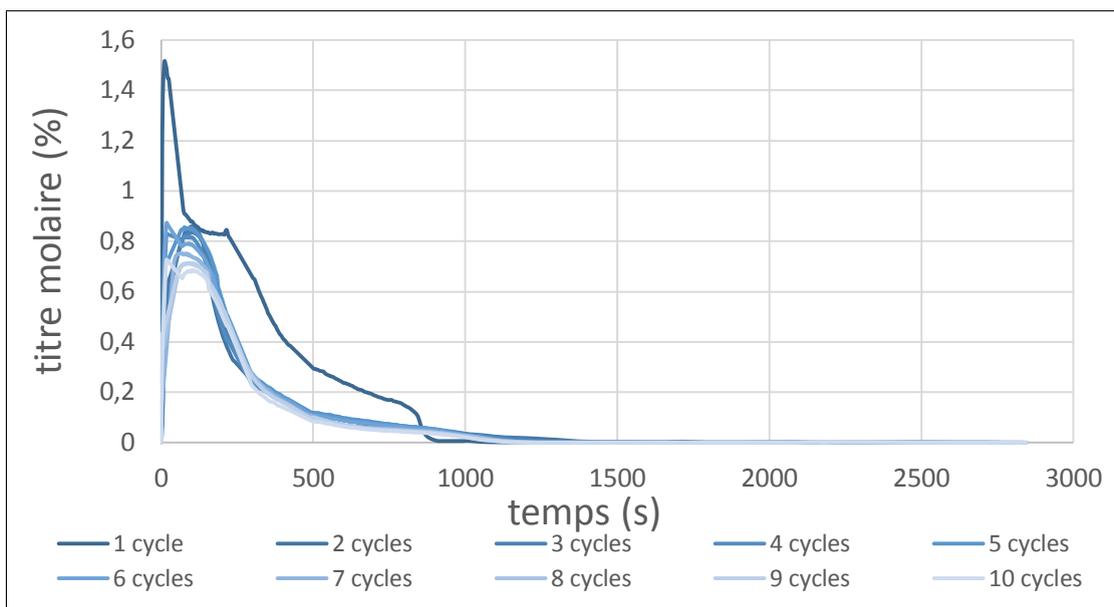


Figure 4.40: Evolution du titre molaire de dioxyde de carbone en sortie de réacteur en fonction du temps lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles d'oxydation/réduction

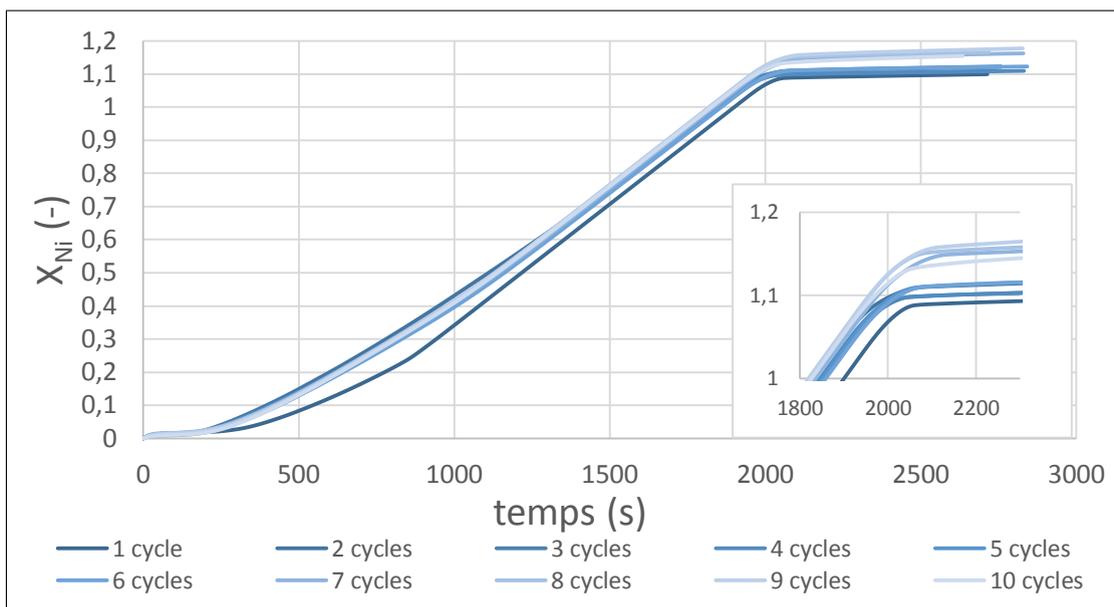


Figure 4.41: Evolution du taux de conversion du nickel pendant l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles de réduction/oxydation

L'augmentation du nombre de cycle entraîne donc une consommation plus poussée du matériau avec un taux de conversion de l'oxyde de nickel passant de  $-9,2 \cdot 10^{-3}$  au premier cycle à  $-9,1 \cdot 10^{-2}$  au bout de 10 cycles et un taux de conversion du nickel réduit passant de 1,10 à 1,15. La forte valeur négative du taux de conversion de l'oxyde de nickel indique que le matériau support  $NiAl_2O_4$  cède de plus en plus d'oxygène. En supposant qu'une mole de matériau support peut céder une mole d'oxygène, au bout de 10 cycles, plus de 30 % de la quantité totale d'oxygène que  $NiAl_2O_4$  pourrait céder est utilisée lors de la réduction.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de valider le modèle cinétique préalablement développé dans un réacteur parfaitement agité. De plus, l'analyse d'expériences réalisées dans un réacteur piston a permis de déterminer l'impact des différentes conditions opératoires sur les phénomènes chimiques observables dans le réacteur (réaction favorisée, consommation du matériau plus rapide, etc.). Les expériences réalisées se sont avérées reproductibles.

Dans le cas de l'étape de réduction, la présence de chacune des 6 réactions proposées dans le chapitre 2 a pu être confirmée à l'exception de la réaction de reformage du méthane avec le dioxyde de carbone. Cette réaction n'est pas observable en réacteur piston car le méthane et le dioxyde de carbone ne sont en contact que pendant un temps très réduit. Lors de l'étape d'oxydation, les trois réactions proposées au chapitre 2 ont également pu être observées. Le dioxyde de carbone produit dans le réacteur réagit avec le carbone pour former du monoxyde de carbone selon l'équilibre de Boudouard. Le temps de séjour dans le réacteur est suffisamment important, pour chaque expérience, pour que la réaction de Boudouard soit à l'équilibre.

Lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, deux mécanismes de consommation de l'oxyde de nickel se distinguent. Le premier consiste en la combustion du méthane pour former de l'eau et du dioxyde de carbone en consommant l'oxyde de nickel. Le deuxième concerne le craquage du méthane et l'oxydation de l'hydrogène produit par l'oxyde de nickel. Le premier mécanisme, entraînant une production de dioxyde de carbone, permet de consommer l'oxyde de nickel plus rapidement que lorsque le méthane est consommé par la réaction de craquage préférentiellement (deuxième mécanisme). En conclusion, plus le dépôt de carbone est limité, plus la consommation de l'oxyde de nickel sera rapide.

Afin d'obtenir une consommation de l'oxyde de nickel rapide il faut utiliser :

- une température supérieure à 800 °C,
- une concentration en méthane en entrée du réacteur plus importante. En effet, l'augmentation de la quantité de réactif entraîne inévitablement une consommation du solide plus rapide, mais en contrepartie la quantité de carbone déposée augmentera également. Par conséquent, la quantité d'oxyde de nickel consommée par une mole de méthane diminuera à forte concentration (l'augmentation du nombre total de moles de méthane compensant ce phénomène),
- une concentration d'eau en alimentation du réacteur plus élevée. L'eau empêche ou

limite la formation du carbone (ce qui favorise le premier mécanisme de consommation du méthane).

Lors des expériences le carbone est produit préférentiellement en entrée du réacteur, ce qui a un impact sur l'étape d'oxydation du nickel réduit.

L'étape d'oxydation consiste en l'élimination du carbone déposé sur la poudre et en la ré-oxydation du matériau porteur d'oxygène. L'élimination du carbone se fait par oxydation de ce dernier en dioxyde de carbone qui se transforme en monoxyde de carbone par réaction avec le carbone déposé dans le lit. Les proportions de dioxyde et de monoxyde de carbone sont fixées par les conditions opératoires. Plus le procédé tend vers une production importante de monoxyde de carbone plus la vitesse de régénération du matériau sera rapide. Les conditions expérimentales favorisant une régénération rapide du matériau porteur d'oxygène sont :

- une température élevée,
- une concentration d'oxygène importante,
- une quantité de carbone déposée faible.

Dans le cas de la réalisation d'une série de cycles de réduction/oxydation les observations suivantes ont été faites :

- le premier cycle permet d'activer le matériau porteur d'oxygène, il favorise le craquage du méthane car les grains (encore denses) limitent l'accès à l'oxyde de nickel en profondeur. Ceci impose un temps de contact entre le méthane et le nickel réduit en surface de grain plus important, favorisant ainsi la réaction de craquage du méthane,
- plus le nombre de cycles augmente plus le matériau fournit de l'oxygène. La quantité apportée devient supérieure à celle de l'oxyde de nickel initialement présent ce qui indique que le matériau support ( $NiAl_2O_4$ ) cède également de l'oxygène,
- de la même manière, plus le nombre de cycles augmente plus la quantité d'oxygène nécessaire à la régénération du matériau devient importante,
- les variations de performances du procédé observées restent faibles.

Cette influence du nombre de cycles de réduction/oxydation subis par le matériau sur sa réactivité doit être prise en compte dans le modèle cinétique développé. Les paramètres cinétiques calculés dans le chapitre 3 dans le réacteur parfaitement agité ne sont valables que pour le premier cycle de réduction/oxydation du matériau. En revanche, nous avons montré que les changements de réactivité du matériau seraient dû à une variation de la disponibilité de l'oxygène dans le matériau. Ce paramètre peut être facilement contrôlé dans le modèle cinétique développé, ce qui permettrait d'adapter les cinétiques au nombre de cycles subis par le matériau.

Le chapitre suivant sera consacré à la validation des paramètres cinétiques obtenus dans un réacteur parfaitement agité par comparaison entre les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre et des valeurs obtenues par simulations avec les cinétiques déterminées dans le chapitre 3.



# Chapitre 5

## Modélisation du réacteur lit fixe

### 5.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de vérifier si les paramètres cinétiques obtenus dans un réacteur parfaitement auto-agité sont en mesure de prédire les résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur de type lit fixe. Pour ce faire, un modèle du réacteur va être développé et la comparaison des résultats de ce modèle avec des résultats expérimentaux permettra de valider ou invalider les paramètres cinétiques proposés. N'ayant pas pu obtenir les paramètres cinétiques des réactions présentes dans l'étape d'oxydation du nickel réduit, uniquement l'étape de réduction va être présentée dans ce chapitre. Cette étude permettra également de définir si l'utilisation du réacteur parfaitement auto-agité présente un avantage lors de l'étude du procédé CLC.

### 5.2 Modélisation du réacteur

Le modèle développé dans un réacteur parfaitement auto-agité, présenté au chapitre 3, était décomposé en plusieurs parties :

- la modélisation du comportement du solide, prédisant la consommation d'un grain d'oxyde de nickel au cours du temps,
- la modélisation de la phase gazeuse, permettant de calculer l'évolution de la concentration de chaque espèce,
- la modélisation du dépôt de carbone, décrivant sa répartition dans la pastille,
- les lois cinétiques utilisées permettent de calculer les vitesses de réaction.

Le mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre 2 a été validé dans le chapitre précédent pour représenter correctement les phénomènes observés dans le lit fixe. Il sera donc utilisé dans ce modèle.

#### 5.2.1 Hypothèses

Les hypothèses posées lors de l'établissement des équations sont les suivantes :

- tous les grains sont supposés sphériques de diamètre égal à  $212,5 \mu\text{m}$  (poudre tamisée entre 200 et  $225 \mu\text{m}$ ),
- aucune dispersion radiale n'est considérée. Par conséquent, la concentration de chaque espèce et la température ne dépendent pas du rayon du réacteur,
- aucune limitation de transfert de matière n'est considérée dans le grain, les réactions gaz/solide prennent déjà en compte ce phénomène. Les réactions catalytiques se déroulent en surface de grain essentiellement. De plus, des expériences ont été réalisées avec des poudres de diamètres moyens égaux à 100 et  $200 \mu\text{m}$ . Pour des conditions opératoires identiques les profils de concentrations obtenus en sortie du réacteur sont identiques quel que soit le diamètre de la poudre dans le réacteur,
- l'analyse du critère de Prater (décrit ci après) indique que les limitations de transfert de chaleur internes sont négligeables dans les grains,
- les limitations de transfert de matière et de chaleur externes sont négligeables (ceci sera démontré ci-après également).

L'étude de critères adimensionnels caractéristiques des limitations au transfert de matière radial dans le réacteur indique que ces dernières ne seraient pas négligeable. Cependant, dans un premier temps, le réacteur sera modélisé en ne prenant pas en compte la dispersion radiale. Une fois le modèle validé les phénomènes de dispersion radial pourront être implémentés pour améliorer la précision du modèle.

La réalisation de bilans sur un grain de matériau porteur d'oxygène permet d'établir les critères servant à estimer les limitations de transfert de matière et de chaleur externes et internes. La figure 5.1 représente un grain de matériau porteur d'oxygène.

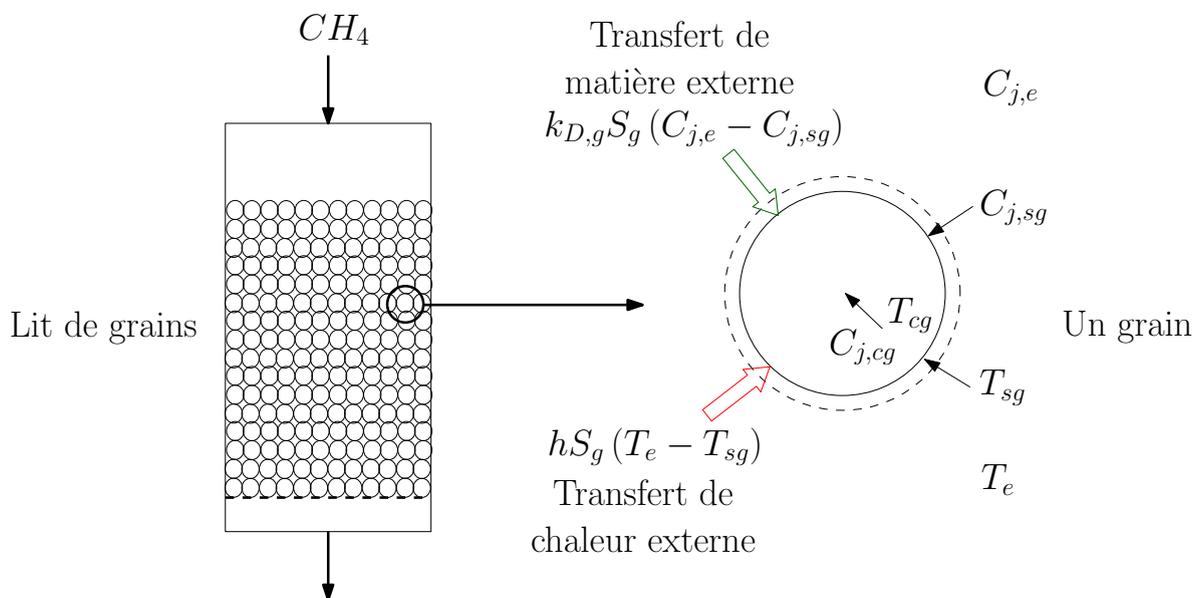


Figure 5.1: Flux de matière et de chaleur de la phase gazeuse vers un grain de matériau porteur d'oxygène

Dans cette étude, le carbone est produit en très grande quantité et est considéré comme étant une espèce intermédiaire des réactions de reformage du méthane. En effet, les réactions de reformage du méthane à la vapeur et au dioxyde de carbone correspondent à la combinaison de la réaction de craquage du méthane et de la réaction de l'eau, ou du dioxyde de carbone, avec le carbone déposé. La surface des grains étant couverte de car-

bone, nous considérons donc que la majorité du méthane réagissant selon les réactions de reformage réagit en surface des grains. Les limitations de transfert de matière interne au grain ne seront donc pas considérées pour ces réactions. De plus, les réactions gaz/solide prennent en compte le couplage en la diffusion des espèces gazeuses à travers la couche de nickel réduit avant leur réaction avec l'oxyde de nickel. Seule la réaction de craquage du méthane dépendant de la masse de nickel réduit disponible pourrait être impactée par les limitations de transfert de matière interne aux grains. Cependant, au vu du très faible diamètre des grains et de la complexité des systèmes d'équations à considérer dans le cas où ces limitations doivent être prises en compte, nous ne considérerons pas les limitations de transfert de matière interne aux grains.

De la même manière que lors de l'établissement du modèle du réacteur parfaitement agité (paragraphe 3.2.1.1 page 90). Les bilans couplés de chaleur et de matière en méthane sur un grain de matériau porteur d'oxygène, conduisent, après intégration entre la surface ( $C_{CH_4,sg}$  et  $T_s$ ) et le centre ( $C_{CH_4,cg}$  et  $T_{cg}$ ), à la relation suivante :

$$\left(\frac{T_{cg} - T_{sg}}{T_{sg}}\right) = \frac{D_{e,CH_4} (C_{CH_4,sg} - C_{CH_4,cg}) (-\Delta_r H_{craquage})}{\lambda_e T_{sg}} \quad (5.1)$$

Avec :  $T_{cg}$  : la température au coeur du grain (K),  $T_{sg}$  : la température en surface de grain (K),  $D_{e,CH_4}$  : le coefficient de diffusion effectif du méthane dans le grain ( $m^2 s^{-1}$ ),  $\Delta_r H_{craquage}$  : l'enthalpie de la réaction de craquage du méthane ( $J mol^{-1}$ ),  $C_{CH_4,sg}$  : la concentration de méthane en surface du grain ( $mol m^{-3}$ ),  $C_{CH_4,cg}$  : la concentration de méthane au coeur du grain ( $mol m^{-3}$ )

En considérant que l'intégralité du méthane est consommée dans le grain, la concentration en son centre sera nulle ( $C_{CH_4,cg} = 0$ ). La relation 5.1 devient donc :

$$\left(\frac{T_{cg} - T_{sg}}{T_{sg}}\right) = \frac{D_{e,CH_4} C_{CH_4,sg} (-\Delta_r H_{craquage})}{\lambda_e T_{sg}} = \beta_s \quad (5.2)$$

Le critère ainsi développé est nommé critère de Prater ( $\beta_s$ ). S'il est très faible, les limitations de transfert de chaleur dans le grain peuvent être négligées. La valeur du coefficient de diffusion du méthane dans le grain est identique à celle déterminée dans le chapitre portant sur le réacteur parfaitement agité. Dans le cas d'une expérience à une température de 800 °C avec 5 % de méthane dans l'argon, ce critère vaut  $3,14 \cdot 10^{-7}$ .

Aucune limitation de transfert de chaleur interne dans le grain ne sera donc considérée.

Un bilan de matière en méthane passant de la phase gazeuse vers la surface du grain permet d'obtenir la relation suivante :

$$k_{D,g} S_g (C_{CH_4,e} - C_{CH_4,sg}) = r_{craquage} V_g \quad (5.3)$$

$$\frac{C_{CH_4,e} - C_{CH_4,sg}}{C_{CH_4,e}} = \frac{r_{craquage} \frac{V_g}{S_g}}{k_{D,g} C_{CH_4,e}} = f_e$$

$$f_e = \frac{r_{craquage} \frac{D_g}{6}}{k_{D,g} C_{CH_4,e}} \quad (5.4)$$

Avec :  $k_{D,g}$  : le coefficient de transfert de matière vers la surface d'un grain ( $m s^{-1}$ ),  $S_g$  : la surface d'un grain ( $m^2$ ),  $r_{craquage}$  : la vitesse de la réaction de craquage du méthane ( $mol m_{grain}^{-3} s^{-1}$ ),  $V_g$  : le volume d'un grain ( $m^3$ ) et  $D_g$  : le diamètre d'un grain ( $m$ ).

Le critère défini par la relation 5.4 permet d'estimer l'importance des limitations de transfert de matière externes. Il est habituellement nommé facteur de résistance externe ( $f_e$ ) et s'il est faible, elles pourront être négligées. Pour estimer ce critère uniquement la réaction de craquage du méthane (réaction majoritaire pendant une grande partie de l'expérience) est considérée. Le coefficient de transfert de matière en surface du grain est obtenu par la relation suivante (Relation de Ranz et Levenspiel [98]).

$$\frac{k_{D,g}D_g}{D_m} = 2,0 + 1,8Re^{1/2}Sc^{1/2} \quad (5.5)$$

Avec :  $D_m$  : le coefficient de diffusion moléculaire de l'argon ( $m^2 s^{-1}$ ),  $Re$  : le nombre de Reynolds (-) et  $Sc$  : le nombre de Schmidt (-)

Les nombres de Reynolds et Schmidt sont estimés avec les propriétés de l'argon car il compose au minimum 90 % du volume gazeux.

Le facteur de résistance externe ( $f_e$ ) vaut ainsi  $1,66 \cdot 10^{-3}$  ce qui confirme l'hypothèse d'absence de limitations de transfert de matière externes.

Enfin, un bilan de chaleur à l'interface d'un grain permet d'estimer l'importance des limitations de transfert de chaleur externes.

$$\sum_j^{n_{gaz}} k_{D,g}S_g (C_{j,e} - C_{j,sg}) H_{j,e} + hS_g (T_e - T_{sg}) = 0 \quad (5.6)$$

L'utilisation du bilan de matière défini par la relation 5.3 permet d'obtenir la forme finale du critère.

$$hS_g (T_e - T_{sg}) = - \sum_j^{n_{gaz}} \nu_j r_{craquage} V_g H_{j,e} \quad (5.7)$$

$$hS_g (T_e - T_{sg}) = -V_g r_{craquage} \Delta_r H_{craquage} \quad (5.8)$$

$$\frac{T_e - T_{sg}}{T_e} = \frac{r_{craquage} (-\Delta_r H_{craquage}) \frac{D_g}{6}}{hT_e} \quad (5.9)$$

Avec :  $H_{j,e}$  : l'enthalpie du constituant  $j$  ( $J mol^{-1}$ ),  $h$  : le coefficient d'échange de chaleur en surface du grain ( $W m^{-2} K^{-1}$ ) et  $T_e$  : la température dans la phase gazeuse enveloppant le grain (K)

Le coefficient d'échange  $h$  est calculé grâce à la relation suivante (Relation de Ranz et Levenspiel [98]) :

$$\frac{hD_g}{\lambda_g} = 2,0 + 1,8Re^{1/2}Pr^{1/2} \quad (5.10)$$

Avec :  $\lambda_g$  : conductivité thermique du gaz ( $W m s^{-1}$ ) et  $Pr$  : le nombre de Prandtl (-)

Dans notre cas, ce critère d'évaluation des limitations de transfert de chaleur externe vaut  $2,89 \cdot 10^{-4}$  ce qui confirme l'absence de telles limitations en surface des grains.

Le modèle du réacteur va maintenant être détaillé. Il prendra en compte les variations de température et de concentration le long du réacteur de type lit fixe.

## 5.2.2 Bilans sur la phase gaz

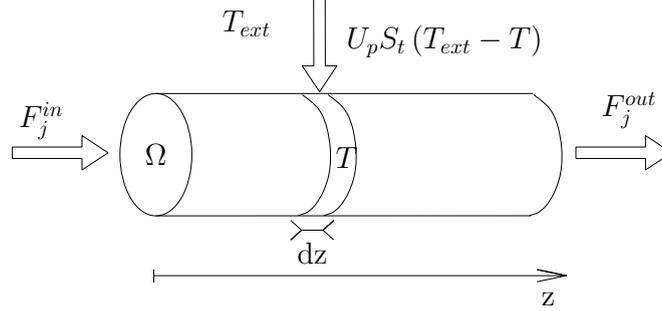


Figure 5.2: Schema du réacteur de type lit fixe

Le bilan de matière sur l'espèce  $j$  en phase gazeuse dans un volume élémentaire de réacteur (Voir figure 5.2) est donné par la relation suivante :

$$\epsilon \frac{dC_j}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{reac}} \nu_{i,j} r_i + \frac{1}{\Omega} \frac{dF_j}{dz} \quad (5.11)$$

Avec :  $\epsilon$  : la porosité du lit de particules (-),  $n_{reac}$  : le nombre de réactions (-),  $r_i$  : la vitesse de réaction ( $mol\ m_{lit}^{-3}\ s^{-1}$ ),  $\Omega$  : la section du réacteur ( $m^2$ ) et  $F_j$  : le flux molaire de l'espèce  $j$

Le bilan d'énergie sur ce même volume élémentaire de réacteur conduit à la relation suivante :

$$\begin{aligned} & \left( \rho_s (1 - \epsilon) c'_{p_s} + C_c c_{p_c} + \frac{\sum_{j=1}^{n_{gaz}} \epsilon \rho_g x_j}{M_j} c_{p_j} \right) \frac{dT}{dt} = \\ & = \sum_{i=1}^{n_{reac}} r_i \Delta_r H_i + \frac{2U_p}{R_t} (T_{ext} - T) - \sum_{j=1}^{n_{gaz}} \frac{F_j}{\pi R_t^2} c_{p_j} \frac{dT}{dz} \end{aligned} \quad (5.12)$$

Avec :  $\rho_s$  : la masse volumique du matériau porteur d'oxygène ( $kg\ m^{-3}$ ),  $c'_{p_s}$  : la capacité calorifique massique du solide ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ),  $C_c$  : le nombre de moles de carbone par unité de volume de réacteur ( $mol\ m^{-3}$ ),  $c_{p_c}$  : la capacité calorifique molaire du carbone ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ),  $\rho_g$  : la masse volumique du gaz ( $kg\ m^{-3}$ ),  $x_j$  : le titre molaire de l'espèce  $j$  dans la phase gazeuse (-),  $c_{p_j}$  : la capacité calorifique molaire de l'espèce  $j$  ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ ),  $R_t$  : le rayon du réacteur ( $m$ ) et  $U_p$  : le coefficient d'échange à travers la paroi du réacteur ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ )

Les équations permettant de prédire les évolutions des quantités de carbone et d'oxyde de nickel pour l'étape de réduction de ce dernier sont les suivantes :

$$\frac{dn_{NiO}}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) V \quad (5.13)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = r_4 V \quad (5.14)$$

Avec :  $V$  : le volume du réacteur ( $m^3$ )

La résolution du système d'équations ainsi obtenu permet de prédire le comportement de la phase gazeuse sortant du réacteur.

La fonction *pdepe* de *Matalb*<sup>®</sup> a été utilisée pour résoudre ce système d'équations. Cependant il s'est avéré que le solveur était dans l'incapacité de résoudre ce système et divergeait systématiquement. Il serait donc nécessaire d'utiliser un autre logiciel que *Matalb*<sup>®</sup> tel que Fortran qui permet de mieux contrôler les méthodes de résolution d'équations utilisées mais ceci aurait nécessité beaucoup trop de temps.

Il a donc été décidé de modéliser le réacteur comme étant une cascade de réacteurs parfaitement agités en régime transitoire. Cette modélisation se rencontre fréquemment et permet, entre autres, de prendre en compte des phénomènes de dispersion axiale dans les réacteurs de type lit fixe. L'utilisation d'un nombre  $N_R$  suffisamment important de réacteurs parfaitement agités en série ( $N_R > 100$ ) permet de représenter fidèlement le comportement d'un réacteur piston. Cependant, l'utilisation d'un nombre trop important de réacteurs avait pour conséquence de poser également des problèmes numériques lors de la résolution des équations. Des calculs ont été réalisés avec différents nombres de réacteurs et ont conduit au choix d'utiliser uniquement 50 réacteurs pour des raisons de stabilité du modèle et de fiabilité des résultats prédits. Ceci permet toutefois de représenter assez fidèlement la réalité.

La figure 5.3 représente le schéma décrivant le réacteur lit fixe lorsqu'il est modélisé comme une cascade de réacteurs parfaitement agités. Chacun des  $N_R$  réacteurs aura donc un volume  $V_k$  et une longueur  $L^k$  avec  $k$  variant de 1 à  $N_R$ . Dans cette étude nous imposons  $L^1 = L^2 = \dots = L^{N_R} = \frac{L}{N_R}$  et  $V_1 = V_2 = \dots = V_{N_R} = \frac{V}{N_R}$ .

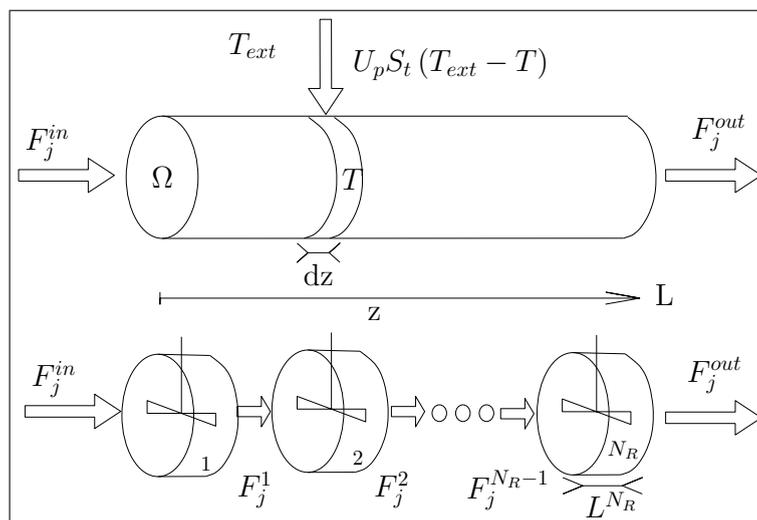


Figure 5.3: Schéma du réacteur de type lit fixe représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités

Les bilans de matière et de chaleur dans un réacteur parfaitement agité  $k$  sont repré-

sentés par les équations 5.15 et 5.16.

$$\epsilon \frac{dC_j}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{reac}} \nu_{i,j} r_i (C_j^k) + \frac{F_j^{k-1} - F_j^k}{V_k} \quad (5.15)$$

$$\left( \rho_s (1 - \epsilon) c p'_s + C_c c p_c + \frac{\sum_{j=1}^{n_{gaz}} \epsilon \rho_g x_j}{M_j} c p_j \right) \frac{dT}{dt} = \sum_{i=1}^{n_{reac}} r_i (C_j^k) (-\Delta_r H_i) + \frac{2U_p}{R_t} (T_{ext} - T^k) - \sum_{j=1}^{n_{gaz}} \frac{F_j^{k-1}}{\pi R_t^2 L^k} c p_j (T^k - T^{k-1}) \quad (5.16)$$

Avec :  $F_j^{k-1}$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  entrant dans le réacteur  $k$  ( $F_j^0 = F_j^{in}$ ) ( $mol s^{-1}$ ),  $F_j^k$  : le flux molaire de l'espèce  $j$  sortant du réacteur  $k$  ( $F_j^{NR} = F_j^{out}$ ) ( $mol s^{-1}$ ),  $V_k$  : le volume du réacteur  $k$  ( $V_k = \frac{V}{N_R}$ ) ( $m^3$ ),  $L^k$  : la longueur du réacteur  $k$  ( $L_k = \frac{L}{N_R}$ ) ( $m$ ),  $T^k$  : la température dans et en sortie du réacteur  $k$  (K) et  $T^{k-1}$  : la température dans et en sortie du réacteur  $k - 1$  (K)

Le réacteur lit fixe sera donc découpé en  $n$  réacteurs parfaitement agités de longueur  $L^k$  et de volume  $V_k$ . La résolution couplée de ces équations a permis de prédire l'évolution de la concentration en sortie du réacteur de manière correcte. Les paragraphes suivants sont donc consacrés au rappel des équations gouvernant le comportement du solide et du carbone, ainsi que des équations représentant les cinétiques réactionnelles.

### 5.2.3 Calcul de la quantité d'oxyde de nickel restante

Le bilan de matière sur le matériau porteur d'oxygène dans le réacteur reste inchangé par rapport à celui développé pour le réacteur parfaitement agité. L'équation 5.17 permettra donc de calculer l'évolution de la quantité d'oxyde de nickel dans chaque réacteur  $k$  au cours du temps.

$$\frac{dn_{NiO}^k}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3) V_k \quad (5.17)$$

Les vitesses de réaction sont définies par unité de volume de lit de poudre. Initialement chaque réacteur  $k$  contient  $\frac{n_{NiO}}{N_R}$  moles d'oxyde de nickel.

Pour rappel, le tableau 5.1 fournit les lois cinétiques utilisées pour représenter les six réactions considérées.

