

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

ÉTUDE DES PERFORMANCES ET DE LA
DÉSACTIVATION PAR EMPOISONNEMENT AU
SOUFRE DU CATALYSEUR SPINELLE
Ni-UGSO : CAS DU REFORMAGE
AUTOTHERMIQUE DU MÉTHANE

Thèse de doctorat
Spécialité : génie chimique

Frank Blondel DEGA

Jury : Prof. Nicolas ABATZOGLOU (directeur de recherche)
Prof. Nadi BRAIDY (codirecteur de recherche)
Prof. Clémence FAUTEUX-LEFEBVRE
Prof. Jean-Michel LAVOIE
Prof. François GITZHOFER

Au Très Haut, le Dieu invisible

À mon père[†]

RÉSUMÉ

L'utilisation des énergies fossiles est de plus en plus croissante et du fait que ces réserves soient épuisables, le monde se tourne de plus en plus vers d'autres sources d'énergie, dans le but de diversifier les sources et ralentir la consommation des sources fossiles.

La production et l'utilisation de l'hydrogène s'inscrivent dans ce mouvement de transition énergétique. Ayant diverses applications, l'hydrogène est de plus en plus utilisé et représente un élément important dans le secteur énergétique. Si divers procédés permettent de produire cette molécule, le reformage à la vapeur du méthane reste à l'heure actuelle le procédé qui permet de produire 94% de l'hydrogène mondial.

Les travaux réalisés ont pour but de produire l'hydrogène pour diverses applications, parmi lesquelles les piles à combustible. Le reformage du méthane peut se faire de plusieurs façons : à la vapeur, à sec ou par oxydation partielle. Aussi, ces procédés nécessitent l'usage de catalyseur afin d'améliorer la cinétique et la productivité de la réaction.

Les scientifiques mènent des recherches autour de divers catalyseurs afin de trouver ceux qui coûteraient moins chers et présenteraient de bonnes performances catalytiques lors du reformage du méthane. C'est dans cette optique que s'inscrivent les travaux réalisés tout au long de ce doctorat.

Un résidu minier nommé UGSO (Upgraded Slag Oxides) constituant un déchet provenant d'une unité de production de scorie de titane nommée UGS (Upgraded Slag), a été utilisé pour préparer un catalyseur en y ajoutant du nitrate de nickel hexahydraté, par la méthode de préparation à l'état solide améliorée. Le catalyseur obtenu, nommé Ni-UGSO (breveté) a montré des propriétés remarquables lors de divers procédés de reformage du méthane ou d'huiles pyrolytiques.

Le premier objectif des travaux de cette recherche consistait à déterminer les conditions autothermiques pour lesquelles le Ni-UGSO présenterait de bonnes performances catalytiques. Aussi, il convenait d'apporter une explication préliminaire à l'activité observée du catalyseur. Le deuxième objectif consistait à étudier la désactivation du catalyseur Ni-UGSO et diverses méthodes de régénération de ce catalyseur.

Il en ressort des expériences qu'aux conditions autothermiques : 850°C, pression atmosphérique, $CH_4/CO_2 = 3$ et $CH_4/O_2 = 2$ (ratios molaires), débit volumique des réactifs de 4500 +/- 100 ml/(h.g_{cat}), le catalyseur présente une bonne activité et une bonne stabilité sur 2 jours de réaction. Le méthane est converti à 99% et des rendements de 98% et 95% en H₂ et CO respectivement sont obtenus. De façon préliminaire, l'activité du catalyseur serait liée à un effet synergétique du nickel métallique, de la solution solide NiO-MgO, des oxydes NiO et MgO et du spinelle MgAl₂O₄. Ces éléments constituent le Ni-UGSO aux conditions autothermiques déterminées. L'étude de la désactivation du Ni-UGSO a montré que comparé aux catalyseurs rapportés dans la littérature, le Ni-UGSO, exposé à 275 ppm de H₂S ne se désactive pas complètement, sur la durée du test (la conversion du méthane décroît de 99 à 40%). Une fois le catalyseur désactivé, la méthode de régénération permettant de récupérer intégralement l'activité initiale du catalyseur est la calcination à 900 °C, en présence d'oxygène. Celle-ci reforme les spinelles initiaux du Ni-UGSO, en assurant une distribution atomique du nickel.

Mots clés : catalyseur, spinelle, Ni-UGSO, reformage autothermique, désactivation, régénération.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier énormément mon directeur de recherche, le professeur Nicolas Abatzoglou de m'avoir offert cette grande opportunité d'apprentissage. Merci pour la supervision générale de ce projet, pour les conseils et pour toutes les connaissances scientifiques et les qualités humaines que j'ai acquises grâce à vous, tout au long de mon doctorat.

Je remercie également le professeur Nadi Braïdy pour la codirection de ce projet, le support académique et scientifique.

Je remercie le professeur François Gitzhofer pour ses conseils et sa contribution importante à mon projet.

Je tiens à remercier également toutes les personnes qui m'ont apporté un soutien scientifique et technique contribuant à la bonne réalisation de mon projet : Mostafa Chamoumi, Jasmin Blanchard, Stéphane Gutierrez, Carl Saint-Louis, Charles Bertrand et Serge Gagnon.

Merci spécial à mes collègues et amis Edwin Rodriguez et Francis Lavoie pour leur aide lors de la rédaction de ce document.

Merci à France Auclair, Louise Carbonneau, Sylvie Lebrun et Michèle Prévost pour votre disponibilité au sein de la faculté et votre gentillesse.

Merci à mes collègues Abir Azara, Salma Belbessai, Mahamadou Dembelé, Ines Achouri, Abdoullah Ly, Komlan Koumbogle.

Un spécial merci à mes amis Patricia Domkam, Amine Bali, Yuwei Zhang et Aghiles Begriche. Merci pour votre soutien et pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci à mes frères et sœurs Dega: Carlette, Cynthia, Jeanny, Jossy et Loïc. Merci pour vos encouragements et votre présence dans ma vie.

Spécial merci à Blério, William, Uri, Sonia avec qui j'ai partagé mon quotidien à Sherbrooke durant toute cette période.

Un merci est adressé à Cédric, Laurent, Fany, Gastine, Maurice, Victoire, Abbé Jean-Pierre, Léopold Sabzé, Brigitte et Pierre Demaret, Micheline Husson, Ange-Cédric, Rudy, Rodrigue pour leurs encouragements.

Merci à mes grands-parents Jeanine Dongmo, Régine Dega et Étienne Momo. Je vous aime.

Merci à mes neveux et nièces : Kyne, Alexis, Kylan, Malia, Kenza, Kaavya, Josée et Aïna pour la joie et la bonne humeur dont vous m'avez animé chaque week-end.

Merci à ma mère Édith Dega pour son soutien inconditionnel. Merci d'avoir toujours été présente pour moi.

Merci au seigneur, pour cette merveille qu'il a faite. Merci pour la consécration.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	i
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DE FIGURES	vii
LISTE DE TABLEAUX	x
LISTE DES SYMBOLES	xi
LISTE DES ACRONYMES	xii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	14
1.1 CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE.....	14
1.3 OBJECTIFS DU PROJET DE RECHERCHE.....	15
1.4 QUESTIONS DE RECHERCHE.....	16
1.5 HYPOTHÈSES.....	17
1.7 PLAN DU DOCUMENT.....	18
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART	20
2.1 CONTEXTE ACTUEL DES ÉNERGIES FOSSILES.....	20
2.2 L'HYDROGÈNE.....	22
2.3 UTILISATION DE L'HYDROGÈNE COMME VECTEUR ÉNERGÉTIQUE	23
2.4 LES PROCÉDÉS DE REFORMAGE (CAS DU MÉTHANE)	26
2.4.1 <i>Le reformage à la vapeur</i>	27
2.4.2 <i>Le reformage à sec</i>	28
2.4.3 <i>Le reformage par oxydation partielle (POX)</i>	29
2.4.4 <i>Le reformage mixte (autothermique)</i>	30
2.5 PRODUCTION INDUSTRIELLE D'HYDROGÈNE PAR REFORMAGE CATALYTIQUE	32
2.5.1 <i>Les technologies du reformage à la vapeur</i>	32
2.5.2 <i>Les catalyseurs du reformage à la vapeur industriel</i>	33
2.5.3 <i>Autre type de reformage en développement : le reformage à sec</i>	35
2.6 LES CATALYSEURS DU REFORMAGE À SEC DU MÉTHANE.....	36
2.7 RÔLE ET NATURE DU SUPPORT	39
2.8 LA STRUCTURE SPINELLE.....	41
2.9 LA SOLUTION SOLIDE NiO-MGO	43
2.10 LA DÉSACTIVATION DES CATALYSEURS DU REFORMAGE	45
2.11 LA RÉGÉNÉRATION DES CATALYSEURS.....	48
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	53

3.1	LE CATALYSEUR Ni-UGSO.....	53
3.1.1	<i>Origine du résidu UGSO (Upgraded Slag Oxides).....</i>	53
3.1.2	<i>Préparation des spinelles NiAl₂O₄ et NiFe₂O₄.....</i>	54
3.1.3	<i>Préparation du catalyseur Ni-UGSO</i>	56
3.1.4	<i>Caractérisation du Ni-UGSO</i>	58
3.2	LE MONTAGE RÉACTIONNEL	59
3.3	LES PLANS EXPÉRIMENTAUX	60
3.4	LES CALCULS	62
CHAPITRE 4 Reformage à sec autothermique du méthane utilisant un catalyseur nickel spinelle préparé à partir d'un résidu minier à valeur négative		64
4.1	AVANT-PROPOS	64
4.2	DRY AUTOETHERMAL REFORMING OF METHANE WITH A NICKEL SPINELLIZED CATALYST PREPARED FROM A NEGATIVE VALUE METALLURGICAL RESIDUE.	66
4.2.1	<i>Abstract</i>	66
4.2.2	<i>Introduction</i>	67
4.2.3	<i>Material and methods</i>	70
4.2.4	<i>Results and discussion</i>	73
4.2.5	<i>Conclusion.....</i>	90
4.2.6	<i>Acknowledgments</i>	91
4.2.7	<i>Appendix.....</i>	91
CHAPITRE 5 EMPOISONNEMENT AU H₂S DU Ni-UGSO ET ÉTUDE DE SA RÉGÉNÉRATION		94
5.1	AVANT-PROPOS	94
5.2	H ₂ S POISONING AND REGENERATION OF A NICKEL SPINELLIZED CATALYST PREPARED FROM WASTE METALLURGICAL RESIDUES, DURING DRY AUTOETHERMAL METHANE REFORMING.....	96
5.2.1	<i>Abstract</i>	96
5.2.2	<i>Introduction</i>	97
5.2.3	<i>Methodology, materials and simulation.....</i>	98
5.2.4	<i>Experimental set-up and operation protocol.....</i>	101
5.2.5	<i>Results.....</i>	102
5.2.6	<i>Discussion</i>	122
5.2.7	<i>Conclusion.....</i>	124
5.2.8	<i>Acknowledgments</i>	124
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....		126
6.1	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	126

6.2	RECOMMANDATIONS	128
ANNEXE 1.	INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES POUR LE CHAPITRE 6	130
A.1.1	SIMULATION FACTSAGE : CALCUL ET COMPARAISON DES BESOINS ÉNERGÉTIQUES ENTRE LE REFORMAGE À LA VAPEUR INDUSTRIEL ET LE REFORMAGE À SEC AUTOOTHERMIQUE.....	130
A.1.2	CONVERSION DU MÉTHANE À L'ÉQUILIBRE À PRESSION VARIABLE.....	131
RÉFÉRENCES	132

LISTE DE FIGURES

Figure 2.1.	Réserves mondiales de combustibles fossiles, en milliards de tonnes équivalent pétrole [1].....	20
Figure 2.2.	Émissions annuelles de CO ₂ de 1960 à 2016 [3].	21
Figure 2.3.	Répartition de la production et de la consommation d'hydrogène dans le monde en 2015 [5].....	23
Figure 2.4.	Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible [10].....	25
Figure 2.5.	Une voiture à hydrogène [12].	25
Figure 2.6.	Un bus à hydrogène lancé par la compagnie Citaro en 2006 [7].	26
Figure 2.7.	Unité pilote de reformage à sec lancé par LINDE en 2016 [41].	36
Figure 2.8.	Structure spinelle AB ₂ O ₄ [11].	43
Figure 2.9.	La solution solide NiO-MgO [81].	44
Figure 2.10.	La formation de carbone sur le support et le métal actif [94].	46
Figure 2.11.	Adsorption du soufre sur un atome de nickel [105].	47
Figure 2.12.	Mécanismes de désactivation par frittage [94].	48
Figure 3.1.	Oxydes UGSO (UGSO) [11].	53
Figure 3.2.	Unité de production Rio Tinto Fer & Titane générant la scorie UGSO [11]. ..	54
Figure 3.3.	Schéma bloc de la préparation du Ni-UGSO par réaction à l'état solide améliorée [11].	57
Figure 3.4.	Montage réactionnel.....	60
Figure 4.1	Differential reactor setup used for ATDR.	71
Figure 4.2.	XRD of fresh Ni-UGSO.....	73
Figure 4.3.	SEM and EDX of fresh Ni-UGSO.....	74

Figure 4.4.	Variation of enthalpy of reaction with molar CH ₄ /O ₂ .	75
Figure 4.5.	Variation of enthalpy of reaction with temperature.	76
Figure 4.6.	Conversions of CH ₄ and yields of products at thermodynamic equilibrium, CH ₄ /CO ₂ = 3 and CH ₄ /O ₂ = 1, 2 & 3.	78
Figure 4.7.	CH ₄ conversions at 800°C and 850 °C.	79
Figure 4.8.	CH ₄ conversions at 800°C and 850 °C for (A), (B) and (C).	80
Figure 4.9.	H ₂ yield at 800°C and 850 °C for (A), (B) and (C).	81
Figure 4.10.	Conversions & Yields for (B), DATR at 850 °C, 2 days of reaction.	82
Figure 4.11.	SEM analysis of used catalysts (A), (B) and (C).	86
Figure 4.12.	XRD of used catalysts (A), (B) and (C).	87
Figure 4.13.	TGA results of used (A), (B) and (C) catalysts.	88
Figure 5.1.	Differential reactor setup used for ATDR.	102
Figure 5.2.	Diagram of performed experiments.	105
Figure 5.3.	CH ₄ & CO ₂ Conversions, H ₂ & CO Yields during activation, deactivation and self-regeneration.	106
Figure 5.4.	CH ₄ & CO ₂ Conversions, H ₂ & CO Yields during activation, deactivation, calcination and reactivation.	107
Figure 5.5.	Ni-UGSO in line XRD activation, deactivation, calcination and reactivation.	110
Figure 5.6.	First and last scan of each step of the in line XRD showed in figure 7.	111
Figure 5.7.	SEM results of A, B, C, D, E and F.	120
Figure 5.8.	TGA results of A, B, C, D, E, F Ni-UGSO states.	121
Figure A.1.	Comparaison des besoins énergétiques entre le reformage à la vapeur et le reformage à sec autothermique.	130

Figure A.2. Conversion du méthane à l'équilibre en fonction de la pression d'opération de
ATDR..... 131

LISTE DE TABLEAUX

Table 4.1. Mass composition of UGSO residue.....	71
Table 4.2. Enthalpies of the reaction.....	77
Table 4.3. Mole balance of DATR with (A), (B) &(C) at 850 °C.	82
Table 4.4. BET surface area, pore volume of fresh and used (A), (B) and (C) catalysts.....	86
Table 4.5. Mass balance of ATDR with (A) at 850 °C.....	91
Table 4.6. Mass balance of ATDR with (B) at 850 °C.	92
Table 4.7. Mass balance of ATDR with (C) at 850 °C.	92
Table 5.1. Mass composition of UGSO residue.....	99
Table 5.2. Thermodynamic equilibrium results.	101
Table 5.3. Mass balance of C, O, and H for activation, deactivation and reactivation.....	108
Table 5.4. BET results of A, B, C, D, E, and F.....	122

LISTE DES SYMBOLES

Symboles	Définition
X_i	Conversion de l'espèce i (réactif).
Y_i	Rendement en l'espèce i (produit).
ΔH^0	Enthalpie de la réaction (kJ/mol).
GHSV	Gas hourly space velocity (vélocité spatiale du gaz en ml/h/g _{catalyseur}).
TOS	Time on stream (temps de réaction).
wt.	Teneur massique (%).
atm.	Atmosphère (unité de la pression).
(A)-chapitre 4	Ratio molaire $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$.
(B)-chapitre 4	Ratio molaire $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.
(C)-chapitre 4	Ratio molaire $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$.
(A)-chapitre 5	Ni-UGSO frais.
(B)-chapitre 5	Ni-UGSO utilisé (sans soufre).
(C)-chapitre 5	Ni-UGSO désactivé au soufre.
(D)-chapitre 5	Ni-UGSO désactivé au soufre puis régénéré par autorégénération.
(E)-chapitre 5	Ni-UGSO désactivé et régénéré par calcination.
(F)-chapitre 5	Ni-UGSO désactivé, régénéré par calcination puis réutilisé.
FRQNT	Fonds de recherche du Québec : Natures et Technologies.
CCM	Centre de Caractérisation des Matériaux.
kPa	Kilopascal (unité de la pression)

LISTE DES ACRONYMES

Acronyme	Définition
<i>DR</i>	Dry reforming (reformage à sec).
<i>ATDR</i>	Autothermal dry reforming (reformage à sec autothermique).
<i>POX</i>	Partial oxidation (oxydation partielle).
<i>GES</i>	Gaz à effet de serre.
<i>RWGS</i>	Reverse water gas shift (reaction inverse à l'eau).
<i>WGS</i>	Water gas shift (reaction à l'eau).
<i>UGSO</i>	Upgraded slag oxides.
<i>Ni-UGSO</i>	Nickel Upgraded Slag Oxides.
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons X.
<i>BET</i>	Brunauer Emmett et Teller.
<i>ATG</i>	Analyse thermogravimétrique.
<i>MS</i>	Spectroscopie de masse.
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage.
<i>EDX</i>	Energie dispersive X-ray.
<i>GC</i>	Gas chromatography.
<i>Mtep</i>	Mega tonne équivalent pétrole.
<i>PAC</i>	Piles à combustible.

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte et problématique

Dans un contexte mondial actuel où la demande en énergie est de plus en plus croissante, la diversification des sources d'énergie se présente comme un moyen efficace pour faire face aux besoins de la société. C'est dans cette optique que la production d'hydrogène et de biocarburants connaît depuis quelques années une ascension importante et s'inscrit dans le mouvement de transition énergétique, c'est-à-dire la production d'énergie à partir de sources non-fossiles.

Le procédé catalytique de reformage est la voie actuellement la plus utilisée dans le monde pour la production d'hydrogène, par conversion du gaz naturel ou du biogaz, dans le but de produire de l'électricité ou encore d'alimenter les piles à combustible. Il existe également d'autres procédés catalytiques de reformage du méthane tels que le reformage autothermique qui est une solution énergétiquement plus économique que le reformage à la vapeur. Cependant, le reformage autothermique à l'heure actuelle n'a jamais vu le jour à l'échelle industrielle. La principale raison est liée à l'aspect catalytique. Aucune recherche jusqu'ici n'a trouvé un catalyseur de bonne activité, résistant à la formation de carbone et moins coûteux que ceux utilisés pour le reformage à la vapeur. L'aspect catalytique étant un point très important des procédés de reformage, c'est la raison pour laquelle plusieurs études expérimentales continuent d'être réalisées, afin d'optimiser les coûts de production liés aux catalyseurs, lesquels pourraient être importants à l'échelle industrielle.

C'est dans cet élan que le catalyseur Nickel Upgraded Slag Oxides (Ni-UGSO) a été expérimenté et breveté grâce aux propriétés remarquables qu'il a présentées lors du reformage à sec et du reformage à la vapeur du méthane. La particularité de ce catalyseur est qu'il est préparé à partir d'un résidu métallurgique à valeur négative (coût annuel de gestion des déchets égal à 1 million de dollar canadien), nommé UGSO (Upgraded Slag Oxides). L'originalité des recherches actuelles autour de ce catalyseur est l'intégration d'un matériau à valeur négative aux procédés de reformage du méthane et d'après les résultats préliminaires obtenus grâce aux travaux menés, le couplage s'est révélé efficace et prometteur. Les bonnes performances catalytiques (conversion des réactifs > 90%, stabilité sur 1 semaine de test)

obtenues font de ce catalyseur un candidat compétitif vis-à-vis de ceux actuellement décrits dans la littérature ou utilisés en industrie.