### 5.2.4 Calcul de la quantité de carbone déposée

Le bilan de matière sur le carbone déposé dans chaque réacteur  $k$  est donné par la relation :

$$\frac{dn_c}{dt} = r_4 V_k \quad (5.18)$$

Dans le réacteur de type lit fixe, les phénomènes de désactivation liés au carbone ne sont pas considérés du fait que les gaz sont forcés de traverser le lit de poudre et de passer au contact des grains alors qu'ils ne passaient au contact des grains dans la pastille dans le

réactions	lois utilisées ( $mol\ m_{lit}^{-3}\ s^{-1}$ )
$CH_{4(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow CO_{(g)} + 2H_{2(g)} + Ni_{(s)}$	$r_1 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{CH_4}}{\frac{R_g(R_g-r_g)}{D_{ei,CH_4}r_g} + \frac{R_g^2}{k_1}r_g^2}$
$CO_{(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow CO_{2(g)} + Ni_{(s)}$	$r_2 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{CO}}{\frac{R_g(R_g-r_g)}{D_{ei,CO}r_g} + \frac{R_g^2}{k_2}r_g^2}$
$H_{2(g)} + NiO_{(s)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + Ni_{(s)}$	$r_3 = \frac{3(1-\epsilon)}{R_g} \frac{C_{H_2}}{\frac{R_g(R_g-r_g)}{D_{ei,H_2}r_g} + \frac{R_g^2}{k_3}r_g^2}$
$CH_{4(g)} \xrightarrow{Ni} C_{(s)} + 2H_{2(g)}$	$r_4 = \frac{\rho_{solide}x'_{NiO}M_{Ni}(1-\epsilon)k_A}{M_{NiO}} \left(1 - \left(\frac{r_g}{R_g}\right)^3\right) \frac{P_{CH_4}^n}{Ad}$
$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \xrightleftharpoons{Ni} CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$	$r_5 = \frac{3(1-\epsilon)k_5}{R_g} \frac{P_{CH_4}^m P_{H_2O}^o}{Ad^2}$
$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \xrightleftharpoons{Ni} 2CO_{(g)} + 2H_{(g)}$	$r_6 = \frac{3(1-\epsilon)k_6}{R_g} \frac{P_{CH_4}^q P_{CO_2}^s}{Ad^2}$
$Ad = \left(1 + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{CO_2}P_{CO_2} + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2O}P_{H_2O} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}}\right)$	

Tableau 5.1: Lois cinétiques utilisées pour représenter les réactions considérées dans l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

réacteur parfaitement agité que par diffusion.

La résolution couplée des équations fournies précédemment pour les  $N_R$  réacteurs parfaitement agités en série permet bien de prédire l'évolution de la composition des phases gazeuse et solide dans le réacteur de type lit fixe au cours du temps.

### 5.3 Comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux pour la réaction de référence

En utilisant les valeurs des paramètres ( $k_i$  et  $K_j$ ) déterminés au chapitre 3 les résultats représentés sur la figure 5.4 suivante sont obtenus pour la réaction de référence (5 % de méthane dans l'argon à 800 °C).

Sur la figure 5.4, il apparaît que les tendances sont respectées mais que les profils sont très éloignés de la réalité. Le dioxyde de carbone n'est pas produit en quantité suffisante et l'oxyde de nickel est entièrement consommé 500 secondes trop tard par le modèle. Ceci s'explique par le fait que la réaction de craquage du méthane semble ici surestimée.

En effet, si le méthane est consommé par la réaction de craquage de manière trop importante, le dioxyde de carbone ne pourra plus être produit et la part d'oxygène consommée pour produire ce dioxyde de carbone n'étant plus utilisée, la réduction complète de l'oxyde de nickel est plus longue.

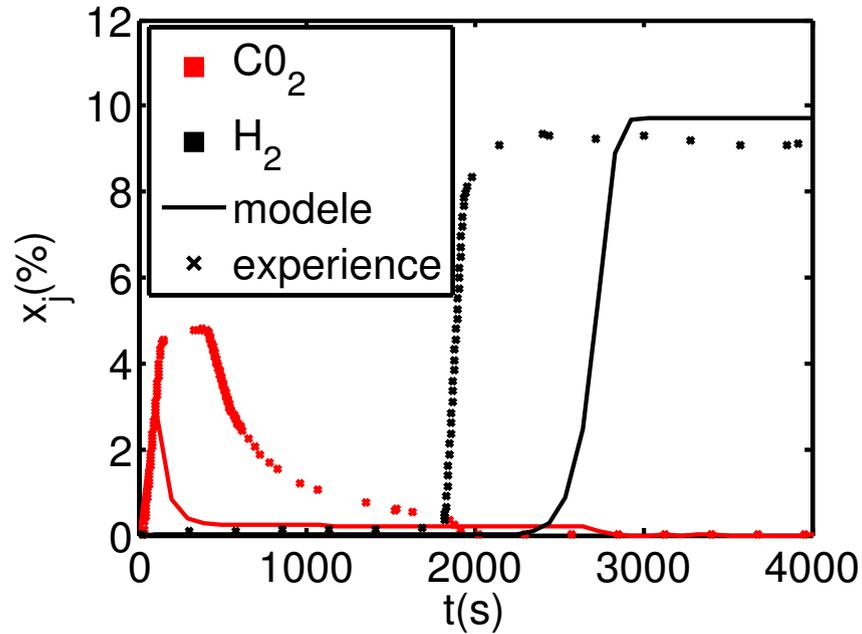


Figure 5.4: Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps pour la réaction de référence de réduction de l'oxyde de nickel

La vitesse de réaction du craquage du méthane dépend étroitement de la loi de désactivation choisie dans le réacteur parfaitement agité. Ceci serait la cause principale de la surestimation de la constante de vitesse du craquage du méthane. En effet, une trop forte désactivation conduit inévitablement à une surestimation des constantes de vitesse pour compenser. Nous avons donc cherché à trouver quelle valeur de constante de vitesse permettrait de représenter plus fidèlement les résultats expérimentaux. La figure 5.5 est ainsi obtenue pour une constante de vitesse de la réaction de craquage ( $k_4$ ) ajustée. Cette constante passe ainsi de  $9,50 \cdot 10^{-6}$  à  $1,52 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-n} \text{ m}_{\text{grain}}^{-2}$ .

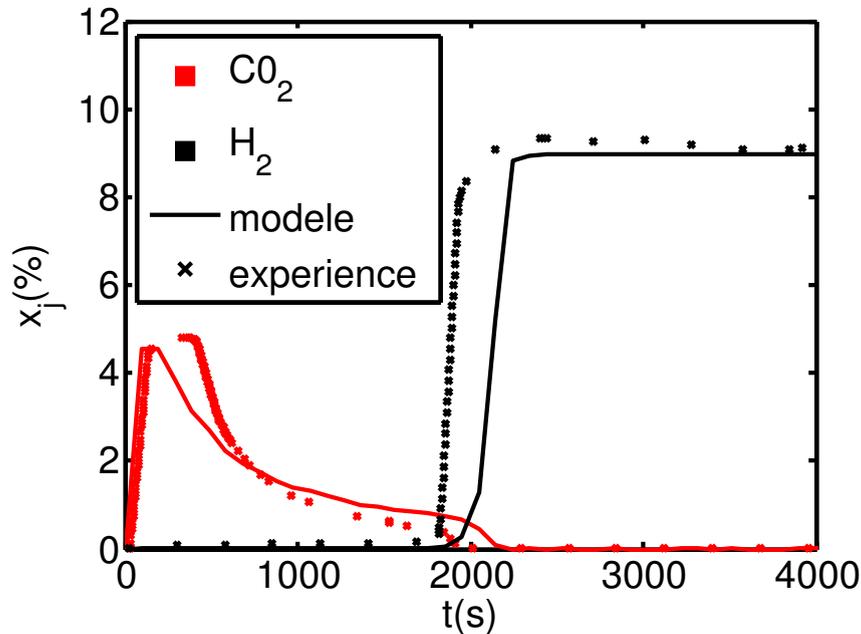


Figure 5.5: Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps pour la réaction de référence de réduction de l'oxyde de nickel avec les nouvelles constantes de vitesse

La réaction de craquage du méthane est donc responsable des écarts entre le modèle et les expériences. La variation des autres constantes de vitesse conduit inévitablement vers un résultat de moins bonne qualité. Il est prévu de poursuivre les simulations pour trouver la loi de vitesse de craquage du méthane la plus adaptée et ajuster, ainsi, les simulations du réacteur lit fixe et du réacteur parfaitement agité.

Lors de la modélisation du réacteur parfaitement auto-agité, nous avons pris en compte les phénomènes de désactivation en diminuant le coefficient de diffusion des espèces gazeuses dans la pastille au cours du temps. Nous aurions tout aussi bien pu considérer que cette désactivation ralentissait uniquement les vitesses de réaction et non de diffusion. Il est fort probable qu'il faille prendre en compte des phénomènes de désactivation lié au carbone également dans le réacteur piston. L'étude couplée des deux réacteurs (RPA et piston) devrait permettre de mieux appréhender ces phénomènes.

## 5.4 Validation des paramètres cinétiques

Des simulations du réacteur piston dans différentes conditions opératoires (résumées dans le tableau 4.1 page 124) sont réalisées en utilisant les paramètres cinétiques identifiés dans le réacteur parfaitement auto-agité et résumés dans les tableaux 5.2 et 5.3 suivants. La constante de vitesse de craquage du méthane choisie est celle utilisée pour obtenir la figure 5.5.

Réaction n°	$A_i$	$E_{a,i}$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$r_1$	0,169 ( $m s^{-1}$ )	25,0
$r_2$	15,6 ( $m s^{-1}$ )	24,7
$r_3$	0,144 ( $m s^{-1}$ )	24,9
$r_4$	$1,52 \cdot 10^{-7}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-n} m_{grain}^{-2}$ )	19,6
$r_5$	$4,48 \cdot 10^{-8}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-(m+o)} m_{grain}^{-2}$ )	51,7
$r_6$	$2,31 \cdot 10^{-5}$ ( $mol s^{-1} Pa^{-(q+s)} m_{grain}^{-2}$ )	48,6

Tableau 5.2: Paramètres cinétiques retenus

Réaction n°	Constante d'adsorption/ désorption	$K_j^0$ ( $Pa^{-1}$ )	$Q_j$ ( $kJ mol^{-1}$ )
$r_1$	$CH_4$	$7,43 \cdot 10^{-5}$	7,81
$r_2$	$CO_2$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	1,01
$r_3$	$CO$	non significatif	
$r_4$	$H_2$	non significatif	
$r_5$	$H_2O$	$3,45 \cdot 10^{-6}$	27,8
$r_6$	$Ar$	non considéré	

Tableau 5.3: Constantes d'adsorption/désorption retenues

Les figures 5.6a et 5.6b représentent la comparaison des profils expérimentaux et théoriques obtenus pour les expériences avec respectivement 1 et 10 % de méthane.

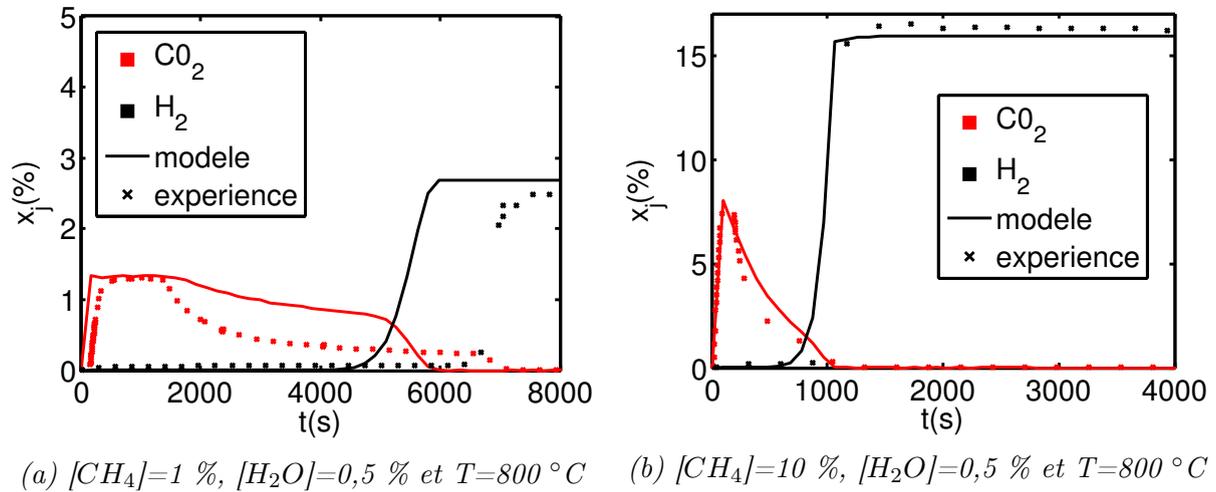


Figure 5.6: Comparaison entre les profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour différentes concentrations de méthane en alimentation du réacteur

Sur ces deux figures, le modèle prédit bien les résultats avec 10 % de méthane. Cependant l'utilisation de 1% de méthane seulement conduit à des résultats imprécis. Nous avons supposé précédemment que la réaction de craquage du méthane est la cause des déviations importantes observées entre le modèle et les résultats expérimentaux. C'est pourquoi la valeur de la constante de vitesse de cette réaction fournie par l'étude du réacteur parfaitement auto-agité a été diminuée afin d'obtenir les résultats présentés dans cette partie (passage de  $9,50 \cdot 10^{-6}$  à  $1,52 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-n} \text{ m}_{\text{grain}}^{-2}$ ). Afin de confirmer que la réaction de craquage est bien responsable des différences observées, les résultats présentés en figure 5.7 sont obtenus en considérant une constante de vitesse plus proche de celle définie dans le réacteur parfaitement auto-agité ( $k_4 = 1,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-n} \text{ m}_{\text{grain}}^{-2}$ ).

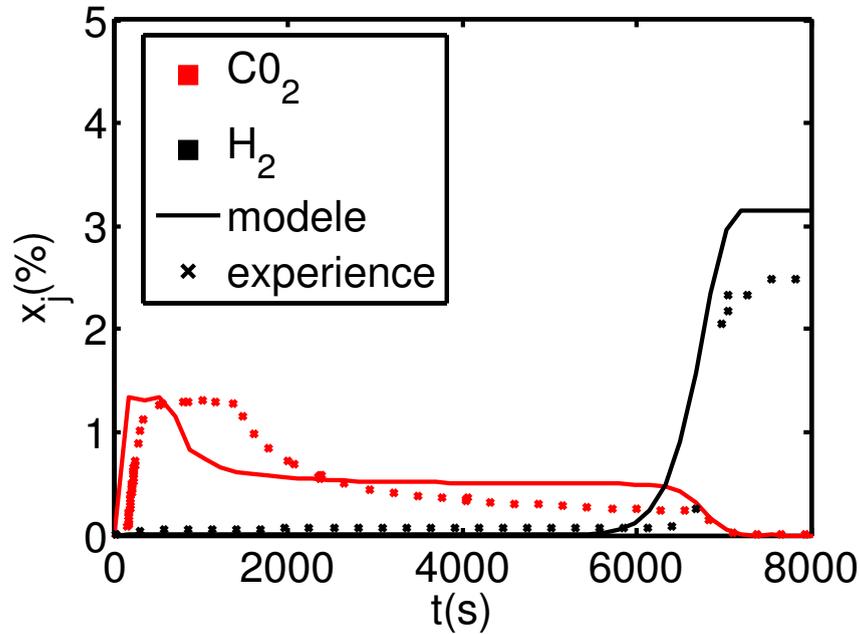


Figure 5.7: Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps. Expérience avec 1 % de méthane dans le cas d'une valeur modifiée de la constante de vitesse de la réaction de craquage du méthane

Sur la figure 5.7, les résultats obtenus par simulation avec cette nouvelle valeur de la constante de vitesse de la réaction de craquage sont plus prometteurs mais nécessitent encore un travail supplémentaire avant d'atteindre une précision satisfaisante. L'ajout des phénomènes de désactivation liés au dépôt de carbone devrait permettre d'améliorer les résultats obtenus. Pour le reste de cette étude la constante de vitesse du craquage du méthane sera égale à celle présentée dans le tableau 5.2 ( $1,52 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-n} \text{ m}_{\text{grain}}^{-2}$ ). La figure 5.8 représente les résultats lorsque la concentration en méthane en alimentation du réacteur est de 5 % et la concentration en eau de 2 %.

Une très bonne précision du modèle est ainsi obtenue.

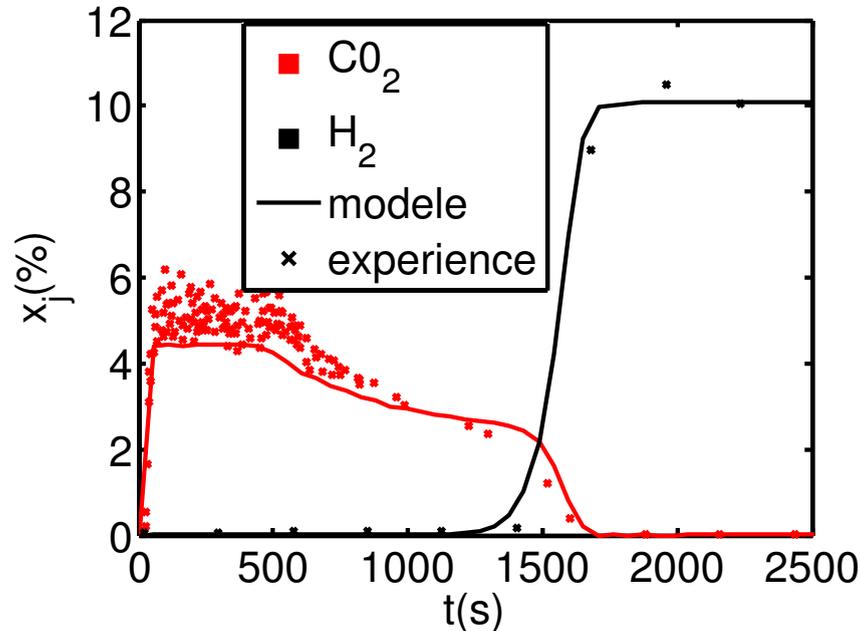
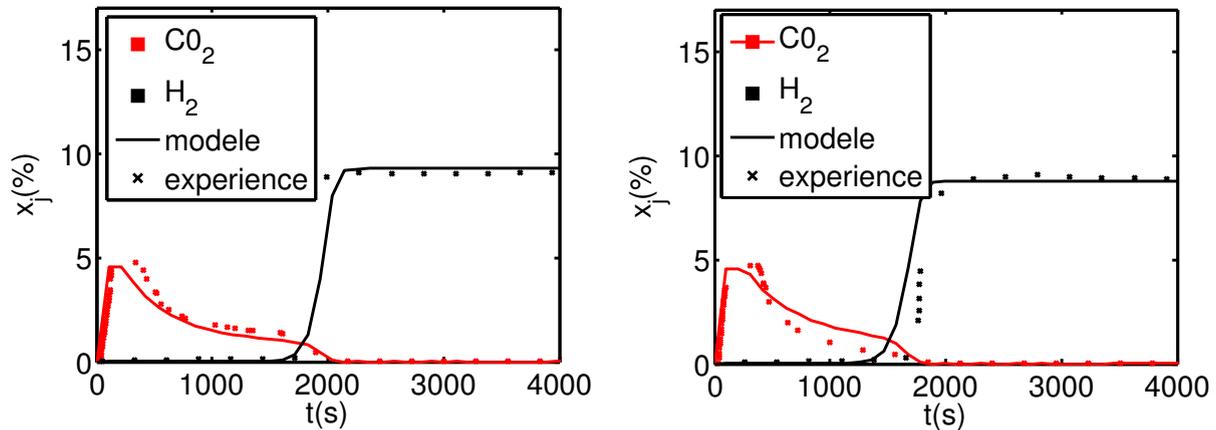


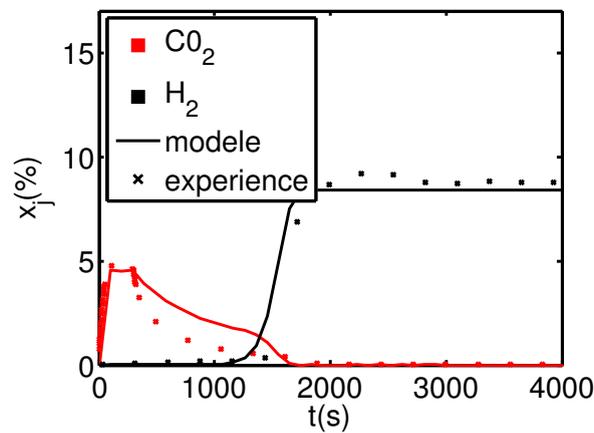
Figure 5.8: Comparaison des profils expérimentaux et théoriques de titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène en fonction du temps. Expérience avec 5 % de méthane et 2,0 % d'eau en alimentation du réacteur

Les figures 5.9a, 5.9b et 5.9c représentent la comparaison entre le modèle développé et les résultats expérimentaux pour différentes températures.

La précision du modèle est satisfaisante à 850 °C mais des écarts sont visibles pour les températures inférieures. De plus, cet écart s'agrandit lorsque la température diminue. Ceci est dû au fait que plus la température baisse, plus la réaction de craquage du méthane doit être importante (selon les résultats expérimentaux). Tel que le modèle est écrit actuellement, il n'est pas en mesure de prédire un tel phénomène. Ceci était rendu possible dans le réacteur parfaitement auto-agité par l'intermédiaire de la loi de désactivation. Cependant cette loi n'est plus prise en compte dans le lit fixe. À l'avenir il faudrait donc bien modifier le modèle pour qu'il soit en mesure de prédire ce phénomène important.



(a)  $[CH_4]=5\%$ ,  $[H_2O]=0,5\%$  et  $T=850\text{ }^\circ C$       (b)  $[CH_4]=5\%$ ,  $[H_2O]=0,5\%$  et  $T=750\text{ }^\circ C$



(c)  $[CH_4]=5\%$ ,  $[H_2O]=0,5\%$  et  $T=700\text{ }^\circ C$

Figure 5.9: Comparaison entre les profils de titres molaires expérimentaux et théoriques de dioxyde de carbone et d'hydrogène pour différentes température de réaction

## 5.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le modèle développé pour prédire le comportement du réacteur lit fixe. Ce modèle avait également pour but de valider les lois cinétiques proposées lors de l'étude du réacteur parfaitement agité.

Il semblerait que la réaction de craquage du méthane et les phénomènes de désactivation soient mal appréhendés dans le réacteur parfaitement auto-agité ce qui conduit à une sur-estimation de la valeur de la constante cinétique de la réaction de craquage du méthane. Ceci est dû au fait que les phénomènes de désactivation liés au dépôt de carbone dans la pastille soient fortement dépendant de la vitesse de craquage du méthane et qu'une mauvaise estimation de l'un de ces deux phénomènes conduit inévitablement à des erreurs sur le second. Il est également fort probable que des phénomènes de désactivation soient présents dans le réacteur piston, bien qu'ils soient moins importants.

La complexité de ce système rend donc la réutilisation des paramètres cinétiques dé-

licate bien qu'il semblerait que les erreurs commises ne portent que sur la réaction de craquage du méthane. Une étude supplémentaire serait donc nécessaire pour parfaire les résultats présentés dans cette partie.

Néanmoins, les résultats prédits sont assez proches des résultats expérimentaux pour ce premier cycle de réduction/oxydation du matériau et ce modèle pourrait être utilisé pour prendre en compte les phénomènes de dégradation du matériau porteur d'oxygène au cours du temps. En effet, l'augmentation du coefficient de diffusion des espèces gazeuses dans les grains pourrait, par exemple, accélérer les vitesses des réactions gaz/solide consommant l'oxyde de nickel. Ceci permettrait de prédire les résultats observés pour le deuxième cycle de réduction/oxydation du matériau porteur d'oxygène qui présente une réactivité plus élevée. Cette augmentation du coefficient de diffusion est en effet causée par la dégradation du matériau porteur d'oxygène qui dilate les grains et augmente leur porosité.

Pour finir, cette étude a permis de mettre en avant certains avantages et inconvénients du réacteur parfaitement auto-agité. Tout d'abord, les phénomènes de désactivation liés aux dépôts de carbone sont clairement visibles lors d'expériences en réacteur parfaitement auto-agité (RPA) alors qu'ils sont plus difficilement appréhendés en réacteur piston. Ensuite, le RPA permet d'observer les réactions initiales du procédé alors que le réacteur piston ne permet d'observer que des réactions globales.

En revanche, il est difficile de réaliser plusieurs cycles de réduction/oxydation du matériau en RPA au vu de la faible tenue mécanique des pastilles utilisées. Par conséquent, il faudrait réaliser plusieurs cycles en réacteur piston et ensuite concevoir des pastilles pour faire des expériences en RPA.

Cette étude montre bien que ces deux dispositifs expérimentaux (RPA et piston) sont complémentaires et fournissent des informations différentes. Il est donc conseillé d'utiliser les deux dispositifs pour obtenir une quantité d'informations optimale.

# Chapitre 6

## Impact de la dégradation du matériau porteur d'oxygène sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston

### 6.1 Introduction

L'objectif principal de cette thèse est de décrire le lien entre la dégradation du matériau porteur d'oxygène ( $NiO/NiAl_2O_4$ ) et les modifications des performances du procédé (production préférentielle d'une espèce, vitesse de réduction de l'oxyde de nickel, etc.). Les chapitres 2, 3 et 5 ont permis de choisir et valider un modèle cinétique permettant de représenter les deux étapes de réduction et d'oxydation du matériau. Le chapitre 4 a permis de décrire les résultats d'expériences réalisées dans un réacteur de type lit fixe à écoulement piston. Les expériences et analyses présentées dans ce chapitre ont été réalisées dans le but d'établir l'impact des différents paramètres opératoires sur le comportement du procédé (vitesse de consommation du solide, production de carbone plus importante, etc.).

Ce chapitre va être consacré à l'étude de l'évolution de la morphologie et de la composition chimique du matériau après ces différentes expériences afin d'établir une corrélation entre sa dégradation et les différents phénomènes observés. Un mécanisme de dégradation du matériau sera ainsi proposé.

### 6.2 Matériel et méthode

#### 6.2.1 Installation expérimentale

L'installation expérimentale utilisée pour étudier la dégradation du matériau porteur d'oxygène est celle comprenant le réacteur de type lit fixe présentée dans le chapitre 4. Les expériences réalisées sont celles détaillées dans ce même chapitre. Parmi ces expériences, ne sont présentées ici que celles permettant d'obtenir des informations sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène. Elles sont récapitulées dans les tableaux 6.1, 6.2 et 6.3.

n° red	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{CH_4}$ (%)	$x_{H_2O}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° ox
1	Référence	~800	~5	~0,5	~1,4	$9,44 \cdot 10^{-7}$	1
4	Fraction d'eau	~800	~5	~0,3			
5				~1,9			
6				~2			
7	Température	~700	~5	~0,5			
8		~750					
9		~850					

Tableau 6.1: Expériences réalisées pour décrire les phénomènes de dégradation du matériau porteur d'oxygène au cours de l'étape de réduction

n° ox	Paramètre étudié	T (°C)	$x_{O_2}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° red
1	Référence	~800	~5	~1,4	$9,44 \cdot 10^{-7}$	1
4	Température	~700	~5			
5		~750				
6		~850				

Tableau 6.2: Expériences réalisées pour décrire les phénomènes de dégradation du matériau porteur d'oxygène au cours de l'étape d'oxydation

n°red	n°ox	Nombre de cycles réalisés	T (°C)	$x_{CH_4}$ (%)	$x_{O_2}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$
1	1	1	~800	~5	~5	~1,4	$9,44 \cdot 10^{-7}$
		2					
		5					
		10					

Tableau 6.3: Expériences réalisées pour caractériser l'étape d'oxydation dans le lit fixe

Afin de caractériser au mieux l'état du matériau porteur d'oxygène (composition chimique, taille des grains, etc.) nous utilisons les appareils suivants :

- un microscope électronique à balayage (MEB),
- un appareil d'analyse de surface spécifique BET,
- un diffractomètre à rayons X.

Chacun de ces appareils permet d'obtenir une information différente sur l'état du matériau porteur d'oxygène.

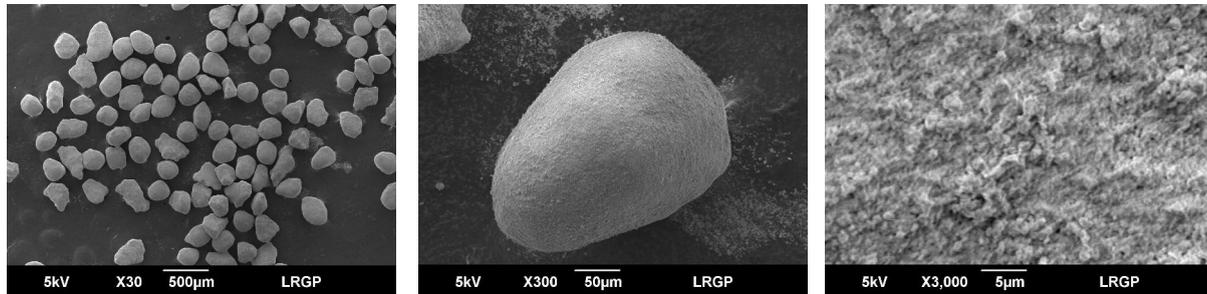
## 6.2.2 Les méthodes d'analyse

Les méthodes d'analyse présentées ici permettent de caractériser le matériau porteur d'oxygène. Il est possible d'obtenir des informations sur l'état de décomposition de l'aluminate de nickel, sur l'état de surface des grains, sur les variations de leur surface de contact avec le gaz et sur l'évolution de leur diamètre moyen.

### 6.2.2.1 Microscope Electronique à Balayage

Le microscope électronique à balayage est un appareil de mesure permettant de réaliser des photos de nos échantillons à des grossissements importants. Son principe de fonctionnement est résumé en annexe 1.4 page 212.

A titre d'exemple, trois clichés ont été réalisés sur la poudre neuve tamisée (figure 6.1).



(a) Ensemble de grains

(b) Un grain

(c) Surface d'un grain

Figure 6.1: Clichés de la poudre neuve tamisée à différents grossissement : X30 (a), X300 (b) et X3000 (c)

Sur la figure 6.1c il semblerait que la surface des grains présente une certaine rugosité. Les grains seraient en fait composés d'une agglomération de particules élémentaires comme présenté en figure 6.2. Les appareils de mesure de taille de grains à notre disposition ne permettent pas de récupérer l'échantillon après la mesure. C'est pourquoi il a fallu trouver une méthode non destructive de mesure de la taille des grains de matériau porteur d'oxygène. Il est ainsi possible d'estimer le diamètre moyen des grains à partir de la photographie 6.1a.

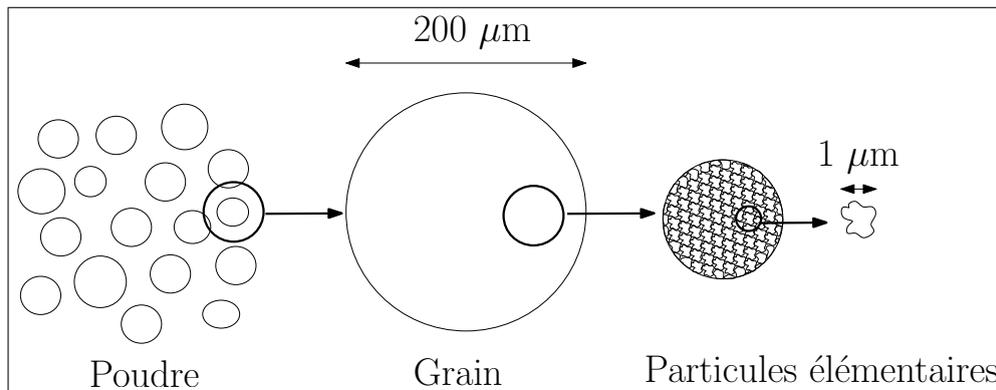


Figure 6.2: Schéma synthétique du matériau porteur d'oxygène représentant la figure 6.1

### 6.2.2.2 Mesure du diamètre de grain grâce au logiciel ImageJ

Le logiciel ImageJ est un logiciel permettant de réaliser du traitement d'image. Nous avons développé une méthodologie de traitement des photographies réalisées avec le MEB permettant de calculer un diamètre des grains équivalent à celui d'une sphère ayant la même surface projetée. La méthodologie est décrite en détail en annexe 2. La figure 6.3

présente les grains dont la surface a pu être mesurée à partir de la photographie en figure 6.1a.

Seulement une partie de la quantité totale de grains a pu être détectée. En effet, le logiciel ne permet pas d'isoler des grains se recouvrant partiellement. C'est pourquoi il est important de réaliser plusieurs photographies afin d'avoir un nombre suffisant de grains à mesurer.

Une étude complémentaire a été réalisée :

Nous avons étudié les photographies des grains obtenues après deux expériences différentes. Pour chaque expérience, nous pouvons considérer qu'il y a un nombre total de grains  $N_{tot}$  et que le diamètre moyen de ces  $N_{tot}$  grains est noté  $D_{N_{tot}}$ . En considérant un nombre de grains  $n$  compris entre 1 et  $N_{tot}$ , le diamètre moyen de ces  $n$  grains est noté  $D_n$ . Nous avons calculé l'écart entre ce diamètre moyen  $D_n$  et le diamètre moyen  $D_{N_{tot}}$  selon la formule :

$$ecart(n) = D_n - D_{N_{tot}} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} - \frac{\sum_{i=1}^{N_{tot}} D_i}{N_{tot}} \quad (6.1)$$

Lorsque  $n$  vaut  $N_{tot}$ , cet écart est nul. Les figures 6.4a et 6.4b représentent l'évolution de cet écart en fonction du nombre de grains  $n$  considérés. Ces deux figures mettent en avant le fait que pour une mesure aléatoire de taille des grains, le diamètre moyen mesuré ne varie que très peu à partir de 50 grains mesurés. Nous aurons donc toujours au moins 50 grains mesurés pour caractériser le diamètre des grains dans la poudre.

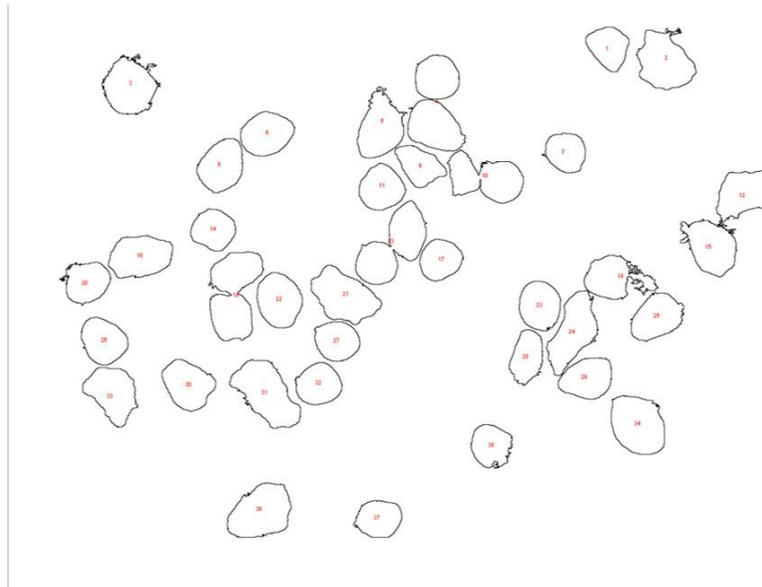


Figure 6.3: Grains dont la surface a été mesurée par ImageJ

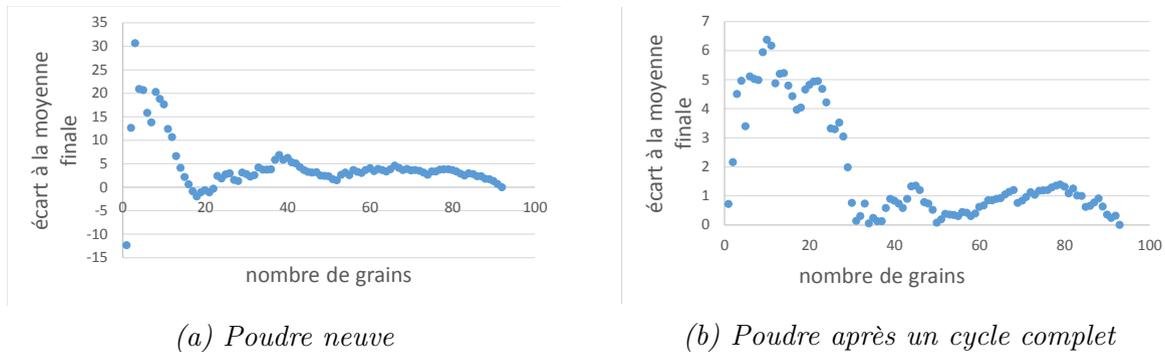


Figure 6.4: Variation de l'écart au diamètre moyen (équation 6.1) mesuré en fonction du nombre de grains analysés

### 6.2.2.3 Analyse de surface spécifique BET

L'appareil d'analyse de surface BET utilisé permet de mesurer la surface de solide accessible au gaz par unité de masse de matériau. Son principe de fonctionnement est décrit en annexe 1.5 page 212. Une variation de la surface spécifique de l'échantillon peut impacter directement l'efficacité du matériau. En effet, une surface spécifique plus importante conduit en général à une réactivité plus importante du solide.

Les résultats fournis par l'appareil pour la poudre neuve indiquent que le solide serait peu poreux et que sa surface spécifique est de  $2,69 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Dans le cas d'un grain supposé sphérique et dense, la valeur de sa surface spécifique est donnée par le relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho_s D_g} \quad (6.2)$$

Pour un diamètre de  $200 \mu\text{m}$ , la surface spécifique calculée par cette relation est de  $0,004 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  alors que la valeur fournie par l'appareil pour notre échantillon est près de 700 fois supérieure. Par conséquent, soit le grain n'est pas dense et la surface spécifique mesurée correspondrait aux pores dans le grain, soit la mesure effectuée serait liée aux particules élémentaires agglomérées composant le grain. Une analyse des résultats expérimentaux présentée ultérieurement permettra de choisir quelle hypothèse semble proche de la réalité.

### 6.2.2.4 Diffraction des rayons X

L'appareil de diffraction des rayons X utilisé dans ce chapitre est le même que celui présenté au chapitre 4. Son principe de fonctionnement est rappelé en annexe 1.6 page 212.

Cet appareil va nous permettre d'étudier la dégradation des différentes phases composant le matériau porteur d'oxygène.

Sur les courbes fournies par cet équipement, les pics observés correspondent aux différentes espèces solides cristallisées détectées dans le solide étudié. Plus l'intensité (surface sous le pic) d'un pic est élevée, plus l'espèce correspondante est en quantité importante dans le solide, pour un temps d'exposition aux rayons X donné. Nous comparerons donc le rapport de l'intensité d'un pic de l'oxyde de nickel ( $I_{NiO}$ ) et celle d'un pic d'aluminate de

nickel ( $I_{NiAl_2O_4}$ ) (figure 6.5). Si ce rapport varie, cela indique une variation de la quantité, ou une dégradation, d'une des deux espèces.

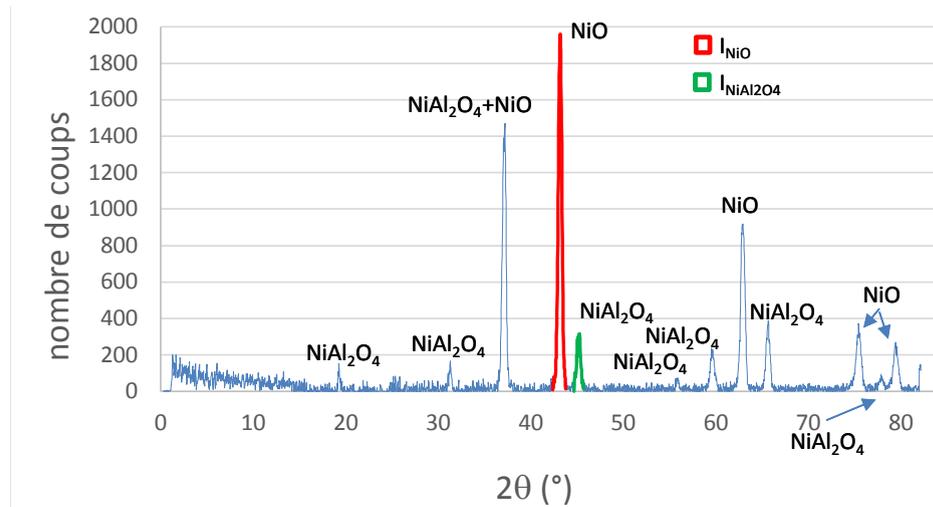


Figure 6.5: Diffractogramme X obtenu pour la poudre neuve

### 6.3 Mécanisme global de dégradation d'un grain

Les observations générales réalisées lors des manipulations sont les suivantes :

- la poudre est agglomérée après un cycle complet de réduction/oxydation mais pas après la seule étape de réduction,
- la hauteur du lit de particules augmente de 20 % après un cycle (hauteur initiale de 10 mm). ceci est due : soit à une augmentation du volume des grains, soit à une augmentation de la porosité du lit,
- il est de plus en plus difficile de distinguer les grains agglomérés dans le réacteur lorsque le nombre de cycles augmente,
- le dépôt de carbone participe à l'augmentation de la hauteur du lit.

Suite à ces observations et aux analyses que nous décrirons ensuite, un mécanisme de dégradation du matériau a été imaginé. La figure 6.6 détaille ce mécanisme.

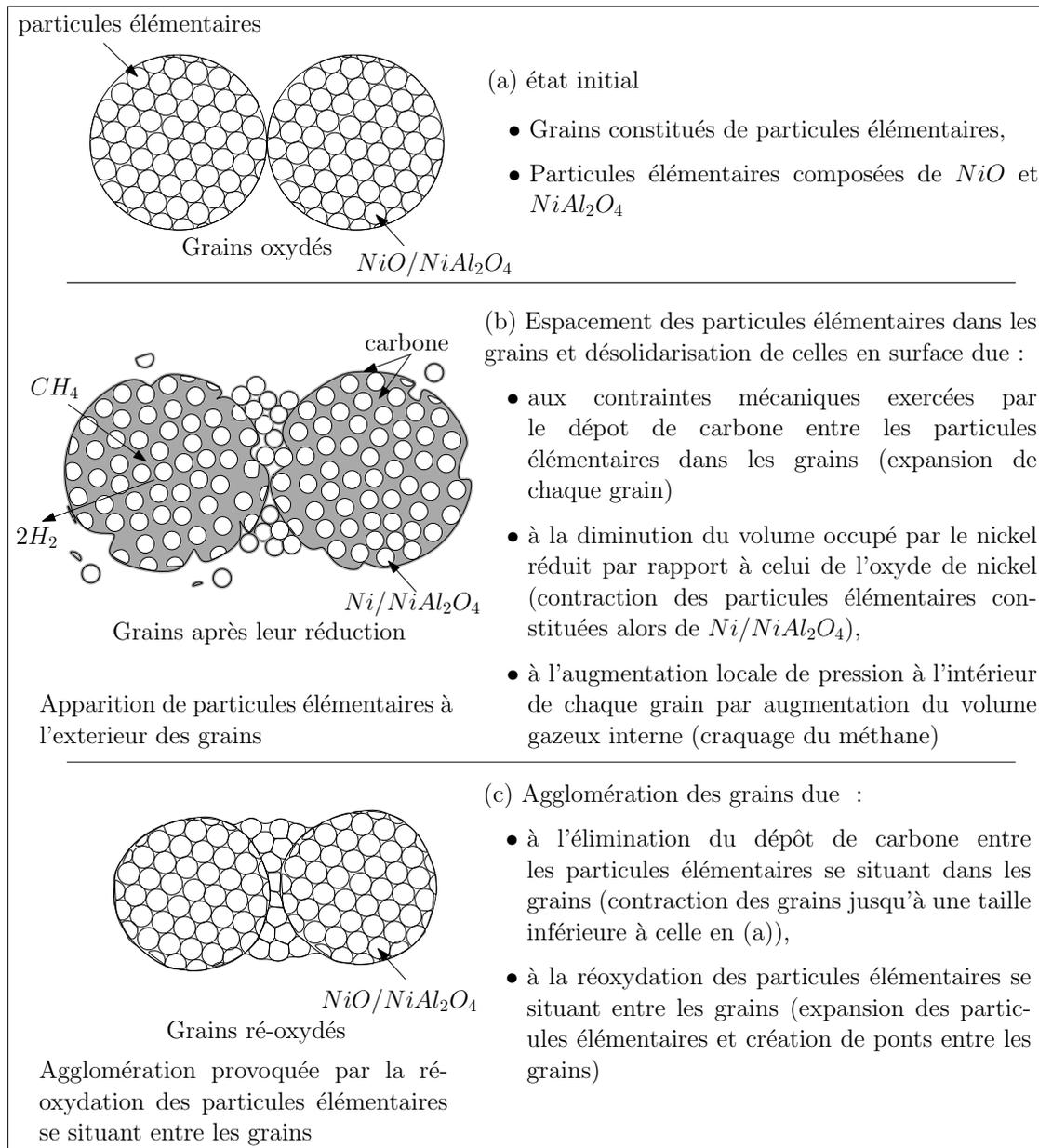


Figure 6.6: Mécanisme proposé de dégradation du matériau porteur d'oxygène. Comportement du matériau support  $NiAl_2O_4$  non représenté.

Sur cette figure 6.6, la notion de particules élémentaires est abordée. En effet, après avoir étudié les images présentées en figure 6.7 nous avons observé qu'un grain de matériau porteur d'oxygène est composé d'une multitude de particules élémentaires, d'une taille inférieure à  $1 \mu m$ . Lorsque ces particules élémentaires se dissocient des grains elles sont communément appelées "fines" de par leur diamètre<sup>1</sup>.

1. "fines" : particules de diamètre inférieur à  $2,5 \mu m$

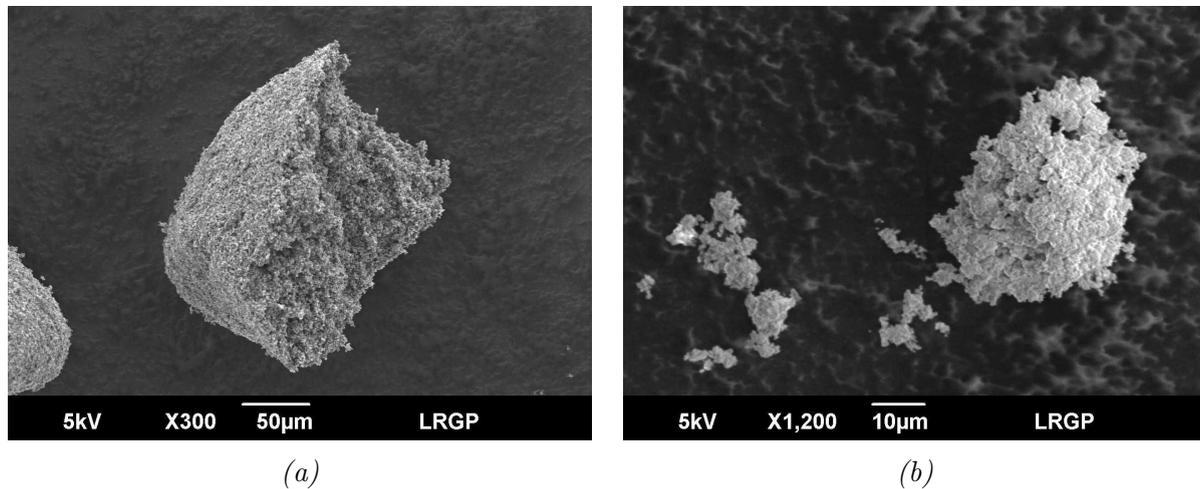


Figure 6.7: morceau de grain présentant une multitude de particules élémentaires agglomérées (a) et fines particules décrochées d'un grain (b)

Nous envisageons donc le fait que les gaz diffusent dans le grain pour réagir avec ces particules élémentaires. Dans ce cas, la surface spécifique mesurée correspondrait à celle de ces particules et non aux grains eux mêmes. Les grains seraient donc suffisamment poreux pour que les gaz diffusent à l'intérieur pour aller s'adsorber sur ces particules élémentaires. Pour un diamètre de  $0,5 \mu\text{m}$  la formule 6.2 donne une surface spécifique de  $1,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ce qui est très proche de la valeur réellement mesurée et confirmerait cette hypothèse.

De plus, des mesures de surface BET ont été réalisées sur des poudres ayant subi de 1 à 10 cycles de réduction/oxydation. Ces poudres étaient donc plus ou moins dégradées mais les surfaces spécifiques fournies par l'appareil n'étaient pas significativement différentes selon les expériences (pour des cycles allant de 1 à 10). Ceci indiquerait que, quel que soit l'état de dégradation du matériau, la surface spécifique de ce dernier ne varie pas. La dégradation du matériau consiste en la séparation des particules élémentaires des grains. En considérant que la surface spécifique ne dépend que des particules élémentaires, ceci confirmerait le fait que la surface spécifique totale du matériau ne varie pas.

Pour cette raison, le mécanisme de dégradation proposé en figure 6.6 décrit les phénomènes responsables de la séparation des particules élémentaires des grains et leur implication dans les phénomènes d'agglomération du lit de solide.

Ce mécanisme de dégradation est décomposé en deux parties :

- la première correspond à la réduction de l'oxyde de nickel. Les phénomènes d'agglomération ne sont pas encore observables. Comme nous allons le décrire ci-après, c'est lors de cette étape que les particules élémentaires se désolidarisent des grains sous l'action du carbone déposé, des espèces gazeuses et par des effets de contraction des particules élémentaires,
- La deuxième partie du mécanisme de dégradation consiste en la régénération de la poudre. Les particules élémentaires séparées des grains vont créer des "ponts" entre

ces derniers en se ré-oxydant, ce qui est la cause de l'effet d'agglomération observé.

## 6.4 Séparation des particules élémentaires

La désolidarisation des particules élémentaires des grains serait ainsi due, selon nos hypothèses, à l'action combinée de différents phénomènes :

- le dépôt de carbone,
- la contraction des particules élémentaires,
- la réaction du matériau support,
- l'augmentation locale de pression.

### 6.4.1 Effet du dépôt de carbone

Adanez et al. [23] indiquent que le carbone pourrait avoir un effet désactivant sur les réactions catalysées par le nickel réduit. Les résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur parfaitement auto-agité et présentés dans le chapitre 2 confirment ce phénomène. Le dépôt de carbone peut être évité si la quantité d'oxygène disponible dans le réacteur est toujours supérieure à 45 % de la quantité nécessaire à la combustion totale du méthane [23]. Dans un lit fluidisé, il est possible de maintenir une consommation partielle du matériau de 45%. Cependant, dans un lit fixe, les grains présents en entrée du réacteur sont toujours entièrement consommés ce qui favorise la production de carbone. L'étude des résultats expérimentaux obtenus en lit fixe (chapitre 4) indique que le carbone a un impact très important sur les performances du procédé. Cependant, contrairement au réacteur parfaitement auto-agité, l'utilisation de ce réacteur ne permet pas de confirmer si le carbone présente un effet désactivant pour les réactions catalysées par le nickel réduit. Les observations réalisées indiquent que la réduction de l'oxyde de nickel est beaucoup plus rapide dans le cas où le dépôt de carbone est évité et qu'il impacte également la régénération du nickel réduit. Il ne nous a pas été possible de caractériser sous quelle forme se déposait le carbone (nanotubes, plaques, etc.).

Le carbone a également pour conséquence de fragiliser les grains en les dilatant. La figure 6.8 présente un grain de poudre neuve à côté d'un grain ayant subi une étape de réduction de l'oxyde de nickel volontairement plus longue que dans un cycle normal, pour intensifier l'effet du carbone déposé sur les grains. Le temps de réaction choisi est largement supérieur au temps nécessaire à la réduction complète de l'oxyde de nickel

Pour chacun des deux grains présentés, le diamètre correspondant à une sphère de même surface projetée est calculé. Le grain observé après l'étape de réduction a un diamètre 24 % plus important que celui qui est neuf (passage de 258  $\mu m$  à 318  $\mu m$ ). Ceci est dû au carbone qui vient se déposer entre les particules élémentaires à l'intérieur des grains (figure 6.6). Ce serait pour cette raison que le grain présente un état de surface beaucoup plus rugueux. Sur la photographie en figure 6.8b, un bord de la particule est cassé. Ceci a été produit lorsque la poudre a été déposée sur le support. Le dépôt de carbone fragiliserait donc grandement les grains en espaçant les particules élémentaires les

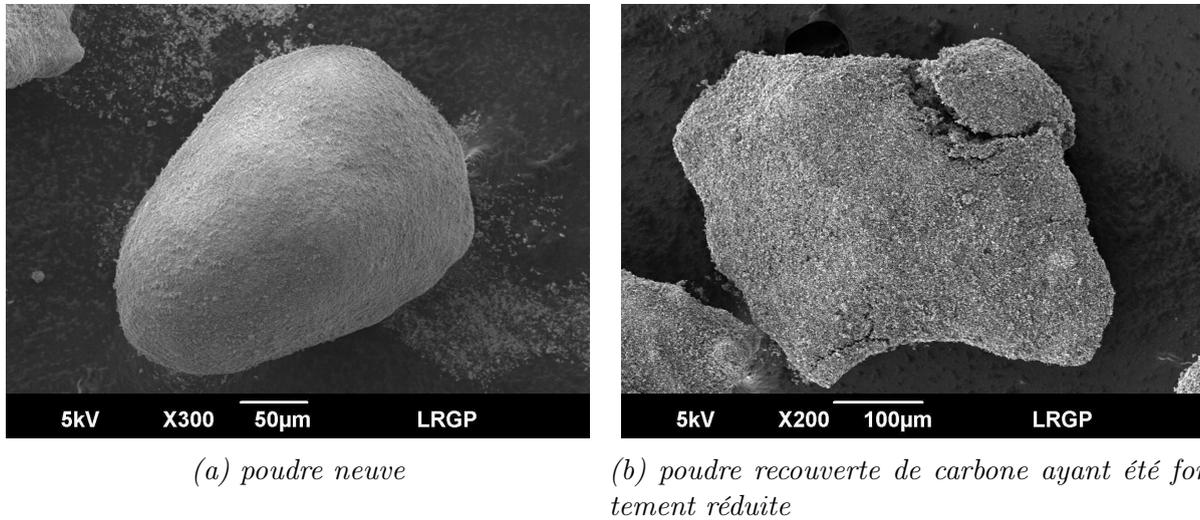


Figure 6.8: Comparaison de deux grains : un grain neuf (a), un grain contenant beaucoup de carbone après une étape de réduction prolongée (b)

unes des autres, et en fragilisant les liaisons qui les maintiennent ensemble pour former un grain.

#### 6.4.2 Le phénomène de contraction des particules élémentaires

Lorsqu'un oxyde est réduit, le volume qu'il occupe peut varier. Le ratio nommé "Pilling-Bedworth" correspond au rapport du volume molaire de l'oxyde sur le volume occupé par l'espèce réduite. Si ce ratio est supérieur à 1 ceci indique que le solide va se contracter lors de sa réduction. Dans le cas contraire sa réduction aura tendance à entraîner une augmentation de son volume.

Pour le couple  $NiO/Ni$  ce ratio vaut 1,6 [99]. Les particules élémentaires sont composées de 60 % de NiO et 40% de  $NiAl_2O_4$ . La fraction de NiO dans ces particules va donc se contracter lors de sa réduction ce qui va réduire le volume des particules élémentaires et faciliter leur séparation des autres particules.

De plus,  $NiAl_2O_4$  peut céder une partie de son oxygène. Dans notre étude, le matériau porteur d'oxygène est synthétisé par co-précipitation de manière à obtenir un mélange ( $NiO/NiAl_2O_4$ ) comprenant 60 % d'oxyde de nickel et 40 % d'aluminate de nickel. Sahli et al. [100] indiquent que dans le cas où la proportion d'oxyde de nickel excède 50 %, l'oxyde de nickel en excès reste sous forme de particules dissociées du spinelle  $NiAl_2O_4$ . Le spinelle  $NiAl_2O_4$  est organisé sous forme de réseau présentant des sites spécifiques aux différentes espèces (Nickel, Aluminium et Oxygène). Lorsque le matériau est exposé à une atmosphère réductrice, l'oxyde de nickel libre cède rapidement son oxygène, puis certains atomes d'oxygène contenus dans le spinelle vont également réagir. Ceci aura pour conséquence de créer un spinelle appauvri en oxygène présentant des lacunes dans sa structure. Sahli et al. [100] indiquent que cette structure se réarrangerait pour limiter les contraintes provoquées par ces lacunes. Certains auteurs proposent une dissociation de l'aluminate de nickel en alumine et nickel réduit après la réduction de ce matériau. Or les analyses par rayons X de l'expérience au cours de laquelle le matériau a été réduit pendant une

longue période de temps ne montre aucune trace d'alumine. Ce qui confirme bien que le spinelle  $NiAl_2O_4$  ne se décompose pas en alumine après avoir été réduit. Selon Üstündag et al. [101], la réorganisation du spinelle entraînerait une diminution de son volume de 3 à 9 % ce qui provoquera relativement peu de contrainte dans le matériau.

Lors de la réduction du matériau porteur d'oxygène les deux phases ( $NiO$  et  $NiAl_2O_4$ ) vont voir leur volume diminuer. Le matériau support présente des variations de volume relativement faible ce qui ne devrait pas induire un stress important dans le matériau. En revanche l'oxyde de nickel voit son volume diminuer de plus de 37 % ce qui va provoquer une forte contraction des particules élémentaires et ainsi favoriser leur dissociation des grains.

### 6.4.3 Réaction du matériau support

Comme annoncé précédemment le matériau support ( $NiAl_2O_4$ ) peut céder une partie de son oxygène si la réduction du matériau est trop importante. De plus, Mattisson et al. [90] ont également montré qu'il était probable que le carbone déposé sur les grains réagisse avec l'oxygène disponible dans le matériau support. Nous avons observé les mêmes phénomènes caractéristiques de cette réaction que ceux présentés dans leur étude. Ceci aurait pour conséquence de fragiliser les particules élémentaires car le matériau support ( $NiAl_2O_4$ ) verrait ses propriétés mécaniques diminuer.

La consommation de l'aluminate de nickel peut être vérifiée en étudiant la consommation de l'oxyde de nickel dans le réacteur. La figure 6.9 présente l'évolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps. Pour rappel, ce taux est défini par la relation suivante :

$$X_{NiO}(t) = \frac{n_{NiO}^0 - n_{oxy\ conso}(t)}{n_{NiO}^0} = 1 - \frac{\int_0^t (F_{H_2O}^s + 2F_{CO_2}^s + F_{CO}^s - F_{H_2O}^0) dt}{n_{NiO}^0} \quad (6.3)$$

$X_{NiO}$  varie entre 1 et 0 si uniquement les 60 % d'oxyde de nickel présents dans le matériau porteur d'oxygène cèdent leur oxygène. Dans le cas où  $NiAl_2O_4$  céderait une partie de son oxygène ce taux deviendrait négatif. Or sur la figure 6.9 plus le nombre de cycles de réduction/oxydation augmente, plus le taux de conversion de l'oxyde de nickel prend une valeur négative en fin d'expérience. De la même manière lors de la régénération de l'oxyde de nickel, le taux de conversion du nickel réduit est supérieur à 1. Ce qui correspond à une régénération de l'aluminate de nickel. Par conséquent plus le matériau subit un nombre de cycles important, plus  $NiAl_2O_4$  est dégradé et cède son oxygène au méthane.

Lorsque le matériau porteur d'oxygène subit plusieurs cycles d'oxydation/réduction, les résultats d'analyses par rayons X montrent que l'intensité des pics correspondant à  $NiAl_2O_4$  ( $I_{NiAl_2O_4}$ ) diminue par rapport à celle des pics de  $NiO$  ( $I_{NiO}$ ) au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de cycles subis ( $I_{NiO}/I_{NiAl_2O_4}$  vaut 10,8 pour le premier cycle et descend jusqu'à 7,4 pour le dixième, sur la figure 6.10). En revanche, dans le cas où la poudre est uniquement chauffée à une température de 800 °C pendant un temps équivalant à celui nécessaire à la réalisation de 1 (2h 10min) ou 10 cycles (21h 35min), ce rapport reste à des valeurs plus élevées (entre 12,7 et 13,6). Quel que soit le traitement subi

par le matériau, le rapport d'intensité des pics baisse au minimum de 22 % par rapport à la valeur obtenue pour la poudre neuve. Ceci indique que le simple fait de chauffer le matériau engendre des modifications internes, mais que les contraintes liées uniquement à la température ne sont pas la cause de la dégradation du matériau porteur d'oxygène. La remontée de la valeur du rapport d'intensité pour deux cycles peut être due à un réarrangement d'atomes dans la structure spinelle plus important pour cette expérience que pour les autres, ou à une simple incertitude de mesure expérimentale.

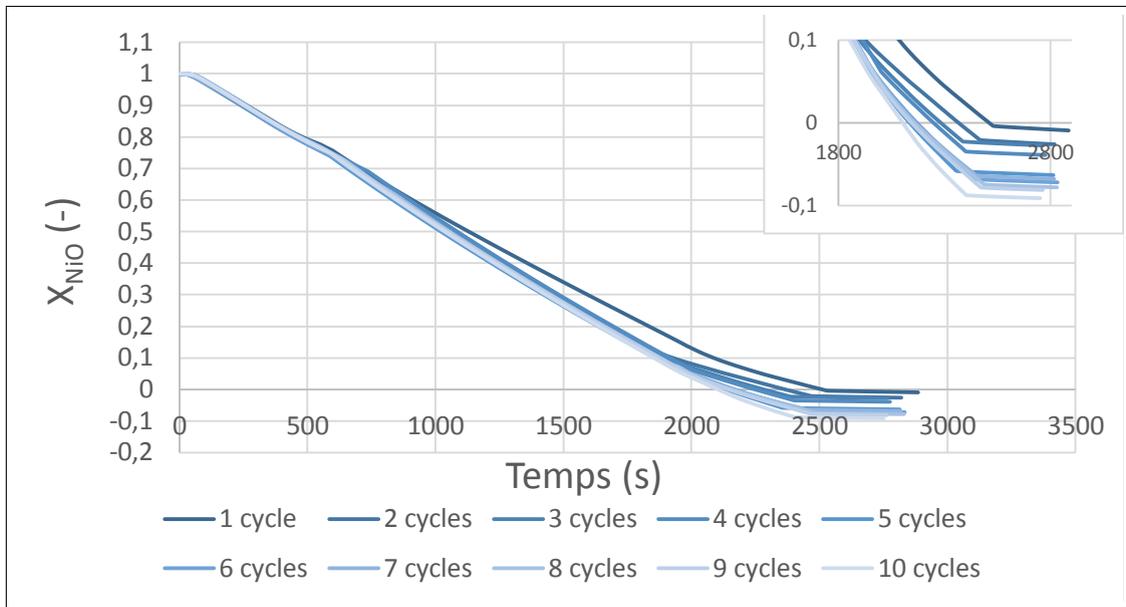


Figure 6.9: Evolution du taux de conversion de l'oxyde de nickel en fonction du temps pendant 10 cycles

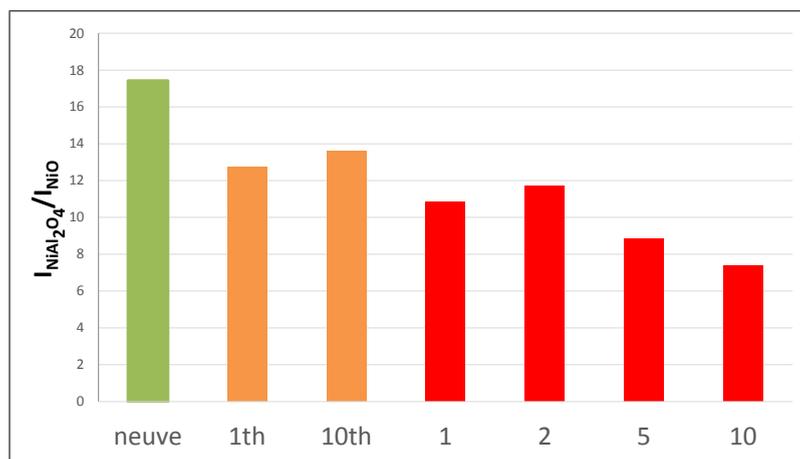
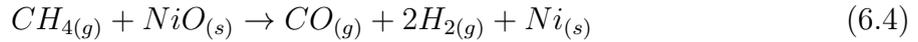


Figure 6.10: Valeurs du rapport d'intensité d'un pic de NiO sur NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour une poudre ayant subi de 1 à 10 cycles (notation :1, 2, 5 et 10) et pour une poudre ayant été uniquement chauffée pendant un temps équivalent à 1 ou 10 cycles (notation : 1th et 10th)

Au vu de ces résultats, il semblerait que l'aluminat de nickel ne soit pas le matériau support le plus adapté pour ce procédé car il se dégrade facilement et rapidement.