1.2 Définition du projet de recherche

Ce projet s'inscrit par conséquent dans la continuité de l'exploration et de la compréhension du catalyseur Ni-UGSO afin d'étendre son applicabilité à divers procédés (parmi lesquels le reformage autothermique du méthane). D'autres aspects de ce nouveau catalyseur ont été étudiés afin de le maîtriser au mieux et proposer à l'industrie du reformage et autres secteurs, un catalyseur innovant, peu coûteux, qui soit compétitif vis-à-vis de ceux actuellement utilisés. La finalité pour ce procédé sur lequel le catalyseur est testé est la production d'hydrogène pour tout type d'application (piles à combustible, production d'ammoniac, synthèse du méthanol).

1.3 Objectifs du projet de recherche

Les aspects suivants ont été abordés :

- La détermination des conditions autothermiques du reformage mixte (oxydation partielle couplée au reformage à sec) du méthane, où le catalyseur Ni-UGSO fonctionnerait de manière optimale. Cette étude s'est faite à petite échelle sur un réacteur différentiel, à pression atmosphérique avec une masse de 0,3 g de catalyseur.
- L'étude de la résistance du catalyseur Ni-UGSO aux produits soufrés, principalement le H₂S et la planification de sa régénération.
- La compréhension préliminaire des mécanismes associés aux performances du catalyseur Ni-UGSO (activité, stabilité, désactivation et régénération).

1.4 Questions de recherche

Les questions de recherche résident dans les objectifs énumérés ci-dessus. Elles sont :

- En effectuant un reformage mixte, qui consistera à coupler le reformage par oxydation partielle (exothermique) au reformage à sec (endothermique), combiné à l'utilisation du catalyseur Ni-UGSO dont les propriétés se sont révélées remarquables, serait-il possible de travailler dans des conditions autothermiques tout en obtenant des performances remarquables telles qu'une conversion élevée en méthane, un rendement élevé en H₂ et une stabilité longue durée du catalyseur? Aussi, quelles pourraient être les modifications structurelles du catalyseur associées aux performances catalytiques lors du reformage autothermique?

- Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la désactivation des catalyseurs lors de leur utilisation. En ce qui concerne les procédés de reformage, les mécanismes importants de désactivation des catalyseurs sont la formation de coke, le frittage et la chimisorption du soufre. Concernant le catalyseur Ni-UGSO, les premiers tests réalisés ont montré que même à des conditions de travail où une importante quantité de carbone sous forme de filaments était formée, l'activité du catalyseur n'était pas altérée par ce phénomène. D'un autre côté, le frittage se produit généralement avec le vieillissement du catalyseur (fin de vie) ou lorsque les températures d'opération sont très élevées (> 1000 °C). Ce qui a amené dans un premier temps à restreindre cette étude à un seul phénomène de désactivation : l'empoisonnement au soufre. Quel pourrait être le comportement du catalyseur Ni-UGSO vis-à-vis de H₂S? Au cas où il se désactiverait, quelles pourraient être les modifications structurelles associées à la désactivation, et serait-il possible de proposer une méthode de régénération qui permettrait de recouvrer l'activité initiale du catalyseur?

1.5 Hypothèses

- Le catalyseur Ni-UGSO est un mélange de spinelles (NiFe_2O_4 , MgFeAlO_4 , FeNiAlO_4 , AlFe_2O_4 , MgFe_2O_4), de monoxydes (MgO , NiO) et d'éléments promoteurs (Ca , V , Ti , K). Durant le reformage, à cause des réactions de réduction causées par la production d'hydrogène, le nickel sous forme spinelle et monoxyde passe progressivement sous d'autres formes: la forme métallique et la solution solide NiO-MgO . De manière hypothétique, l'oxygène (O_2) jouerait un rôle important sur l'activité et la stabilité du catalyseur Ni-UGSO. De même, il existerait des conditions optimales de fonctionnement autothermiques et une quantité optimale d'oxygène qui maximiseraient l'activation du catalyseur et lui assureraient une stabilité longue durée.
- En présence de H_2S , le catalyseur Ni-UGSO se désactiverait complètement et la désactivation serait due à l'adsorption chimique du soufre sur les sites actifs du catalyseur. De plus, il existerait une méthode de régénération qui permettrait de recouvrer intégralement ou partiellement l'activité initiale du catalyseur. Aussi, la formation du coke et son impact sur la désactivation du catalyseur seraient négligeables. Ces hypothèses seront vérifiées lors des expériences.

1.6 Contributions originales

La première contribution originale du projet est la valorisation du résidu minier UGSO à travers la synthèse du catalyseur Ni-UGSO pour le reformage autothermique du méthane.

La deuxième contribution est la participation à la compréhension du catalyseur Ni-UGSO, précisément son activité, sa stabilité et sa désactivation. Ce catalyseur nouveau, complexe de par sa composition est jusqu'ici peu connu dans la littérature, car ses performances sont encore en phase d'études.

Pour terminer, la troisième contribution originale est le couplage d'un procédé énergétiquement économique (reformage autothermique), à un catalyseur à hautes

performances (hypothèse) et peu coûteux (car issu d'un résidu à valeur négative). À travers ces travaux, la viabilité et la faisabilité de ce couplage seront prouvées. En effet, le reformage à la vapeur du méthane est actuellement le procédé industriel ayant le degré de sévérité le plus élevé (900°C, 30 bars). C'est également celui le plus utilisé pour produire l'hydrogène. L'endothermicité du reformage à la vapeur requiert de chauffer en continu les réacteurs tubulaires, ce qui nécessite que ces derniers soient faits de matériaux résistants. Les transferts d'énergie sont par conséquent importants lors du reformage à la vapeur industriel. Aussi, on assiste souvent à la fragilisation du matériau (causée par la sévérité du reformage) et à son frittage causé par la diffusion de l'hydrogène produit à l'intérieur de celui-ci. Le reformage autothermique permettrait de réduire les transferts d'énergie car la réaction n'aurait pas besoin d'un chauffage en continu. Seuls les réactifs nécessiteraient d'être portés à la température de la réaction. De plus, sachant que le reformage en présence de O₂ est plus rapide (cinétique) que les autres procédés de reformage, ce couplage permettrait industriellement de concevoir des réacteurs de plus petits volumes, tout en maintenant une productivité élevée en H₂. Cet atout serait utile lors de l'extrapolation industrielle future du procédé.

1.7 Plan du document

Le document a été divisé en 6 chapitres. Le chapitre 1 concerne l'introduction. Le chapitre 2 présente l'état de l'art sur l'hydrogène et son utilisation, le reformage du méthane, les catalyseurs associés, leurs natures (supports et métaux actifs) et leurs performances : activité, stabilité et désactivation. Ce chapitre présente également la désactivation de ces catalyseurs par le coke, le frittage, par l'empoisonnement au soufre ainsi que les méthodes de régénération. Le chapitre 3 présente la méthodologie qui regroupe la synthèse du catalyseur, les méthodes de caractérisation, le montage réactionnel et les calculs effectués. Le chapitre 4 constitue le premier article qui présente les conditions autothermiques du reformage mixte du méthane. À ces conditions, le Ni-UGSO présente de bonnes performances catalytiques (conversion en CH₄ supérieure à 90%, bonne stabilité sur la durée du test, résistance au dépôt de carbone). Finalement, le chapitre 5 met en avant l'étude de la désactivation du Ni-UGSO par le H₂S ainsi que sa régénération (sous forme d'article). Le chapitre 6 présente les conclusions et recommandations.

CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART

2.1 Contexte actuel des énergies fossiles

Les énergies fossiles non renouvelables telles que le charbon, le gaz naturel ou le pétrole représentent aujourd'hui plus de 80% de l'énergie consommée dans le monde [1]. Ces ressources n'étant pas illimitées, il devient actuellement nécessaire de se tourner vers des sources de production d'énergies renouvelables, au risque d'atteindre un stade où la demande en énergie mondiale ne pourra plus être satisfaite [2]. De plus, avec le mouvement de transition énergétique, le questionnement d'ordre environnemental est devenu incontournable dès lors que la consommation et la production d'énergie sont évoquées. L'agence internationale de l'énergie estimait en 2016 à 9555 mégatonnes équivalent pétrole (Mtep) la consommation annuelle d'énergie de source fossile [1]. La Figure 2.1 présente les réserves mondiales en gaz naturel, charbon et pétrole dans le monde, estimées à 900 milliards de tep (2016).

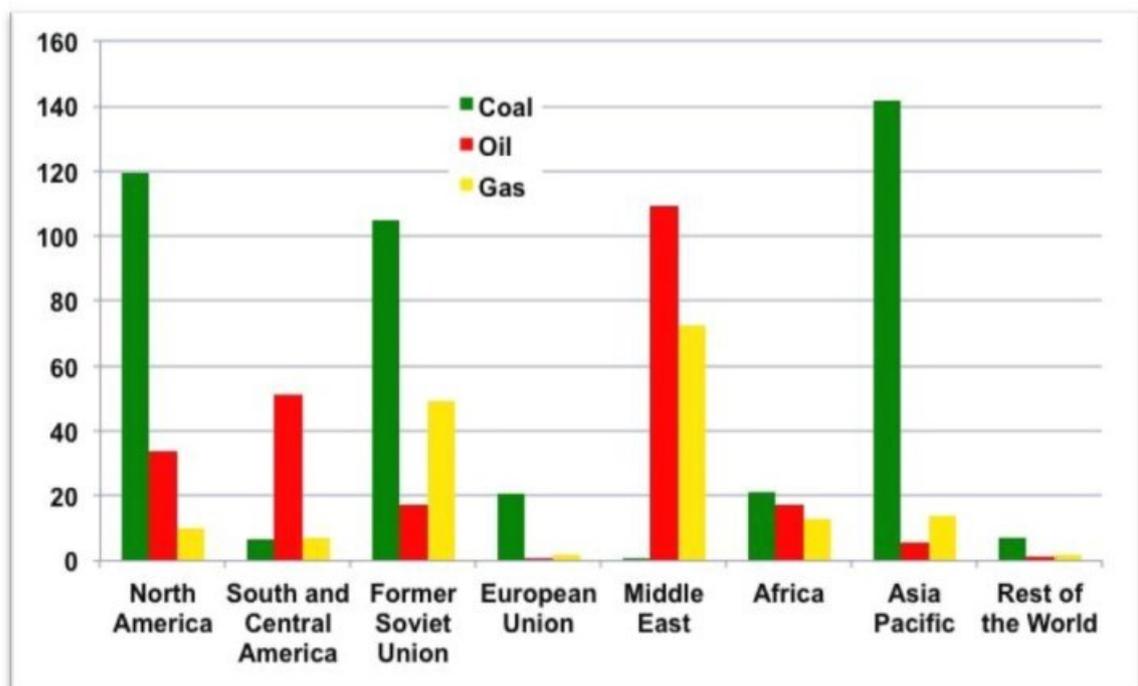


Figure 2.1. Réserves mondiales de combustibles fossiles, en milliards de tonnes équivalent pétrole [1].

Le réchauffement climatique est la seconde problématique actuelle qui justifie la transition énergétique [2]. En effet, la température moyenne de l'atmosphère terrestre a significativement augmenté. Sur les 100 dernières années, une augmentation moyenne de 0.6 °C a été observée [2]. Principalement causée par les gaz à effet de serre (CH₄, CO₂), la lutte contre le réchauffement climatique est devenue un challenge mondial, car convaincu de l'irréversibilité de ce phénomène [3].

La combustion des énergies fossiles produit du CO₂. De plus, la raréfaction future de ces sources d'énergie est à l'origine de l'augmentation et l'instabilité de leurs prix. En 2016, les émissions de CO₂ dans le monde étaient de presque 100 gigatonnes, contre 40 gigatonnes en 1960 [3].

La Figure 2.2 présente l'évolution des émissions en CO₂ dans le monde entre 1960 et 2016, montrant ainsi une croissance significative de celles-ci.

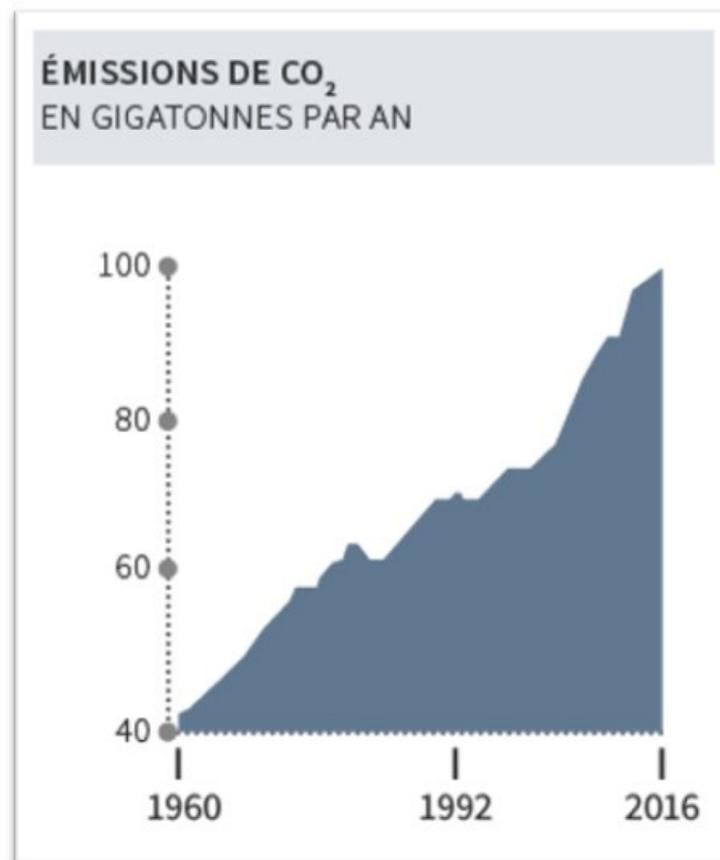


Figure 2.2. Émissions annuelles de CO₂ de 1960 à 2016 [3].

2.2 L'hydrogène

L'hydrogène représente $\frac{3}{4}$ de la masse de l'univers et est connu comme l'élément le plus léger du tableau périodique, mais aussi le plus énergétique par unité de poids [4]. Non disponible sur la terre sous sa forme la plus simple (H_2), des transformations nécessitant un apport d'énergie sont de ce fait nécessaires pour produire l'hydrogène à partir d'autres composés comme le méthane. Il s'agit par exemple de la conversion du gaz naturel en hydrogène à travers le procédé de reformage [4].

La production et la consommation mondiale d'hydrogène en 2016 sont estimées à 60 millions de tonnes par an [1], contre 50 millions de tonnes en 2015 [5]. Cependant, la majorité de cette production est destinée à divers secteurs de l'industrie chimique, autre que la production d'énergie. À l'heure actuelle, l'utilisation de l'hydrogène pour produire de l'énergie est encore limitée, mais en développement progressif [4].

En effet, comme présenté à la Figure 2.3, la majorité de l'hydrogène mondial (plus de 80 %) produit sert à deux utilisations. La première est la synthèse de l'ammoniac (à travers le procédé Haber-Bosch), lequel est utilisé comme réfrigérant, comme solvant ou pour la synthèse d'autres composés tels que les engrais. La seconde est l'utilisation de l'hydrogène pour le raffinage des produits pétroliers et la désulfurisation des carburants [5, 6]. L'autre proportion minoritaire d'hydrogène mondial produit sert à la synthèse du méthanol ou encore à la production d'électricité ou l'alimentation de piles à combustible [4, 5, 7].

Il est certes vrai que l'hydrogène n'est pas une énergie renouvelable, cependant, il peut être produit à partir de biogaz (issu de la fermentation de matières organiques en absence d'oxygène) ou de la décomposition de déchets plastiques (pyrolyse) qui sont des sources renouvelables [8]. Selon la provenance, le biogaz peut contenir 50 à 75% de CH_4 et 25 à 50% de CO_2 .

Si différents procédés tels que l'électrolyse de l'eau, le reformage du méthane, la gazéification de la biomasse permettent de produire l'hydrogène, le reformage du gaz naturel reste la voie la plus utilisée à l'échelle industrielle, car moins coûteuse, facile à mettre en place et maîtrisée. Comme le montre la Figure 2.3, le reformage (gaz naturel ou hydrocarbures liquides) permet en effet de produire environ 80 % de l'hydrogène mondial [4–6, 9].

Ce composé pouvant être utilisé comme vecteur énergétique, il est important de présenter spécifiquement les voies de production de l'hydrogène à l'échelle industrielle et son utilisation dans le contexte énergétique.

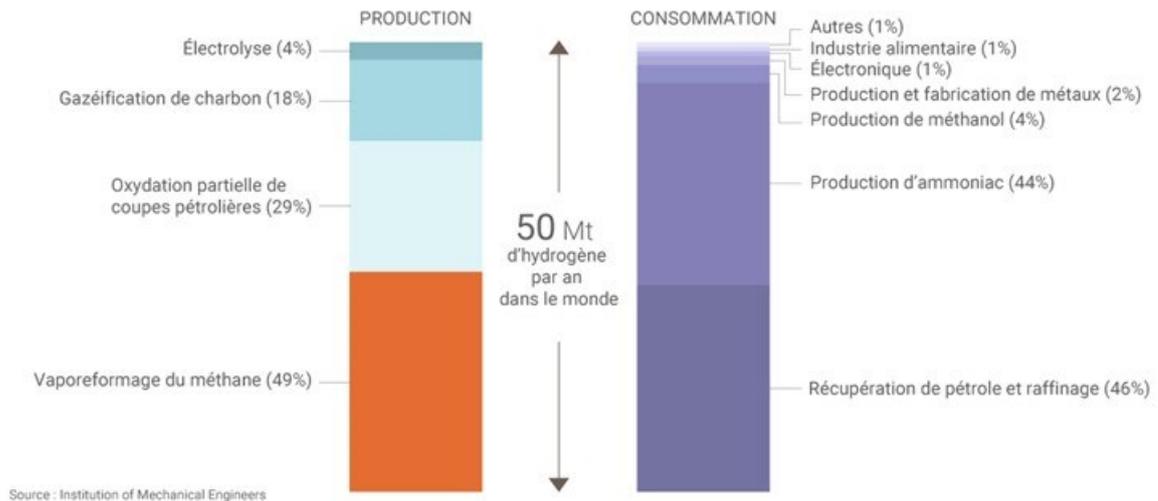


Figure 2.3. Répartition de la production et de la consommation d'hydrogène dans le monde en 2015 [5].

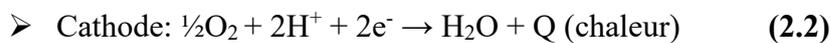
2.3 Utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique

Selon George Sverdrup, chercheur du ministère de l'Énergie des États-Unis, « les trois principaux obstacles à la production de l'hydrogène pour usage énergétique sont le coût (comment le produire à 2 ou 3 dollars par équivalent d'un gallon d'essence), le stockage (comment entreposer suffisamment d'hydrogène à bord d'un véhicule pour lui donner une autonomie de 480 kilomètres) et concernant les piles à combustible, comment les rendre concurrentielles avec les moteurs à essence sur le plan du prix et de la durabilité » [7].

C'est grâce à ces questions que plusieurs travaux de recherche sont menés et améliorent les limites de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique. C'est ainsi que l'utilisation de l'hydrogène pour la production de l'électricité et la production d'énergie pour les véhicules à travers les piles à combustible (PAC) se développe et s'améliore progressivement [6].

Une PAC est un système énergétique qui permet de convertir, à travers une réaction d'oxydo-réduction, l'énergie chimique de combustion directement en énergie électrique, en chaleur et en eau. Développées en 1950 pour les programmes spatiaux de la « National Aeronautics and Space Administration (NASA) » et les sous-marins, elles ont ensuite été extrapolées et adaptées pour d'autres applications telles que les transports (voitures électriques, bus), les appareils portables (ordinateurs, téléphones) et la production stationnaire d'électricité et de chaleur. De rendements élevés (> 90%), silencieuses, modulaires, sans pièce mobile, couvrant une large étendue de températures et d'applications, les PAC ont de sérieux atouts auxquels s'ajoute la protection de l'environnement puisqu'elles ne produisent que de la chaleur et de l'eau [10].

Une pile à combustible est constituée d'une anode oxydante (émettrice d'électrons) et d'une cathode réductrice (collectrice d'électrons), séparées par un électrolyte. Pour son fonctionnement, un combustible (généralement de l'hydrogène) est injecté à l'anode et le comburant quant à lui (oxygène) est injecté à la cathode. Par les réactions d'oxydo-réduction suivantes, l'énergie chimique est produite, puis convertie directement en énergie électrique disponible aux bornes de la pile. L'électrolyte est chargé de conduire d'une électrode à l'autre les molécules ionisées afin de maintenir la réaction chimique. [10, 11]. Les réactions qui s'y déroulent sont les suivantes :



La Figure 2.4 présente le fonctionnement d'une pile à combustible.