#### 6.4.4 L'augmentation locale de pression

Les réactions de combustion du méthane par action de l'oxyde de nickel et par catalyse sur le nickel réduit sont rappelées dans les relations suivantes :



Pour une mole de méthane consommée, 3 moles de gaz seront produites dans le cas de la première réaction, et 2 moles pour la deuxième. Ceci va provoquer des montées locales de pression qui favoriseront la séparation des particules élémentaires, pour faciliter l'évacuation des gaz. De plus, dans le paragraphe 6.4.1 page 185, nous avons montré que le carbone se déposant entre les particules élémentaires favorisait leur séparation également. Ces deux phénomènes vont donc être complémentaires.

Lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit, de grandes quantités de carbone présentes dans les grains vont être oxydées pour former du dioxyde de carbone ce qui pourrait avoir les mêmes conséquences : c'est à dire exercer de fortes pressions locales dans les grains pouvant favoriser leur dilatation, la séparation des particules élémentaires en surface, voire même fracturer les grains (voir figure 6.11). La présence de grains fracturés reste toutefois marginale et n'a été observée que pour une température d'oxydation de 850 °C, favorisant une réaction rapide d'oxydation du carbone.

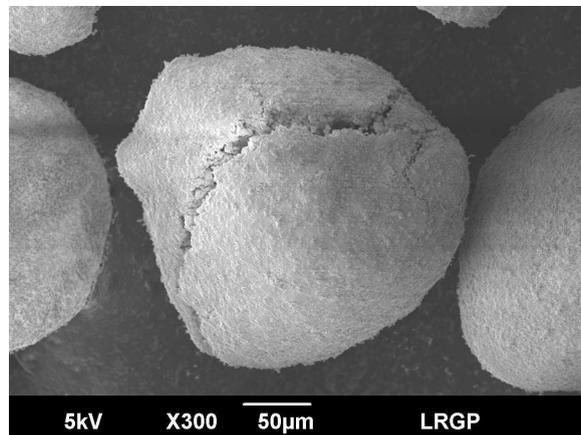


Figure 6.11: Photographie d'un grain ayant été fracturé lors d'un cycle effectué à une température d'oxydation de 850 °C

#### 6.4.5 Conclusion sur la séparation des particules élémentaires

Plusieurs phénomènes différents sont donc responsables de la séparation des particules élémentaires. Parmi ces phénomènes, certains sont inévitables comme la modification de la structure du matériau lors de sa montée en température ou la contraction des particules élémentaires due à la réduction de l'oxyde de nickel. Cependant, le dépôt de carbone semble être la raison principale de la dégradation du matériau et il est possible de le limiter ou l'empêcher.

En effet, la figure 6.12 présente la comparaison entre des grains ayant subi un cycle durant lequel la quantité d'eau utilisée était faible ( $x_{H_2O}=0,3\%\pm 0,1\%$ ,  $T=800^\circ\text{C}$ ,  $x_{CH_4}=5\%$ ,  $x_{O_2}=5\%$ ) et un grain ayant subi un autre cycle pour lequel une plus grande proportion d'eau ( $x_{H_2O}=2,0\pm 0,1\%$ ) était utilisée pour limiter la quantité de carbone déposée.

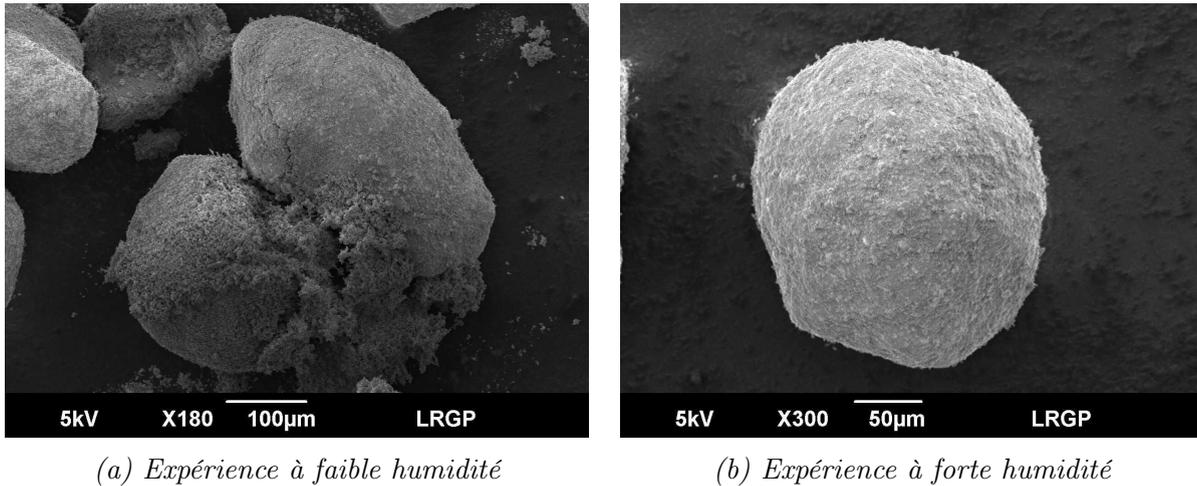


Figure 6.12: Comparaison de plusieurs grains : (a) un grain ayant subi un cycle avec peu d'eau en alimentation du réacteur ( $x_{H_2O}=0,3\%\pm 0,1\%$ ), (b) un grain ayant subi un cycle avec une quantité plus importante d'eau en alimentation du réacteur ( $x_{H_2O}=2,0\%\pm 0,1\%$ )

Sur cette photographie 6.12, il apparaît bien que lorsque l'humidité est plus faible (donc le craquage du méthane plus important), la dégradation des grains est plus importante, ainsi que la quantité de fines particules élémentaires produites.

L'analyse aux rayons X des échantillons à basse et plus haute humidité permet d'étudier le rapport d'intensité des pics de  $NiO$  et  $NiAl_2O_4$  (présenté en figure 6.13). La diminution de la quantité de carbone déposée par ajout d'eau semble ainsi limiter la dégradation de l'aluminate de nickel. Donc, le carbone serait également en partie responsable de la dégradation de  $NiAl_2O_4$ .

Il est donc possible de limiter la séparation des fines particules en inhibant la réaction de craquage du méthane.

Par ailleurs, les particules élémentaires sont produites en quantité plus importante à partir du cinquième cycle (figure 6.14). Les phénomènes de dégradation après un cycle ou deux restent faibles quant à eux.

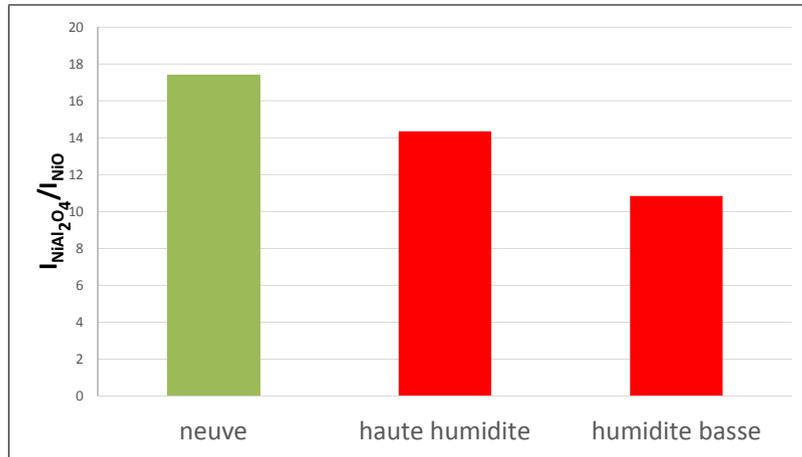
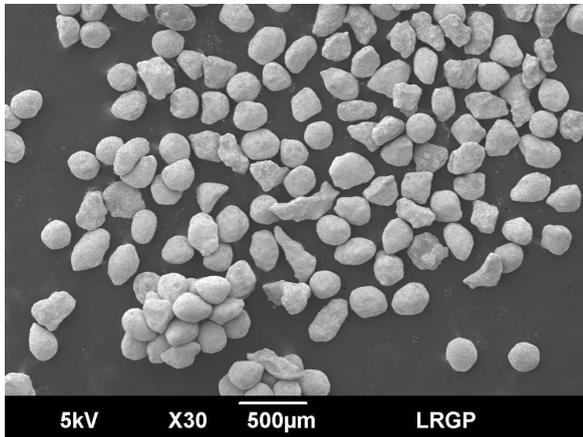
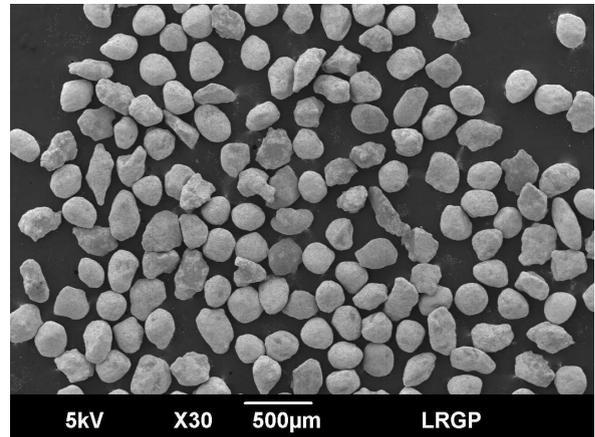


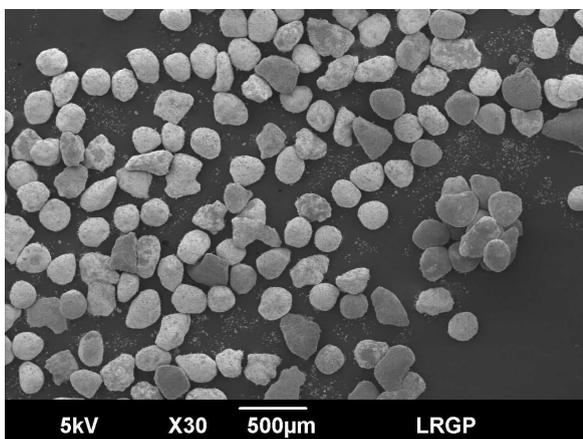
Figure 6.13: Evolution du rapport d'intensité  $I_{NiO} / I_{NiAl_2O_4}$  en fonction de l'humidité d'entrée pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel



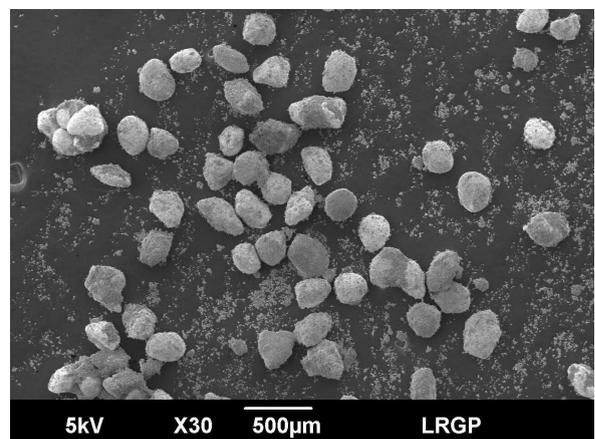
(a) 1 cycle



(b) 2 cycles



(c) 5 cycles



(d) 10 cycles

Figure 6.14: Evolution du matériau porteur d'oxygène en fonction du nombre de cycles. Séparation des particules élémentaires au cours des cycles

## 6.5 Mécanisme d'agglomération

Après un ou plusieurs cycles de réduction/oxydation, la poudre contenue dans le réacteur est agglomérée et ne forme qu'un bloc. Afin de prélever cette poudre il est nécessaire de casser cet amas de grains pour former de plus petits agglomérats pouvant être évacués. La figure 6.15 présente l'évolution de ces agglomérats extraits pour 1, 5 et 10 cycles de réduction/oxydation de la poudre. La résistance mécanique des agglomérats obtenus après un et deux cycles reste assez faible. En effet, il n'a pas pu être possible de réaliser de photographie d'un agglomérat après deux cycles de réduction/oxydation car les grains se sont désolidarisés lors de leur sortie du réacteur. En revanche, les grains sont complètement agglomérés après 10 cycles.

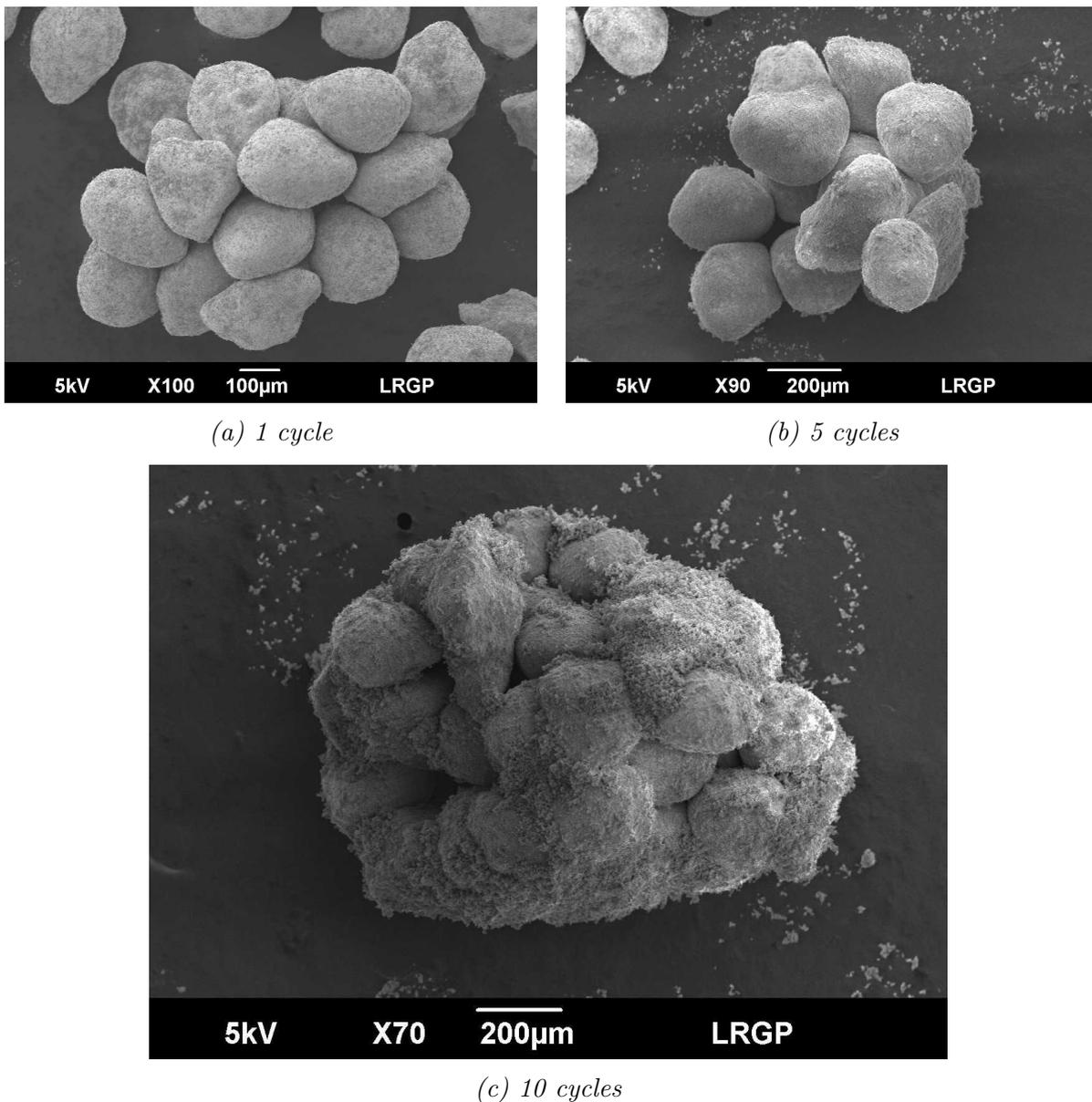


Figure 6.15: Evolution des agglomérats prélevés dans le réacteur après 1, 5 ou 10 cycles

Cette faible agglomération pour un nombre de cycles peu important est due au fait qu'il y a également peu de particules élémentaires désolidarisées des grains pour ces premiers cycles (Voir figure 6.14).

Après l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, le carbone déposé entre les particules élémentaires à l'intérieur des grains entraîne une dilatation de ces derniers. Lors de leur ré-oxydation nous supposons que deux phénomènes se déroulent en même temps :

1) le carbone va être éliminé par action de l'oxygène en premier lieu avant la régénération de l'oxyde de nickel. Ceci va provoquer une production interne de gaz (dioxyde de carbone produit par oxydation du carbone) qui va favoriser l'entraînement des particules élémentaires les plus proche de la surface avec les gaz sortant. Lorsque l'élimination du carbone est suffisamment avancée, les grains sont donc de taille réduite, collés les uns aux autres et leurs aspérités de surface s'entremêlent.

2) Le nickel réduit est ré-oxydé une fois que le carbone déposé sur les grains a été en grande partie éliminé. Cette ré-oxydation a pour conséquence de dilater les particules élémentaires car le volume occupé par l'oxyde de nickel est supérieur à celui occupé par le nickel réduit [99]. Les aspérités des grains (particules élémentaires en surface) étant déjà enchevêtrées après l'élimination du carbone, leur dilatation va créer des liaisons plus ou moins fortes selon le nombre de particules élémentaires en contact entre les grains. Ceci peut être visualisé sur la photographie présentée en figure 6.16. La régénération de l'oxyde de nickel aura pour conséquence, quant à elle, d'augmenter la taille des grains.

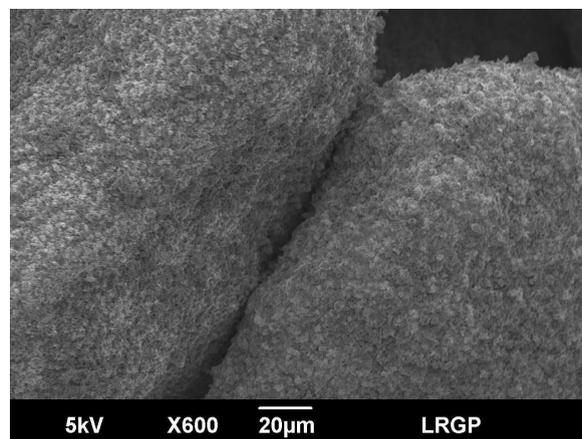


Figure 6.16: Photographie de la liaison entre deux grains d'un agglomérat après un cycle de réduction/oxydation

De manière générale, cette étape de régénération permet d'obtenir un diamètre de grain égal ou inférieur à celui observé au cycle précédent (voir figure 6.17 et points (a) et (c) de la figure 6.6). En effet, des particules élémentaires sont séparées des grains. Cette perte de matière conduit à une diminution progressive de leur diamètre.

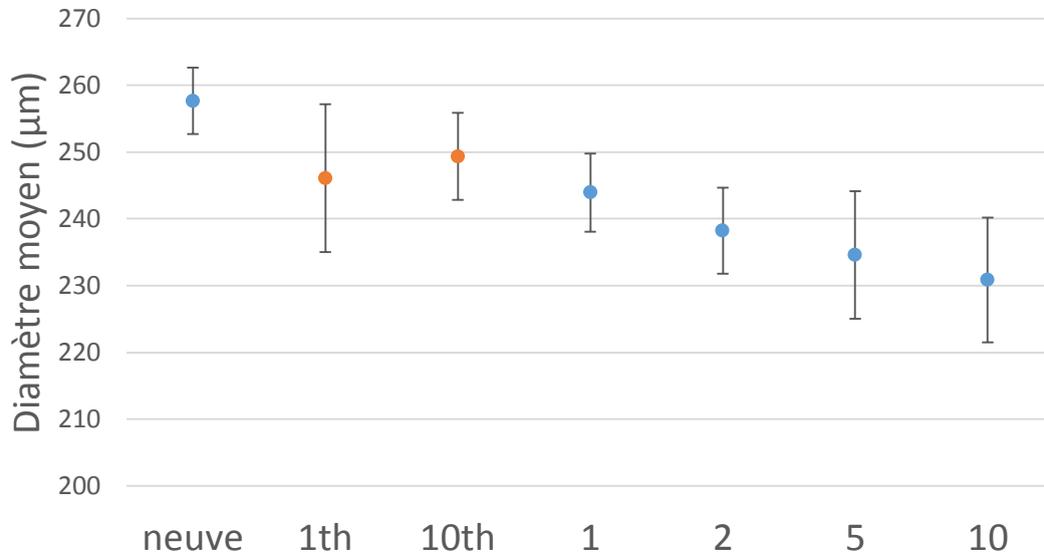


Figure 6.17: Evolution du diamètre moyen des grains pour une poudre ayant subi de 1 à 10 cycles (notation : 1, 2, 5 et 10) et pour une poudre ayant été uniquement chauffée pendant un temps équivalent à 1 ou 10 cycles (notation : 1th et 10th)

Comme il a été décrit dans la figure 6.6 page 183, lorsque le nombre de cycles de réduction/oxydation augmente, les particules élémentaires décrochées des grains sont suffisamment nombreuses pour créer des "ponts" entre les grains. La figure 6.18 illustre ce phénomène. Il s'agit de deux grains liés après 10 cycles de réduction/oxydation.

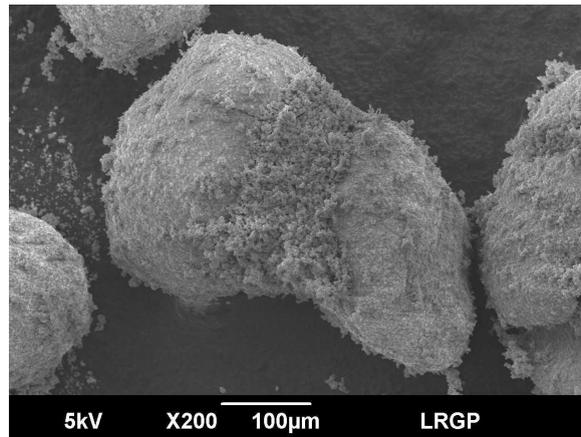


Figure 6.18: Photographie de deux grains liés par des particules élémentaires

La solidité de ces "ponts" est beaucoup plus importante que les liaisons observées pour les deux premiers cycles, ce qui conduit à l'apparition des agglomérats.

Comme il est possible de le constater sur la photographie 6.19 la porosité en surface des grains est beaucoup plus importante après plusieurs cycles de réduction/oxydation car les particules élémentaires sont complètement dissociées les unes des autres (couche poreuse). Le lit de grains pourrait alors, après un nombre de cycles plus important, n'être composé que de cet amas de particules élémentaires poreux. Mais plus d'expériences seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.

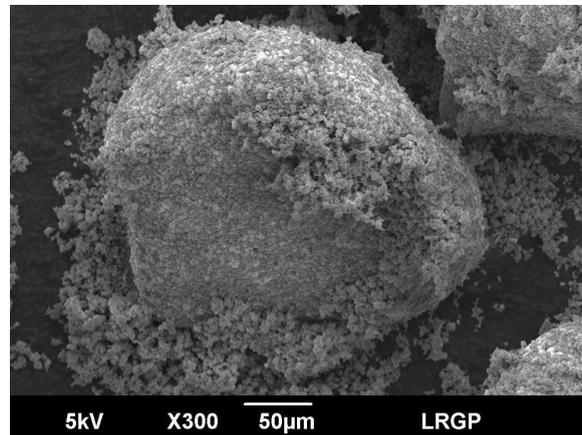


Figure 6.19: Photographie d'un grain après 10 cycles de réduction/oxydation

Lors de l'extraction du solide du réacteur, il est impossible de ne pas casser la masse de poudre agglomérée. Ceci a pour conséquence d'éliminer la couche poreuse agglomérée autour des grains. Par conséquent les diamètres des grains mesurés pour un nombre de cycles plus important sont nécessairement plus faibles comme le montre la figure 6.17.

Dans le cas où le matériau serait utilisé dans un procédé mettant en oeuvre des lits fluidisés, ces phénomènes d'agglomération seraient probablement beaucoup moins présents, voire inexistantes. En effet, les particules élémentaires seraient entraînées avec les gaz en sortie du procédé et ne pourraient pas créer les "ponts" entre les particules. De plus la couche poreuse autour des grains serait rapidement éliminée par les phénomènes de friction provoqués par le mouvement des grains, d'où une production importante de fines. On observerait ainsi une perte de matériau porteur d'oxygène et une diminution des performances du procédé. Il semble donc évident que l'utilisation d'un réacteur de type lit fixe permet de maintenir une réactivité relativement constante d'un matériau porteur d'oxygène car, même sous forme de fines particules, le solide ne peut pas quitter le réacteur et continue à réagir.

## 6.6 Impact de la dégradation du matériau porteur d'oxygène sur les résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston

Les figures 6.20 et 6.21 représentent les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel pour les 10 cycles consécutifs exécutés. Les figures 6.22 et 6.23 présentent les résultats obtenus pour l'étape d'oxydation correspondante.

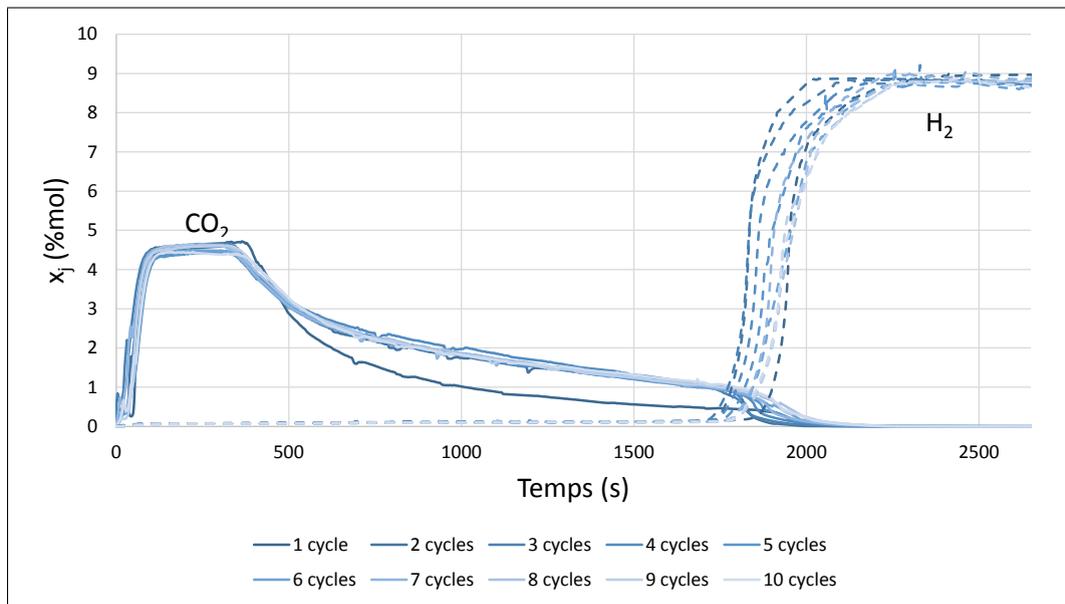


Figure 6.20: Evolution des titres molaires de dioxyde de carbone et d'hydrogène lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel pour 10 cycles consécutifs

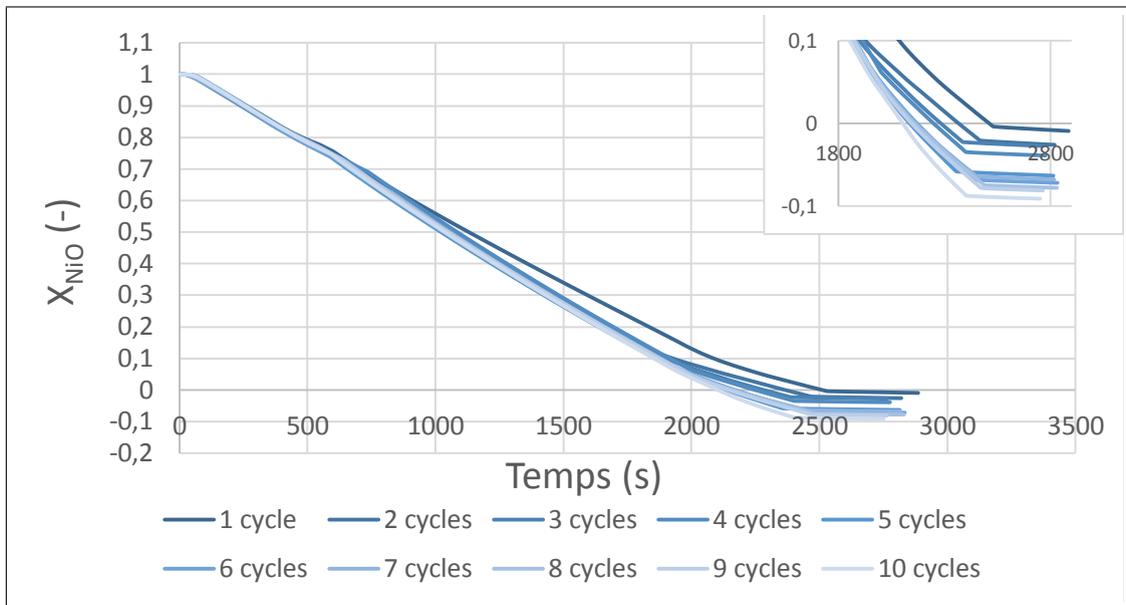


Figure 6.21: Taux de conversion de l'oxyde de nickel pour 10 cycles de réduction/oxydation consécutifs

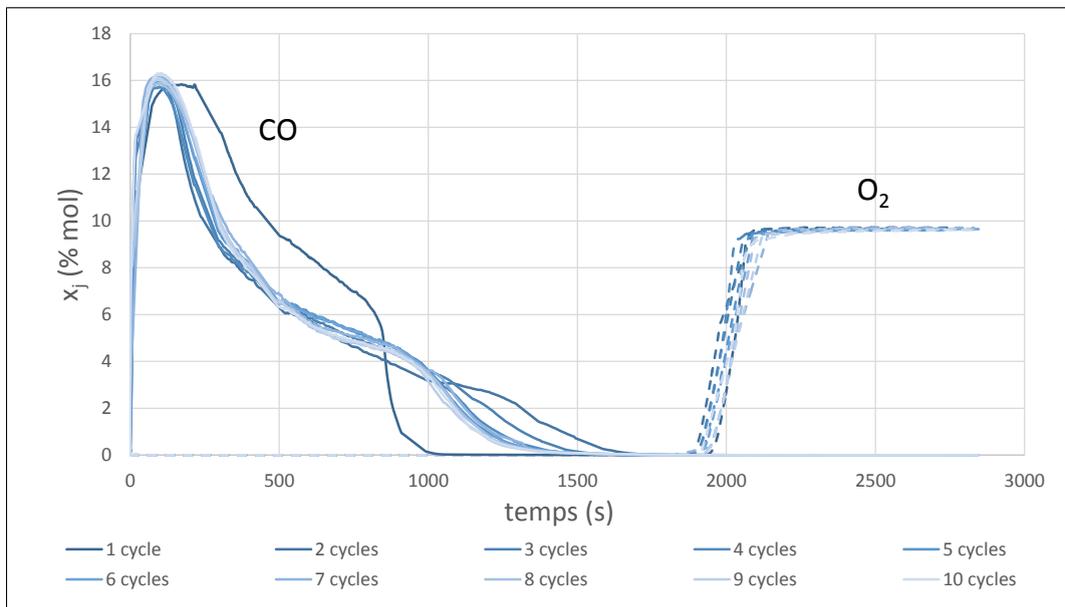


Figure 6.22: Evolution des titres molaires de monoxyde de carbone et d'oxygène lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit pour 10 cycles consécutifs

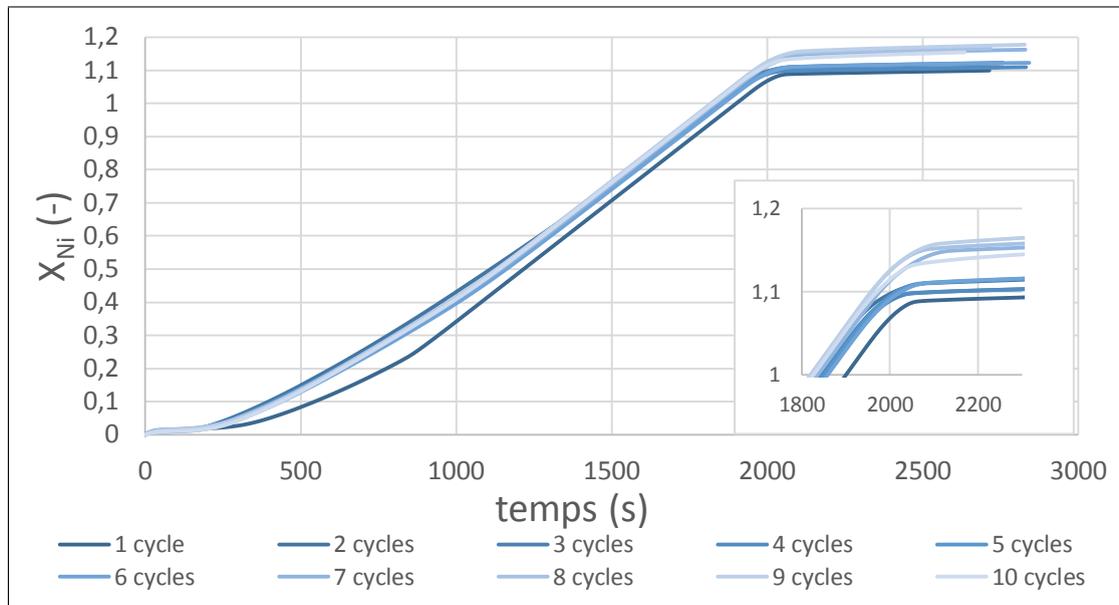


Figure 6.23: Taux de conversion du nickel réduit pour 10 cycles de réduction/oxydation consécutifs

Les résultats expérimentaux obtenus indiquent différentes informations que nous allons tenter de relier aux modifications du matériau porteur d'oxygène :

1) Plus le nombre de cycles de réduction/oxydation augmente plus la quantité d'oxygène fournie par le matériau est importante allant jusqu'à consommer plus d'oxygène (9 % de plus au bout de 10 cycles (figure 6.21)) que ce qui est disponible avec les 60 % d'oxyde de nickel contenus dans la poudre initiale.