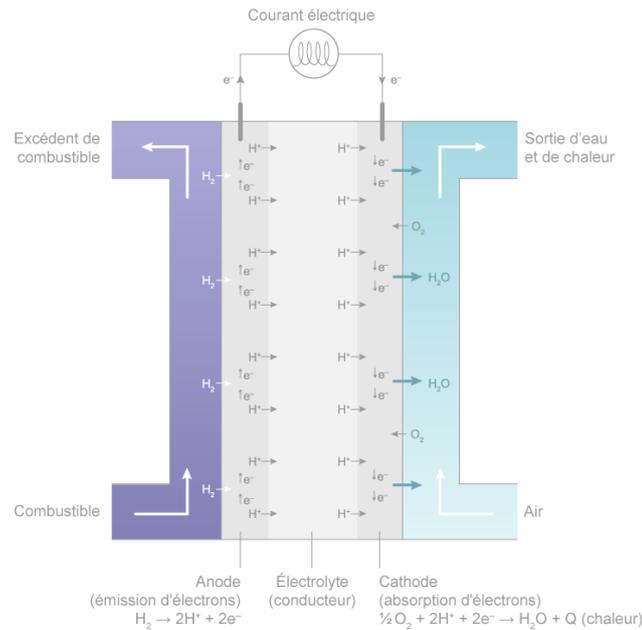


Figure 2.4. Schéma du fonctionnement d'une pile à combustible [10].

Les applications des piles à combustible sont nombreuses. Dans le secteur automobile, quelques exemples de système fonctionnant aux piles à combustible ont été répertoriés :

- La Mercedes classe B F-cell (Figure 2.5) : la propulsion est électrique, elle présente un moteur de 100 kW, qui fonctionne grâce à une batterie Lithium-Ion de 1,4 kWh au démarrage quand la voiture est froide puis, directement au courant électrique produit par la pile à combustible. Avec des réservoirs d'hydrogène (4 kg de dihydrogène) avec une pression de 700 bars, l'autonomie est d'environ 400 km [12, 13].
- Le bus à hydrogène Citaro (Figure 2.6) lancé en 2002 par la compagnie Citaro qui en a développé plusieurs autres qui circulent aujourd'hui dans plusieurs pays européens [7, 14].



Figure 2.5. Une voiture à hydrogène [13].



Figure 2.6. Un bus à hydrogène lancé par la compagnie Citaro en 2002 [14].

Si la technologie des piles à combustible alimentées en hydrogène se présente comme l'un des futurs potentiels vecteurs énergétiques de demain, elle présente tout de même des inconvénients qu'il est nécessaire de souligner. En effet, elle utilise des matériaux coûteux tels que l'électrolyte (s'il s'agit d'une membrane), le platine comme catalyseur des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu à l'anode et à la cathode. Aussi, le dihydrogène est très explosif. C'est pourquoi sa manipulation et son stockage nécessitent des moyens de sécurité spécifiques [10, 11].

2.4 Les procédés de reformage (cas du méthane)

Le reformage du méthane est la principale voie de production actuelle de l'hydrogène dans le monde. Il consiste, à travers un flux gazeux riche en méthane, à convertir celui-ci en hydrogène, en présence d'un agent oxydant et d'un catalyseur (optionnel), sous des conditions de température et pression élevées [15]. Les flux gazeux généralement utilisés sont :

- Le gaz naturel : une fois traité, il est incolore et inodore. Il contient 81 à 97 % de méthane, le reste étant majoritairement de l'azote. Moins dense que l'air, il a une densité de 0.6 par rapport à l'air et une masse volumique de 0.8 kg/m³ [7].
- Le biogaz : il provient généralement de la décomposition des matières organiques sous l'effet de la chaleur, en absence d'oxygène (fermentation de cultures, de décharges, les boues de station d'épuration, les effluents d'élevage...). Il est composé principalement de méthane (50 à 70 %), de quantités variables d'eau, de sulfure d'hydrogène (maximum 500 ppm) et de dioxyde de carbone [16].

Le reformage du méthane génère aussi le monoxyde de carbone comme coproduit. Il peut être utilisé dans la réaction de Fischer-Tropsch en vue de synthétiser du biocarburant [11].

Il existe quatre types de reformage [17], selon l'agent oxydant de la réaction :

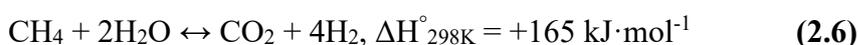
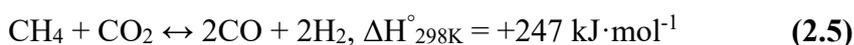
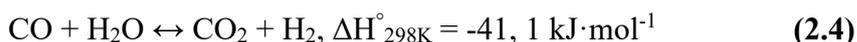
- Reformage à la vapeur : la vapeur d'eau est l'agent oxydant.
- Reformage à sec : ayant le CO₂ comme agent oxydant.
- Reformage par oxydation partielle : qui utilise l'O₂ comme agent oxydant.
- Le reformage mixte : qui combine plusieurs agents oxydants.

2.4.1 Le reformage à la vapeur

Le reformage à la vapeur est le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle pour produire l'hydrogène (90% de la production mondiale annuelle) [18]. Le reformage du méthane à la vapeur est endothermique, avec une enthalpie de réaction de $\Delta H^\circ_{298K} = +206 \text{ kJ/mol}$. Il met en jeu la réaction principale suivante :



Il peut se dérouler également les réactions secondaires suivantes :



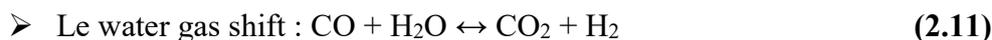
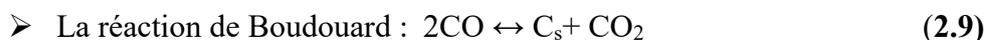
La réaction (2.4) encore appelée « réaction du gaz à l'eau » ou « water gas shift » (WGS) est importante. En effet, elle est utilisée à l'échelle industrielle pour augmenter la productivité de l'hydrogène, à travers une réaction exothermique qui a lieu entre 200°C et 450 °C [17].

Le reformage à la vapeur est généralement opéré entre 840 °C et 950 °C [15]. La pression ayant peu d'influence sur la réaction, elle est généralement opérée à pression atmosphérique à l'échelle laboratoire, même si à l'échelle industrielle, des pressions 20 fois supérieures sont utilisées, ceci pour faciliter la séparation aval des produits de la réaction, ainsi que le stockage de l'hydrogène [11, 17]. Plusieurs types de catalyseur sont utilisés lors du reformage à la vapeur, afin d'améliorer la cinétique du procédé. Ceux-ci seront présentés à la section 2.5.2 de ce chapitre.

2.4.2 Le reformage à sec

Le reformage à sec du méthane utilise le dioxyde de carbone CO₂ comme agent oxydant. Il est fortement endothermique, $\Delta H^\circ_{298K} = +247 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2.7) et met en jeu la réaction principale suivante : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2 \text{H}_2$ (2.8). Il est opéré en général à des températures comprises entre 600°C et 1100 °C, à pression atmosphérique à l'échelle laboratoire et à la pression de 30 atm. en industrie [19]. Tout comme le reformage à la vapeur, plusieurs études continuent d'être réalisées autour de différents catalyseurs, dans le but d'améliorer la cinétique du reformage à sec et la sélectivité des produits. Chamoumi *et al.* [20] ont démontré que NiFe₂O₄ constitue un bon candidat pour le reformage à sec.

Le reformage à sec est aussi le siège de réactions parasites telles que :



Les réactions (2.9) et (2.10) génèrent du carbone qui constitue non seulement une perte en matière première, mais aussi un puissant poison qui pourrait désactiver le catalyseur dans le temps [21].

Si le reformage à la vapeur génère industriellement une quantité non négligeable de CO₂, (actuellement 11 tonnes de CO₂ pour 1 tonne de H₂ produite) [4], l'intérêt du reformage à sec est la consommation et la réduction du CO₂ sur la terre. Il convient de noter que le CO₂ est un puissant gaz à effet de serre. Malheureusement, à l'heure actuelle, le reformage à sec n'est encore pas appliqué en industrie. En effet, les catalyseurs commerciaux utilisés en industrie pour le reformage à la vapeur donnent de moins bonnes performances lorsqu'ils sont utilisés pour le reformage à sec [22, 23]. Le reformage à sec est donc encore à l'étape de recherche laboratoire à cause de l'aspect catalytique. De plus, le reformage à sec consomme plus d'énergie (réaction fortement endothermique) et au point de vue environnemental, le prix de la tonne de CO₂ émise est actuellement très bas (30 à 35 dollars canadien/tonne de CO₂ émis, au Canada en 2018), ce qui ne motive pas encore toutes les industries à changer leurs procédés en vue de réduire les émissions de CO₂ [24].

2.4.3 Le reformage par oxydation partielle (POX)

Le POX du méthane utilise l'oxygène comme agent oxydant et est le seul procédé exothermique des procédés de reformage du méthane ($\Delta H^\circ_{298K} = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il met en jeu la réaction $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (2.11). Il est généralement opéré à des températures comprises entre 1200 et 1500 °C (en absence de catalyseurs) et des pressions élevées (20 à 90 bars) [17]. Il peut être catalytique ou non catalytique. Lorsqu'il est catalytique, la température est abaissée aux alentours de 900-1000 °C [25]. Tel est le cas par exemple du

procédé POX de gazéification de Shell et Texaco (catalytique), dont les conditions opératoires impliquent : une température de 1000 °C et une pression de 3,5 MPa [17].

Selon les conditions opératoires, le POX permet d'obtenir comme produits CO et H₂ avec un ratio molaire de 2 (H₂/CO = 2), ce qui est recherché pour les réactions de Fischer-Tropsch en vue de produire du biocarburant [26, 27].

Tout comme le reformage à sec, le POX catalytique est le siège de réaction de Boudouard et de décomposition du méthane, dont le produit (carbone) pourrait désactiver le catalyseur utilisé.

2.4.4 Le reformage mixte (autothermique)

Le reformage mixte est basé sur la combinaison de deux procédés de reformage sur les trois précédemment évoqués, ceci dans l'optique de concevoir un système dont l'enthalpie de réaction se rapproche de la valeur nulle, afin de le rendre autothermique et réduire les besoins énergétiques du procédé. Les conditions de travail varient entre 800 et 1000 °C pour la température et 20 à 60 bars pour la pression [21, 26]. De manière pratique, tous les réactifs (dont le méthane) sont mélangés et préchauffés à la température de réaction choisie, avant d'être portés vers le réacteur. La chaleur de la réaction est surtout apportée par le POX afin de maintenir la réaction à la température désirée. Les ratios molaires entre les réactifs sont importants, pour assurer également l'autothermicité de la réaction. Czernik *et al.* [29] l'ont montré lors de leurs essais à travers le reformage de biohuiles pyrolytiques.

Les procédés catalytiques de production de l'hydrogène ont pour certains atteint l'échelle industrielle. Tel est le cas du reformage à la vapeur qui est le plus utilisé et le plus maîtrisé [30]. Cependant, d'autres procédés comme le reformage à sec ont du mal à dépasser l'échelle pilote pour des raisons catalytiques et de productivité de l'hydrogène. Le tableau suivant (Table 4.3) présente un récapitulatif des conditions opératoires industrielles des procédés catalytiques de production de l'hydrogène à partir du méthane, des technologies utilisées, des avantages et inconvénients et de l'état actuel de maturité de chaque procédé.

Table 1.1. Comparaison des procédés catalytiques de reformage du méthane [30, 31].

	Reformage à la vapeur (SMR)	Reformage par oxydation partielle (POX)	Reformage à sec (DMR)	Reformage autothermique (ATR)	Reformage mixte (CRM) SMR & POX/DMR
Température (°C)	800-900	1000-1450	900-1000	850-1300	800-1200
Pression (bars)	20-30	30-85	10	20-70	20-30
Ratio H₂/CO	3-6	1,6-2	1	1,6-2,5	2,5-4
Conversion en CH₄ (%)	65-95	95-100	/	95-100	95-100
Développeurs de Technologies	Haldor Topsoe AS, Foster Wheeler Corp, Lurgi AG, Kinetics Technology and Uhde GmbH	Texaco Inc. and Royal Dutch/Shell	Carbon Sciences	Lurgi, Haldor Topsoe	Haldor Topsoe AS
Technologie industrielle	Reformeur à la vapeur tubulaire (200 à 400 tubes)	Reformeur primaire (100 à 150 tubes)	/	/	Reformeur primaire couplé au reformeur secondaire (n tubes)
Catalyseurs utilisés	Ni supporté par MgO, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , MgO-Al ₂ O ₃	Ni, Co ou Rh supportés par MgO, spinelles, Fe ₃ O ₄	Ni supporté par Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , MgFeAlO ₄	/	Ni ou métaux précieux supportés par MgO, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , MgO-Al ₂ O ₃
Durée de vie des catalyseurs	3 à 5 ans	2 à 5 ans	/	/	/
Maturité actuelle	Industriel	Industriel	Laboratoire et Pilote	Laboratoire et Pilote	Laboratoire et Pilote
Avantages	Procédé maîtrisé. Température modérée. Bon ratio H ₂ /CO	Désulfuration non requise.	Consommation de gaz à effet de serre.	Réduction des besoins énergétiques. Température modérée.	Usage direct du gaz d'entrée sans besoin de traitement.
Inconvénients	Emissions élevées	Température d'opération très élevée. Nécessite une unité d'oxygène.	Formation importante de coke sur le catalyseur.	Maîtrise industrielle limitée. Nécessite une unité d'oxygène.	Nécessite une unité d'oxygène.

2.5 Production industrielle d'hydrogène par reformage catalytique

Comme mentionné ci-dessus, le reformage à la vapeur des hydrocarbures est la voie qui permet de produire la majorité de l'hydrogène consommée dans le monde [18]. Également, l'hydrogène peut être produit par les méthodes telles que le craquage (méthanol, diméthyléther, ammoniac) et la gazéification (charbon) [18]. La section suivante présente les technologies industrielles de reformage à la vapeur.

2.5.1 Les technologies du reformage à la vapeur

Le reformage le plus utilisé est celui du méthane, comme énoncé précédemment. La réaction principale est endothermique et est favorisée par des températures élevées (800-950 °C) et de basses pressions [15]. Cependant, à l'échelle industrielle, elle est généralement effectuée à 26-30 bars (pour faciliter la séparation aval des produits) et un ratio vapeur/méthane de 2,5 à 4 [15]. La littérature présente principalement trois technologies pour le reformage à la vapeur industriel :

➤ Le reformeur à la vapeur tubulaire : Encore appelé reformeur primaire, il est utilisé pour produire jusqu'à 300000 Nm³/h d'hydrogène. Le réacteur est constitué de brûleurs et d'une section convective. La section convective permet de récupérer une partie de la chaleur des gaz sortants du réacteur [32]. Le catalyseur est chargé dans 200 à 400 tubes alignés et placés le long des brûleurs. Cette configuration des tubes permet d'optimiser le transfert de chaleur [32]. Les tubes sont généralement de 100 à 150 mm de diamètre extérieur et 10 à 13 m de longueur. Les gaz atteignent le lit catalytique à 400-650 °C, tandis que les produits en ressortent généralement à 800-950 °C [32]. Il existe plusieurs configurations en ce qui concerne la disposition des brûleurs et autres composantes de ce type de reformeur. Bien évidemment, ces informations ne sont pas disponibles dans la littérature, car elles sont propres à chaque compagnie et restent par conséquent confidentielles.

➤ Le préreformeur adiabatique : Cette technologie est couplée au reformeur décrit précédemment. Elle est utilisée surtout lors du reformage à la vapeur d'hydrocarbures à longues chaînes carbonées, ceci pour réduire la dépense énergétique et la taille du reformeur primaire [33]. Concrètement, les hydrocarbures à longues chaînes sont convertis dans le

préreformeur adiabatique qui opère entre 350 °C et 550 °C. Les produits sortants du préreformeur sont ensuite réchauffés jusqu'à 650 °C grâce à un échange de chaleur avec les produits provenant du reformeur tubulaire qui sont à des températures de 800 °C à 950 °C [32]. Cette technologie permet d'augmenter la productivité d'un reformeur primaire de 10 à 20%, sans toutefois augmenter les coûts énergétiques [33]. Cependant, elle comporte des vaisseaux supplémentaires qui augmentent la perte de charge et diminuent la durée de vie des catalyseurs du préreformeur comparés à ceux du reformeur primaire [34].

➤ Le reformeur primaire couplé au reformeur secondaire : ce couplage permet principalement d'augmenter la conversion en méthane. En général, compte tenu de la pression d'opération élevée (en défaveur de la réaction), celle-ci se limite à 60% à la sortie du reformeur primaire et peut aller jusqu'à 99% en sortie du reformeur secondaire [33]. Pour atteindre cette valeur, il est nécessaire d'avoir de hautes températures. Ces températures (1000 à 1200 °C) sont atteintes grâce à la combustion interne d'une partie des gaz de réaction avec de l'air comprimé entrant dans le réacteur à 500-600 °C [33]. Cette combustion est faite avant l'atteinte du lit catalytique par les gaz. Les produits sortants sont à 1000 °C et sont refroidis à 330-380 °C environ. Le couplage reformeur primaire + reformeur secondaire est généralement utilisé par des usines de production d'ammoniac [33]. L'hydrogène produit est directement consommé pour la production d'ammoniac qui a lieu principalement au reformeur secondaire.

2.5.2 Les catalyseurs du reformage à la vapeur industriel

Les catalyseurs à base de nickel sont très utilisés, car ils présentent une bonne activité et sont abordables [35, 36]. Également, les catalyseurs à base de cobalt et de métaux précieux présentent une bonne activité, mais leur prix reste élevé [35]. Les catalyseurs à base de nickel utilisés sont supportés par des oxydes tels que Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [28, 37].

À l'échelle industrielle, un paramètre important du catalyseur est la surface spécifique externe. En effet, la forme des pastilles de catalyseur doit minimiser les pertes de pression à travers le lit catalytique (tout en gardant une activité maximale) [32]. La perte de pression diminue avec le diamètre externe des pastilles de catalyseurs et par conséquent avec la

porosité du lit catalytique. Il est donc important que les catalyseurs aient un grand diamètre externe, en plus d'une bonne activité [32]. Parmi les catalyseurs utilisés en industrie, quelques-uns ont été répertoriés :

- Le catalyseur AR-401 commercialisé par HALDOR TOPSOE. C'est un catalyseur formé de nickel activé, supporté par le spinelle $MgAl_2O_4$ activé. Il est généralement utilisé dans le préreformeur adiabatique et est commercialisé sous forme de cylindre $4,5 \text{ mm} \times 4,5 \text{ mm}$ ou $11 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ [38].
- Le catalyseur R-67-7H qui est parmi ceux présentant les meilleures performances catalytiques des catalyseurs commercialisés par HALDOR TOPSOE. Il est utilisé tant pour le reformage à la vapeur du méthane que pour celui des hydrocarbures lourds. Ce catalyseur est constitué de spinelle $MgAl_2O_4$ et d'une famille de spinelle (dont la compagnie ne révèle pas le nom). Ce catalyseur est utilisé par toutes les technologies de reformage à la vapeur et est commercialisé sous forme non activée et sous forme préréduite [38].
- Le catalyseur HyProGen R-70 commercialisé par la compagnie CLARIANT. Il est à base de nickel et fortement recommandé pour le reformage à la vapeur du méthane, grâce à sa bonne résistance au coke (non désactivation) et sa longue durée de vie (plus de 4 ans) [39].
- Le catalyseur RG682 commercialisé par AXENS. Il s'agit d'un catalyseur supporté par Al_2O_3 et promu par le platine et le rhénium. Ce catalyseur est utilisé pour le reformage à la vapeur et permet d'opérer entre 10 et 30 bars [40].
- Le catalyseur PR33 commercialisé par AXENS. Il est similaire au précédent, mais avec une pureté élevée en alumine. Ceci lui confère une meilleure stabilité et un rendement plus élevé en hydrogène lors du reformage à la vapeur. Toutefois, la compagnie garde le secret quant au métal actif [40].

Pour conclure cette partie, il existe une multitude de catalyseurs pour le reformage à la vapeur. Les technologies du reformage à la vapeur ainsi que les catalyseurs associés sont divers et mis en place par les acteurs majeurs du marché, tels que HALDOR-TOPSOE, AXENS, TECHNIP, SUD-CHEMIE, KELLOGG, EXXON Chemicals [34]. Ces compagnies mènent également plusieurs travaux de recherche, afin de pouvoir étendre d'autres procédés de reformage à l'échelle industrielle, pour produire l'hydrogène. Parmi les procédés de reformage en voies de développement, le reformage à sec est l'un des plus d'actualité.