Ceci est expliqué en considérant que  $NiAl_2O_4$  régite et fournit de l'oxygène supplémentaire. Plus le nombre de cycles augmente plus  $NiAl_2O_4$  est attaqué (ceci a été montré par diffraction des rayons X). La dégradation de la phase support a également été observée dans divers travaux de recherche [66].

2) L'évolution des profils de concentrations des espèces gazeuses lors du premier cycle a été associé à un phénomène d'activation dans le chapitre 4. Lors de ce premier cycle, le craquage du méthane est favorisé en entrée du réacteur et la quantité de dioxyde de carbone produite est plus faible que celle obtenue pour les autres cycles.

Ce premier cycle d'activation a été mis en avant par différentes équipes de recherche telles que celles de Cho et al. [26] ou de Medrano et al. [61]. Ce phénomène s'explique par le fait qu'avant le premier cycle, les grains sont denses. Le méthane aura donc plus de difficultés à diffuser dans les grains pour consommer l'oxyde de nickel. Le nickel réduit étant aisément accessible, car se situant en surface des grains, la réaction de craquage sera donc favorisée. Rapidement, le méthane entrant dans le lit fixe sera au contact de grandes quantités d'oxyde de nickel ce qui va provoquer un dépôt de carbone préférentiellement en entrée de réacteur. Medrano et al. [61] présentent le cycle d'activation comme étant dû à un phénomène de migration du nickel dans les grains vers leur surface. Une plus grande concentration de nickel ou d'oxyde de nickel en surface de grain augmente nécessairement la réactivité du matériau. Le cœur du matériau, plus difficilement accessible par les gaz,

est composé essentiellement de matériau support inerte dans ce cas. Cependant, l'étape d'oxydation du matériau porteur d'oxygène est réalisée avec 5% d'oxygène dans notre étude. Or, Blas et al. [81] indiquent dans leur étude que la migration du nickel n'est pas observable pour des concentrations d'oxygène de l'ordre de 5% lors de l'étape de régénération du nickel réduit. Nous ne considérerons donc pas ce phénomène de migration du nickel dans notre étude. Dans notre cas, ce phénomène d'activation serait donc bien attribué à l'augmentation de la porosité des grains.

*3) Pour les cycles de 2 à 10, lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel nous observons d'une part que la quantité totale de dioxyde de carbone produite est relativement constante et plus importante que celle observée lors du premier cycle d'activation. D'autre part, le temps d'apparition de l'hydrogène augmente régulièrement avec le nombre de cycles.*

Dans de nombreux travaux aucune évolution de la réactivité du matériau n'a été observé après le deuxième cycle [16, 60, 90]. Il n'est donc pas étonnant d'observer le même comportement. Après un cycle de réduction/oxydation, les grains ont été dilatés. Le méthane diffusera donc plus facilement dans ce dernier ce qui engendrera une production plus importante de dioxyde de carbone.

Par ailleurs, l'hydrogène, produit par la réaction de craquage du méthane, marque la fin de la consommation du matériau porteur d'oxygène. Lorsque le nombre de cycles augmente, le matériau fournit de plus en plus d'oxygène venant du matériau support comme expliqué au point 1). Donc, le temps nécessaire à la consommation totale du matériau porteur d'oxygène augmente également.

*4) La quantité d'eau produite augmente lorsque le nombre de cycle augmente.*

La consommation du méthane se fait en début de réacteur par réaction avec l'oxyde de nickel pour produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène. Ces deux dernières espèces sont ensuite oxydées par l'oxyde de nickel présent en fin de réacteur pour former respectivement du dioxyde de carbone et de l'eau. Une fois qu'une quantité suffisamment importante de nickel réduit a été produite en entrée du réacteur, la réaction de craquage va devenir progressivement la réaction de consommation majoritaire du méthane. La production de dioxyde de carbone va donc progressivement chuter au profit de la production d'hydrogène qui se transforme en eau tant qu'il reste de l'oxygène dans le réacteur. Etant donné que la quantité d'oxygène fournie par le matériau augmente d'un cycle à l'autre, il y aura une production d'eau par oxydation de l'hydrogène produit par craquage pendant un temps plus conséquent pour un nombre de cycles plus important.

*5) En ce qui concerne l'étape d'oxydation, il a été montré dans le chapitre 4 que les profils de monoxyde de carbone observés sont caractéristiques de la répartition du carbone dans le réacteur : Plus la production de monoxyde de carbone s'arrête rapidement plus le carbone est déposé vers l'entrée du réacteur. Pour le premier cycle, les profils confirment bien un dépôt concentré à l'entrée du réacteur alors que ce dépôt serait mieux réparti pour le cycle 2. Il semblerait qu'à partir du deuxième cycle la répartition du carbone dans le réacteur varie d'un cycle à l'autre mais ces variations restent faibles. Plus le nombre de cycles augmente, plus le dépôt de carbone se concentrerait de nouveau vers l'entrée du*

*réacteur sans jamais revenir au même niveau de concentration que celui obtenu après le premier cycle.*

Au point numéro 4, il a été montré que la quantité d'eau produite dans le réacteur augmente lorsque le nombre de cycles augmente. Cette eau va permettre d'éliminer plus de carbone en toute fin du réacteur ce qui aura tendance à légèrement concentrer le carbone vers le début du réacteur. Cet effet reste minime.

*6) Pour finir, la quantité de carbone produite varie très peu pour les cycles de 2 à 10.*

La disponibilité de l'oxyde de nickel variant peu pour les cycles de 2 à 10, la fraction de méthane oxydée en dioxyde de carbone reste relativement constante, quel que soit le nombre de cycles. Par conséquent la fraction de méthane réagissant selon la réaction de craquage varie peu également.

Les explications fournies dans cette partie ne décrivent aucun impact des phénomènes d'agglomération sur les résultats expérimentaux. Selon nos hypothèses, l'agglomération ne jouerait aucun rôle dans les performances chimiques du procédé. Uniquement la disponibilité de l'oxyde de nickel a une importance et celle-ci est fixée par la densité des grains. En conclusion, mis à part pour le premier cycle, les modifications de structure du matériau porteur d'oxygène ont relativement peu d'impact sur les performances du procédé. Ceci est en grande partie dû au fait que le réacteur utilisé est un réacteur de type lit fixe. Bien que la réactivité du matériau évolue peu, la prise en masse du réacteur reste un problème majeur de l'utilisation du lit fixe. Si un lit fluidisé avait été utilisé, les fines particules produites par dégradation quitteraient le réacteur par entraînement avec les gaz ce qui provoquerait des pertes d'efficacité du procédé. Cependant, dans les conditions de notre étude, l'utilisation d'un lit fluidisé reste plus intéressante car les phénomènes d'agglomération seraient évités. Il est néanmoins nécessaire de retraiter les fines particules quittant le réacteur. D'autres solutions ont été proposées pour tenter de pallier le problème de prise en masse du lit fixe comme la conception d'un lit mobile permettant de renouveler en continu le matériau porteur d'oxygène tout en gardant le comportement lit fixe [71]. Le choix du réacteur est donc primordial, et quelle que soit la configuration choisie, des problèmes de dégradation du matériau vont causer des pertes d'efficacité du procédé.

## 6.7 Influence de la température réactionnelle sur la dégradation du matériau porteur d'oxygène

La température de fonctionnement du procédé est une donnée clé lors du dimensionnement d'une installation. Des analyses ont été réalisées sur des matériaux ayant subi un cycle de réduction/oxydation avec des températures différentes pour l'étape de réduction ou l'étape d'oxydation.

Lorsque l'on fait varier la température de l'étape d'oxydation de 700 °C à 850 °C, il apparaît que ceci n'a pas d'effet, ni sur le diamètre moyen des grains (figure 6.24), ni sur la dégradation de  $NiAl_2O_4$  (figure 6.25) et aucune différence particulière n'est observable au microscope électronique à balayage.

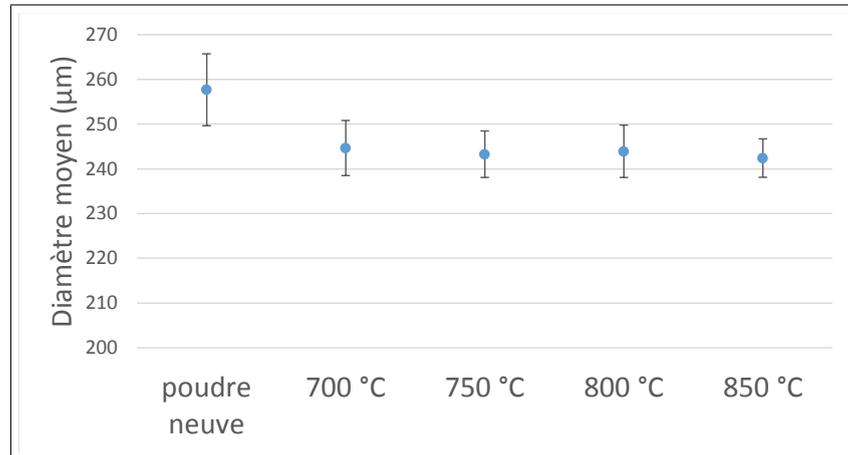


Figure 6.24: Evolution du diamètre moyen des grains pour des expériences d'un cycle de réduction/oxydation à différentes températures d'oxydation

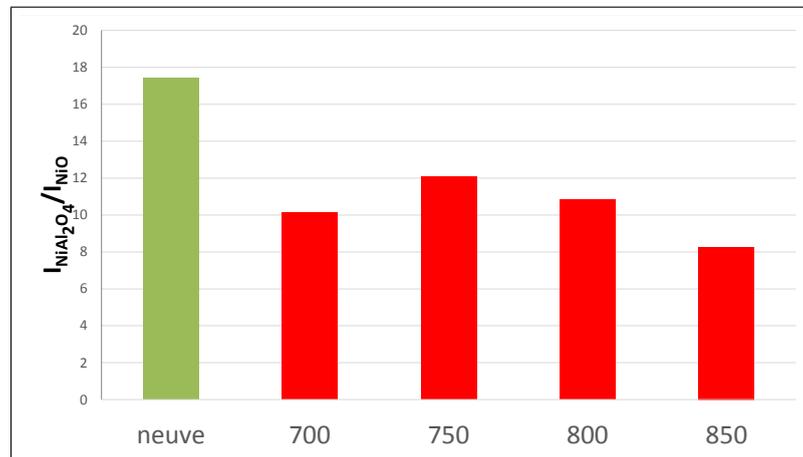


Figure 6.25: Evolution du rapport d'intensité des pics de NiO et  $NiAl_2O_4$  pour des expériences d'un cycle de réduction/oxydation à différentes températures d'oxydation

En revanche, la température de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel présente un effet notable.

L'étude des diffractogrammes aux rayons X (figure 6.26) indique que plus la température est élevée, plus  $NiAl_2O_4$  est dégradé. Visuellement, il n'est pas possible d'observer cette dégradation au microscope électronique à balayage. Alors que dans le cas d'une température de réaction de 700 °C les photographies présentées en figure 6.27 indiquent que les grains présentent une dégradation déjà avancée pour un seul cycle.

Ceci s'explique par le fait que la température de réduction impacte deux phénomènes antagonistes. A basse température, la réaction de craquage est favorisée, ce qui provoque une séparation plus importante des particules élémentaires observables sur la figure 6.27a. L'utilisation de hautes températures favoriserait, quant à elle, la décomposition de  $NiAl_2O_4$ . Il semble cependant qu'il soit intéressant de privilégier l'utilisation de hautes températures.

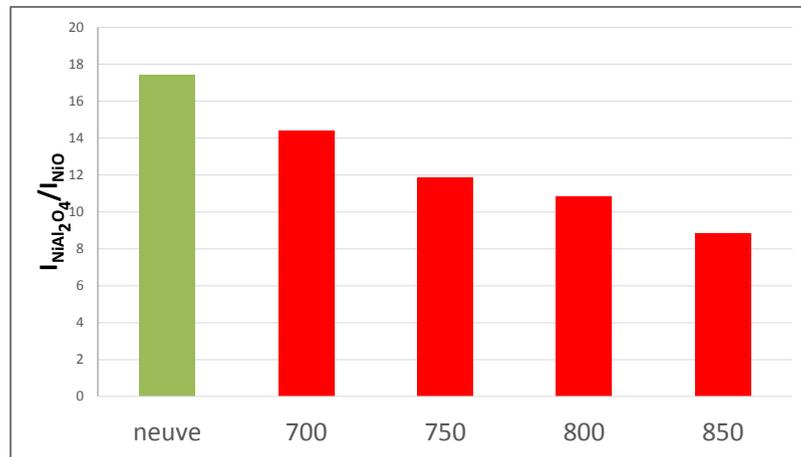


Figure 6.26: Evolution du rapport d'intensité des pics de NiO et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour des expériences à différentes températures de réduction

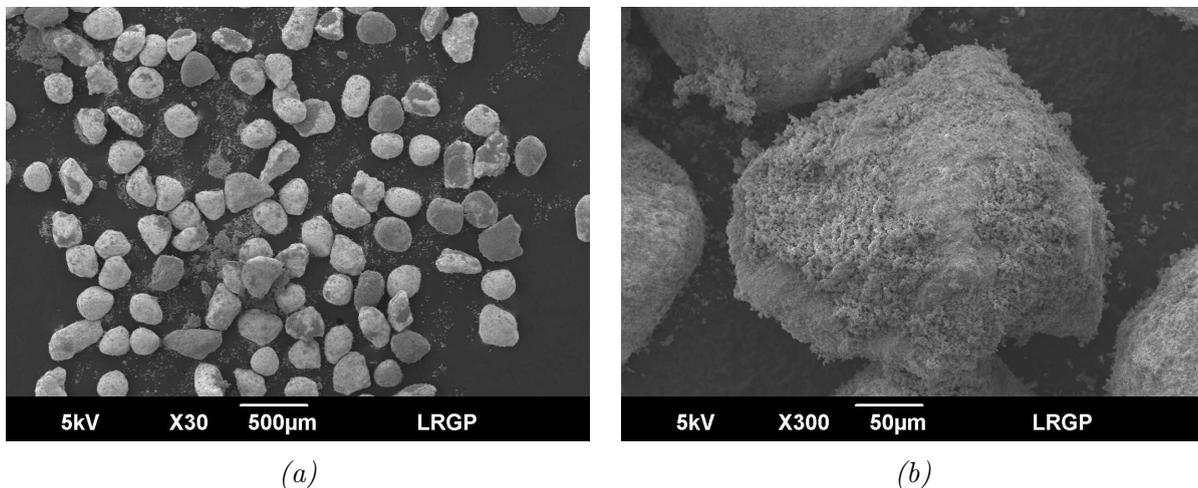


Figure 6.27: Aperçu de la dégradation d'une poudre ayant subi un cycle dont la température de l'étape de réduction était de 700 °C

La figure 6.28 représentant l'évolution du diamètre moyen des particules en fonction de la température de l'étape de réduction indique que cette dernière n'a pas une influence marquée sur la taille des grains qu'elle soit faible ou élevée.

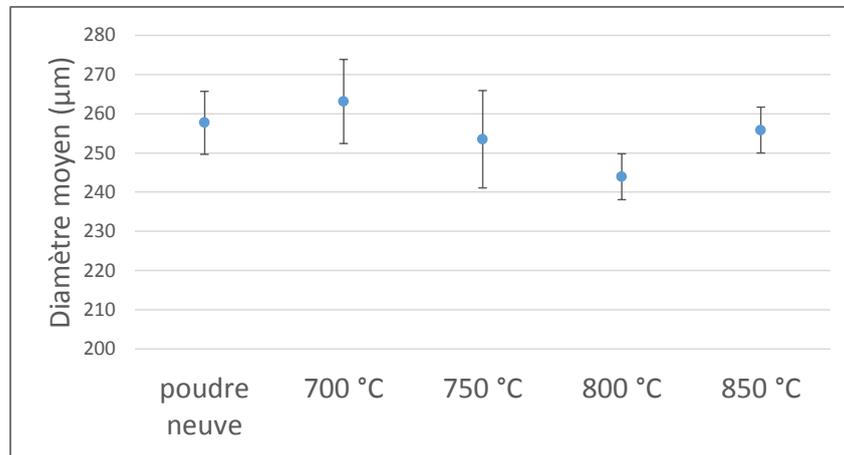


Figure 6.28: Evolution du diamètre moyen des grains pour des expériences à différentes températures de réduction

Les expériences de cycles répétés réalisées dans notre étude ont toutes été faites à une température de 800 °C. A cette température la dégradation du matériau porteur d'oxygène semble moins importante.

## 6.8 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire le mécanisme de dégradation du matériau porteur d'oxygène. Cette dégradation est décomposée en deux étapes :

- la désolidarisation de particules élémentaires contenues dans les grains (production de fines),
- l'agglomération des grains entre eux liés par les particules élémentaires.

Parmi les phénomènes responsables de l'attrition des grains se trouvent :

- l'augmentation locale de pression dans les grains par la formation de gaz,
- la production de carbone dans et sur les grains qui provoque une dilatation de ces derniers,
- la contraction des particules formant les grains lors de leur réduction (diminution du volume occupé),
- la réaction du matériau support avec le combustible.

Les phénomènes d'agglomération observés sont liés à la désolidarisation de fines particules au cours du temps qui viennent former des liaisons entre les grains.

Il est connu que le carbone joue un rôle très important dans la dégradation du matériau porteur d'oxygène. Il faut donc prendre les précautions nécessaires pour éviter son apparition. Dans la littérature, différents conseils sont proposés pour éviter les dépôts de carbone :

- travailler à des températures élevées (supérieures à 800 °C),
- travailler avec un excès d'oxygène de 25 % par rapport à la quantité nécessaire à la combustion totale du combustible utilisé dans le cas de l'utilisation de réacteur de type lit fluidisés [23, 38, 91]. Cet oxygène est apporté par le matériau porteur

d'oxygène, de l'eau ou du dioxyde de carbone, Nous avons montré, dans le chapitre 3, qu'il était plus avantageux d'utiliser du dioxyde de carbone à la place de l'eau pour éliminer le carbone car la réaction est plus rapide. De plus, l'utilisation d'eau peut poser des problèmes d'ordre technique à cause des phénomènes de condensation (obstruction du passage des gaz, erreur de mesure de concentration, etc.). Il est donc conseillé ici d'utiliser des températures plus élevées couplées à l'ajout de dioxyde de carbone en alimentation du réacteur pour éviter les dépôts de carbone tout en maintenant une efficacité correcte du procédé. L'utilisation d'un réacteur de type lit fluidisé à la place d'un réacteur de type lit fixe permet également de diminuer la quantité de carbone déposé car le taux de conversion du matériau porteur d'oxygène peut être mieux contrôlé.

Les phénomènes de dégradation ne sont observables visuellement, dans nos conditions, qu'à partir du cinquième cycle de réduction/oxydation. Les fortes variations de performance du procédé entre le premier et le deuxième cycle ne sont pas dues à la dégradation du matériau mais à un phénomène d'activation de ce dernier. En effet, initialement les grains sont assez denses et l'oxyde de nickel est difficilement accessible. Après le premier cycle, les grains se sont dilatés sous l'action du carbone ce qui favorise un meilleur transfert des gaz dans les grains et donc une meilleure réactivité de l'oxyde de nickel.

Un des inconvénients de l'utilisation du réacteur lit fixe est la prise en masse du lit qui rend son utilisation compliquée. L'utilisation d'un tel matériau dans un réacteur à lit fluidisé entraînerait inévitablement une perte de matière en sortie du réacteur par entraînement des fines particules produites avec les gaz. Cependant, il est possible de renouveler le matériau dans le lit fluidisé pour maintenir une réactivité constante. La vitesse de dégradation du matériau observée dans cette étude est très importante (matériau inutilisable après 10 cycles). Ce qui rend son utilisation dans un procédé industriel impossible. Une étude complémentaire de la résistance du matériau à la dégradation lorsque le dépôt de carbone est évité devrait permettre d'observer une durée de vie du matériau beaucoup plus intéressante. Il pourrait également être intéressant de travailler à des taux de réduction du matériau beaucoup plus faibles et des concentrations en réactifs plus importantes pour se rapprocher des conditions industrielles.

# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse portait sur l'analyse et la caractérisation d'un matériau porteur d'oxygène, l'oxyde de nickel supporté par l'aluminate de nickel, dans le procédé de combustion du méthane en boucle chimique.

Après une étude bibliographique des travaux de recherches en cours, un montage expérimental comprenant un réacteur parfaitement auto-agité et un autre montage comprenant un réacteur de type lit fixe à écoulement piston (réacteur piston) ont été développés. Les mécanismes réactionnels proposés pour les étapes de réduction de l'oxyde de nickel et d'oxydation du nickel réduit ont été déterminés et validés expérimentalement dans ces deux réacteurs. Ces mécanismes sont en mesure d'expliquer les évolutions des profils de concentration des différentes espèces gazeuses en sortie de chacun des réacteurs. Ceci a permis de valider le fait que les mécanismes réactionnels proposés pour ce procédé sont indépendants du type de réacteur étudié.

De manière à quantifier l'importance de chacune des réactions (réactions principales ou secondaires) dans les différents mécanismes réactionnels proposés, le réacteur parfaitement auto-agité a été modélisé. Il s'est avéré que le modèle développé n'a pas été en mesure de prédire les résultats expérimentaux pour l'étape d'oxydation du nickel réduit. En effet, les très fortes vitesses de réactions rencontrées dans l'étape d'oxydation engendrent des problèmes numériques qui n'ont pas pu être corrigés à ce jour. Les paramètres cinétiques des réactions considérées dans l'étape de réduction du matériau porteur d'oxygène ont toutefois pu être déterminés pour le premier cycle de réduction/oxydation du matériau. Les valeurs obtenues pour ces paramètres indiquent que l'oxydation du méthane par l'oxyde de nickel tendrait (dans nos conditions) vers une production privilégiée du dioxyde de carbone et de l'eau. De plus, l'élimination du carbone se ferait plus efficacement avec le dioxyde de carbone qu'avec l'eau. Il est important de noter que les lois cinétiques utilisées doivent être adaptées pour être en mesure de prédire la réactivité du matériau sur plusieurs de réduction/oxydation. En effet, les expériences en réacteur piston ont montré que la réactivité du matériau était plus faible lors du premier cycle. La porosité des grains de matériau variant en fonction du nombre de cycle, la modification de la vitesse de diffusion des réactifs dans les grains devrait permettre de prédire correctement ces phénomènes d'activation au niveau des lois cinétiques.

Le modèle cinétique développé dans le réacteur parfaitement auto-agité pour l'étape de réduction de l'oxyde de nickel a également été validé dans le réacteur piston de manière à s'assurer que ce modèle cinétique soit indépendant du réacteur. Les résultats obtenus

se sont avérés concluants bien que des études supplémentaires soient nécessaires afin de mieux appréhender les phénomènes de désactivation des réactions catalysées par le nickel dus au carbone déposé.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans le réacteur piston a confirmé le fait que le dépôt de carbone (produit par la réaction de craquage du méthane) avait un impact très fort sur les performances du procédé (production de dioxyde de carbone lors de l'étape d'oxydation et augmentation du temps nécessaire à la consommation et la régénération du solide). Lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel, il semble donc important de travailler à haute température afin de limiter les dépôts de carbone sur le matériau porteur d'oxygène. L'utilisation d'eau pour limiter les quantités de carbone déposées s'est également avérée concluante.

Plus la température de l'étape de ré-oxydation du nickel réduit est élevée, plus le carbone est éliminé rapidement car la formation de monoxyde de carbone au dépend du dioxyde de carbone est favorisée. Par conséquent, quelle que soit l'étape considérée, il est conseillé de travailler à des températures supérieures à 800 °C.

La comparaison des deux dispositifs de détermination de paramètre cinétique (réacteur piston et réacteur parfaitement auto-agité) a permis de conclure que le réacteur parfaitement auto-agité était très complémentaire au réacteur piston. Il permet, en effet, d'étudier plus en détail les phénomènes de désactivation du matériau porteur d'oxygène dus au carbone ainsi que les réactions initiales.

Les analyses de plusieurs cycles de réduction et oxydation d'un même matériau porteur d'oxygène en lit fixe ont enfin permis de décrire et caractériser son mécanisme de dégradation. Lors du premier cycle de réduction/oxydation, le matériau porteur d'oxygène se dilate, ce qui a pour conséquence de faciliter l'accès du méthane à l'oxyde de nickel pour les cycles suivants. Par conséquent, la consommation de l'oxyde de nickel est plus rapide à partir du deuxième cycle (premier cycle d'activation). Il a été démontré que l'aluminate de nickel a tendance à céder une part de plus en plus conséquente de son oxygène lorsque le nombre de cycles de réduction/oxydation augmente.

Nous avons également démontré que la réactivité du matériau porteur d'oxygène serait essentiellement due aux particules élémentaires constituant les grains. L'utilisation d'un réacteur piston permet alors de maintenir une réactivité du matériau constante puisque la quantité de particules élémentaires ne peut pas varier. Par conséquent, en réacteur lit fixe, quel que soit l'état d'avancement de la dégradation du matériau porteur d'oxygène les variations de réactivité restent faibles.

En vue d'une utilisation industrielle d'un tel matériau porteur d'oxygène, nous avons montré que le dépôt de carbone devait absolument être limité pour empêcher la dégradation du matériau porteur d'oxygène et assurer de bonnes performances du procédé. Les perspectives de ce travail concernent ainsi l'analyse de l'évolution de la structure et de la réactivité d'un matériau sur lequel le dépôt de carbone serait limité, afin de mieux appréhender les effets du carbone que ce soit sur la désactivation du nickel ou sur la

dégradation du matériau. La désactivation par le carbone déposé doit notamment être prise en compte dans les deux réacteurs (parfaitement agité et piston), afin de trouver un modèle cinétique capable de prédire correctement toutes les expériences présentées dans cette étude. La modélisation des phénomènes d'oxydation, qui présentent de forts fronts de réactivités, nécessite également une attention spécifique. Le modèle cinétique proposé ne permet la prédiction que du premier cycle de réduction/oxydation du matériau. Il est donc envisagé d'étendre sa validité aux 10 cycles réalisés. De plus, des expériences en réacteur piston dans des conditions plus proches des conditions industrielles doivent être réalisées. Il s'agira de ne plus réduire totalement le matériau porteur d'oxygène et de travailler avec des concentrations en réactifs plus élevées.

A plus long terme, il serait également intéressant d'appliquer la même méthodologie à un matériau ayant de forte chance d'être utilisé industriellement tel que l'oxyde de fer ou de manganèse.



# Annexes

## 1 Principe de fonctionnement des appareils

### 1.1 Les régulateurs de débit massique

La mesure thermique de débit repose sur la disposition de deux capteurs de température au sein de l'écoulement d'un gaz dans un tube capillaire. Ce tube capillaire permet de prélever une fraction d'un courant circulant dans une canalisation (voir Figure A.1). Cette fraction est proportionnelle au débit total du courant. Entre les deux capteurs se trouve un fil chauffant permettant d'augmenter la température du gaz. Le courant gazeux circulant dans le tube capillaire aura donc une température d'entrée (mesurée par le capteur  $T_1$ ) différente de la température de sortie de ce capillaire (mesurée par le capteur  $T_2$ ). Cette différence de température est directement liée au débit de courant gazeux circulant dans le tube capillaire, et donc, dans la canalisation. A noter que ce type de régulateur de débit massique réalise un réglage du débit dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Une conversion de la valeur indiquée sera alors nécessaire afin de connaître la valeur réelle circulant dans le réacteur.

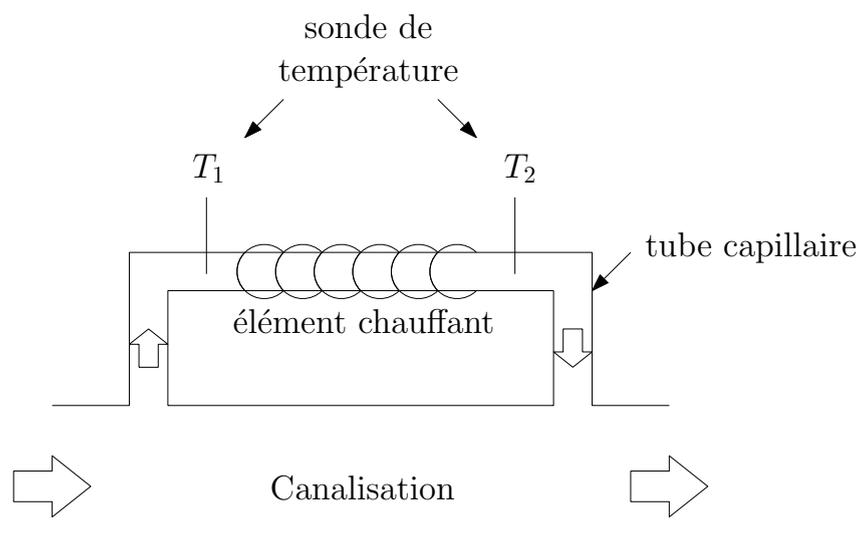


Figure A.1: Schéma explicatif d'un débitmètre massique thermique

## 1.2 Le spectromètre de masse

Le principe de séparation de cet appareil se base sur la différence du rapport de masse/charge ( $m/z$ ) de chaque molécule analysée. Le spectromètre de masse est composé de quatre éléments :

- un système d'introduction de l'échantillon permettant de prélever une fraction du courant à analyser et de l'injecter dans l'appareil,
- une source d'ions qui a pour but de ioniser l'échantillon et d'acheminer les ions produits vers l'analyseur,
- un analyseur chargé de trier les ions en fonction de leur rapport  $m/z$ . Cet équipement applique un champ magnétique aux ions circulant ce qui a pour conséquence de leur imposer une trajectoire différente en fonction de leur masse et charge,
- un détecteur qui a pour objectif de recueillir les ions séparés. Ces derniers produisent un courant électrique proportionnel au nombre d'ions [102].

Le SM utilisé dans le cadre de ce projet est un spectromètre de masse de la marque OmniStar GSD 320 O1 équipé d'une source d'ions d'électro-ionisation, d'un filtre de masse quadripolaire (analyseur) et d'un collecteur de Faraday (détecteur).

## 1.3 Le micro-chromatographe en phase gazeuse

Un chromatographe comporte trois principaux composants (figure A.2) :

- l'injecteur chargé d'introduire le mélange à analyser dans la colonne,
- la colonne où est enfermée la phase permettant la séparation des éléments du mélange gazeux à analyser par différence d'affinité. Elle est balayée par un gaz vecteur qui transporte l'échantillon à analyser,
- le détecteur permettant de mesurer les solutés et d'afficher les quantités détectées sur un chromatogramme au fur et à mesure de leur sortie de la colonne.

Le gaz vecteur utilisé pour transporter l'échantillon est représenté par une bouteille sur la figure A.2.

Le micro-chromatographe en phase gazeuse "Agilent 3000a Micro Gas Chromatographe" utilisé dans cette étude comprend deux colonnes différentes basées sur le même principe d'exclusions stériques :

- la première colonne est un tamis moléculaire molsieve5A traversé par un courant d'argon vecteur. Elle permet d'analyser les gaz "légers" produits lors des réactions (monoxyde de carbone, hydrogène) ainsi que le méthane et l'oxygène. Elle est précédée d'une précolonne de type poraplot-U.
- la deuxième colonne (Poraplot-U) permet, quant à elle, d'analyser le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). L'hélium est utilisé comme gaz vecteur dans cette colonne.

La méthode d'analyse permet de réaliser une mesure toutes les 210 secondes. L'exploitation des chromatogrammes résultants de l'analyse a été exécutée par le logiciel Soprane de la société S.R.A instruments. Le descriptif des colonnes et des méthodes utilisées pour réaliser l'analyse est le suivant : Pour le tamis moléculaire molsieve5A (première colonne et sa précolonne) :

- longueur : 10 m
- Epaisseur du film : 12  $\mu m$
- Gaz vecteur : Ar

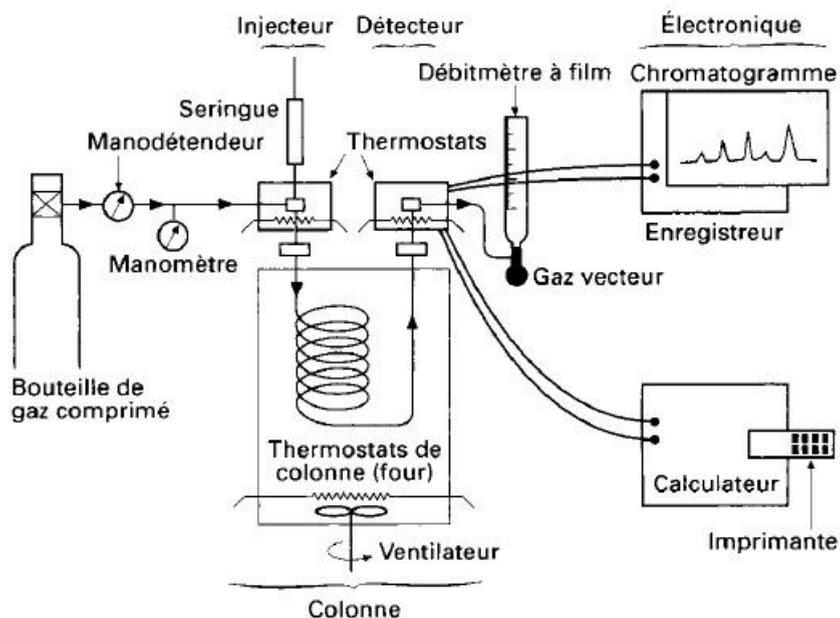


Figure A.2: Schéma explicatif du fonctionnement du micro-chromatographe en phase gazeuse [86]

- Précolonne : Poraplot U
- Longueur précolonne : 3 m
- Epaisseur du film précolonne :  $30 \mu\text{m}$
- Température d'entrée de l'échantillons :  $90 \text{ }^\circ\text{C}$
- Température de l'injecteur :  $100 \text{ }^\circ\text{C}$
- Température de la colonne :  $130 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temps de balayage : 10 s
- Durée de l'injection : 40 ms
- Temps de backflush : 11 s
- Durée de l'analyse : 140 s
- Pression colonne : 20 psi

Pour la Poraplot-U (deuxième colonne) :

- longueur : 8 m
- Epaisseur du film :  $30 \mu\text{m}$
- Gaz vecteur : He
- Température d'entrée de l'échantillons :  $90 \text{ }^\circ\text{C}$
- Température de l'injecteur :  $90 \text{ }^\circ\text{C}$
- Température de la colonne :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temps de balayage : 10 s
- Durée de l'injection : 40 ms
- Durée de l'analyse : 140 s
- Pression colonne : 25 psi

## 1.4 Le Microscope Electronique à Balayage

Lorsqu'un échantillon reçoit un flux d'électrons, une partie de ces derniers est réémise sous forme d'électrons secondaires de basse énergie. Ces électrons secondaires sont spécifiques au matériau composant l'échantillon et à la topographie de ce dernier.

Le microscope électronique à balayage est donc composé d'un canon à électrons produisant une source d'électrons. Une colonne électronique permet d'ajuster la finesse du flux d'électron produit, avant de l'envoyer sur un échantillon afin d'obtenir un signal de bonne qualité. La largeur du faisceau obtenu après la colonne électronique est de l'ordre de 10 nm. Une fois capté et analysé le signal produit par des électrons secondaires permet d'obtenir une cartographie de l'échantillon.

## 1.5 Appareil de mesure de surface spécifique BET

L'appareil de mesure spécifique de surface BET utilisé dans ces travaux est de la marque Malvern Mastersizer. Son principe de fonctionnement est le suivant :

- l'échantillon à étudier est chauffé et mis sous vide pour éliminer tous composés gazeux et polluants pouvant se trouver adsorbés sur le solide,
- de l'azote est envoyé dans la cellule contenant l'échantillon en proportion connue. L'évolution de la quantité injectée ainsi que la pression dans la cellule sont relevées afin de pouvoir tracer les isothermes d'adsorption,
- l'analyse de la quantité d'azote adsorbée sur le matériau permet de calculer sa surface spécifique ainsi que la taille de ses pores lors de la désorption.

Cette mesure simple permet de caractériser l'état de surface du matériau.

## 1.6 La diffraction des rayons X

Les structures cristallines analysées sont composées d'une multitude de cristaux. Ces cristaux sont organisés selon une succession de plans réticulaires (nommés hkl) composés d'une multitude d'atomes (Cf figure A.3). Lorsque le nuage électronique des atomes reçoit un rayonnement X, une partie de ce rayonnement est diffracté dans une direction dépendant des différents plans hkl présents dans la structure cristalline.

Pour chaque cristal, plusieurs faisceaux incidents de rayons X sont diffractés par les différentes familles de plans réticulaires selon des angles  $\theta$  fixes appelés « angle de Bragg » et calculés par la relation suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (6.6)$$

Avec :  $d_{hkl}$  : la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques),  $\theta$  : l'angle de réflexion,  $n$  : l'ordre de diffraction et  $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement X utilisé.

En supposant que la structure cristalline étudiée soit composée d'une multitude de cristaux orientés aléatoirement, il y aura toujours des plans de chaque famille hkl orientés de manière à diffracter le rayonnement X. L'étude des rayonnements diffractés permet de créer un diffractogramme composé d'une succession de pics plus ou moins espacés, correspondant à chaque angle de diffraction stimulé. Chaque pic est spécifique au réseau

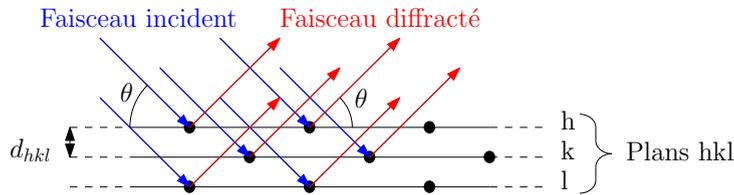


Figure A.3: Diffraction d'un rayon X par un plan de coordonnée  $hkl$

cristallin ayant diffracté le rayonnement, et donc, à l'espèce analysée ( $Ni$ ,  $NiO$ ,  $NiAl_2O_4$ ).

Le diffractomètre à poudre de marque Rigaku de type miniflex II utilisé ici est composé (Figure A.4) d'un générateur de rayons X (tube à rayons), dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), d'un goniomètre qui permet la rotation à l'angle  $\theta$  de l'échantillon et à l'angle  $2\theta$  du détecteur ; d'un détecteur mesurant le flux de photons apparaissant dans la direction  $2\theta$  et d'un enregistreur qui trace en fonction de  $2\theta$  les variations de l'intensité diffractée. Le traitement des diffractogrammes obtenus est réalisé à l'aide du logiciel fourni avec l'équipement. Finalement, la caractérisation des pics obtenus est effectuée à l'aide des fiches de références ASTM des composés cristallisés permettant d'associer chaque pic à chaque espèce.

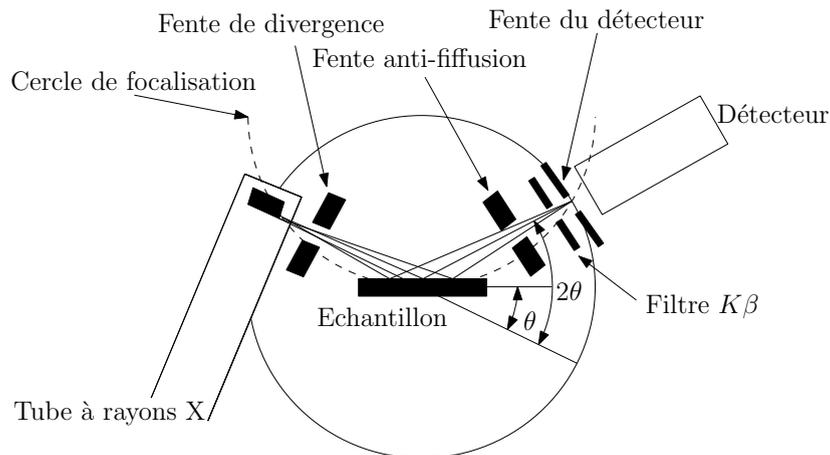


Figure A.4: Schema du fonctionnement de l'appareil à diffraction des rayons X

## 2 ImageJ

Image J est un logiciel de traitement d'image qui nous a permis de déterminer le diamètre des grains en l'assimilant à celui d'une sphère ayant la même surface projetée. La méthodologie pour réaliser une mesure de ces diamètres est la suivante :

1) Ouvrir la photographie comprenant une grande quantité de grains (figure A.5). Il faut avoir un maximum de grains isolés sans contact avec leurs voisins.

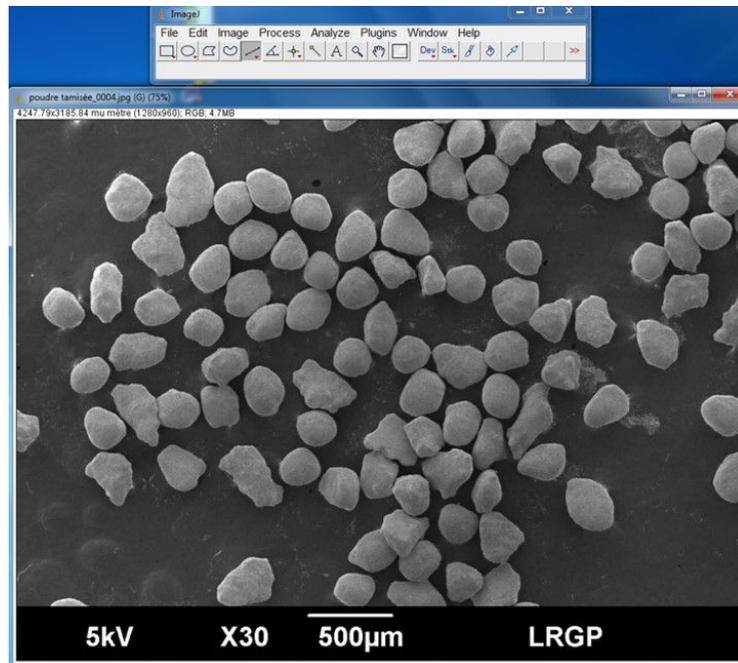


Figure A.5: Photographie ouverte avec ImageJ

2) Dans le menu *Image*, aller dans *type* et sélectionner *RGB color*. Ceci permettra d'utiliser certaines fonctionnalités par la suite.

3) Pour obtenir les surfaces projetées de grains en  $\mu m^2$  il faut indiquer quelle est l'échelle des mesures réalisées ( $\mu m$ /pixels). Pour ce faire, sélectionner l'icône représentant un ligne sous la barre de menu et tracer un trait de la même taille que l'échelle (figure A.6). Ensuite, aller dans le menu *Analyse*, puis dans *Set Scale*. Une fenêtre permettant de fixer l'échelle de la photographie s'ouvre. L'indication *Distance in pixels* est déjà renseignée et correspond à la longueur en pixel de la barre d'échelle sur votre photographie. *Known distance* correspond à la valeur en  $\mu m$  correspondant qui faut entrer (500  $\mu m$  dans notre exemple). *Unit of length* correspond au nom de l'unité ( $\mu m$  dans notre exemple). Il faut cocher la case *Global* puis cliquer sur *OK* pour fixer l'échelle (figure A.7).

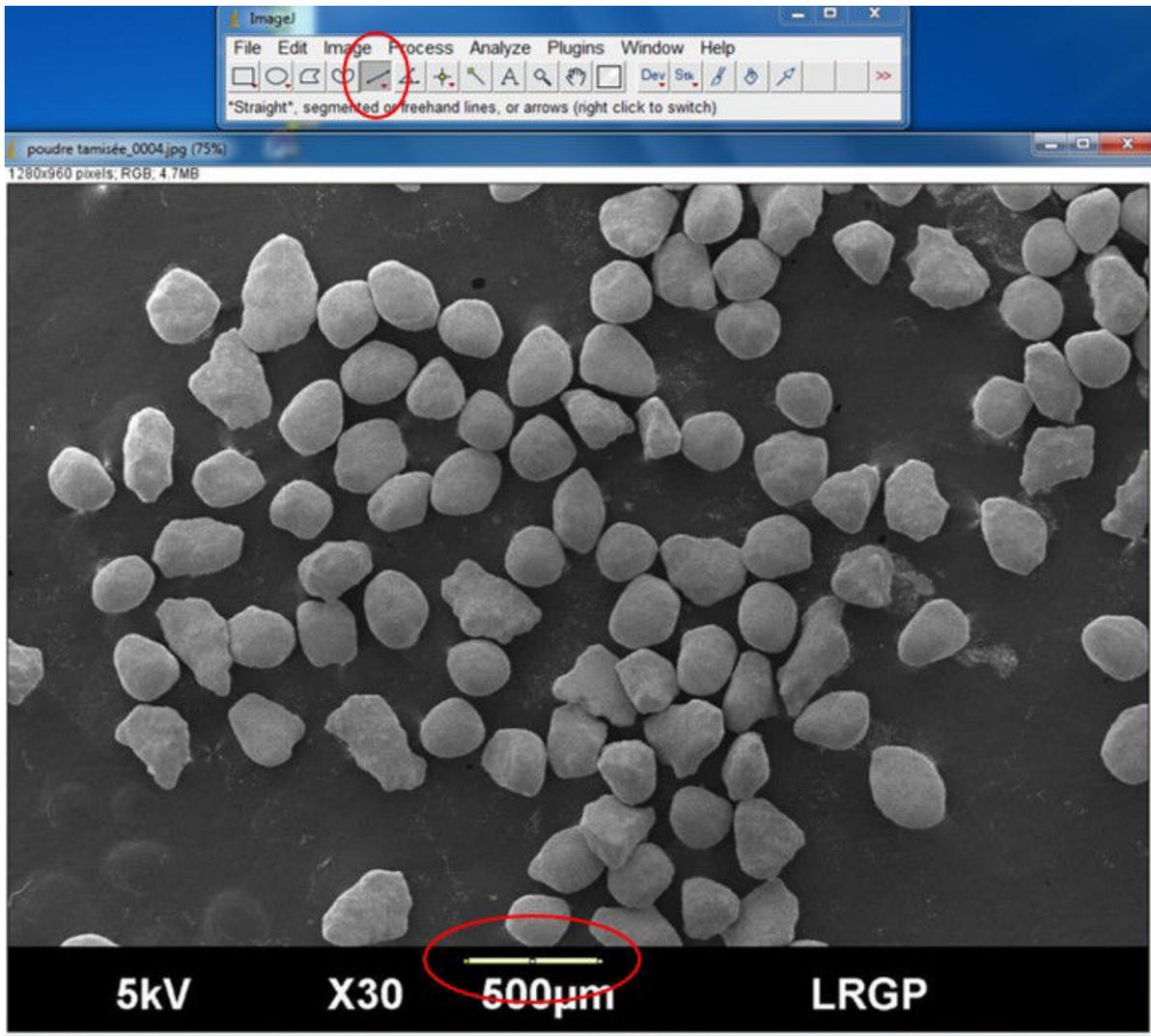


Figure A.6: Méthode de mesure de la taille de la barre d'échelle

4) L'échelle étant fixée, il faut permettre au logiciel de différencier les grains (plus clair) du support (plus foncé). Aller dans le menu *Image*, puis dans l'onglet *Adjust*, enfin cliquer sur *Threshold...*. Ceci va permettre de colorer les grains en rouge. Il faut ajuster le taux de rouge en déplaçant la barre *Brightness*, vers la gauche ou la droite, de manière à obtenir un résultat similaire à celui présenté en figure A.8.

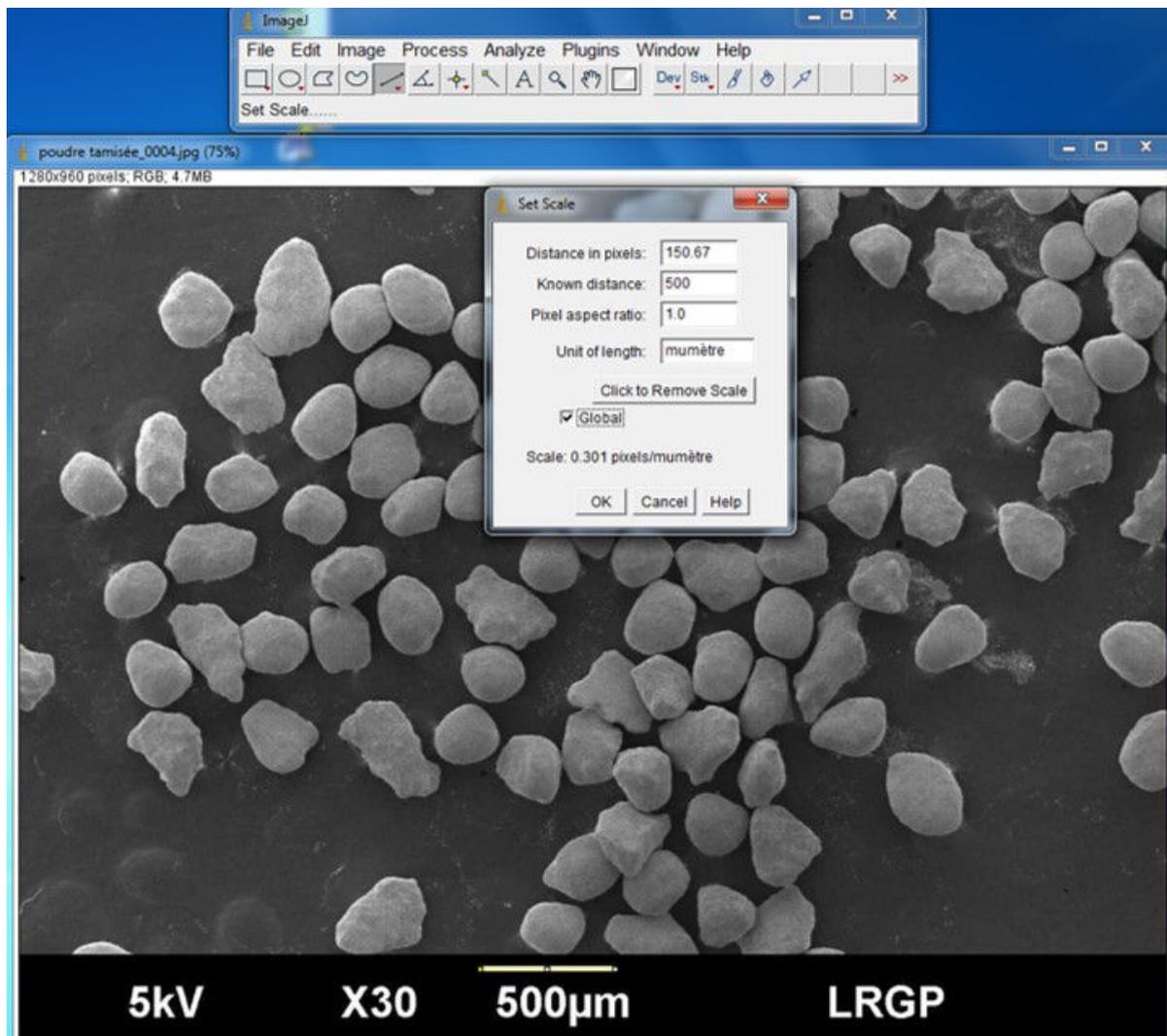


Figure A.7: Boite de dialogue permettant de fixer l'échelle

5) Le logiciel va maintenant calculer la surface de chaque tache rouge. Aller dans le menu *Analyse* puis dans *Analyse Particles*. La ligne *Size* ( $\mu\text{m}^2$ ) : (figure A.9) permet de choisir quelle gamme de valeurs de surface sera fournie en résultat. Par défaut la valeur mise est 0-Infinity. Ceci veut dire que la surface de toutes les taches rouges sera inscrite dans le fichier résultats. Qu'il ne s'agisse que d'un point ou d'un amas de plusieurs grains. Il est conseillé de mesurer la surface du grain le plus petit et du plus gros et de les choisir (avec une marge de sécurité) comme limites aux valeurs renvoyées dans le fichier résultat pour faciliter le traitement ultérieur des données. Pour mesurer la surface d'un grain utiliser l'outil *Freehand selection* à gauche du trait utilisé précédemment pour dessiner le contour d'un grain, puis taper le raccourcis *ctrl+m* au clavier qui ouvrira une fenêtre résultat avec la surface de la sélection.

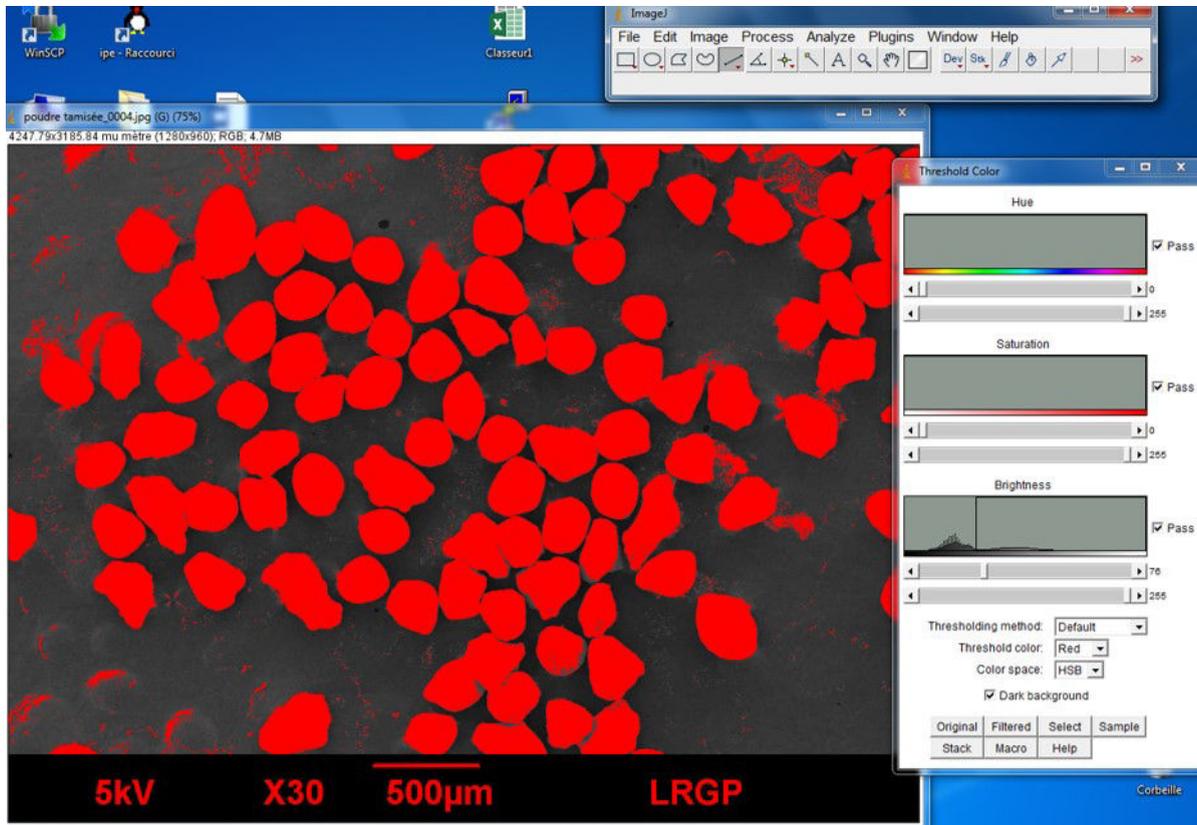


Figure A.8: Coloration des grains en rouge

Il est également conseillé d'indiquer *Outlines* dans la rubrique *Show* : afin que le logiciel affiche les surfaces qu'il a mesurées à l'écran (figure A.10). Pour finir, sélectionner *Exlude on edges* qui permet de ne pas prendre en compte les morceaux de grains présent en bord d'image, *Include holes* qui permet de considérer que les petites taches sombres dans les grains font parties de ces mêmes grains et *Display results* qui affiche les résultats.

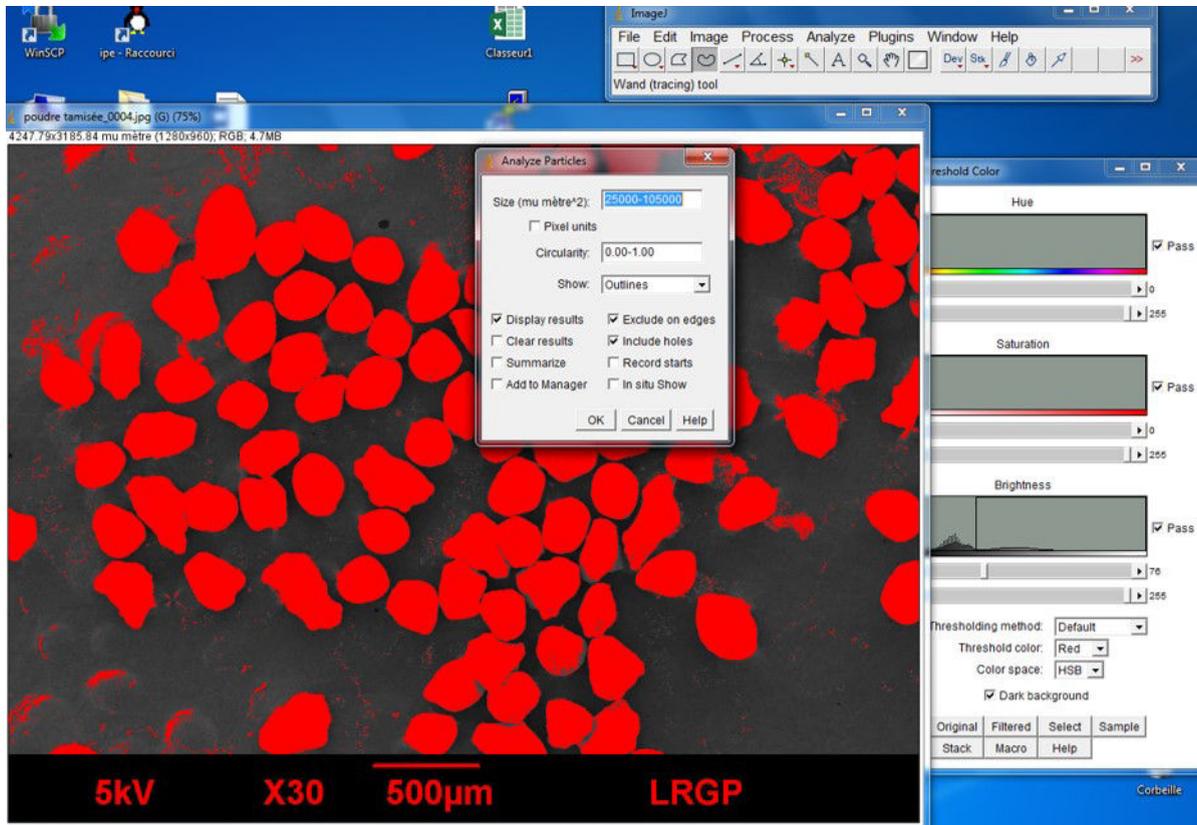


Figure A.9: Fenêtre Analyze Particles

6) Sur la figure A.10, les numéros indiqués dans la première colonne du tableau (*results*) correspondent au numéro sur la photographie (*outlines*) du fichier résultats. Ils permettent d'éliminer facilement des surfaces correspondant à plusieurs grains par exemples (numéro 4 sur cet exemple). Beaucoup de grains ont été éliminés par ce processus, c'est pour cette raison qu'il est important de réaliser plusieurs photographie afin d'obtenir une quantité suffisamment importante de résultats pour que la valeur du diamètre moyen mesuré soit satisfaisante. La formule suivante permet de calculer le diamètre d'un grain en partant de la surface  $S_{mesure}$  lui correspondant.

$$D_{mesure} = \sqrt{\frac{S_{mesure} \times 4}{\pi}} \quad (6.7)$$

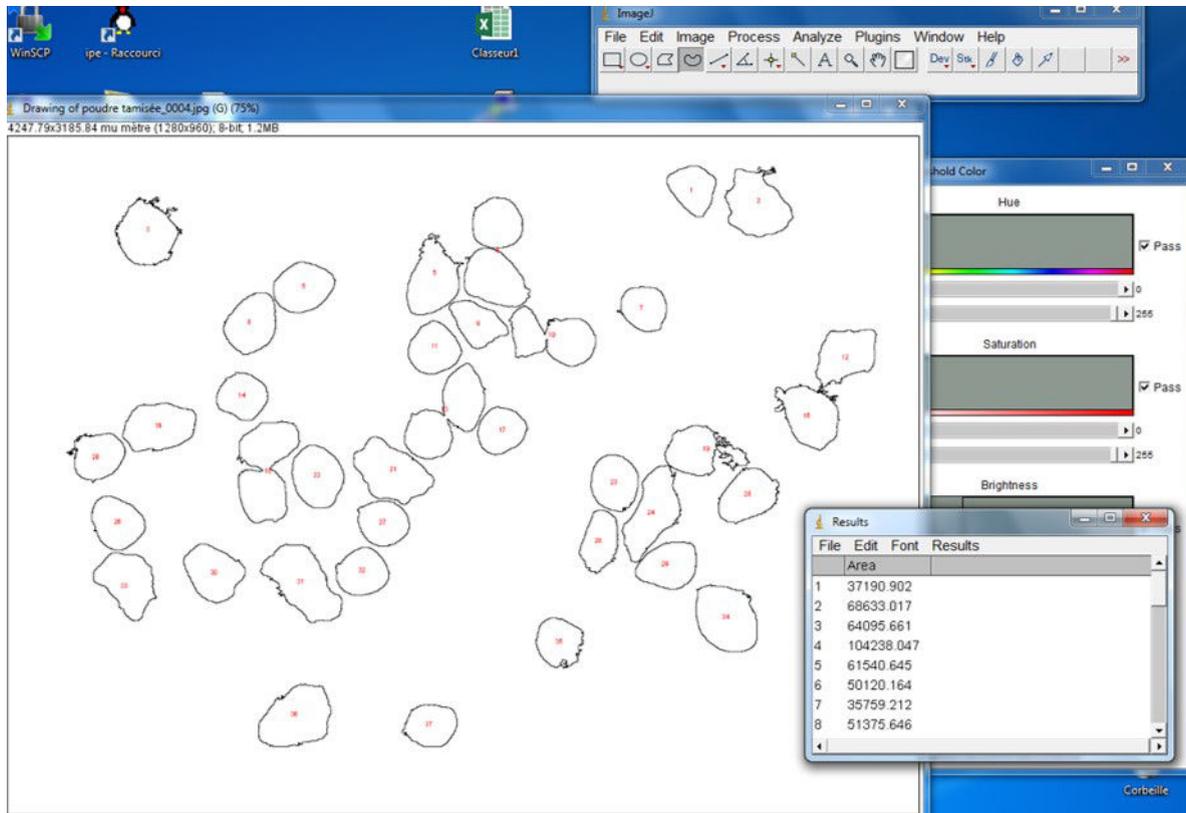


Figure A.10: Fenêtres Outlines et results affichée après l'analyse

### 3 Étalonnage des régulateurs de débit massique

#### 3.1 Cas de l'installation comprenant le réacteur parfaitement agité

Un débitmètre à bulle a été utilisé pour obtenir ces résultats. Les figures (et tables) A.11 (A.1), A.12 (A.2), A.13 (A.3) et A.14 (A.4) correspondent respectivement aux régulateurs responsables des débits de méthane, d'argon "sec", d'argon "bulleur" et d'oxygène.