2.5.3 Autre type de reformage en développement : le reformage à sec

Plusieurs travaux sont menés par différentes compagnies et groupes de recherche pour étendre le reformage à sec à l'échelle industrielle. Cependant, à l'heure actuelle, aucune compagnie n'a réussi à démarrer une unité industrielle de reformage à sec qui fonctionne efficacement au point d'atteindre les mêmes performances que celles du reformage à la vapeur. La principale raison est que les catalyseurs utilisés pour le reformage à la vapeur industriel, prouvés efficaces et abordables ne fonctionnent malheureusement pas efficacement lors du reformage à sec [41, 42]. La désactivation rapide de ces catalyseurs se produit à cause de la formation de carbone occupant leurs sites actifs. Le moyen le plus efficace d'éliminer le carbone formé reste la gazéification avec de l'air, ce qui formerait à nouveau le CO₂. Or, le reformage à sec a pour principal atout la consommation du CO₂ qui représente un puissant gaz à effet de serre [43]. Actuellement en industrie, le reformage à la vapeur et par oxydation partielle ont un bilan en CO₂ net (réduction nette de CO₂ sur le procédé) moins élevé que le reformage à sec [31].

Le challenge demeure de trouver des conditions du reformage à sec qui formerait le moins de carbone possible afin de ne pas désactiver les catalyseurs impliqués [41].

La compagnie allemande LINDE a pu se rendre à l'échelle pilote (aux conditions industrielles) avec le reformage à sec. Il s'agit de l'un des rares projets sur le reformage à sec, dont le fonctionnement du pilote a démarré en 2016. [30]. Cette unité utilise deux catalyseurs qui se sont révélés efficaces à la suite d'un projet de 4 années mené en collaboration avec la compagnie BASF. Le premier catalyseur est à base de nickel et le second à base de cobalt [43]. Les conditions opératoires sont de 20 bars en pression et 900 °C pour la température [41].

Cependant, cette unité ne fait pas du reformage à sec pur, car le ratio H₂/CO = 1 qu'on obtiendrait en reformage à sec pur serait très faible pour produire les dérivés chimiques tels que le méthanol, le diméthyléther [43]. Le reformage à sec ici est combiné au reformage à la vapeur. La demande énergétique, comparée au reformage à la vapeur (seul) est réduite, car le procédé consomme moins de vapeur (moins d'eau à vaporiser) [43, 44]. Les résultats de cette usine pilote ne sont malheureusement pas disponibles dans la littérature. La Figure 2.8 présente cette usine pilote installée près de Munich en Allemagne.



Figure 2.7. Unité pilote de reformage à sec lancé par LINDE en 2016 [43].

2.6 Les catalyseurs du reformage à sec du méthane

Un catalyseur est un composé permettant d'accélérer une réaction ou de privilégier une réaction par rapport à une autre. Il agit uniquement sur la cinétique de la réaction en abaissant l'énergie d'activation de la réaction [45]. D'une manière globale, les caractéristiques essentielles d'un catalyseur sont :

- Une bonne sélectivité pour les produits désirés.
- Une bonne stabilité aux conditions opératoires et d'entreposage, sur une longue durée (maintenance d'activité, bonne résistance aux phénomènes de désactivation).
- Un taux de réaction élevé (qui traduit la vitesse à laquelle les produits désirés seront formés).

Pour le reformage du méthane, plusieurs catalyseurs sont décrits dans la littérature. Si les catalyseurs à base de nickel sont ceux les plus utilisés pour le reformage à la vapeur [9, 15, 46], plusieurs catalyseurs à base des métaux de transition (Cr, Co, Fe, Ni, Y) s'avèrent être

de bons candidats pour le reformage à sec du méthane. Ils présentent d'assez bonnes performances catalytiques, dont un faible dépôt de carbone et leurs prix restent abordables [47, 48]. Par excellence, les catalyseurs à base de métaux nobles (Ar, Au, Rh, Ru...) sont ceux qui présentent les meilleures performances catalytiques et une bonne résistance à la désactivation par dépôt de carbone ou par empoisonnement au soufre [28]. Cependant, leur prix reste très élevé. Ils peuvent coûter jusqu'à 100 fois plus chers que le nickel [49]. Tel est le cas par exemple du rhodium, qui présente de bonnes propriétés catalytiques lors du reformage à sec [16]. Il coûte 88,3 dollar canadien/gramme, alors que le nickel coûte 13,4 dollar canadien/kilogramme [50].

D'une manière générale, Trimm *et al.* [51] et Rezaei *et al.* [52] ont classé l'activité des métaux lors du reformage comme suit : $Ru \approx Rh > Ni > Ir > Pt \approx Pd \gg Co \approx Fe$.

Les catalyseurs à base de nickel sont de bons candidats pour le reformage à sec. Ils présentent de bonnes propriétés catalytiques [53]. Ceci est justifié par la bonne dispersion du nickel (Ni) sur le support et la surface spécifique qu'il confère au catalyseur, ces deux paramètres étant étroitement liés à la quantité de nickel [54]. De plus, le nickel est disponible et son prix est abordable [50]. Cependant, l'inconvénient majeur de ces catalyseurs reste leur faible résistance au dépôt de carbone [21]. De plus, selon la structure du catalyseur, ils présentent très souvent une faible résistance aux produits soufrés [55].

Le nickel serait le plus actif des métaux de transition, lors du reformage à sec. C'est pourquoi plusieurs études sont menées pour synthétiser des catalyseurs à base de nickel, où le moins possible de carbone serait formé [13, 20].

Parmi les catalyseurs à base de nickel, les plus utilisés sont ceux supportés par des oxydes tels que Al_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , ou encore par des spinelles comme Fe_3O_4 , $MgAl_2O_4$, $MgFeAlO_4$ [56].

Dans la littérature, Guo *et al.* [57] lors du reformage à sec du méthane ont utilisé les catalyseurs $Ni/\gamma-Al_2O_3$ et $Ni/MgO-\gamma-Al_2O_3$ et ont obtenu une bonne stabilité et des conversions de 60 à 90 % en méthane selon la nature du métal et le pourcentage de nickel.

De même, De Araujo *et al.* [58] ont utilisé 5% (massique) sur les spinelles $MgAl_2O_4$ et $Ni/ZnAl_2O_4$ pour le reformage à sec du méthane. Les catalyseurs se sont révélés actifs, stables sur la durée du test (4 heures) et de meilleures performances ont été obtenues avec le

spinelles $MgAl_2O_4$. La nature du support pourrait donc jouer un rôle important sur les performances catalytiques.

Le nickel en tant que métal actif du catalyseur peut souvent être associé à d'autres métaux nobles ou de transition (Fe, Rh, Ru, Co). Cette association renforce la stabilité du catalyseur et réduit la formation du carbone [17]. Les éléments tels que le Co, Fe, Cu ne sont pas des métaux actifs pour le reformage, mais leurs propriétés telles que les températures de fusion et d'évaporation élevées favoriseraient la stabilité des catalyseurs à base de nickel [59]. L'augmentation de l'activité de ces derniers serait due en majorité à l'association aux métaux nobles (Rh, Ru).

Wu *et al.* [60] ont observé une augmentation de la stabilité et de la conversion du méthane avec Ni-Rh/nitride de bore (70%) en comparaison avec Ni/nitride de bore (50%).

De façon similaire, Margossian *et al.* [61] ont comparé Ni/Mg(Al)O et Ni-Fe/Mg(Al)O. Il en est ressorti une augmentation de la stabilité et de la conversion du méthane, avec l'ajout du fer, justifié par deux aspects : l'activité du catalyseur due au nickel et la réduction du coke, créées par la formation de FeO à la surface du catalyseur.

Des métaux particuliers tels que le magnésium (Mg), associé au nickel (en présence d'oxygène) et si calcination à $T > 700$ °C, pourrait conduire à la formation de la solution solide NiO-MgO. De caractère basique, NiO-MgO permet une bonne dispersion du Ni et donc une bonne activité du catalyseur. Li *et al.*, Asencios *et al.* [62, 63] ont également en plus de la dispersion optimale du nickel, évoqué l'accroissement du nombre de sites actifs grâce à NiO-MgO.

2.7 Rôle et nature du support

Le support catalytique joue un rôle important, car il permet d'améliorer la dispersion et la stabilité du catalyseur. Les matériaux utilisés comme support en catalyse présentent généralement une grande surface spécifique, car cela favorise la dispersion du métal actif sur le support et doivent être très souvent à caractère basique, pour minimiser la formation de carbone [64].

Aussi, l'interaction entre le métal actif et le support est importante, car c'est elle qui rend compte de la vitesse d'agglomération des particules métalliques et par conséquent de la vitesse de dépôt du carbone. Il est important que l'interaction métal-support soit grande pour assurer une mobilité réduite des particules, leur empêchant ainsi de s'agréger [65].

Plusieurs types de supports à base de métaux de transition sont étudiés dans la littérature. Principalement, les supports réactifs (les oxydes mixtes par exemple) et les supports inertes (SiO_2 comme exemple) sont répertoriés. Cependant, les oxydes mixtes sont les plus utilisés pour le reformage à sec du méthane (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO), [66]. Leur caractère basique favorise la dissociation du CO_2 à la surface du support ou à l'interface nickel-support, et par conséquent la réduction du dépôt de carbone [67, 68]. Barroso-Quiroga *et al.* [69] en ont testé quelques-uns (supportant le nickel) lors du reformage à sec du méthane et les ont classé par ordre croissant de formation de carbone : $\text{Ni/ZrO}_2 < \text{Ni/CeO}_2 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Wolfbeisser *et al.* [70] ont également observé la tendance précédente, en comparant Ni/ZrO_2 et Ni/CeO_2 . Pour la même quantité de nickel (5% massique), ils ont obtenu une meilleure dispersion avec Ni/ZrO_2 (4,7%, au lieu de 2,6% avec Ni/CeO_2) et donc une meilleure activité catalytique (60% et 15% de conversion en méthane respectivement). De plus, le carbone formé était plus élevé avec le Ni/CeO_2 .

Les supports mixtes ont également été testés dans la littérature, dans le but d'accroître les performances catalytiques. C'est ainsi que Wolfbeisser *et al.* [70] ont testé $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (x représentant la fraction molaire) comme support, concluant que même si $\text{Ni/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, était moins actif que Ni/ZrO_2 , il permettait de réduire significativement (d'un facteur 100) la quantité de carbone formé avec Ni/ZrO_2 . De même, lors du reformage à sec du méthane, Ni *et al.* [71] ont testé 5%Ni/ La_2O_3 et 5%Ni/10MgO/ La_2O_3 et ont pu constater que l'ajout de MgO favorise la stabilisation de la forme cubique de La_2O_3 , qui grâce à son caractère fortement basique, adsorbe le CO_2 , pour former le monoclinique $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Aussi, MgO

créé des ions de surface O^- et ceux-ci associés au monoclinique $La_2O_2CO_3$ favorisent l'oxydation du carbone déposé, tout en maintenant le nickel actif et stable.

Toujours dans la famille des oxydes, une famille appelée spinelle est de plus en plus utilisée dans la littérature pour les procédés de reformage du méthane. Nair *et al.* [72] ont utilisé le spinelle $MgAl_2O_4$ comme support avec 1%, 3%, 5%, 10% et 15% de nickel, lors du reformage du méthane à 750 °C, 1 atm. Ils ont converti respectivement 67%, 77%, 83%, 84% et 84% du méthane avec 1%, 3%, 5%, 10% et 15% de nickel respectivement. Cependant, la meilleure stabilité a été obtenue avec 5% de nickel. Comme évoqué par Guo *et al.* [73], le spinelle $MgAl_2O_4$ a une faible acidité et une bonne interaction avec le nickel. Il est important de trouver une quantité optimale de nickel afin d'éviter la formation de spinelle $NiAl_2O_4$ lors de la réaction, car cela diminuerait l'activité du catalyseur. Toutefois, $NiAl_2O_4$ formé augmenterait la stabilité et la résistance au carbone du catalyseur [73]. Une expérience mécanistique avec 22%Ni/ $MgAl_2O_4$ menée par Kehres *et al.* [74] a également montré qu'avant le reformage, le nickel métallique forme un équilibre avec l'oxyde de nickel (NiO), et que lors du reformage, avec la production d'hydrogène, la diminution du paramètre de maille du nickel est observée, correspondant à la réduction de NiO en nickel métallique. Cette réduction était observée entre 140 °C et 180 °C [74]. Benrabaa *et al.* [75] ont également investigué les performances de $NiFe_2O_4$ lors du reformage à sec. Il a été conclu qu'il était préférable de pré-réduire le catalyseur entre 600°C-800 °C, en présence d'hydrogène, afin d'observer une bonne activité catalytique. De plus, l'activité du $NiFe_2O_4$ est liée à la méthode de préparation utilisée [75].

De Sousa *et al.* [48] ont utilisé le mélange de spinelle Fe_3O_4 et Co_3O_4 , supportant le nickel (métal actif), lors du reformage à sec du méthane à 630 °C, $CH_4/CO_2 = 1$ (molaire). La conversion du méthane était certes faible (40%), mais une bonne stabilité du catalyseur a été remarquée sur 6 heures, justifiée par la bonne dispersion du nickel.

2.8 La structure spinelle

La structure spinelle se présente sous la forme AB_2X_4 où A et B sont des cations d'éléments de transition et X est un anion (généralement de l'oxygène), comme le montre la Figure 2.8. Le spinelle se trouve à l'état naturel dans des roches métamorphiques telles que le schiste le gneiss ou le marbre. Il peut également être synthétisée. C'est le cas des spinelles $MgAl_2O_4$ ou encore $MgFe_2O_4$ [11].

Concernant la disposition des atomes, A est en sites tétraédriques, entouré de 4 oxygènes et B se trouve en sites octaédriques, entouré de 6 oxygènes. Les oxygènes (X) quant à eux forment un réseau cubique faces centrées. La structure du spinelle lui confère sa stabilité sur une large gamme de température et de pression [17, 76].

Il existe également des spinelles inverses tels que $NiAl_2O_4$ ou $NiFe_2O_4$. Ici, prenant le cas de $NiFe_2O_4$, le Fe^{3+} est réparti dans les sites tétraédriques A et les sites octaédriques B, tandis que le Ni^{2+} se trouve dans les sites tétraédriques B [76].

La thermodynamique des spinelles est assez complexe, et dépend fortement de la température de réaction, la pression et les gaz en présence [11].

Les spinelles sont également utilisés comme catalyseurs (et non comme support seulement). Dans ce cas, le métal actif est inséré dans leur structure. C'est ainsi que Chamoumi *et al.* [20] ont préparé $NiFe_2O_4$ à partir de $\alpha-Fe_2O_3$ et en ont testé les performances sur le reformage à sec du méthane à 800 °C. Il en résultait une conversion de méthane de 40% et un rendement en hydrogène de 50% après 1h de réaction; cependant, ces résultats diminuaient à 25% et 30% pour la conversion en méthane et le rendement en hydrogène respectivement. C'est la raison pour laquelle les auteurs ont évoqué que les performances n'étaient pas assez élevées pour la commercialisation industrielle de ce catalyseur [20].

De même, Zhou *et al.* [77] ont montré lors du reformage à sec ($CH_4/CO_2 = 1$ à 700 °C) que le spinelle $NiAl_2O_4$ grâce à sa forte interaction métal-support, présentait une grande résistance au coke et au frittage en comparaison à Ni/Al_2O_3 . Ribeiro *et al.* [78] ont utilisé ce même catalyseur ($NiAl_2O_4$) sur le reformage à sec du méthane et ont abouti aux mêmes conclusions, en plus d'une bonne stabilité du catalyseur sur 40 heures de réaction.

Une étude [79] plus orientée sur les propriétés des spinelles tels que $MgAl_2O_4$ a permis de conclure que les spinelles se forment à haute température (à partir de 450 °C) et le pourcentage de spinelle augmente avec la température. Chamoumi *et al.* [20] ont montré également que dans le cas de $NiFe_2O_4$, en calcinant le mélange Ni/Fe_2O_3 à 900 °C, on aboutissait à un mélange composé de 100% de spinelle $NiFe_2O_4$ et d'une manière générale, le pourcentage de $NiFe_2O_4$ augmentait avec la température de calcination.

Dans le cas de $MgAl_2O_4$, la surface spécifique diminue avec la température de calcination (245,68 m^2/g pour 500 °C à 58.62 m^2/g pour 1200 °C), [79]. Cette même observation a été faite sur le résidu UGSO [24] composé de plusieurs spinelles tels que Fe_3O_4 , $MgFe_2O_4$, $MgFeAlO_4$. Sa surface spécifique diminue significativement avec la calcination (37,81 m^2/g à 25 °C contre 5.71 m^2/g à 900 °C), [24].

Concernant les spinelles à base de nickel, lors du test catalytique, il serait important d'opérer à des températures supérieures à 800 °C, pour favoriser une bonne réduction du nickel (nanométrique) sous forme métallique et par conséquent une bonne activité du catalyseur [80]. Ceci a été confirmé par Kawi *et al.* [81] lors d'une étude sur le $NiFe_2O_4$ qui a montré qu'en dessous de 800 °C, le nickel reste sous la forme oxyde majoritairement, même si apparaît une petite portion de nickel métallique. Mais à partir de 800 °C, le nickel est majoritairement sous forme métallique [81].

Une étude comparative entre une réduction à 800°C et 1100 °C a permis de conclure que la taille des particules de nickel augmentait avec la température de réduction (12,86 nm à 800 °C et 20,93 nm à 1100 °C), abaissant ainsi l'activité [27]. Chen *et al.* [27] et Ermakova *et al.* [82] ont affirmé qu'il est important d'avoir la plus petite taille de particules de nickel, pour assurer une activité élevée du catalyseur (cas de Ni/Al_2O_4); cependant, Chen *et al.* [27] ont remarqué lors de l'hydrogénation du nitrophénol que la taille des particules de nickel n'avait presque pas d'influence sur la sélectivité en aminophénol.

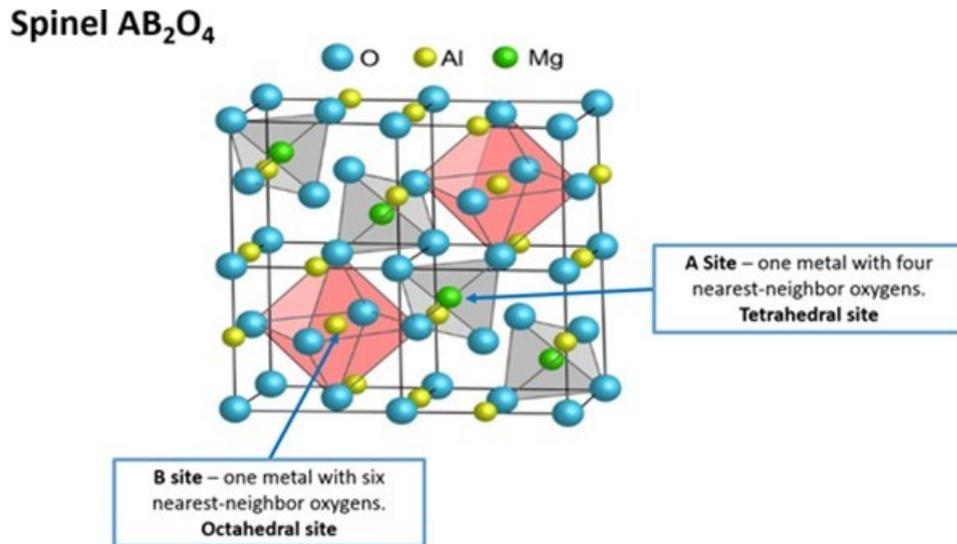


Figure 2.8. Structure spinelle AB_2O_4 [11].

2.9 La solution solide NiO-MgO

NiO et MgO forment une solution solide grâce aux propriétés semblables des deux cations à savoir : les rayons atomiques proches ($Ni = 0,68 \text{ \AA}$ et $Mg = 0,65 \text{ \AA}$) et le même degré d'oxydation (+2) [17, 83].

La solution solide NiO-MgO (Figure 2.9) a fait l'objet de plusieurs études dans la littérature. Les avantages principaux qui sont mis de l'avant sont qu'elle permet une bonne dispersion du nickel et assure également une bonne résistance du catalyseur à la formation du coke [67– 69]. MgO est abondamment utilisé comme support de catalyseur, car il possède une bonne stabilité et est peu coûteux [87]. De plus, son fort caractère basique permet une forte adsorption de CO_2 tout en réduisant la formation de carbone. Kuzminy *et al.* [88] ont remarqué que la réduction de NiO dans la solution NiO-MgO était moins facile que celle de NiO pur et que cela favorisait la formation de plus petites particules de nickel à la surface du catalyseur. Les effets combinés de NiO et MgO dans la solution solide NiO-MgO assurent une meilleure activité catalytique et limite le dépôt de carbone [88].

Zanganeh *et al.* [89] en ont testé les performances catalytiques sur le reformage à sec du méthane. Il en est ressorti des conversions élevées ($> 80 \%$ en CH_4 et CO_2) avec une légère formation de carbone qui n'a pas causé de désactivation du catalyseur sur 5 heures de

réaction. De plus, cette étude [89] a également montré qu'il faudrait calciner le mélange de composés à une température $>$ à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, et avoir un pourcentage global massique en Ni inférieur à 15%, pour former NiO-MgO à haute stabilité ayant de bonnes performances catalytiques.

Zanganeh *et al.* [90], en utilisant le NiO-MgO comme catalyseur sur le reformage à sec, ont remarqué que l'augmentation du pourcentage de nickel dans la solution solide améliorerait la conversion en méthane; cependant l'optimum se trouvait à 10% de nickel. Au-delà de cette valeur, le dépôt de carbone était favorisé à cause de la faible interaction avec le support MgO. Ils affirment également que la bonne résistance au coke du NiO-MgO est justifiée par la bonne dispersion du nickel réduit, la basicité du MgO et la forte interaction nickel-support [90].

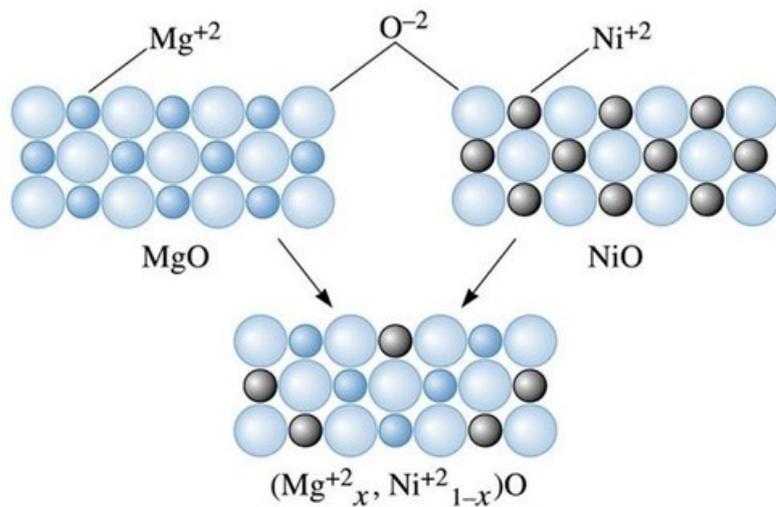


Figure 2.9. La solution solide NiO-MgO [83].

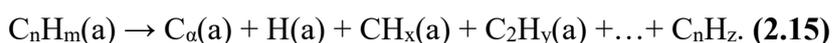
2.10 La désactivation des catalyseurs du reformage

La désactivation d'un catalyseur se définit comme la perte de son activité en fonction du temps. Lors du reformage du méthane la désactivation des catalyseurs impliqués est responsable de la diminution des conversions des réactifs et du rendement en produits. Il existe trois phénomènes majeurs de désactivation des catalyseurs du reformage :

➤ Le dépôt de carbone

Le dépôt de carbone ou coke (Figure 2.10) résulte de la décomposition des réactifs par des réactions parasites qui se déroulent simultanément avec les réactions principales [91]. Le coke désactive les catalyseurs par réduction de leur surface active et bouchage des pores [92]. Le gaz réactif entrant dans le réacteur n'a plus accès dès lors à la même surface active du catalyseur. Le coke se forme suivant différents mécanismes qui varient d'un catalyseur à l'autre.

D'une manière générale, le carbone est présenté comme un produit issu principalement de la réaction de Boudouard : $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}_{(\text{solide})} + \text{CO}_2$ (2.12) (favorable pour $T < 550^\circ\text{C}$), de la réaction inverse de gazéification du carbone $2\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{solide})} + \text{H}_2\text{O}$ (2.13), et de la décomposition et la condensation d'hydrocarbures telles que $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_s + 2\text{H}_2$ (2.14) [76, 77]. Rakib *et al.* [95] proposent un mécanisme de formation et dépôt du coke sur des catalyseurs à base de nickel lors du reformage du méthane. Il est le suivant :



$\text{C}_\alpha(\text{a})$ donne les éléments suivants: le carbone C sur le nickel métallique (carbone à l'état solide), $\text{C}_\gamma(\text{s})$ sous forme de carbure métallique (Ni_3C) et $\text{C}_\beta(\text{s})$, ce dernier donnant à son tour du carbone graphitique $\text{C}_c(\text{s})$. Pour ce qui est des éléments CH_x , ceux-ci donnent le coke $\text{HC}(\text{a})$, qui forme à son tour les éléments C_α , C_β , C_c et $\text{H}_2(\text{g})$ où :

- C_α = carbone atomique adsorbé en surface (favorable entre 200 et 400°C).
- C_β = film amorphe, carbone polymérique (favorable entre 250 et 500°C).
- C_γ = fibres, filaments (favorable entre 100 et 1000°C).
- C_γ = carbure de nickel (favorable entre 150 et 200°C).
- C_c = carbone cristallin sous forme de graphite (favorable entre 500 et 550°C).

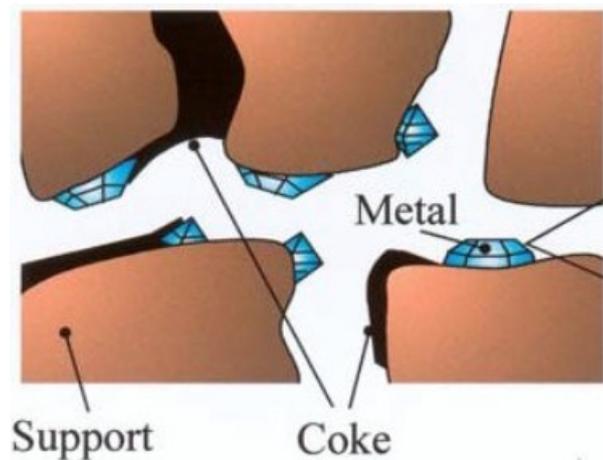


Figure 2.10. La formation de carbone sur le support et le métal actif [96].

➤ L’empoisonnement par le soufre

Le soufre constitue un poison à effet important pour les catalyseurs lors du reformage du méthane. Sa déposition sur les sites actifs du catalyseur entraîne sa désactivation et celle-ci peut être réversible ou non, en fonction de la force de la chimisorption et de la quantité d’impuretés (H_2S) [97]. Les catalyseurs à base de nickel sont les plus exposés, car la chimisorption des espèces soufrées est très forte (Figure 2.11) sur les sites actifs du nickel (création de fortes liaisons chimiques nickel-soufre) [98].

La meilleure option reste la réduction de la teneur en soufre dans le gaz d’alimentation du réacteur (biogaz). Cette réduction se fait par différentes méthodes : ajout de $FeCl_2$ ou $Fe(OH)_2$ pour former des sulfites de fer insolubles, adsorption sur charbon actif ou sur des oxydes de fer, ou encore l’hydrodésulfurisation (ajout d’hydrogène pour retirer le soufre sous forme H_2S), [98]. Si le gaz naturel ne contient presque pas de produits soufrés, le biogaz quant à lui contient 36 à 170 ppm de soufre [99].

En général, les catalyseurs à base de nickel se désactivent très rapidement si la concentration en soufre est supérieure à 25 ppm [16]. Aussi, la désactivation par le soufre est exponentielle en fonction du temps [100–102]. Plus la concentration en soufre est élevée, plus rapide est la désactivation du catalyseur [103]. À faible concentration en soufre (< 20 ppm), la vitesse de désactivation diminue avec l’augmentation de la température [104]. Cependant, à concentration élevée (à partir de 50 ppm), la vitesse de désactivation devient indépendante

de la température d'opération [37, 97, 105]. Pawar *et al.* [105] ont montré lors du reformage à sec du méthane que la désactivation du Ni/ α -Al₂O₃ par le soufre (concentration < 20 ppm) est irréversible à 700 °C; cependant, à 800 °C, en arrêtant l'alimentation de H₂S, le catalyseur recouvrait une partie de l'activité initiale [105]. Hashemnejad *et al.* [106] ont également confirmé cette observation, affirmant que les catalyseurs empoisonnés au soufre n'ont aucune activité en dessous de 700 °C. D'où la régénération des catalyseurs empoisonnés au soufre doit se faire à température supérieure à 700 °C, pour espérer recouvrer une activité si cela est possible.

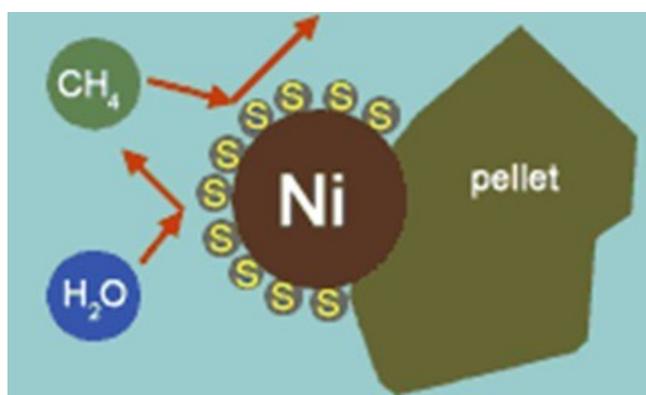


Figure 2.11. Adsorption du soufre sur un atome de nickel [107].

➤ Le frittage

Il s'agit de la perte de surface active du catalyseur due soit à l'agglomération et la croissance des cristallites de nickel (cas du nickel comme élément actif), soit à la perte de surface du support catalytique [108] (Figure 2.12). L'agglomération des espèces actives entraîne une diminution de leur dispersion sur le support et par conséquent une perte d'activité [109]. Le frittage se déroule généralement à température supérieure à 500 °C et est accéléré par la présence de vapeur d'eau dans le système [110, 111]. Le frittage est cinétiquement lent à température modérée (inférieure à 500 °C), [111]. C'est un phénomène irréversible ou difficilement réversible [112].

Deux mécanismes sont responsables la croissance des cristallites de métal actif. Il s'agit de :

- La migration des cristallites (généralement suivie de la coalescence de ceux-ci pour former des cristallites plus grands et abaisser la surface spécifique),
- La migration atomique où les atomes de métal se dissocient et migrent à la surface du support, capturés par de plus gros cristallites [98, 113].

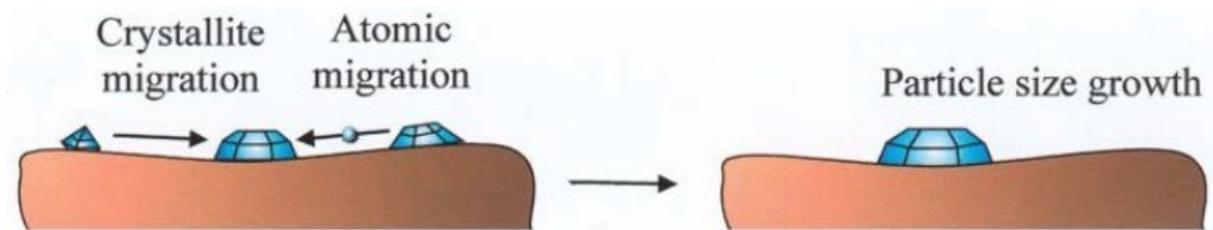


Figure 2.12. Mécanismes de désactivation par frittage [96].

2.11 La régénération des catalyseurs

Dans la littérature, plusieurs méthodes sont décrites pour régénérer les catalyseurs du reformage du méthane. Les mécanismes de désactivation cités ci-dessus peuvent arriver tous en même temps, auquel cas, la désactivation devient due à des effets combinés. Les composés tels que l'hydrogène, l'air (oxygène), le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau sont les plus utilisés pour la régénération des catalyseurs du reformage [114]. Aussi, l'augmentation de la température, seule ou combinée à un agent oxydant ou réducteur est utilisée dans certains cas comme moyen efficace de régénération [17].

➤ Catalyseurs désactivés par le carbone

Pour les catalyseurs désactivés par le coke, Wang *et al.* [115] ont démontré que O₂ est plus efficace que H₂O comme agent oxydant pour la régénération des catalyseurs à base de nickel.

Cependant, l'exposition prolongée à une importante quantité O₂ pourrait former beaucoup de NiO ou encore NiSO₄; on convertirait alors la majorité du nickel métallique en NiO, ce qui pourrait aggraver la situation. Ainsi, la vapeur H₂O reste le meilleur candidat des deux [115]. Gates *et al.* [116] lors d'une étude a pu effectuer le classement suivant : O₂ > H₂O > CO₂ > H₂, selon lequel O₂ serait le plus adéquat pour régénérer les catalyseurs à base de nickel, désactivés au coke. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle en industrie, en plus de sa disponibilité, l'air est le plus utilisé pour régénérer les catalyseurs du craquage catalytique [116], du reformage catalytique [117] ou de l'hydrotraitement [118].

Haddad *et al.* [119] et Ueda *et al.* [120] proposent deux méthodes de régénération de zéolites. La première est un mélange vapeur/air à 93 °C à 1300 kpa [119], tandis que la seconde consiste à utiliser de l'oxygène à 420-580 °C [120]. Pour les catalyseurs à base de nickel tels que Ni/Al₂O₃, les catalyseurs bimétalliques (Ni-Co, Ni-W supportés), le Y-zéolite, la mordenite, deux auteurs [121, 122] proposent comme solution efficace un traitement à l'air à 600 °C suivi d'un traitement à température plus basse dans une solution aqueuse d'ammoniac.

Les catalyseurs à base de nickel désactivés au coke peuvent aussi être régénérés par l'agent réducteur H₂. Cette technique consiste à gazéifier le coke déposé sur le catalyseur, à haute température (> 750 °C) [117]. A basse température, cette technique n'est pas efficace. Elle demeure peu utilisée, car les catalyseurs du reformage étant généralement des oxydes et des spinelles, l'hydrogène entraîne la réduction de ces espèces à partir de 700 °C [73, 74]. Or, pour ce type de catalyseur, le choix du mode de régénération est largement porté sur les méthodes qui éliminent le coke et régénèrent le catalyseur en lui faisant recouvrer sa structure initiale, pour assurer la même activité, mais surtout la même durée de vie par cycle [123].

Duprez *et al.* [124] proposent une technique similaire de régénération de Ni/Al₂O₃ désactivé par le dépôt de carbone sous forme de filaments à 480 °C, lors de l'hydrogénolyse du cyclopentane. La méthode consiste à faire monter la température entre 800-900 °C pendant 310 min, sous un débit élevé d'hydrogène pur (0,258 mol/h). À 800 °C, il en est ressorti que toutes les 3 formes de filaments formés (respectivement à 420 °C, 460 °C et 480 °C) ont été partiellement gazéifiées [124]. Les deux premières (formées à 420 °C et 460 °C) ont donné naissance à de nouvelles formes, par suite du craquage du méthane qui s'est produit à 800 °C.

Ces nouvelles formes sont moins toxiques pour le catalyseur que celles formées à 420 °C et 460 °C. De plus, en augmentant la température à 900 °C et le temps de régénération (24 heures), les mêmes conclusions étaient obtenues [124].

De façon similaire, Snoeck *et al.* [125] ont régénéré le catalyseur ICI 46-9 composé de 16% NiO, 2%NiO (massique), supportés par l'aluminate de calcium. La désactivation du catalyseur a été faite par craquage du méthane à 550 °C, formant une quantité de carbone équivalente à 30 à 50% de la masse du catalyseur. Ensuite, en faisant varier les pressions partielles d'hydrogène et de méthane dans le milieu, il a été constaté que le taux de gazéification du carbone diminue avec la pression partielle du méthane [125]. Cependant, à basse pression partielle en méthane (0,5 bar), le taux de gazéification n'augmente pas significativement avec la pression partielle en H₂. Même à 6 bars de H₂ (2 mol/h) et 0.5 bars de CH₄, à 550 °C, le taux de gazéification du carbone reste faible (0,02 mol de carbone/g de catalyseur par heure). Les auteurs ont conclu que cette technique était moins efficace que l'utilisation de H₂O ou CO₂ [125].

➤ Catalyseurs désactivés par empoisonnement au soufre

Concernant le retrait du soufre, la littérature [35, 97, 126, 127] présente deux méthodes de régénération principales : celle avec un agent oxydant à haute température (de 600 à 900 °C) et l'autorégénération, consistant à couper l'alimentation de H₂S.

Izquierdo *et al.* [16] ont testé les deux méthodes de régénération des catalyseurs Ni/Al₂O₃, Ni/Zr-Al₂O₃ et Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposés à 25 ppm de H₂S) lors du reformage mixte du biogaz : l'autorégénération et la régénération en présence d'air, à 600 °C. Aucune des deux méthodes n'a permis de recouvrer une activité quelconque des catalyseurs Ni/Al₂O₃ et Ni/Zr-Al₂O₃. Cependant, si la présence de Rhodium dans Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ avait empêché sa perte totale d'activité, l'activité initiale de Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ a été recouvrée entièrement avec les deux méthodes, une tendance plus rapide avec le traitement à l'air à 600 °C [16]. Hashemnejad *et al.* [106] lors d'une étude sur NiAl₂O₄ (utilisé pour le vaporeformage du méthane) ont testé le mélange H₂O/H₂ (ratio 350), à 700 °C, pour régénérer le catalyseur désactivé. Le NiAl₂O₄ a récupéré plus de 80% de son activité initiale [106]. Le même auteur [106] a utilisé CO₂ à 700 °C et a recouvré 76% de l'activité initiale du NiAl₂O₄. De même,

Blanchard *et al.* [128] ont étudié la régénération de NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ empoisonné au soufre lors du reformage à sec du méthane. Avec l'autorégénération, l'activité initiale du catalyseur a été partiellement recouverte alors qu'en calcinant le catalyseur à 900 °C en présence de l'air, on recouvre intégralement l'activité initiale.

➤ **Catalyseurs désactivés par frittage**

Pour les catalyseurs désactivés par frittage, Tsao *et al.* [129] proposent une dispersion du métal actif aggloméré (Ni, Co, Cu) sur un tamis moléculaire. Aussi, Dufresne *et al.* [130] affirment qu'un traitement à l'oxygène à 600 °C permet d'augmenter la surface spécifique tout en améliorant la dispersion du nickel. Clark *et al.* [121] proposent une régénération oxydative à plusieurs étapes, suivies d'une oxydation finale à 500-600 °C pour recouvrer l'activité initiale du catalyseur.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Le catalyseur Ni-UGSO

Le catalyseur Ni-UGSO est préparé à partir de deux principaux éléments : le résidu métallurgique à valeur négative UGSO et le nitrate de nickel hexahydraté.

3.1.1 Origine du résidu UGSO (Upgraded Slag Oxides)

Le résidu UGSO (Figure 3.1) est issu de l'unité Upgraded slag (UGS) de Rio Tinto Fer & Titane, qui produit la scorie UGSO (composé majoritairement de TiO_2) à partir de l'ilménite (espèce minérale formée majoritairement d'oxyde minéral de fer et titane, de formule TiO_2FeO). La scorie UGSO sert d'additif pour les pigments ou encore de matières premières aux industries de production de titane métallique.

Rio Tinto Fer & Titane est une compagnie canadienne créée en 1950. Située à Sorel-Tracy (Québec), son activité repose sur la métallurgie et la sidérurgie, à travers la fabrication de matières pour l'industrie du dioxyde de titane, la production de fonte, d'acier et de poudres métalliques.

Le procédé de production de la scorie UGSO (Figure 3.2) génère des quantités non négligeables de résidus à valeur négative. En effet, le coût de gestion et d'enfouissement annuel de l'UGSO avoisine 1 million de dollars canadien. Ayant fait l'objet d'étude en tant que potentiel catalyseur (supportant le nickel) du reformage à sec du méthane, il a révélé de bonnes propriétés catalytiques (conversion en $\text{CH}_4 > 90\%$, stabilité sur 1 semaine de test, aucune désactivation), justifiant plusieurs études en cours dont celle-ci, dans le but de l'explorer et d'en avoir une meilleure compréhension [24].



Figure 3.1. Oxydes UGSO (UGSO) [11].