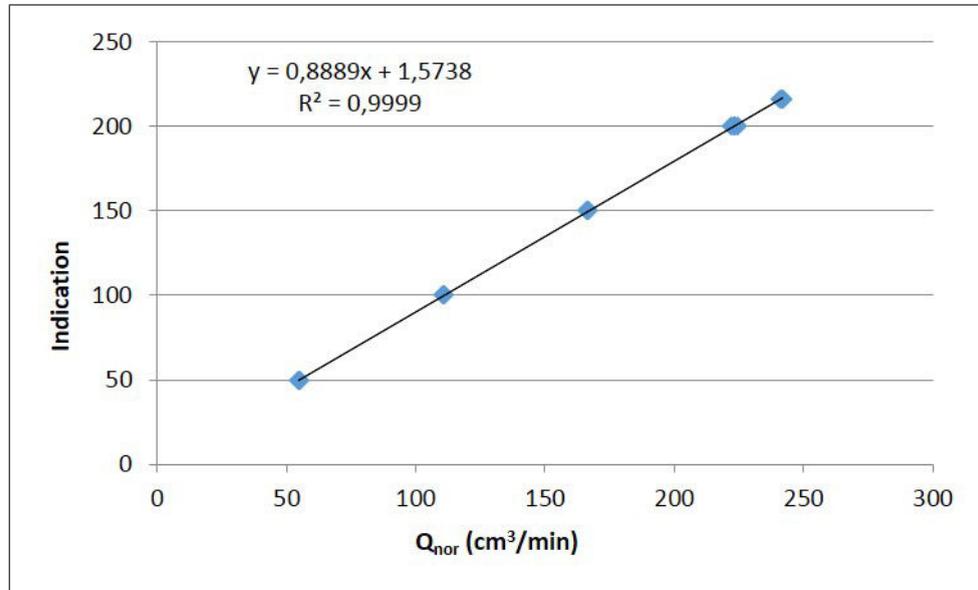


Figure A.11: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique de méthane

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
50	50	49,89	54,915
50	50	50,32	54,445
50	50	50,22	54,554
50	50	49,8	55,014
100	100	49,42	110,874
100	100	49,6	110,471
100	100	49,48	110,739
100	100	49,48	110,739
150	150	49,28	166,783
150	150	49,45	166,210
150	150	49,5	166,042
150	150	49,35	166,546
200	100	24,59	222,83
200	100	24,5	223,648
200	100	24,66	222,197
200	100	24,44	224,197
216	100	22,75	240,958
216	100	22,64	242,022
216	150	34,01	241,666
216	150	34,01	241,666

Tableau A.1: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit de méthane

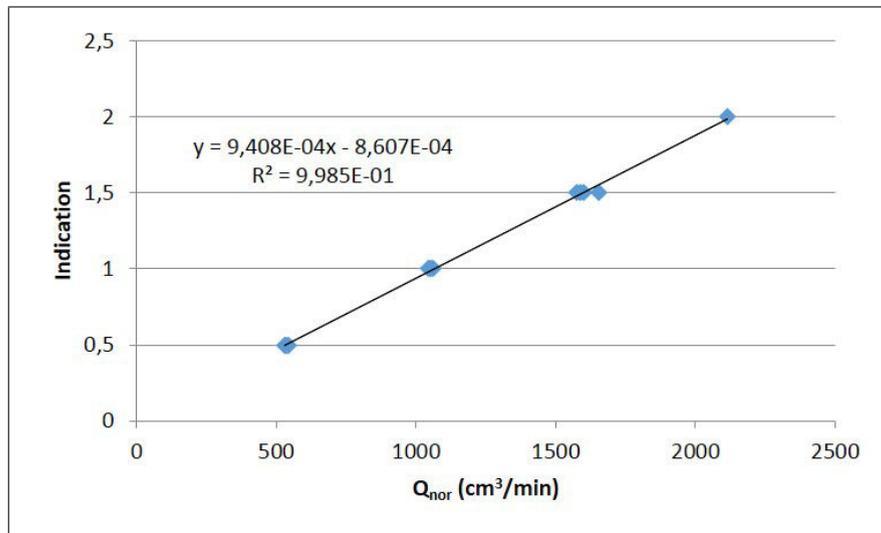


Figure A.12: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "sec"

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
0.5	250	25	543,56
0.5	250	25,09	541,611
0.5	250	25,54	532,068
0.5	250	25,45	533,949
1	250	12,99	1046,113
1	250	12,92	1051,781
1	250	12,93	1050,967
1	250	12,83	1059,159
1.5	250	8,63	1574,624
1.5	250	8,55	1589,358
1.5	250	8,49	1600,59
1.5	250	8,21	1655,178
2	250	6,43	2113,376

Tableau A.2: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "sec"

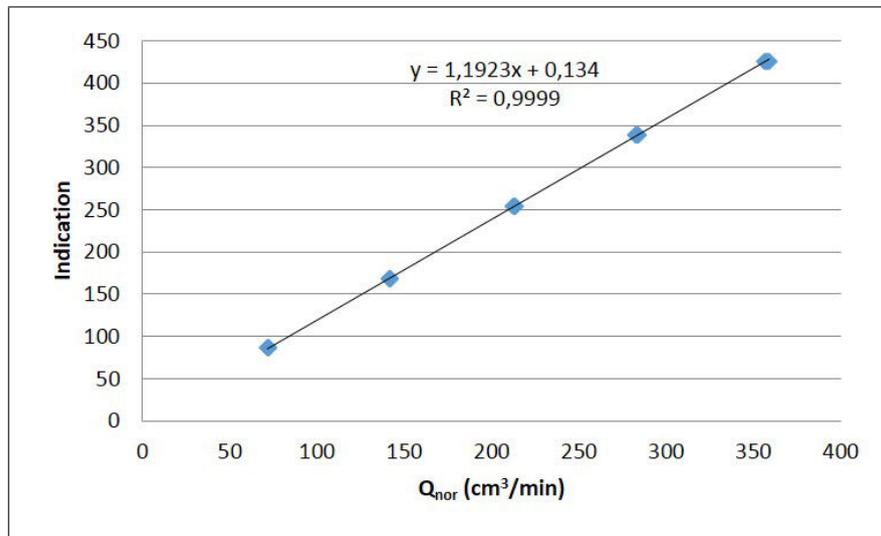


Figure A.13: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "bulleur"

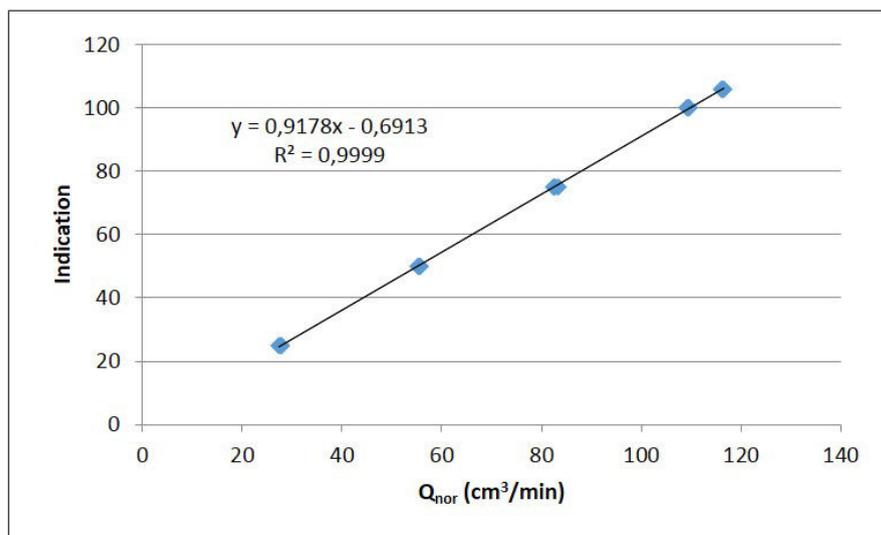


Figure A.14: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'oxygène

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
86	50	36,69	71,588
86	50	36,53	71,902
86	50	36,51	71,941
86	50	36,5	71,961
86	50	36,28	72,397
169	100	37,04	141,823
169	100	36,99	142,015
169	100	37,23	141,099
169	100	36,95	142,168
169	100	36,96	142,130
254	150	36,87	213,715
254	150	36,95	213,253
254	150	36,99	213,022
254	150	37,07	212,562
254	150	36,86	213,773
339	200	37,17	282,654
339	200	37,03	283,723
339	200	37,03	283,723
339	200	37,13	282,958
339	200	37,15	282,806
426	250	36,82	356,676
426	250	36,69	357,94
426	250	36,59	358,918
426	250	36,73	357,55
426	250	36,73	357,55

Tableau A.3: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "bulleur"

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
25	35	69,28	27,46
25	35	68,17	27,908
25	35	68,59	27,737
25	35	68,33	27,842
50	50	48,85	55,636
50	50	48,94	55,533
50	50	48,97	55,499
50	50	49,17	55,274
75	75	49,44	82,458
75	75	49,36	82,591
75	75	49,29	82,709
75	75	48,97	83,249
100	100	49,61	109,567
100	100	49,66	109,456
100	100	49,82	109,105
100	100	49,69	109,390
106	110	51,53	116,033
106	110	51,42	116,281
106	110	51,46	116,191
106	110	51,26	116,644

Tableau A.4: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'oxygène

### 3.2 Cas de l'installation comprenant le réacteur lit fixe

Un débitmètre à bulle a été utilisé pour obtenir ces résultats. Les figures (et tables) A.15 (A.5), A.16 (A.6), A.17 (A.7) et A.18 (A.8) correspondent respectivement aux régulateurs responsables des débits de méthane, d'argon "sec", d'argon "bulleur" et d'oxygène.

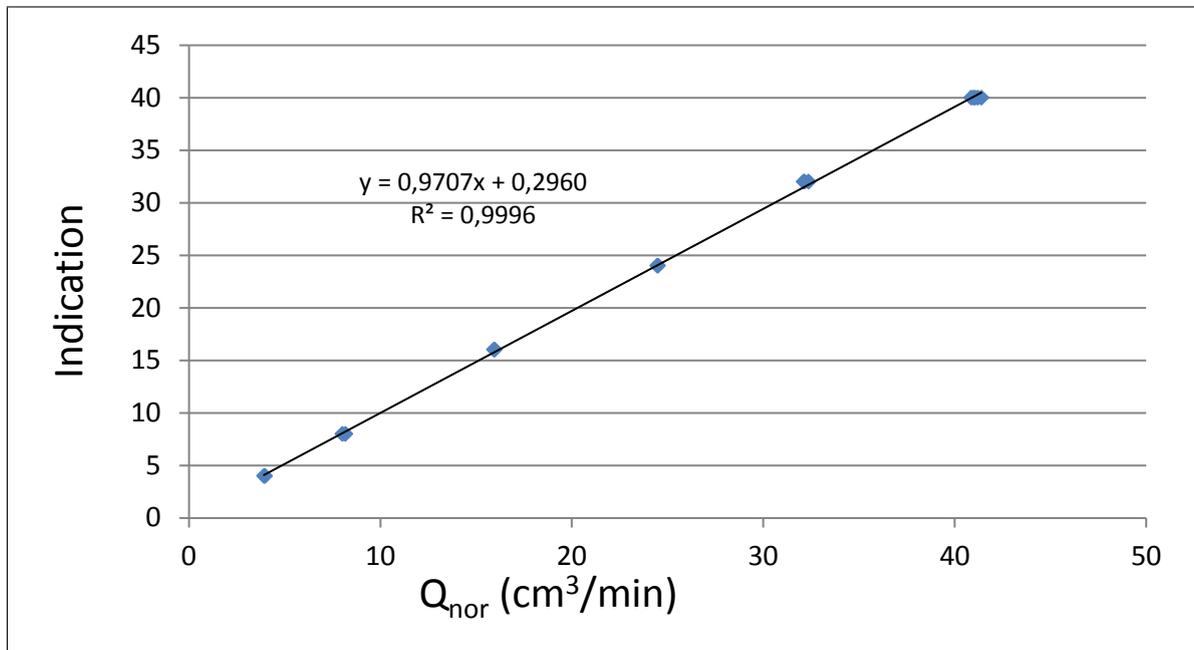


Figure A.15: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique de méthane

Indication boîtier régulateur	Volume $\text{cm}^3$	Temps s	Débit normal $\text{Ncm}^3\text{min}^{-1}$
40	50	66,76	41,215
40	50	66,47	41,394
40	50	67,12	40,993
40	50	66,97	41,085
40	50	67,32	40,872
32	40	68,53	32,120
32	40	68,44	32,162
32	40	68	32,370
24	30	67,44	24,479
24	30	67,38	24,501
16	20	68,93	15,967
16	20	69,01	15,948
8	10	67,22	8,187
8	10	68,62	8,019
4	5	69,22	3,975
4	5	70,12	3,924

Tableau A.5: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit de méthane

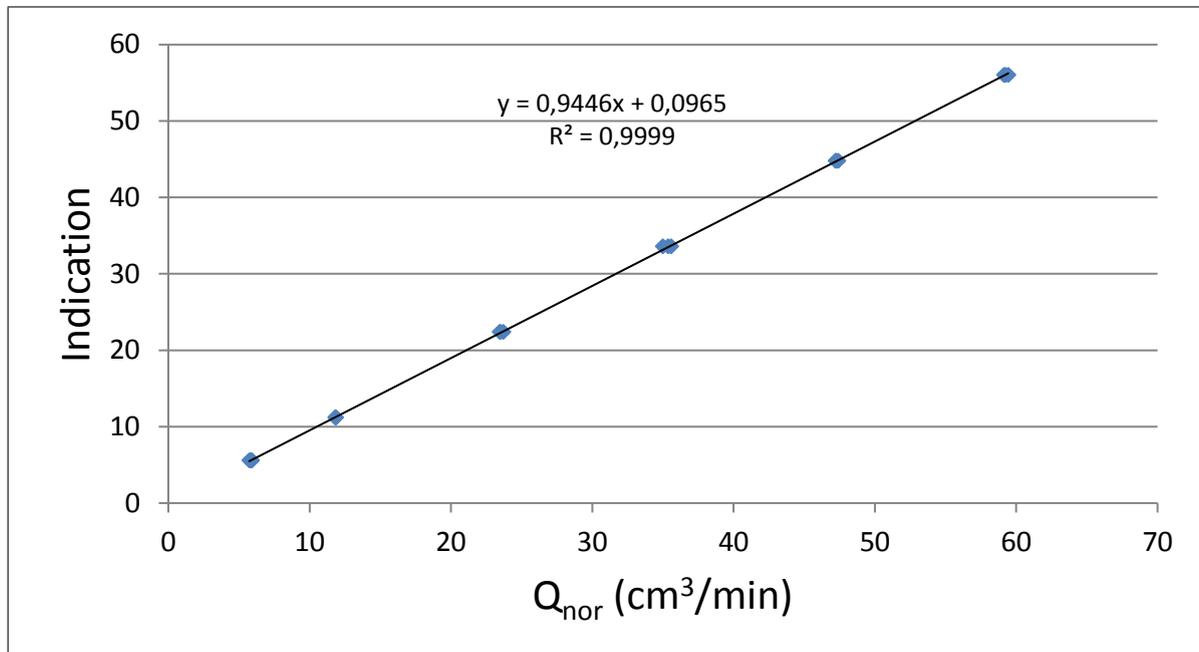


Figure A.16: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "sec"

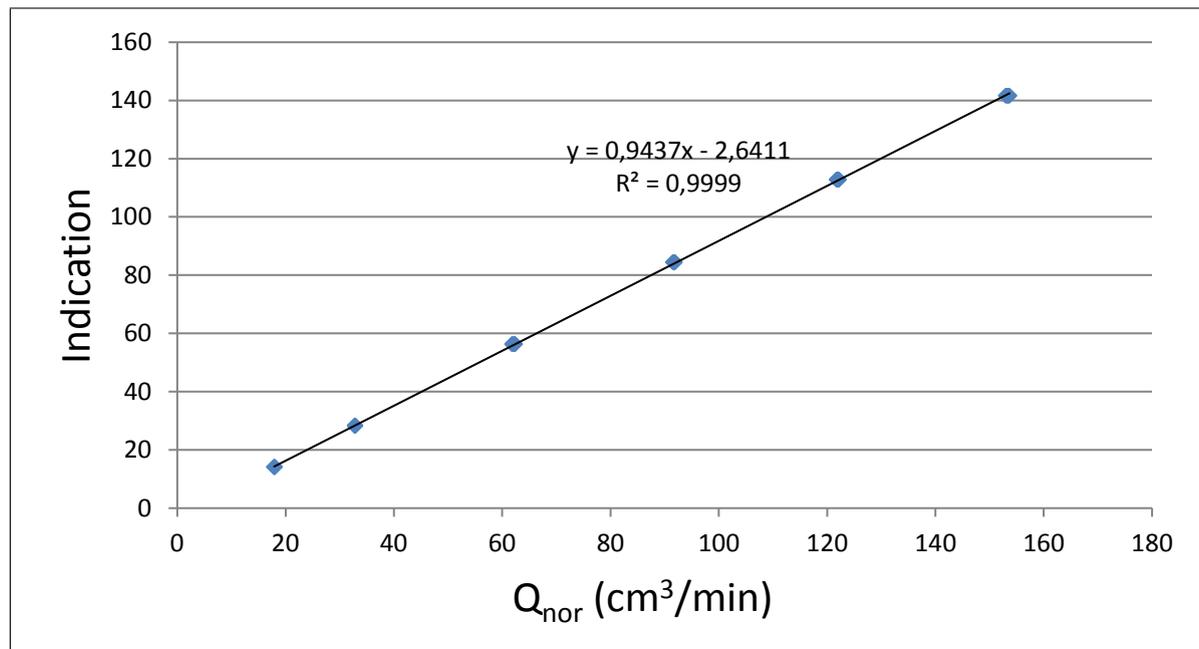


Figure A.17: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'argon "bulleur"

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
56	70	64,5	59,154
56	70	64,19	59,440
56	70	69,18	59,255
44,8	60	69,18	47,273
44,8	60	69,25	47,225
44,8	60	68,99	47,403
33,6	40	61,63	24,479
33,6	40	61,28	24,501
33,6	40	62,29	24,501
22,4	30	68,94	23,719
22,4	30	69,5	23,528
22,4	30	69,72	23,454
11,2	15	68,85	11,875
11,2	15	68,98	11,853
11,2	15	69,17	11,820
5,6	6	57,06	5,731
5,6	6	55,09	5,936
5,6	6	55,83	5,858
5,6	6	56,23	5,916
5,6	6	55,94	5,846

Tableau A.6: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "sec"

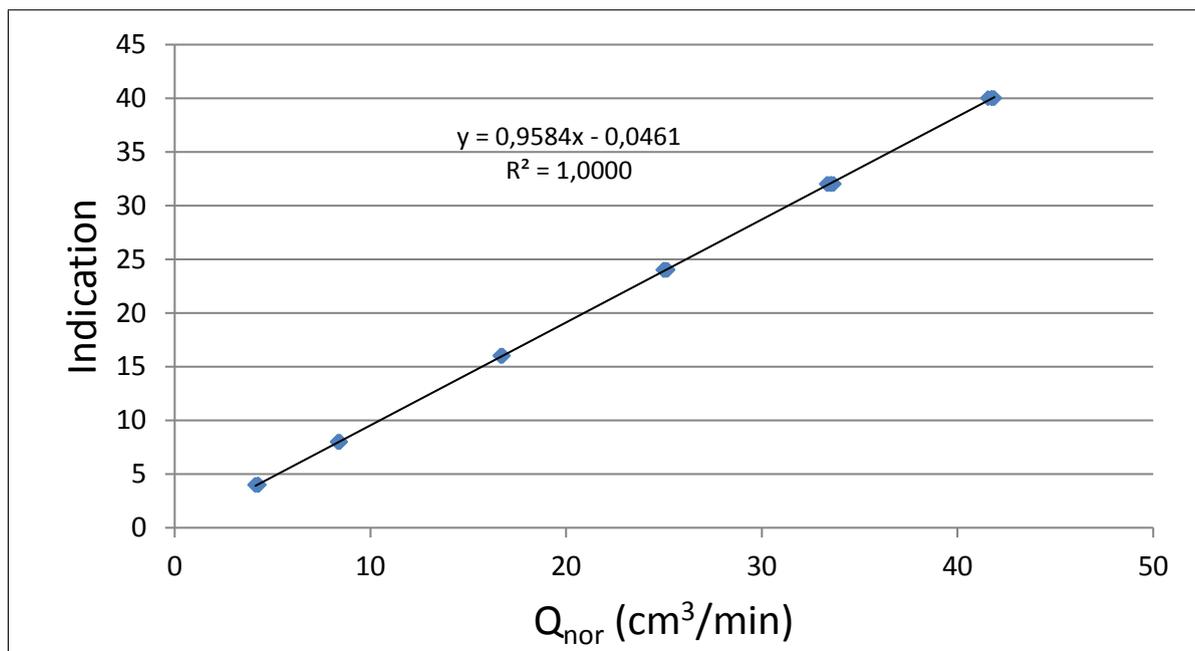


Figure A.18: Droite d'étalonnage du régulateur de débit massique d'oxygène

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
141,6	180	64,1	153,680
141,6	180	64,28	153,249
141,6	180	64,18	153,488
141,6	180	64,22	153,393
141,6	180	64,38	153,011
112,7	140	62,72	122,159
112,7	140	62,91	121,790
112,7	140	62,91	121,790
112,7	140	62,78	122,042
112,7	140	62,72	122,159
84,4	100	59,53	91,932
84,4	100	59,69	91,685
84,4	100	59,6	91,824
84,4	100	59,78	91,547
84,4	100	59,56	91,886
56,3	70	61,37	62,423
56,3	70	61,59	62,200
56,3	70	61,5	62,291
56,3	70	61,85	61,938
56,3	70	61,95	61,838
28,2	40	66,53	32,904
28,2	40	66,68	32,830
28,2	40	66,66	32,840
28,2	40	66,52	32,909
28,2	40	66,78	32,781
14	20	60,96	17,955
14	20	60,69	18,035
14	20	60,82	17,996
14	20	61,15	17,899
14	20	61,06	17,926

Tableau A.7: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'argon "bulleur"

Indication boîtier régulateur	Volume $cm^3$	Temps s	Débit normal $Ncm^3min^{-1}$
40	50	65,63	41,778
40	50	65,68	41,747
40	50	65,68	41,747
40	50	65,97	41,563
40	50	65,47	41,880
32	40	65,81	33,331
32	40	65,13	33,679
32	40	65,4	33,540
32	40	65,35	33,566
32	40	65,6	33,438
24	30	65,88	24,972
24	30	65,78	25,010
24	30	65,5	25,117
24	30	65,59	25,082
24	30	65,28	25,201
16	20	65,75	16,681
16	20	65,78	16,673
16	20	65,85	16,656
16	20	65,37	16,778
16	20	65,5	16,745
8	10	65,06	8,429
8	10	64,87	8,454
8	10	65,85	8,328
8	10	65,69	8,348
8	10	64,97	8,441
4	5	64,81	4,231
4	5	64,34	4,262
4	5	66,5	4,123
4	5	63,78	4,299
4	5	64,59	4,245

Tableau A.8: Mesures réalisées pour le régulateur de débit correspondant au débit d'oxygène

## 4 Etalonnage du micro-chromatographe en phase gazeuse

Quatre bouteilles de gaz étalon, à des concentrations variables pour chaque espèce gazeuse, ont été utilisées de manière à étalonner le signal fourni par le micro-chromatographe en phase gazeuse. Le tableau suivant A.9 représente toutes les mesures réalisées sur ces quatre bouteilles. Les figures A.19, A.20, A.21 et A.22 présentent les droites d'étalonnages obtenues en liant le titre molaire dans le mélange étalon à la valeur du signal correspondant fourni par le  $\mu\text{GC}$ .

	Concentration (%)	Signal du $\mu\text{GC}$					Moyenne
$\text{CH}_4$	0,0997	459,56	429,05	446,33	455,48	431,87	444,46
	1,003	4975,6	4923,3	4945,7	4989	4929,3	4952,6
	5	27093	24169	25631	25631	/	25631
	14,98	76300	75986	75907	75836	75958	75997
$\text{H}_2$	0,1035	2252,9	2245,9	2236,5	2224,7	2227,3	2237,5
	1,002	24294	24223	24366	24460	24420	24352
	9,97	250405	249895	249528	249142	249119	249618
	30,29	760457	760472	760464	760464	/	760465
$\text{CO}$	0,1011	183,71	167,78	165,61	173,26	166,71	171,4
	0,9993	1973,4	1891,8	1914,7	1953,9	1894,6	1925,7
	20	39250	39141	39090	39018	39075	39115
	43,7	84564	84808	84686	84686	/	84686
$\text{CO}_2$	0,1003	3060,8	3183,61	2943,41	3132,73	2954,43	3055,0
	1,001	37001	37125	37343	37399	37405	37254
	10,02	370160	370848	371967	373252	370916	371428
	20,02	737387	739805	738596	738596	/	738597

Tableau A.9: Mesures réalisées pour étalonner le micro-chromatographe en phase gazeuse

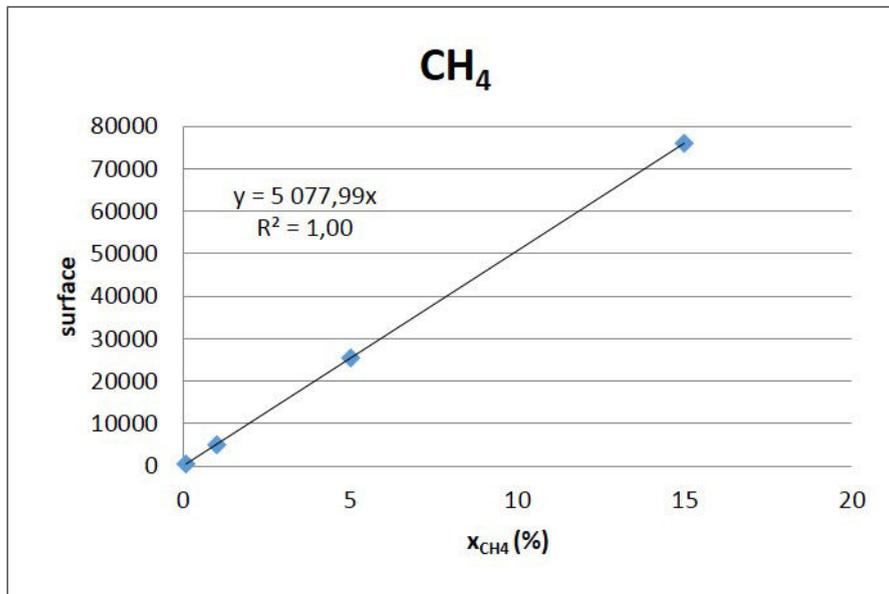


Figure A.19: Droite d'étalonnage du signal du  $\mu GC$  pour le méthane

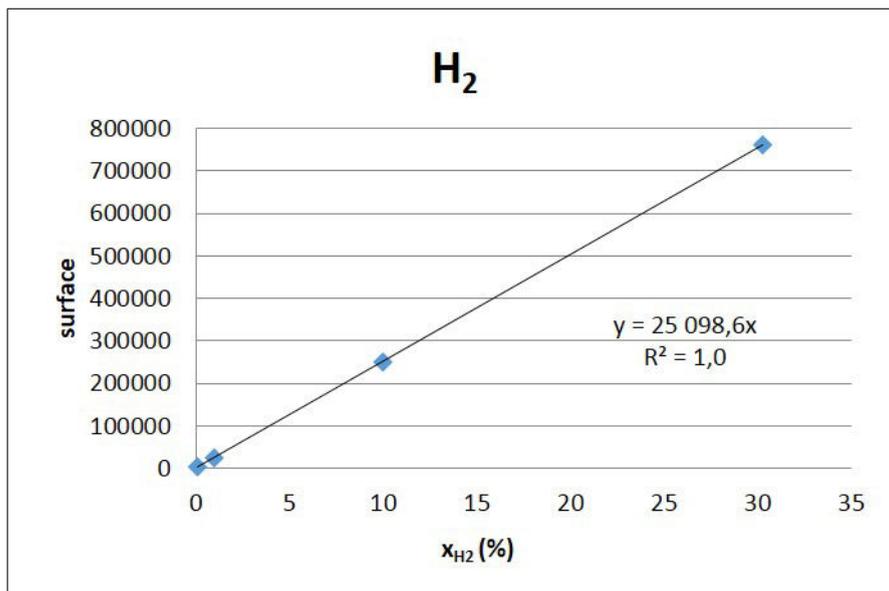


Figure A.20: Droite d'étalonnage du signal du  $\mu GC$  pour l'hydrogène

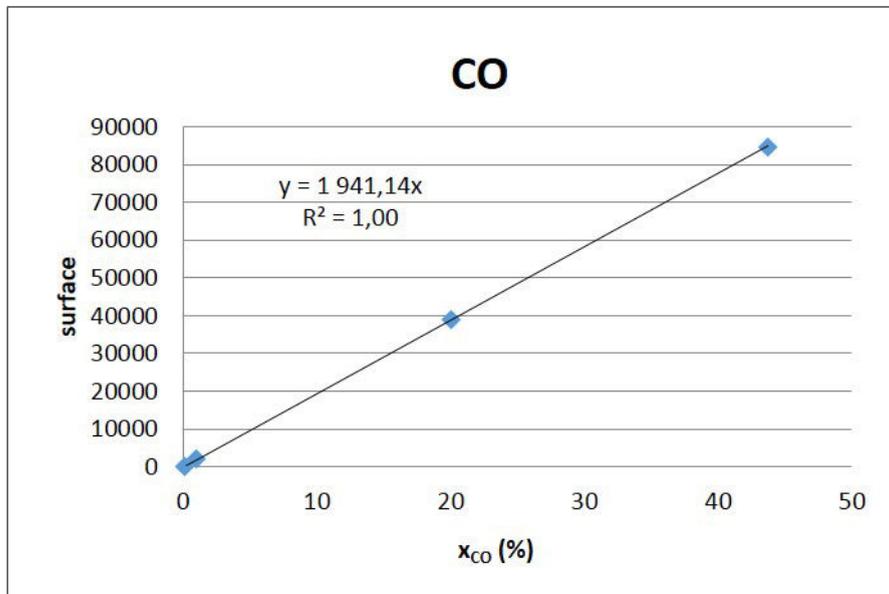


Figure A.21: Droite d'étalonnage du signal du  $\mu GC$  pour le monoxyde de carbone

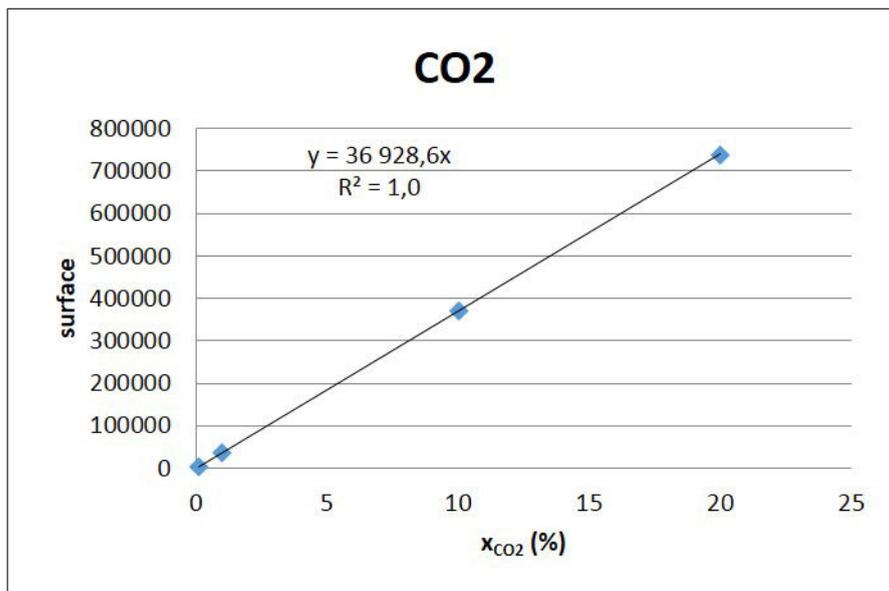


Figure A.22: Droite d'étalonnage du signal du  $\mu GC$  pour le dioxyde de carbone

## 5 Résultats expérimentaux dans le réacteur parfaitement agité

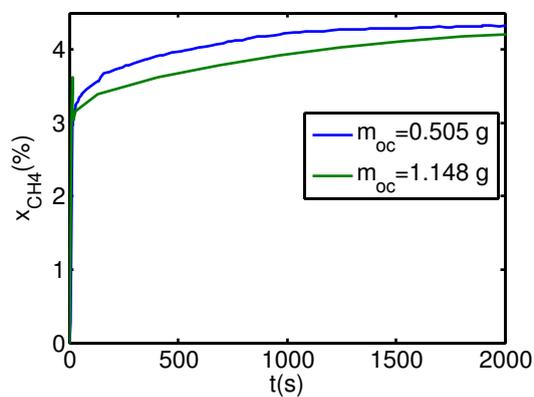
Cette section détaille les courbes expérimentales non présentées dans le corps du texte.

### 5.1 Etude de l'impact de la masse de matériau porteur d'oxygène lors de l'étape de réduction de l'oxyde de nickel

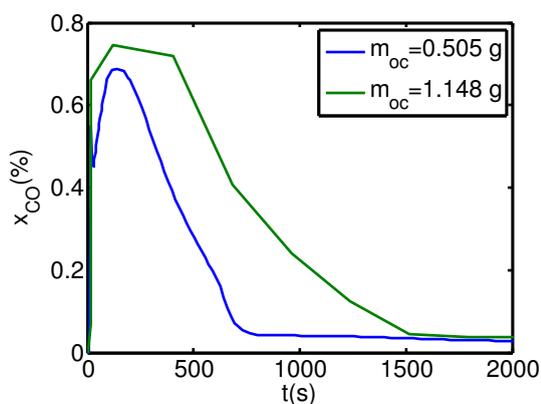
Les profils suivants (figure A.23) correspondent à la comparaison de deux expériences avec des masses de matériau porteur d'oxygène différentes (tableau A.10). La conclusion générale de cette expérience est que plus la quantité de matériau porteur d'oxygène est importante plus la conversion du méthane est importante.

n° red	Paramètres étudié	T (°C)	$x_{CH_4}$ (%)	$x_{H_2O}$ (%)	$m_{mpo}$ (g)	$Q^{in}(m^3s^{-1})$	n° ox
1	référence	~800	~5	~0,1	~0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1
8	masse de pastille				~1		7

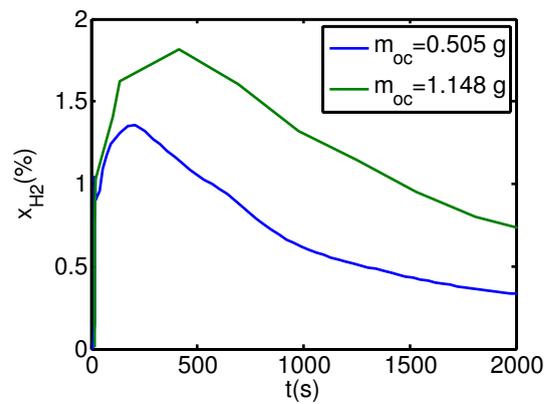
Tableau A.10: Expériences réalisées pour caractériser l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène sur l'étape de réduction



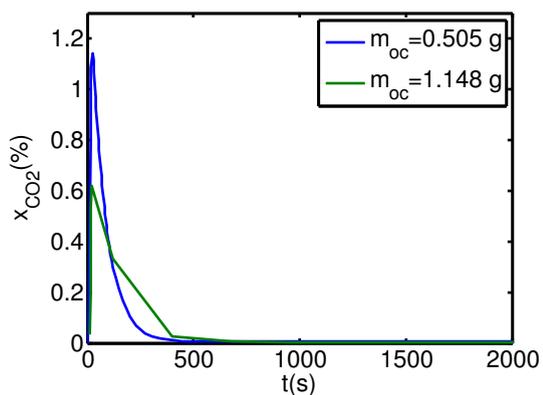
(a)



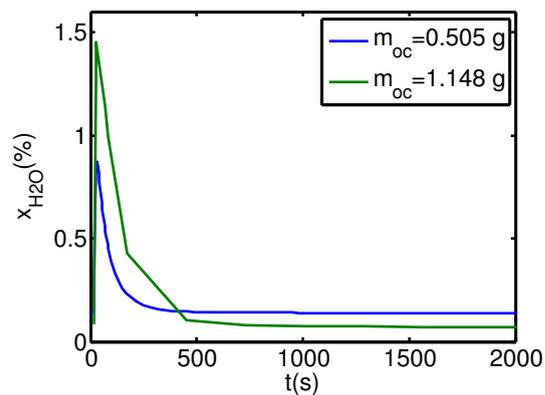
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure A.23: Évolution des profils de concentration de méthane (a), monoxyde de carbone (b), hydrogène (c), dioxyde de carbone (d) et eau (e) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape de réduction pour deux masses de matériau porteur d'oxygène différentes

## 5.2 Etude de l'impact de la masse de matériau porteur d'oxygène lors de l'étape d'oxydation du nickel réduit

En figure A.24 sont présentés les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène selon les expériences présentées dans le tableau A.11.

n° ox	Paramètres étudié	T (°C)	$x_{O_2}$ (%)	$m_{mpo}(g)$	$Q^{in}(m^3 s^{-1})$	n° red
1	référence	~800	~5	~0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	1
7	masse de pastille			~1		8

Tableau A.11: Expériences réalisées pour caractériser l'influence de la masse de matériau porteur d'oxygène sur l'étape d'oxydation

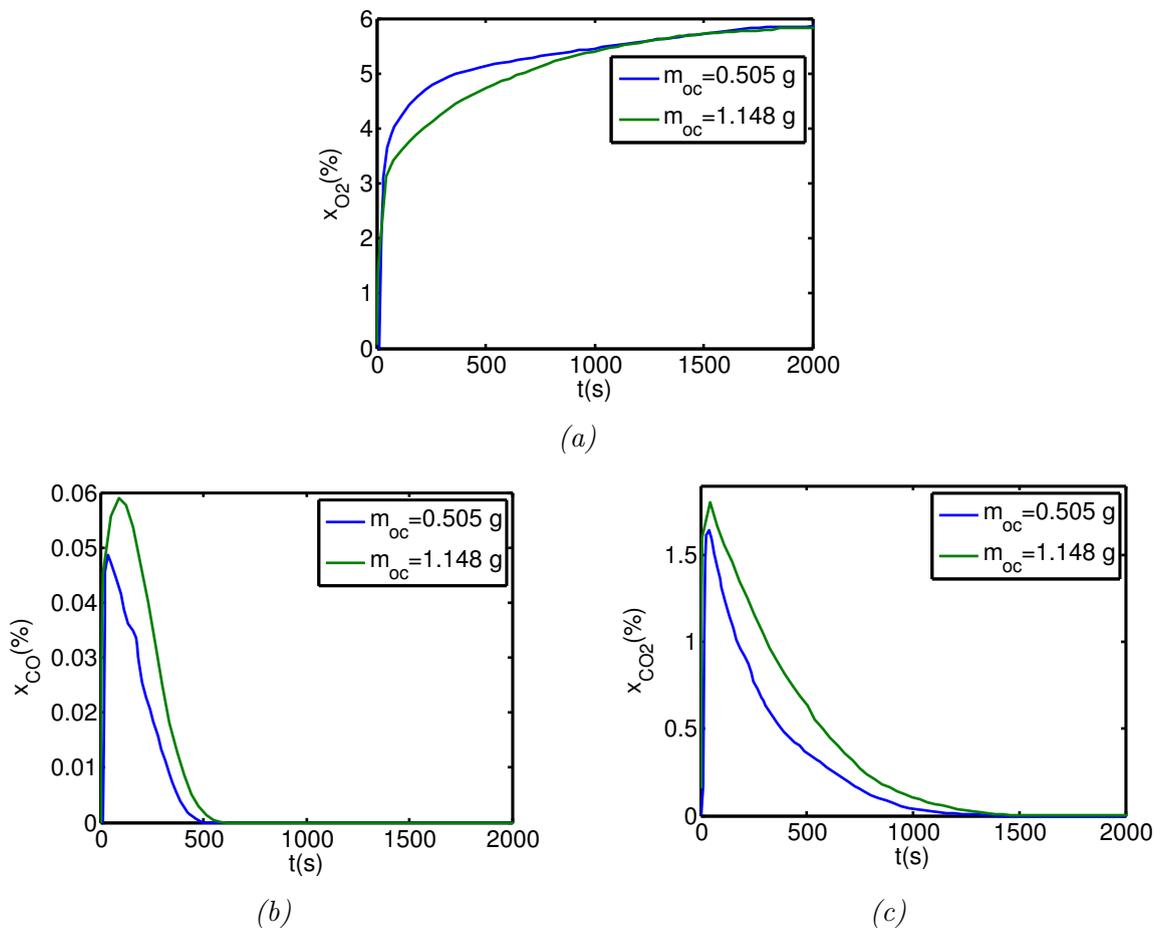


Figure A.24: Évolution des profils de concentration d'oxygène (a), monoxyde de carbone (b) et dioxyde de carbone (c) dans le réacteur parfaitement agité au cours de l'étape d'oxydation pour deux masses d'oxyde de nickel différentes

La masse de matériau porteur d'oxygène étant plus importante, lors de l'étape de réduction, une quantité plus importante de carbone a été déposée sur la pastille. Ceci implique que plus de dioxyde (figure A.24c) et de monoxyde de carbone (figure A.24b) soient dégagés lors de l'étape d'oxydation.



# Bibliographie

- [1] METSTOR.FR : La terre chauffe, consulté le 14 novembre 2012. <http://www.metstor.fr/La-Terre-chauffe.html>.
- [2] IFP énergies NOUVELLES :  $CO_2$ , consulté le 5 mars 2013. <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/partenariats/en-europe/projets-europeens/co2>.
- [3] European COMMISSION :  $CO_2$  Capture and storage projects, 2007. ISBN : 9279037242.
- [4] Cooperative Research Center for Coal in SUSTAINABLE DEVELOPMENT : Research supporting cleaner coal use, consulté le 5 mars 2013. <http://pandora.nla.gov.au/pan/64389/20080828-1328/www.ccsd.biz/index-2.html>.
- [5] IFP énergies NOUVELLES : Dalmatien, consulté le 20 juillet 2015. [http://projet.ifpen.fr/Projet/jcms/xnt\\_171290/dalmatien](http://projet.ifpen.fr/Projet/jcms/xnt_171290/dalmatien).
- [6] Direction générale de l'énergie et du CLIMAT : Rapport sur l'industrie des énergies décarbonées en 2010, chapitre Captage stockage du  $CO_2$  et valorisation, pages 81–84. 2011.
- [7] Takeshi KURAMOCHI, Andrea RAMIREZ, Wim TURKENBURG et André FAAIJ : Comparative assessment of  $CO_2$  capture technologies for carbone-intensive industrial process. Progress in Energy and Combustion Science, 38:87–112, 2012.
- [8] Enhanced capture of  $CO_2$  newsletter : Periodic activity report, 2004-2005.
- [9] Marie ANHEDEN, Benny FILLMAN et Jens WOLF : Parameter study in order to reveal critical design issues in the design for a clc power plant using solid carbon as fuel. In 1st International Conference on Chemical Looping, IFPEN France, 2010.
- [10] Corinne BÉAL, Bernd EPPLE, Anders LYNKFELT, Juan ADANEZ, Yngve LARRING, Augustin GUILLEMONT et Marie ANHEDEN : Development of metal oxides chemical looping process for coal-fired power plants. In 1st International Conference on Chemical Looping, IFPEN France, 2010.
- [11] Charles C. DEAN, John BLAMEY, Nicholas H. FLORIN, Mohamad J. AL-JEBOORI et Paul S. FENNELL : The calcium looping cycle for  $CO_2$  capture from power generation, cement manufacture and hydrogen production. Chemical Engineering Research and Design, 89:836–855, 2011.
- [12] European COMMISSION : Research & Innovation, consulté le 6 mars 2013. [http://ec.europa.eu/research/energy/eu/projects/index\\_en.cfm?allfpstype=1#projects](http://ec.europa.eu/research/energy/eu/projects/index_en.cfm?allfpstype=1#projects).

- [13] Tobias PRÖLL : Chemical looping, consulté le 12 mars 2013. <http://www.chemical-looping.at/publications.asp>.
- [14] CEA SACLAY :  $CO_2$  capture and storage : List of ongoing projects - june 2007.
- [15] Anja SCHUSTER : Calcium cycle for efficient and low cost  $CO_2$  capture in fluidized bed systems. Rapport technique, Publishable final activity report, 2009.
- [16] Stephane CARPENTIER, Arnaud DELEBARRE, Bernard DURAND, Arnold LAMBERT, Sébastien RIFFLART et Jaouad SALMI : CLCMAT project - material development for "chemical looping combustion". In 1st International Conference on Chemical Looping, IFPEN France, 2010.
- [17] Jaakko YLÄTALO, Jouni RITVANEN, Borja ARIAS, Tero TYNJÄLÄ et Timo HYPPÄNEN : 1-dimensional modelling and simulation of the calcium looping process. International Journal of Greenhouse Gas Control, 9:130–135, 2012.
- [18] Hongjing TIAN, Quingje GUO, Xuehai YUE et Yongzhuo LIU : Investigation into sulfur release in reductive decomposition of calcium sulfate oxygen carrier by hydrogen and carbon monoxide. Fuel Processing Technology, 91:1640–1649, 2010.
- [19] Lin ZHU, Peng JIANG et Junming FAN : Comparison of carbon capture igcc with chemical-looping combustion and with calcium-looping process driven by coal for power generation. Chemical Engineering Research and Design, 104:110–124, 2015.
- [20] Tobias MATTISSON, Anders LYNGFELT et Henrik LEION : Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. International Journal of Greenhouse Gas Control, 3:11–19, 2009.
- [21] Patrick MOLDENHAUER, Magnus RYDÈN, Tobias MATTISSON et Anders LYNGFELT : Chemical-looping combustion and chemical-looping with oxygen uncoupling of kerosene with Mn- and Cu-based oxygen carriers in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor. Fuel Processing Technology, 104:378–389, 2012.
- [22] Magnus RYDÈN, Anders LYNGFELT et Tobias MATTISSON :  $CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O_3$  as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU)-experiments in a continuously operating fluidized-bed reactor system. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5:356–366, 2011.
- [23] Juan ADÁNEZ, Alberto ABAD, Francisco GARCÍA-LABIANO, Pilar GAYÁN et Luis Francisco de DIEGO : Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. Chemical Engineering Science, 38:215–282, 2012.
- [24] Enhanced capture of  $CO_2$  newsletter,, May 2006.
- [25] Iqbal ABDULALLY, Corinne BEAL, Herbert ANDRUS, Bernd EPPLE, Anders LYNGFELT et Bruce LANI : Alstom's chemical looping prototypes, program update. In 37th International Technical conference on clean Coal & Fuel Systems, 2012, Clearwater, Florida, U.S.A.
- [26] Paul CHO, Tobias MATTISSON et Anders LYNGFELT : Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Fuel, 83:1215–1225, 2004.
- [27] Erik JERNDAL, Tobias MATTISSON et Anders LYNGFELT : Thermal analysis of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Research and Design, 54(A9): 795–806, 2006.

- [28] Magnus RYDÉN, Marcus JOHANSSON, Erik CLEVERSTAM, Anders LYNKFELT et Tobias MATTISSON : Ilemnite with addition of NiO as oxygen carrier for chemical-looping combustion. Fuel, 89:3523–3533, 2010.
- [29] Qamar ZAFAR, Tobias MATTISSON et Börje GEVERT : Integrated hydrogen and power production with  $CO_2$  capture using chemical-looping reforming-redox reactivity of particles of CuO,  $Mn_2O_3$ , NiO and  $Fe_2O_3$  using  $SiO_2$  as a support. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44:3485–3496, 2005.
- [30] Haibo ZHAO, Liming LIU, Baowen WANG, Di XU, Linlin JIANG et Chuguang ZHENG : Sol-gel-derived  $NiO/NiAl_2O_4$  oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char. Energy & Fuels, 22:898–905, 2008.
- [31] Shuai WANG, Jianmin GAO, Huilin LU, Goudong LIU, Pengfei XU et Liyan SUN : Simulation of flow behavior of particles by cluster structure-dependent drag coefficient model for chemical looping combustion process : Air reactor modeling. Fuel Processing Technology, 104:219–233, 2012.
- [32] Anders LYNKFELT, Bo LECKNER et Tobias MATTISSON : A fluidized-bed combustion process with inherent  $CO_2$  separation ; application of chemical-looping combustion. Chemical Engineering Science, 56:3101–3113, 2001.
- [33] Carl LINDERHOLM, Ana CUADRAT et Anders LYNKFELT : Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10  $kW_{th}$  pilot-batch tests with five fuels. Energy Procedia, 4:385–392, 2011.
- [34] Henrik LEION, Tobias MATTISSON et Anders LYNKFELT : The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion. Fuel, 86:1947–1958, 2007.
- [35] Henrik LEION, Erik JERNDAL, britt MARIE STEENARI, Simon HERMANSSON, Mikael ISRAELSSON, Erik JANSSON, Martin JOHANSSON, Rebecka THUNBERG, Albin VADENBO, Tobias MATTISSON et Anders LYNKFELT : Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers. Fuel, 88:1945–1954, 2009.
- [36] Martin KELLER, Henrik LEION, Tobias MATTISSON et Anders LYNKFELT : Gasification inhibition in chemical-looping combustion with solid fuels. Combustion and Flame, 158:393–400, 2011.
- [37] Eva JOHANSSON, Tobias MATTISSON, Anders LYNKFELT et Hilmer THUNMAN : A 300 W laboratory reactor system for chemical-looping combustion with particle circulation. Fuel, 85:1428–1438, 2006.
- [38] Pilar GAYÁN, Carmen Rosa FORERO, Luis Francisco de DIEGO, Alberto ABAD, Francisco GARCÍA-LABIANO et Juan ADÁNEZ : Effect of gas composition in chemical-looping combustion with copper-based oxygen carriers : Fate of light hydrocarbons. International Journal of Greenhous, 4:13–22, 2010.
- [39] Ana CUADRAT, Alberto ABAD, Francisco GARCÍA-LABIANO, Pilar GAYÁN, Luis Francisco de DIEGO et Juan ADÁNEZ : Effect of operating conditions in chemical-looping combustion of coal in a 500  $W_{th}$  unit. International Journal of Greenhouse Gas control, 6:153–163, 2012.
- [40] Ana CUADRAT, Alberto ABAD, Luis Francisco de DIEGO, Francisco GARCÍA-LABIANO, Pilar GAYÁN et Juan ADÁNEZ : Prompt considerations on the design

- of chemical-looping combustion of coal from experimental tests. Fuel, 97:219–232, 2012.
- [41] Yan CAO et Wei-Ping PAN : Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis. Ener, 20:1836–1844, 2006.
- [42] Nicolas BERGUERAND et Anders LYNKFELT : Operation in a 10  $kW_{th}$  chemical-looping combustor for solid fuel-testing with a mexican petroleum coke. Energy Procedia, 1:407–414, 2009.
- [43] Golnar AZIMI, Martin KELLER, Amin MEHDIPOOR et Henrik LEION : Experimental evaluation and modeling of steam gasification and hydrogen inhibition in chemical-looping combustion with solid fuel. International Journal of Green, 11:1–10, 2012.
- [44] Alberto ABAD, Tobias MATTISSON, Anders LYNKFELT et Magnus RYDÉN : Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. Fuel, 85:1174–1185, 2006.
- [45] Magnus RYDÉN et Mehdi ARJMAND : Continuous hydrogen production via the steam-iron reaction by chemical looping in a circulating fluidized-bed reactor. International Journal of Hydrogen Energy, 37:4843–4854, 2012.
- [46] Haiming GU, Laihong SHEN, Zhaoping ZHONG, Yufei ZHOU, Weidong LIU, Xin NIU, Huijun GE, Shouxi JIANG et Lulu WANG : Interaction between biomass ash and iron ore oxygen carrier during chemical looping combustion. Chemical Engineering Journal, 277:70–78, 2015.
- [47] Calin-Cristian CORMOS : Biomass direct chemical looping for hydrogen and power co-production : Process configuration, simulation, thermal integration and techno-economic assessment. Fuel Processing Technology, 137:16–23, 2015.
- [48] Fanxing LI, Liang ZENG et Liang-Shih FAN : Biomass direct chemical looping process : process simulation. Fuel, 89:3773–3784, 2010.
- [49] Luis Francisco de DIEGO, Anabel SERRANO, Francisco GARCÁ-LABIANO, Enrique GARCÁ-DÍEZ, Alberto ABAD, Pilar GAYÁN et Juan ADÁNEZ : Bioethanol combustion with  $CO_2$  capture in a 1  $kW_{th}$  chemical looping combustion prototype : suitability of the oxygen carrier. Chemical Engineering Journal, 283:1405–1413, 2016.
- [50] Francisco GARCÁ-LABIANO, Enrique GARCÁ-DÍEZ, Luis Francisco de DIEGO, Anabel SERRANO, Alberto ABAD, Pilar GAYÁN, Juan ADÁNEZ et Juan Alberto Chavez RUIZ : Syngas/ $H_2$  production from bioethanol in a continuous chemical-looping reforming prototype. Fuel Processing Technology, 137:24–30, 2015.
- [51] Magnus RYDÉN, Patrick MOLDENHAUER, Tobias MATTISSON, Anders LYNKFELT, Mourad YOUNES, Tidjani NIASS, Bandar FADHEL et Jean-Pierre BALLAGUET : Chemical-looping combustion with liquid fuels. Energy Procedia, 37:654–661, 2013.
- [52] Mehdi JAFARIAN, Maziar ARJOMANDI et Graham J. NATHAN : The energetic performance of a novel hybrid solar thermal & chemical looping combustion plant. Applied Energy, 132:74–85, 2014.
- [53] Mingchen TANG, Long XU et Maohong FAN : Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming : A review. Applied Energy, 151:143–156, 2015.

- [54] Shiyi CHEN, Wenguo XIANG, Zhipeng XUE et Xiaoyan SUN : Experimental investigation of chemical looping hydrogen generation using iron oxides in a batch fluidized bed. Proceedings of the Combustion Institute, 33:2691–2699, 2011.
- [55] Won Chul CHO, Myung Won SEO, Sang Done KIM, Kyoung Soo KANG, Ki Kwang BAE, Change Hee KIM, Seong Uk JEONG et Chu Sik PARK : Reactivity of iron oxide as an oxygen carrier for chemical-looping hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 37:16852–16863, 2012.
- [56] Saurabh BAHVSAR, Michelle NAJERA, Rahul SOLUNKE et Gotz VESER : Chemical looping : To combustion and beyond. Catalysis Today, 228:96–105, 2014.
- [57] Maria ORTIZ, Fausto GALLUCCI, Frans SNIJKERS, Jasper van NOYEN, Eric LOURADOUR, Didier TOURNIGANT et Martin van SINT ANNALAND : Development and testing of ilmenite granules for packed bed chemical-looping combustion. Chemical Engineering Journal, 245:228–240, 2014.
- [58] Zhiquan ZHOU, Lu HAN et George M. BOLLAS : Kinetics of NiO reduction by  $H_2$  and Ni oxidation at conditions relevant to chemical-looping combustion and reforming. International Journal of Hydrogen Energy, 39:8535–8556, 2014.
- [59] Paul HAMERS, Fausto GALLUCCI, Gareth WILLIAMS et Martin van SINT ANNALAND : Experimental demonstration of CLC and the pressure effect in packed bed reactors using  $NiO/CaAl_2O_4$  as oxygen carrier. Fuel, 159:828–836, 2015.
- [60] François-Xavier CHIRON, Gregory S. PATIENCE et Sebastien RIFFLART : Hydrogen production through chemical looping using  $NiO/NiAl_2O_4$  as oxygen carrier. Chemical Engineering Science, 66:6324–6330, 2011.
- [61] José Antonio MEDRANO, Paul HAMERS, Gareth WILLIAMS, Martin van SINT ANNALAND et Fausto GALLUCCI :  $NiO/CaAl_2O_4$  as active oxygen carrier for low temperature chemical looping applications. Applied Energy, 158:86–96, 2015.
- [62] Mahdi M. YAZDANPANA, Ann FORRET, Thierry GAUTHIER et Arnaud DELEBARRE : Modeling of  $CH_4$  combustion with  $NiO/NiAl_2O_4$  in a 10  $kW_{th}$  clc pilot plant. Applied Energy, 113:1933–1944, 2014.
- [63] Fanxing LI, Siwei LUO, Zhenchao SUN, Xiaoguang BAO et Liang-Shih FAN : Role of metal oxide support in redox reactions of iron oxide for chemical looping applications : experiments and density functional theory calculations. Energy & Environmental Science, 4:3661–3667, 2011.
- [64] Tobias MATTISSON, Juan ADÁNEZ, Tobias PROELL, Rein KUUSIK, Corinne BEAL, Jan ASSINK, Frans SNIJKERS et Anders LYNGBELT : Chemical-looping combustion  $CO_2$  ready gas power. Rapport technique, CLC Gas Power, 2008.
- [65] Junichiro OTOMO, Syunsuke ISOGAI, Fumihiko KOSAKA, Yoshito OSHIMA et Hiroyuki HATANO : Effect of oxide ion and mixed conductors as supports on metal oxide redox kinetics in chemical looping systems. In 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical Looping, Goteborg, Sweden, september 9-11 2014.
- [66] Laihong SHEN, Jiahua WU, Zhengping GAO et Jun XIAO : Reactivity deterioration of  $NiO/Al_2O_3$  oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10  $kW_{th}$  reactor. Combustion and Flame, 156:1377–1385, 2009.

- [67] Jennifer E. READMAN, Anja OLAFSEN, Jens B. SMITH et Richard BLOM : Chemical looping combustion using  $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$  : mechanisms and kinetics of reduction-oxidation (red-ox) reactions from in situ powder X-ray diffraction and thermogravimetry experiments. Energy & Fuels, 20:1382–1387, 2006.
- [68] Yngve L. M. PISHAHANG, Martin F. SUNDING et Konstantinos TSAKALAKIS : Fe-Mn based minerals with remarkable redox characteristics for chemical looping combustion. Fuel, 159:169–178, 2015.
- [69] Enhanced capture of  $\text{CO}_2$  newsletter, February 2006.
- [70] Luis Francisco de DIEGO, Francisco GARCÁ-LABIANO, Pilar GAYÁN, Javier CELAYA, José M. PALACIOS et Juan ADÁNEZ : Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a  $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  oxygen carrier. Fuel, 86:1036–1045, 2007.
- [71] Liang-Shih FAN : Chemical looping technology. In Columbia University, The Ohio State University, 2014.
- [72] Sung Real SON et Sang Done KIM : Chemical-looping combustion with  $\text{NiO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in a thermobalance and circulating fluidized bed reactor with double loops. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45:2689–2696, 2006.
- [73] Juan ADÁNEZ, Cristina DUESO, Luis Francisco de DIEGO, Francisco GARCÁ-LABIANO, Pilar GAYÁN et Alberto ABAD : Methane combustion in a 500 Wth chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier. Energy & Fuels, 23:130–142, 2009.
- [74] Harald KRUGGEL-EMDEN, Frantisek STEPANEK et Ante MUNJIZA : Acompreactor study of reaction model applied for chemical looping combustion. Chemical Engineering Research and Design, 89:2715–2727, 2011.
- [75] Mohammad M. HOSSAIN et Hugo I. de LASA : Chemical-looping combustion (CLC) for inherent  $\text{CO}_2$  separation—a review. Chemical Engineering Science, 63:4433–4451, 2008.
- [76] Ho-Jung RYU, Dal-Hee BAE, Keun-Hee HAN, Seung-Yong LEE, Gyoung-Tae JIN et Jeong-Hoo CHOI : Oxidation and reduction characteristics of oxygen carrier particles and reaction kinetics by unreacted core model. Korean Journal of Chemical Engineering, 18(6):831–837, 2001.
- [77] Ion ILIUTA, Raul TAHOSES, Gregory S. PATIENCE, Sebastien RIFFLART et Francis LUCK : Chemical-looping combustion process : kinetics and mathematical modeling. AIChE Journal, 56, No.4:1063–1079, 2010.
- [78] Alberto GÓMEZ-BAREA et Pedro OLLERO : An approximate method for solving gas-solid non-catalytic reactions. Chemical Engineering Science, 61:3725–3735, 2006.
- [79] Luis Francisco de DIEGO, Francisco GARCÁ-LABIANO, Juan ADÁNEZ, Pilar GAYÁN, Alberto ABAD, Beatriz Martinez CORBELLA et Jose María PALACIOS : Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Fuel, 83:1749–1757, 2004.
- [80] Kelly E. SEDOR, Mohammad M. HOSSAIN et Hugo I. de LASA : Reduction kinetics of a fluidizable nickel-alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion. The Canadian Journal Of Chemical Engineering, 86:323–334, 2008.

- [81] Lucia BLAS, Sophie DORGE, Laure MICHELIN, Patrick DUTOURNIÉ, Arnold LAMBERT, David CHICHE et Stéphane BERTHOLIN : Influence of the regeneration conditions on the performances and the microstructure modifications of  $NiO/NiAl_2O_4$  for chemical looping combustion. Fuel, 153:284–293, 2015.
- [82] Alberto GÓMEZ-BAREA, Pedro OLLERO et Ricardo ARJONA : Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects. Fuel, 84: 1695–1704, 2005.
- [83] Matthieu FLEYS, Wenjuan SHAN, Yves SIMON et Paul-Marie MARQUAIRE : Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over  $La_2O_3$  catalyst. Part 1 : experimental results. Industrial & Engineering Chemistry Research, 46:1063–1068, 2007.
- [84] R. DAVID et D. MATRAS : Construction and extrapolation laws of self-stirred reactors by means of gas jets. Canadian Journal Of Chemical Engineering, 53(3): 297–300, 1975.
- [85] Céline HOGNON, Yves SIMON et Paul-Marie MARQUAIRE : Hydrogen production by homogeneous partial oxidation of propane. Energy and Fuels, 26:1496–1508, 2012.
- [86] Jean TRANCHANT : Chromatographie en phase gazeuse - symbolique. grandeurs de rétention. Techniques de l'ingénieur, (P1485), 1996.
- [87] National Institut of STANDARDS et TECHNOLOGY : Water - phase change data, juillet 2015. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>.
- [88] Gerald KOGLBAUER et Martin WENDLAND : Water vapor concentration enhancement in compressed humid nitrogen, argon, and carbon dioxide measured by fourier transform infrared spectroscopy. Journal of Chemical & Engineering Data, 53:77–82, 2008.
- [89] François-Xavier CHIRON et Gregory S. PATIENCE : Steam carbon gasification of nickel based oxygen carrier. Fuel, 90:2461–2466, 2011.
- [90] Tobias MATTISSON, Marcus JOHANSSON et Anders LYNGBELT : The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Fuel, 85:736–747, 2006.
- [91] Cristina DUESO, Maria ORTIZ, Alberto ABAD, Francisco GARCÁ-LABIANO, Luis Francisco de DIEGO, Pilar GAYÁN et Juan ADÁNEZ : Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. Chemical Engineering Journal, 188:142–154, 2012.
- [92] Javier I. VILLACAMPA, Carlos ROYO, Eva ROMEO, Javier A. MONTOYA, Paz Del ANGEL et Antonio MONZON : Catalytic decomposition of methane over  $Ni - Al_2O_3$  coprecipitated catalysts reaction and regeneration studies. Applied Catalysis, A : General, 252:363–383, 2003.
- [93] René DAVID, Jean-Léon HOUZELOT et Jacques VILLERMAUX : A novel and simple jet-stirred reactor for homogeneous and heterogénéous reactions with short residence times. Chemical Engineering Science, 34:867–876, 1979.
- [94] Céline HOGNON : Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.

## BIBLIOGRAPHIE

- [95] J. SZEKELY, J.W. EVANS et H.Y. SOHN : Gas-solid reactions. Academic Press, 23(4):612, 1977.
- [96] A. ABAD, J. ADANEZ, F. GARCÁ-LABIANO, L. F. de DIEGO, P. GAYÁN, P. KOLBITSCH et T. PROLL : CLC modeling : the fuel reactor at fast fluidization - conversion of  $CH_4$  using a NiO-based oxygen carrier in a 140 kWth unit. In Proc. 1st Int Conf on chemical looping., IFPEN France, 2010.
- [97] Reaction-web, aout 2015. <http://www.crct.polymtl.ca/reacweb.htm>.
- [98] Jacques VILLERMAUX : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, chapitre 8, pages 326–334. TEC & DOC Lavoisier, 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée édition, 21 septembre 1993.
- [99] Charles NEWEY et Graham WEAVER : Materials principles and practice : Electronic materials manufacturing with materials structural materials. Elsevier, 2013 p 356.
- [100] Nassima SAHLI, Corinne PETIT, Anne-Cécile ROGER, Alain KIENNEMANN, Suzanne LIBS et Mohammed M. BETTAHAR : Ni catalysts from  $NiAl_2O_4$  spinel for  $CO_2$  reforming of methane. Catalysis Today, 113:187–193, 2006.
- [101] Ersan USTUNDAG, Zhenjun ZHANG, M. L. STOCKER, Partha RANGASWAMY, Mark A. M. BOURKE, Shanthi SUBRAMANIAN, Kurt E. SICKAFUS, J. A. ROBERTS et Stephen L. SASS : Influence of residual stresses on the evolution of microstructure during the partial reduction of  $NiAl_2O_4$ . Materials Science and Engineering, A238: 50–65, 1997.
- [102] Guy BOUCHOUX et Michel SABLIER : Spectrométrie de masse - principe et appareillage. Techniques de l'ingénieur, (P2645), 2005.