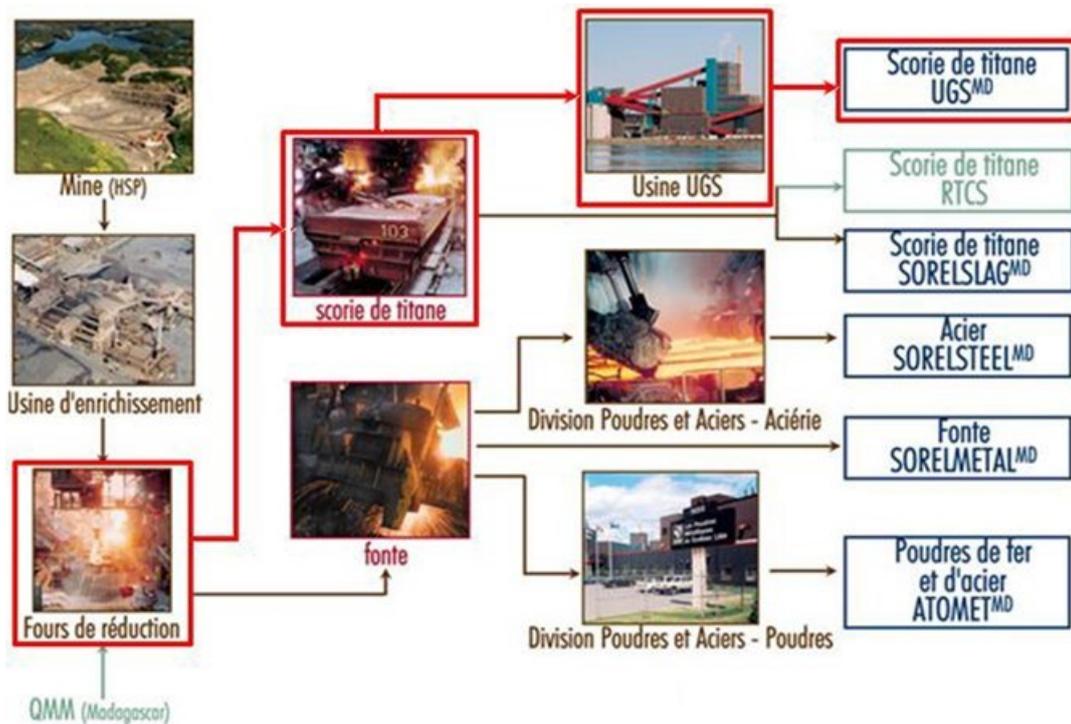


Figure 3.2. Unité de production Rio Tinto Fer & Titane générant la scorie UGSO [11].

3.1.2 Préparation des spinelles NiAl_2O_4 et NiFe_2O_4

Dans la littérature, quatre méthodes sont généralement utilisées pour préparer les spinelles NiAl_2O_4 et NiFe_2O_4 : la coprécipitation, la méthode sol-gel, l'imprégnation et la réaction à l'état solide [54, 131].

Une méthode précise peut comporter des variantes, selon les propriétés recherchées (au point de vue catalytique). C'est ainsi que d'un auteur à l'autre, pour une même méthode, les températures, les réactifs et le mode opératoire peuvent varier.

Komeili *et al.* [131] ont décrit un exemple de préparation de NiAl_2O_4 via la méthode sol gel. Le procédé commence par une dissolution de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ commercial ainsi que du nitrate de nickel hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans de l'éthanol. L'ensemble est laissé dans un système fermé à 75°C , pendant 16 heures. Ensuite, de l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) dissoute dans de l'eau distillée est ajoutée au mélange précédent, afin d'ajuster le pH. Le mélange est laissé au repos pendant 48 heures afin d'obtenir un gel de pH neutre. Pour terminer, il est calciné à

500 °C pendant 3 heures et à 1100 °C pendant 5 heures (total de 8 heures). Pour 30% massique de nickel, une surface spécifique de 7,74 m²/g a été obtenue avec cette méthode.

Les mêmes auteurs [131] ont décrit une méthode de préparation par imprégnation du NiAl₂O₄. Pour commencer, Ni(NO₃)₂·6H₂O est placé au four pour le fondre. Une quantité de α-Al₂O₃ est chauffée à 120 °C pendant 1 heure, ensuite placée dans un bain d'huile à 120 °C. L'ensemble est mélangé sur le bain-marie et laissé pendant 30 minutes, ensuite séché au four à 120 °C pendant 16 heures. La dernière étape consiste à calciner à 300 °C (2 heures), 500 °C (1 heure) et 1100 °C (3 heures). Avec cette méthode, pour le même pourcentage en nickel (30% massique), Komeili *et al.* [131] ont obtenu une surface spécifique plus grande 67,2 m²/g et de plus petites particules de nickel (meilleure dispersion).

Mekasuwandumrong *et al.* [132] ont utilisé la méthode sol-gel pour synthétiser NiAl₂O₄. En calcinant à 1150 °C, ils ont obtenu une surface spécifique de 1,5 m²/g, tandis que Seo *et al.* [133], utilisant la méthode sol-gel ont calciné leur échantillon à 700 °C et ont obtenu une surface spécifique 290 m²/g.

De même, utilisant l'imprégnation, et en calcinant à 600 °C, Batista *et al.* [134] ont préparé un mélange NiO et NiAl₂O₄ de surface spécifique 96 m²/g. Li *et al.* [135] par la même méthode (calcination à 600 °C) ont synthétisé les mêmes composés avec une surface spécifique plus élevée (300 m²/g).

Ceci montre que la température de calcination est un facteur important, tout comme la composition initiale en nickel. Ce sont des paramètres qui vont influencer la surface spécifique, la dispersion du métal et la pureté du NiAl₂O₄.

Prenant également des exemples de préparation de NiFe₂O₄ dans la littérature, Sagadevan *et al.* [136] décrivent un exemple de coprécipitation en vue de préparer NiFe₂O₄. La méthode commence par l'ajout de NaOH à une solution de FeCl₃ et NiCl₂ jusqu'à pH > 12 (tout en agitant). Ensuite, de l'acide oléique est ajouté et va servir de surfactant. Le mélange est ensuite porté à 80 °C et agité pendant 30 minutes. Le précipité obtenu est refroidi à 20 °C et lavé plusieurs fois à l'eau distillée et l'éthanol. Pour terminer, il est centrifugé, séché toute la nuit à 80 °C et broyé en fine poudre. Cesteros *et al.* [137] ont utilisé un procédé de coprécipitation légèrement différent, s'accompagnant d'une calcination à 700 °C du précipité. Un mélange NiO/ NiFe₂O₄ a été obtenu, de surface spécifique 200 m²/g.

De façon similaire, Achouri *et al.* [138] ont préparé du NiFe_2O_4 pur par coprécipitation, en calcinant le précipité à $900\text{ }^\circ\text{C}$, de surface spécifique $79\text{ m}^2/\text{g}$. Chamoumi *et al.* [20] ont préparé du NiFe_2O_4 via la méthode de réaction solide dite améliorée. De l'acétone (3 ml) ou de l'eau est ajoutée à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ commercial. Ensuite du nickel est ajouté à travers le nitrate de nickel hexahydraté. L'ensemble est broyé dans un mortier et séché à $105\text{ }^\circ\text{C}$ pendant au moins une heure, pour être calciné ensuite à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures. L'avantage de cette méthode est sa faible consommation en solvant et le temps de préparation moins long que les autres méthodes [20].

3.1.3 Préparation du catalyseur Ni-UGSO

La méthode utilisée pour préparer le Ni-UGSO est la méthode de préparation à l'état solide améliorée pour sa simplicité. Cette méthode est facile, rapide (court temps de préparation) et n'utilise pas de solvants organiques. Elle a également été utilisée par Chamoumi *et al.* [11, 24] lors des premiers essais avec le catalyseur Ni-UGSO. Les particules de l'UGSO sont premièrement broyées dans un mortier, puis tamisées de façon à ne garder que les particules de taille inférieure ou égale à 53 microns. Ensuite, du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté à l'UGSO, de façon à ce que la quantité de nickel dans Ni-UGSO corresponde au pourcentage stœchiométrique en masse de nickel dans NiFe_2O_4 et NiAl_2O_4 . Précisément, Ni-UGSO contient 13% (massique) de nickel. La préparation se poursuit par l'ajout de 3 ml d'eau. L'ensemble est mélangé, puis placé dans un four à $105\text{ }^\circ\text{C}$ (pendant au moins une heure), afin d'éliminer toute trace d'eau. Une fois sorti du four, le mélange est broyé à nouveau pour désagglomérer les particules, puis calciné à $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 heures. Après la calcination, un nouveau broyage est effectué suivi d'un tamisage, pour ne garder que les particules de taille inférieure ou égale à 53 microns. La Figure 3.3 résume cette méthode de préparation du Ni-UGSO.



Figure 3.3. Schéma bloc de la préparation du Ni-UGSO par réaction à l'état solide améliorée [11].

3.1.4 Caractérisation du Ni-UGSO

Le Ni-UGSO frais ou usé a été caractérisé afin d'avoir une meilleure compréhension de sa structure. Les méthodes de caractérisation utilisées tout au long des expériences sont : la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse dispersive en énergie, la mesure de surface spécifique, l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie de masse.

- **La diffraction des rayons X (DRX)** : elle a été utilisée pour avoir des informations sur la composition qualitative du réseau cristallin du Ni-UGSO avant et après test catalytique. L'appareil utilisé est un diffractomètre X'pert PRO de marque Philips utilisant une source de cuivre comme détecteur. L'analyse des échantillons à température ambiante. Cependant, une chambre SRK associée au diffractomètre a été utilisée également lors des tests de rayons X *in situ*, sur le catalyseur Ni-UGSO. Dans ce cas, la température du diffractomètre était ajustée à 850 °C.
- **La microscopie électronique à balayage (MEB)** : basée sur l'interaction électron-matière, elle a permis d'avoir une visualisation plus précise de la surface du catalyseur (morphologie, défauts) grâce à une résolution de 1 nanomètre. L'appareil utilisé est de marque HITACHI (modèle S-4700).
- **L'analyse dispersive en énergie** : nommée « energy dispersive X-ray » en anglais (EDX), elle est très souvent combinée à d'autres méthodes d'analyses comme la microscopie électronique à balayage ou en transmission, et donne l'analyse élémentaire de surfaces dont la taille peut aller jusqu'au nanomètre en diamètre. Dans le cas présent, l'appareil utilisé est le MEB décrit précédemment, équipé d'un EDX (X-Max 80, Oxford Instruments).
- **La surface spécifique** : elle est basée sur la méthode Brunauer Emmett et Teller (BET). À travers l'adsorption physique des molécules de gaz sur la surface du catalyseur, elle donne des renseignements sur la surface spécifique de celui-ci, désignant ainsi le rapport entre la superficie du catalyseur et la masse du catalyseur considérée (m^2/g). Il a été

utilisé un « Accelerated Surface Area and Porosimetry » (ASAP 2020 V4.01) basé sur une méthode de physisorption de l'azote.

- **L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectroscopie de masse (SM) :** elle permet, à travers la variation de masse (en fonction de la température) du Ni-UGSO selon son état (frais, usé ou désactivé) de quantifier le dépôt de carbone ou de soufre. L'analyse a été faite sur l'appareil Setaram Setsys 24 couplé à un MS (mass spectroscopy) Pfeiffer Thermostar, en présence d'air, sur une gamme de température allant de 20 °C à 1000 °C.

3.2 Le montage réactionnel

Les gaz utilisés pour le reformage sont le méthane (CH₄), l'oxygène (O₂), le dioxyde de carbone (CO₂), d'une pureté chacun de 99,9 % et du CH₄ contenant 500 ppm de H₂S. Cette concentration en H₂S est actuellement la concentration maximale dans le CH₄ commercialisée sur le marché du gaz. Le montage réactionnel (Figure 3.4) est composé de :

- Un réacteur tubulaire en quartz fonctionnant à lit fixe, dont le diamètre interne est de 15 mm et la longueur 25 cm. Il est muni d'un support sur lequel 0,3 g de catalyseur en poudre est versé. De la laine de quartz est également disposée en dessous et au-dessus du catalyseur pour assurer sa tenue sur le réacteur.
- Un système de régulation des débitmètres, qui fonctionne à pression atmosphérique et mesure des débits ne dépassant pas 100 ml/min. Il s'agit de trois débitmètres, de marque AALBORG (Modèle GFC17), connectés aux gaz d'alimentation (CH₄, CO₂ et O₂).
- Une vanne en forme de T qui, sur un même débitmètre permet de basculer du CH₄ pur vers le CH₄ contenant 500 ppm d'H₂S.
- Un four qui sert de système de chauffage au mélange réactionnel. Celui-ci peut opérer jusqu'à 1000 °C.
- Deux capteurs de température servant à mesurer la température du mélange réactionnel à l'entrée du réacteur et dans la zone de réaction.
- Un chromatographe analyseur de gaz de marque Varian (modèle CP-3800), pour analyser en continu le gaz en sortie du réacteur.
- Un débitmètre à bulle pour mesurer le débit total en sortie du réacteur.
- Un système de condensat pour condenser la vapeur.

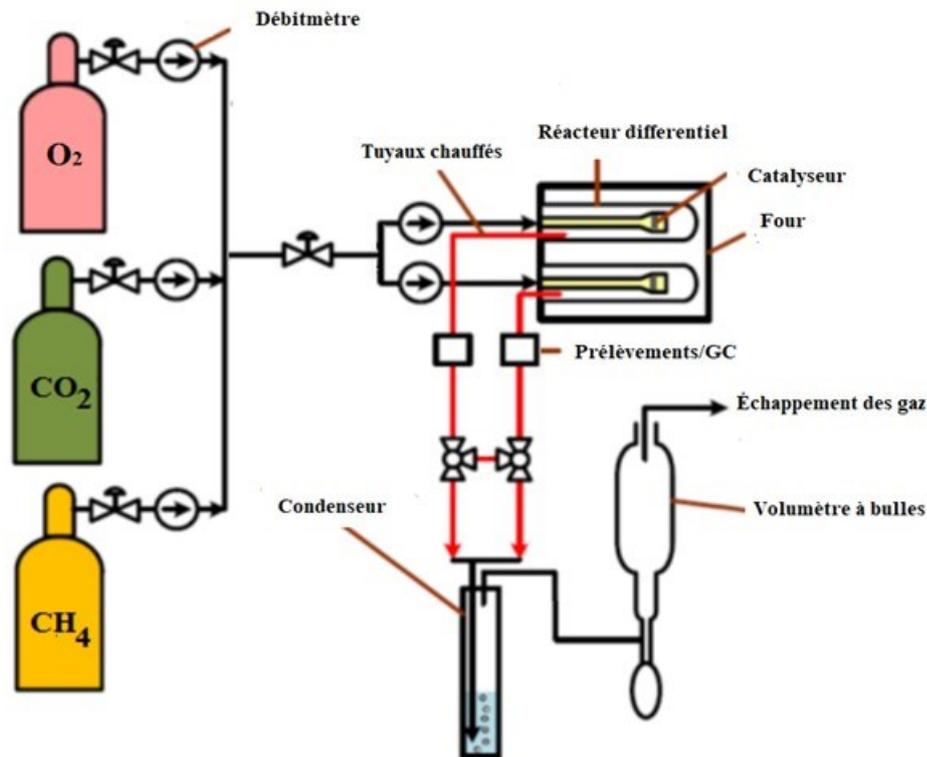


Figure 3.4. Montage réactionnel.

3.3 Les plans expérimentaux

Les travaux de recherche ont été subdivisés en deux grandes parties :

- La détermination des conditions autothermiques du reformage du méthane, couplée à l'étude du rôle de l'oxygène sur l'activité et la stabilité du Ni-UGSO.
- L'étude de la désactivation au H₂S et de la régénération du Ni-UGSO.

Concernant la détermination des conditions autothermiques du reformage à la vapeur, il peut y avoir plusieurs points autothermiques selon les ratios molaires des réactifs et la température de réaction. Aussi, gardant à l'esprit que l'un des objectifs de ce travail était d'étudier le rôle de O₂ sur l'activité et la stabilité du catalyseur Ni-UGSO, il a été effectué en premier lieu une simulation numérique sur le logiciel FACTSAGE, afin de restreindre la zone des expériences en laboratoire. Le fil directeur fut de trouver une zone autour de laquelle le

méthane serait converti au maximum, avec une enthalpie de réaction proche de zéro, aux conditions de températures favorables à la réaction principale. De cette simulation, il en est ressorti un point autothermique intéressant, caractérisé par les paramètres tels qu'une enthalpie de réaction nulle, une température de réaction de 850 °C et des ratios molaires $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ et $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$.

Ces conditions ont été adoptées à la suite des premiers essais préliminaires ayant relevé de bons résultats catalytiques. La variation de la quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel a été faite autour de ce point autothermique, ainsi qu'une variation de la température en vue d'en étudier les impacts. Précisément, les expériences aux conditions suivantes ont été réalisées :

- À 850 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.
- A 850 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.
- A 850 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.
- À 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.
- À 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.
- À 800 °C, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$.

Les ratios ci-dessus sont tous des ratios molaires. Les résultats obtenus ont permis la rédaction du premier article faisant l'objet du chapitre 4.

En ce qui concerne l'étude de la désactivation par H_2S , en réduisant l'étude uniquement aux conditions autothermiques, deux modes de régénération ont été étudiés : la régénération par calcination en présence d'oxygène et l'autorégénération. Pour ce faire, les expériences suivantes aux conditions autothermiques ont été réalisées :

- Activation du catalyseur.
- Activation suivie de la désactivation.
- Activation suivie de la désactivation puis de l'autorégénération.
- Activation du catalyseur, puis désactivation suivie de la calcination.
- Activation du catalyseur, puis désactivation suivie de la calcination et d'une seconde activation.
- Activation du catalyseur, puis désactivation suivie de la calcination et d'une seconde activation (le tout *in situ*). Cette fois, le cycle complet a été fait en simultané de l'analyse DRX *in situ*.

Les résultats obtenus lors de ces expériences ont permis la rédaction de l'article 2 faisant l'objet du chapitre 5.

3.4 Les calculs

Les conversions en méthane (X_{CH_4}), dioxyde de carbone (X_{CO_2}) et les rendements en hydrogène (Y_{H_2}) et monoxyde de carbone (Y_{CO}) ont été calculés selon les équations suivantes :

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{\text{Débit molaire de } CH_4 \text{ en entrée} - \text{Débit molaire de } CH_4 \text{ en sortie}}{\text{Débit molaire de } CH_4 \text{ en entrée}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{\text{Débit molaire de } CO_2 \text{ en entrée} - \text{Débit molaire de } CO_2 \text{ en sortie}}{\text{Débit molaire de } CO_2 \text{ en entrée}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{\text{Débit molaire de } H_2 \text{ en sortie}}{2 \times \text{Débit molaire de } CH_4 \text{ en entrée}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{\text{Débit molaire de } CO \text{ en sortie}}{\text{Débit molaire de } CH_4 \text{ en entrée} + \text{Débit molaire de } CO_2 \text{ en entrée}} \times 100 \quad (3.4)$$

CHAPITRE 4 Reformage à sec autothermique du méthane utilisant un catalyseur nickel spinelle préparé à partir d'un résidu minier à valeur négative

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Frank Blondel Dega : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Mostafa Chamoumi : Post-doctorant, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Nadi Braidy : Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Nicolas Abatzoglou : Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Date de l'acceptation : 31 janvier 2019.

État de l'acceptation : Version finale publiée le 13 février 2019.

Revue : Renewable Energy, volume 138, page 1239-1249.

Titre en français : Reformage à sec autothermique du méthane utilisant un catalyseur nickel spinelle préparé à partir d'un résidu minier à valeur négative.

Contribution au document : cet article met en avant les conditions de fonctionnement autothermiques du reformage à sec, pour lesquelles le catalyseur Ni-UGSO présente une très bonne activité et une stabilité longue durée (deux jours). Il aborde également l'effet de l'oxygène sur l'activité du catalyseur Ni-UGSO.

Résumé en français :

Dans ce travail, les performances du catalyseur Ni-UGSO ont été évaluées lors du reformage à sec autothermique du méthane. Ce catalyseur est préparé à partir du résidu minier UGSO à valeur négative (produit par Rio Tinto Fer & Titane) et composé majoritairement d'oxydes de type spinelle (fer, magnésium et aluminium). Par ajout de 13% massique de nickel, le catalyseur Ni-UGSO est préparé par la méthode de l'état solide améliorée. Les conditions opératoires sont : pression atmosphérique, ratios molaires $CH_4/CO_2 = 3$ et $CH_4/O_2 = 1, 2$ et 3 , GHSV = 4500 ± 100 ml/(h g_{cat}), masse de 0,3 g de catalyseur, températures de 800 °C et 850 °C. La réaction s'est déroulée dans un réacteur tubulaire à lit fixe d'un volume de 10 millilitres.

D'après une simulation effectuée sur le logiciel FACTSAGE, les conditions athermiques ont pu être déterminées à 850 °C ($CH_4/CO_2 = 3$ et $CH_4/O_2 = 2.13$). Il en ressort des expériences que les meilleures performances du Ni-UGSO sont obtenues aux conditions proches de l'autothermicité (850 °C, $CH_4/CO_2 = 3$ et $CH_4/O_2 = 2$). Une conversion de 98 % en CH_4 et des rendements de 98,8% (H_2) et 95,5% (CO) ont été obtenus. De plus, le catalyseur a montré une bonne stabilité sur deux jours de réaction, avec aucune formation apparente de carbone à sa surface. Au ratio $CH_4/O_2 = 1$, le catalyseur a présenté de faibles performances (conversion de 45% en CH_4), tandis qu'au ratio $CH_4/O_2 = 3$, malgré la bonne conversion du méthane (95%), la formation d'une importante quantité de carbone (0,49 g en 24 heures de réaction) est à souligner. Cette étude montre que le ratio $CH_4/O_2 = 2$ (avec $CH_4/CO_2 = 3$) est l'optimum de fonctionnement du Ni-UGSO; en dessous de cette quantité d'oxygène, la formation de carbone est favorisée, tandis qu'au-dessus de cette quantité d'oxygène, l'activation du catalyseur est limitée. De plus, au ratio $CH_4/O_2 = 2$, les résultats de caractérisation du catalyseur usé montre qu'il est composé de nickel métallique, des solutions solides NiO-MgO et NiFe, d'oxydes MgO, NiO et du spinelle résiduel $MgAl_2O_4$. Ces éléments jouant chacun un rôle positif (décrit dans la littérature) sur l'activité des catalyseurs du reformage du méthane, l'activité et la stabilité du Ni-UGSO seraient justifiées par un effet synergétique de la combinaison de tous ces éléments.

Mots clés: Reformage autothermique, nickel, spinelle, résidu, Ni-UGSO.

4.2 Dry autothermal reforming of methane with a nickel spinellized catalyst prepared from a negative value metallurgical residue.

Frank Blondel DEGA, Mostafa CHAMOUMI, Nadi BRAIDY and
Nicolas ABATZOGLOU

Département de Génie Chimique et de Génie Biotechnologique, Université de Sherbrooke,
2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

4.2.1 Abstract

In this study, the performances of the nickel upgraded slag oxides (Ni-UGSO) catalyst on dry autothermal reforming (DATR) of methane have been assessed. This catalyst, formulated from a negative value mining residue had been reported in recent studies and had shown good performances during methane steam reforming. At the experimental conditions range : $T = 850^{\circ}\text{C}$, molar ratios of $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ and $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ and space velocity (GHSV) = $4500 \pm 100 \text{ ml}/(\text{h.gcat})_{\text{STP}}$, the catalyst displayed the best performances : 2 days stability without any deactivation, undetectable carbon formation, CH_4 conversion of 98% and 98.8% (H_2) and 95.5% (CO) yields . The apparent steady state operation is characterized by the coexistence of multiple phases in the catalyst structure such as iron, nickel, nickel oxide (NiO), nickel magnesium oxide (Ni,Mg)O, iron nickel NiFe and traces of spinel elements. At the tested temperatures and GHSV, the studied catalyst showed high activity (reaching near-chemical equilibrium state) with no detectable coke deposition. Moreover, the catalyst's activity remained constant over time-on-stream. Ni-UGSO is derived from a Ni-decorated negative value metallurgical residue and its cost is well below all market-available reforming catalysts.

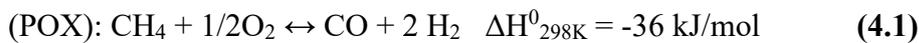
This new low cost metallurgical waste-derived catalyst proves a potential good candidate for successful industrial dry reforming processes aimed at sustainable production of fuels from renewable sources i.e. biogas to liquid (BTL) fuels synthesis.

Keywords: *dry autothermal reforming; nickel; spinel; mining residue; renewable; biomass-to-liquid (BTL).*

4.2.2 Introduction

In the current context of continuously growing energy demand worldwide, the diversification of energy sources becomes a must [2]. It consists of producing energy in more efficient ways, especially from non-fossil renewable resources and using high performance innovative processes. This led relatively lately to considering dihydrogen (H₂) as the most promising energy vector [8]. Thus, beyond its use for ammonia synthesis and industrial hydrogenation reactions, the use of H₂ is extended into energy applications such as in fuel cell systems [15]. Methane reforming is the most used H₂ production process at industrial scale [46, 139] when compared to water electrolysis. Autothermal dry reforming (ATDR) of methane is a low input energy way to product syngas; it only requires heating to bring reactants at reaction temperature (800-850°C) [23, 140, 141]. ATDR has also the advantage of capturing and reducing the carbon dioxide, a greenhouse gas [142–144]. ATDR is a simultaneous partial oxidation reforming (POX) and dry reforming (DR); the overall POX and DR reactions at stoichiometry are presented below:

The exothermal partial oxidation:



The endothermal dry reforming:



For kinetic reasons, but also to minimize solid carbon formation and deposits, ATDR is operated at 800 and 850°C [145]. The molar ratios of reactants depend on the main target of the process; thus, they can be variable, but reaction enthalpy varies as well around zero. Ganesh Kale *et al.* [145] simulated ATDR between 500°C and 1000°C and have shown that the autothermicity could be reached at various points. One of them is at 800°C, molar CH₄/O₂ = 2 and CH₄/CO₂ = 0.66. They have also shown that the conversion of CO₂ increases with molar CH₄/CO₂, however more water is produced. Wei-Hsiang Lai *et al.* [146] have shown that DR had the problem of carbon formation above CH₄/CO₂ = 1 and consequently, oxygen must be used to avoid carbon formation. They also found that at molar CH₄/CO₂ = 1, ATDR could be conducted at CH₄/O₂ between 1 and 2.

Many works on catalysis have been undertaken and their results have brought forward answers to methane reforming challenges; especially regarding kinetics and the carbon formation, which deactivate the catalyst. For dry reforming (DR), the best results presented in the literature have been obtained by using Ni, Co based catalysts and noble metal catalysts such as Ru, Rh and Pt [19, 147, 148]. Noble metals have highest activity and good resistance to carbon formation, while Ni, Fe, Co based catalysts have known to be active for methane reforming [19]. In the case of Ni catalysts, good performances have been justified by the presence of more active sites and the well dispersion of Ni [19]. Despite the good effects of noble metals, their high cost limited their usage at industrial scale. Therefore, industries turn to Ni, Fe based catalysts which are cheaper and more available, even if the main reported challenge of those catalysts is the coke formation [19]. Li *et al.* [9] prepared 1-7% NiO, 4.8- 55.8% alumina (the remaining mass being CeO₂/ZrO₂ at 17/8 mass ratio) catalysts by co-precipitation. Roh *et al.* [149] used the same formulation for methane DR at 800 °C, GHSV = 60000 h⁻¹, 1CH₄/1CO₂/3N₂ (molar) and they obtained a methane conversion of 97% and a good catalyst stability for 40 hours, with low carbon formation.

Partial oxidation reforming (POX) is mostly carried out at 900-1100°C to reach good performances and the oxygen adsorbed on catalyst surface, in some cases, might reduce the coke deposited by forming CO, not at all, especially for Ni based catalysts due to high relative solubility of carbon in Ni [19]. For instance, Asencios *et al.* [150] have tested the performances (during POX) of a mixture of NiO, PrO₂, ZrO₂ catalyst with different molar percentage of Ni (5%, 10% and 15%). They found that the 15% Ni catalyst displayed the best performances and that PrO₂ improves the metallic dispersion of Ni and reduces partially the coke formation.

Most catalysts for DR are also active for ATDR but an extensive study needs to be carried out to validate the performance of the catalyst in different operating conditions and assess its stability and coke resistance. Lai *et al.* [146] presented Pd-Rh coated over CeO₂-Al₂O₃ on metallic monolith Fe-Cr-Al as a potential good catalyst for DATR. Some reports [146] have utilized spinel-based materials, such as nickel spinels, as catalysts for DR and it is thought that those catalysts can well performed in DATR. For Ni spinel catalyst, it is reported that nickel is expressed in its metallic form Ni⁰ at the surface of the catalyst when exposed to specific reduction conditions [47]. Besides, it has been mentioned that [146] during the last step of spinel preparation (calcination at 900°C), nickel are atomically distributed in the

spinel which means that it is ideally dispersed. Guo *et al.* [57] have tested 15%Ni/MgO-Al₂O₃ and Ni/MgAl₂O₄ (with different percentage of nickel) for DR of methane at 750 °C, 1 atm, 50.000 ml/h/g_{cat}(STP), CH₄/CO₂ = 1, for 10 hours. The results have shown that the methane conversion increases with nickel percentage for Ni/MgAl₂O₄ (66.1% and 84.7% of CH₄ conversions for 1% of Ni and 10% of Ni respectively). A catalyst deactivation has been observed for 15%Ni/MgO-Al₂O₃ while Ni/MgAl₂O₄ catalysts (1% of Ni and 10% of Ni) remained stable for 10 hours of reaction.

Our research group previously investigated [57] the performances of a new family of nickel spinel catalyst, synthesized from a negative value mining residue, coming from the upgraded slag (UGS) process, a titanium slag unit production from Rio Tinto Iron & Titanium (Canada). The catalyst named Nickel Upgraded Slag Oxides (Ni-UGSO) is composed of monoxides (NiO, MgO) and spinel families (NiFe₂O₄, NiAl₂O₄, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄,...); it has been experimented in DR of methane, at 810 °C, CO₂/CH₄ = 1.6 and 1.2, for 7 days, in a small fixed bed reactor with 0.3 g of Ni-UGSO. It has been observed that the catalytic performances were better at 1.2 than at 1.6 CO₂/CH₄ molar ratio [24]. Over the course of 7 days:

- At CO₂/CH₄ = 1.2, CH₄ conversion decreased from 95% to 89%, while H₂ yield decreased from 82 to 80% and CO yield kept constant over 7 days. No carbon deposition was observed at the end of the reaction;
- At CO₂/CH₄ = 1.6, CH₄ conversion moved down from 80% to 60%, while H₂ and CO₂ yields plummeted from 65% to 35% and from 70% to 52%, respectively.

Moreover, the initial structure of the catalyst was fully recovered, by calcining the spent catalyst at 900°C, for at least 1 hour. The catalytic performances have been justified by different elements such as the good dispersion and interaction of nickel in the Ni-UGSO matrix and the basicity effect of MgO, CaO and MnO which acted as promoters [151] and helped to avoid carbon deposition [24].

Sahraei *et al.* [152] used a similar to UGSO residue to prepare another Ni-based catalyst, slightly different on Ni composition and they tested its performance on glycerol steam reforming at 850°C, 1 atm, steam to carbon ratio (S/C) of 3, GHSV = 20600 cm³(STP)/g_{cat}/h. The results presented glycerol conversion of 87%, H₂ yield of 79% and a H₂/CO molar ratio of 5.5 with very low carbon formation (2,7 mg_{coke}/g_{cat}/h). The promising catalytic

performances were justified by the formation of (Ni,Mg)O solid solution that well-dispersed and well-stabilized nickel, reducing carbon deposition, and the ability of nickel to easily activate C-H C-C and O-H bonds [152].

These results obtained with Ni-UGSO are promising and equal or superior to that presented in the current literature. Moreover, in comparison to noble metals catalysts (Rh, Pd), which are known to present a high activity and a high coke resistance as well, the Ni-UGSO could become a significantly less expensive option for ATDR because it is synthesized from negative value mining residue. This work continues on the investigations of the Ni-UGSO catalyst. The specific objectives are: (a) optimization of the Ni-UGSO-catalyzed ATDR conditions in terms of methane conversion, catalyst stability over time-on-stream (TOS), minimum or even nil coke deposition and regenerability; (b) bring forward preliminary mechanistic explanations of the Ni-UGSO high activity and performances using a combination of instrumental analyses methods.

4.2.3 Material and methods

Reactants

For ATDR, pure methane (CH₄), oxygen (O₂) and carbon monoxide (CO₂) have been used.

Catalyst preparation

Ni-UGSO was prepared by an improved solid-state reaction. This spinel preparation method has been published by Mostafa Chamoumi et al [24]. The UGSO residue was grinded and particles inferior to 53 microns were kept and mixed to nickel nitrate hexahydrate Ni(NO₃)₂.6H₂O and 3 ml of H₂O, to reach 13 wt% of Ni in the Ni-UGSO. After thorough homogenization, the mixture was dried at 105°C for 1 hour, followed by a calcination step at 900 °C for 12 hours [24]. Table 4.2 presents the composition of UGSO residue, determined by elemental analysis ICP.-MS.

Table 4.2. Mass composition of UGSO residue

Elemental analysis of UGSO														
Component	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	V	Ti	Cr	Na	Si	K	P	Zr	Zn
(wt%)	31	17.5	5.35	1.07	1.01	0.90	0.60	0.51	0.17	0.08	0.02	0.004	0.01	0.01

Experimental set-up and operation protocol

An electrically heated differential reactor (10 ml) was used for the experiments. It was fed using three mass flowmeters (precision of $\pm 0.7\%$) for CH₄, CO₂ and O₂, and a bubble volume flow meter was connected to its exit and used to measure the outlet flow. All gaseous reactants have been purchased to PRAXAIR Canada Inc., while the metallurgical residue UGSO has been provided by RIO TINTO Iron & Titanium Canada Inc. The nickel nitrate hexahydrate Ni(NO₃)₂·6H₂O has been purchased to SIGMA-ALDRICH U.S Inc. A schematic representation of the set-up is shown on Figure 4.1.

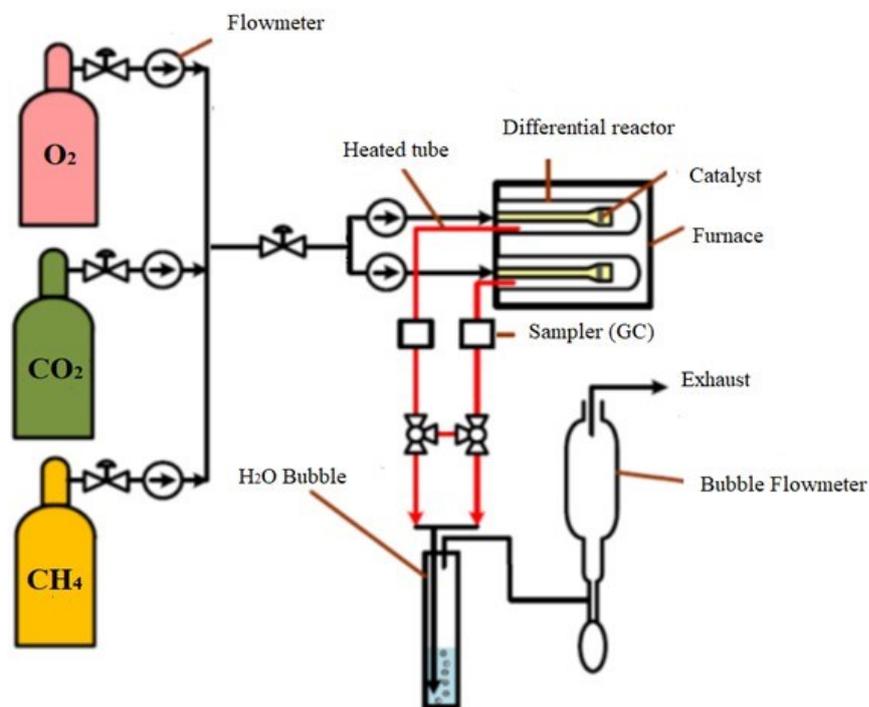


Figure 4.1 Differential reactor setup used for ATDR.

Products analyses

Gaseous products were monitored using gas chromatography (GC Varian CP-3800) with a measurement error estimated at 1-2.5%. The produced water was condensed and then weighed; the measured mass represented the total mass of water accumulated during the run.

Fresh and used catalysts analyses

Fresh and used catalysts have been characterized by different methods such as BET (Brunauer-Emmett-Teller) for specific area measurement and porosity, XRD (X-ray diffraction) for crystalline phases identification, SEM (scanning electron microscopy) and EDX (energy dispersive X-ray) for composition and morphology and TGA (thermogravimetric analysis) for formed carbon quantification. BET was performed with an Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2020 V4.01) apparatus; SEM-EDX was operated on a HITACHI S-4700 unit; XRD analysis was done with a PHILIPS X'pert PRO diffractometer and TGA was performed (with air) using a Setaram Setsys 24 analyzer with MS Pfeiffer Thermostar (temperatures between 20 and 1000 °C).

Yields & conversions calculations

The conversions (X_i) of CH_4 and the yields (Y_i) of products H_2 and CO have been calculated by the following equations (4.3), (4.4) and (4.5) [24] :

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{2 \times F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (4.4)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,in} + F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (4.5)$$

4.2.4 Results and discussion

Characterization of fresh catalyst

The fresh Ni-UGSO has a BET specific area of $3.94 \pm 0.26 \text{ m}^2/\text{g}$, with a pore volume of $0.078 \text{ cm}^3/\text{g}$. The analysis of its crystalline system showed that the Ni-UGSO is composed of two main families of phase: spinels and monoxides. The spinel family is characterized by the peaks at 18° , 31° , 36.5° , 44° , 54.5° , 58° , 64° , 74° and 75° (Figure 4.2) and is most probably composed of FeAl_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MgFeAlO_4 and Fe_3O_4 . The monoxide family is formed mainly of Mg and Ni bunsenite solid solution (denoted $(\text{Ni,Mg})\text{O}$) and is characterized by the peaks at 37° , 44.8° , 63° and 80° (Figure 4.2).

The SEM-EDX analysis of Ni-UGSO shows its morphology and composition (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) which is predominantly made of iron, nickel, oxygen and aluminum. The high peak of silicon is due to the silicon-support on which the sample has been deposited, to make the analysis. The catalyst does not contain any significant silicon amount. Besides, the ICP-MS analysis of Ni-UGSO confirmed the fraction of Ni on Ni-UGSO which is $13.9 \pm 1.6 \text{ wt}\%$ [24].

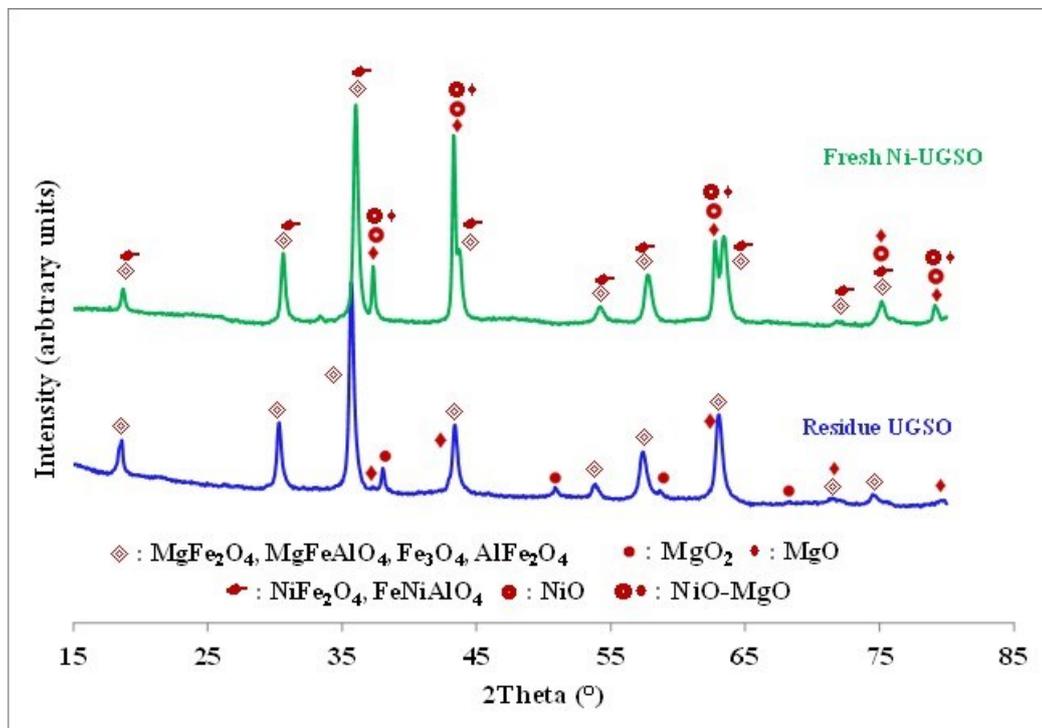


Figure 4.2. XRD of fresh Ni-UGSO.

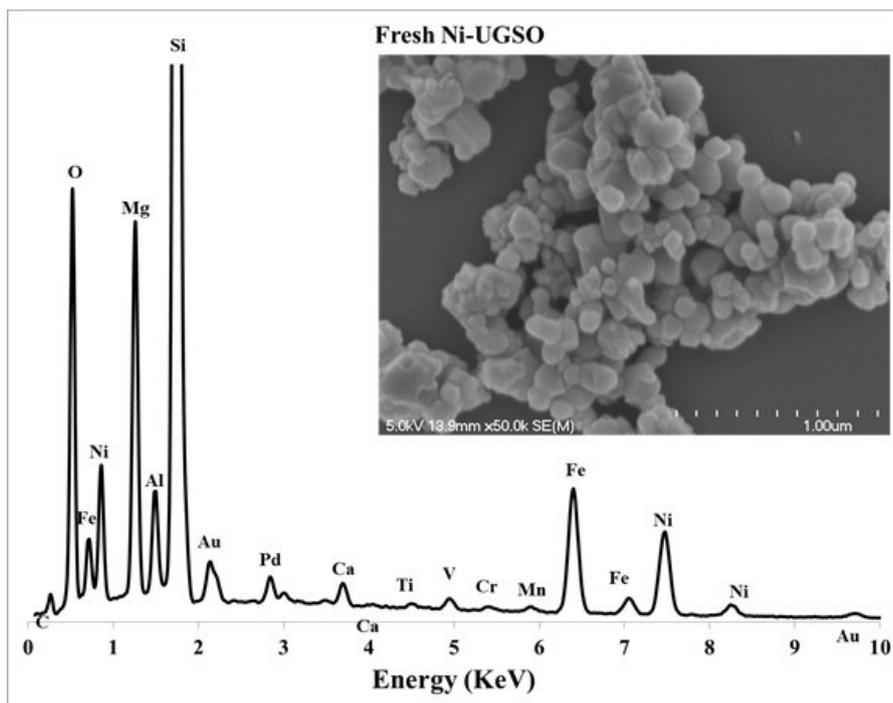


Figure 4.3. SEM and EDX of fresh Ni-UGSO.

Thermodynamic analysis

The equilibrium point of ATDR has been calculated using FACTSAGE software. We varied the molar ratio CH_4/O_2 , while fixing the molar ratio CH_4/CO_2 to 3 and the temperature to 850°C . The zero reaction enthalpy at this temperature occurs at $\text{O}_2 = 0.469$ mol so $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.13$ for ATDR (Figure 4.4). For this ratio of 2.13, we varied the temperature in a range from 600°C to 900°C , to assess the behavior of enthalpy of reaction with the temperature (Figure 4.5). We observed that, at mentioned molar ratios, above 850°C , the reaction started to be endothermal.

$\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$, CH_4/O_2 between 1 and 10, 850 °C

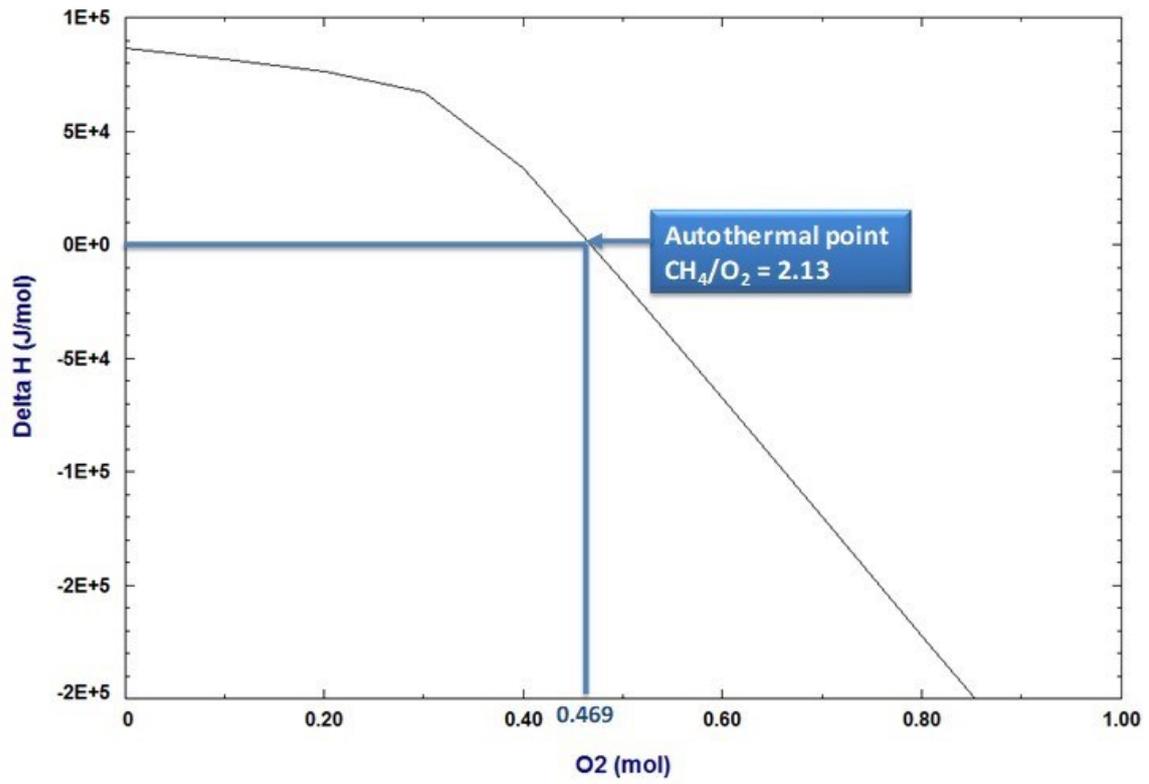


Figure 4.4. Variation of enthalpy of reaction with molar CH_4/O_2 .

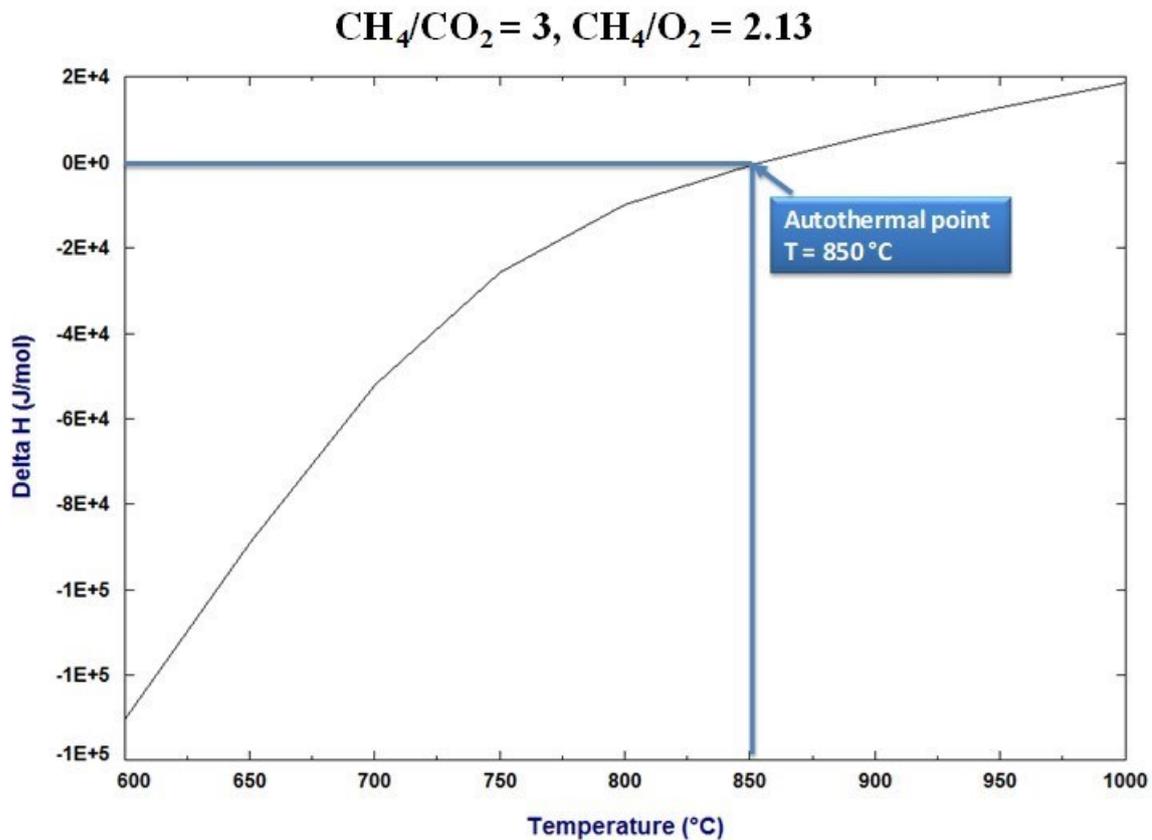


Figure 4.5. Variation of enthalpy of reaction with temperature.

Experimental conditions and justification

A simulation of ATDR has been done with FACTSAGE software and it has shown that to be autothermal, the molar ratios have to be $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.13$ at 850°C . Therefore, the following design of experiments has been done:

- ATDR at 850°C , 1 atm, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.13$ and $\text{GHSV} = 4500 \text{ ml}/(\text{h}\cdot\text{gcat})_{\text{STP}}$, for 24 hours. Because of flow variation during the experiments, we worked at $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ and the reaction at that point is slightly exothermal (-16.3 kJ/mol) but remains close to the autothermal point. Keeping constant $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ we have also performed runs at the molar ratios CH_4/O_2 1 and 3.

- ATDR, same as previous three runs at $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, to assess the effect of the temperature on Ni-UGSO stability.
- ATDR at $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 atm. , $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ and $\text{GHSV} = 4500 \pm 100\text{ ml}/(\text{h.gcat})_{\text{STP}}$ for 2 days of reaction, to evaluate the catalytic stability and a possible coke formation on a long period whenever catalyst deactivation occurs. Thermodynamically, we calculated that above $725\text{ }^{\circ}\text{C}$, coke formation is suppressed; however, due to both reaction and mass transfer kinetics, carbon deposition is known to occur at higher temperatures.

The enthalpies of the reactions have been calculated using FACTSAGE software and are presented in Table 4.3.

Table 4.3. Enthalpies of the reaction

Sample	$\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3, 800\text{ }^{\circ}\text{C}$			$\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3, 850\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
Molar ratio	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$	$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$
Enthalpy (kJ/mol of CH_4)	-277.75	-19.58	51.58	-276.66	-16.25	60.08

Yields and conversions

We have used the following nomenclature: (A) for $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1$, (B) for $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ and (C) for $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$

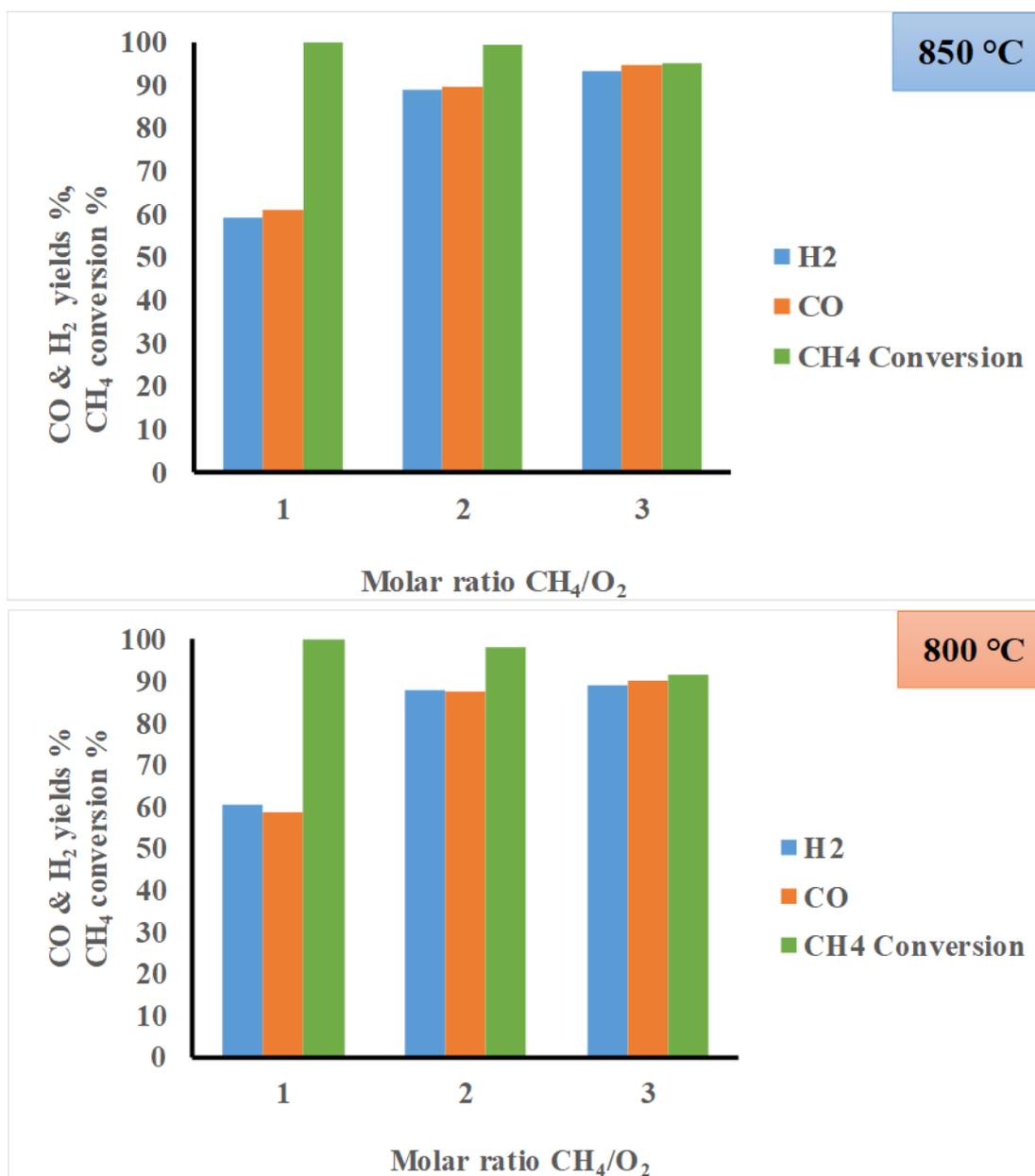


Figure 4.6. Conversions of CH₄ and yields of products at thermodynamic equilibrium, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1, 2 \text{ \& } 3$.

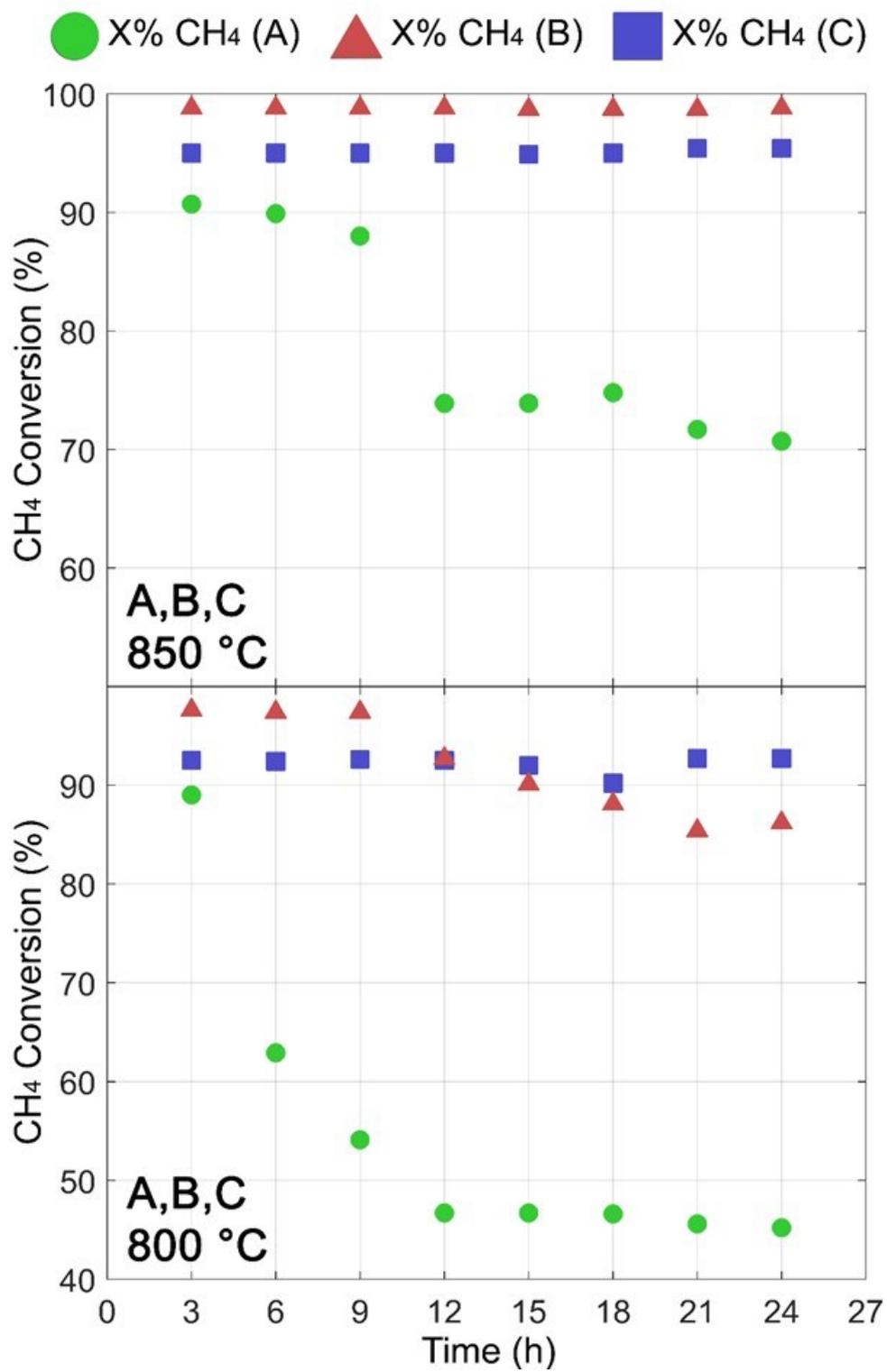


Figure 4.7. CH₄ conversions at 800°C and 850 °C.

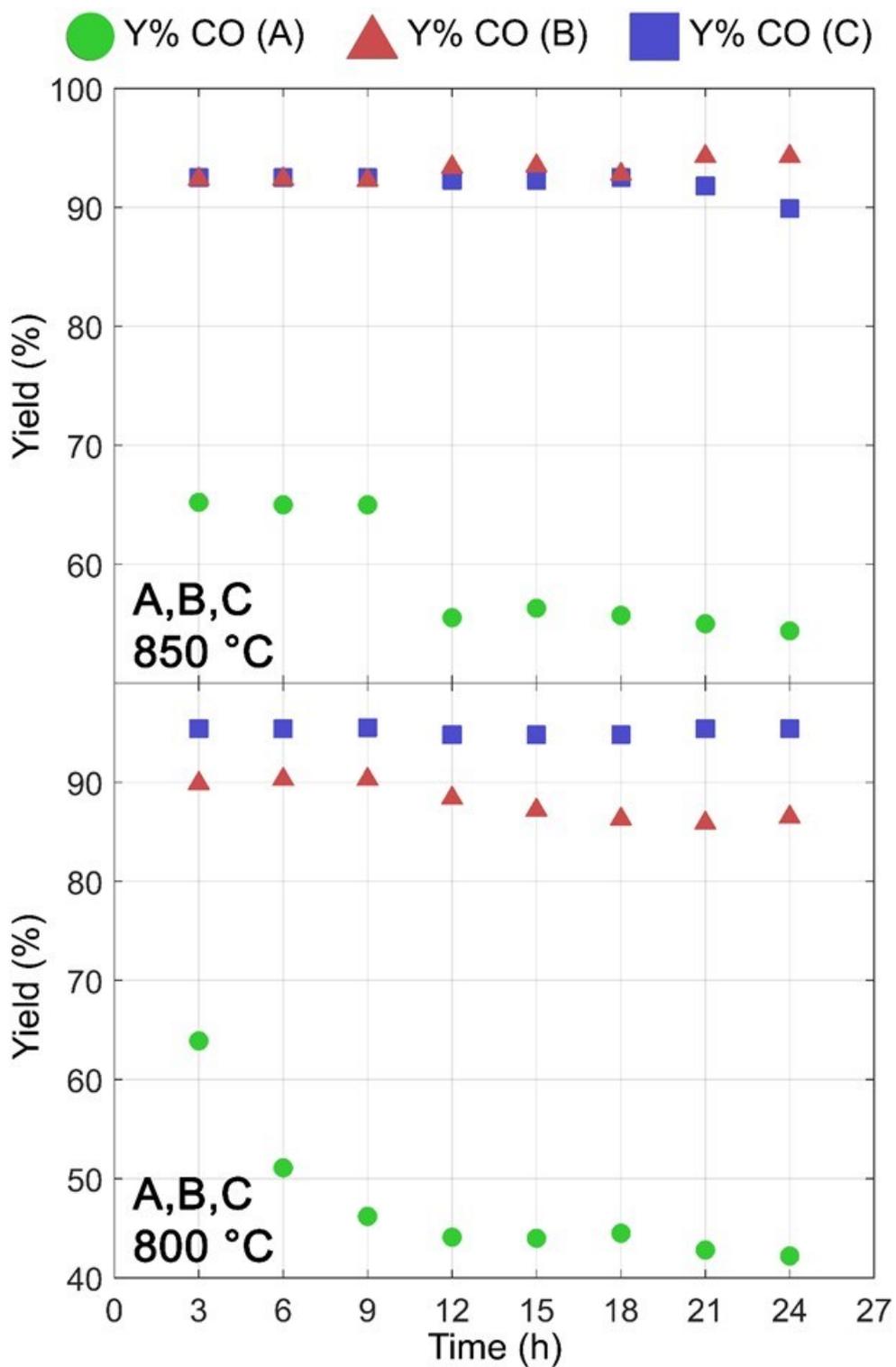


Figure 4.8. CH₄ conversions at 800°C and 850 °C for (A), (B) and (C).

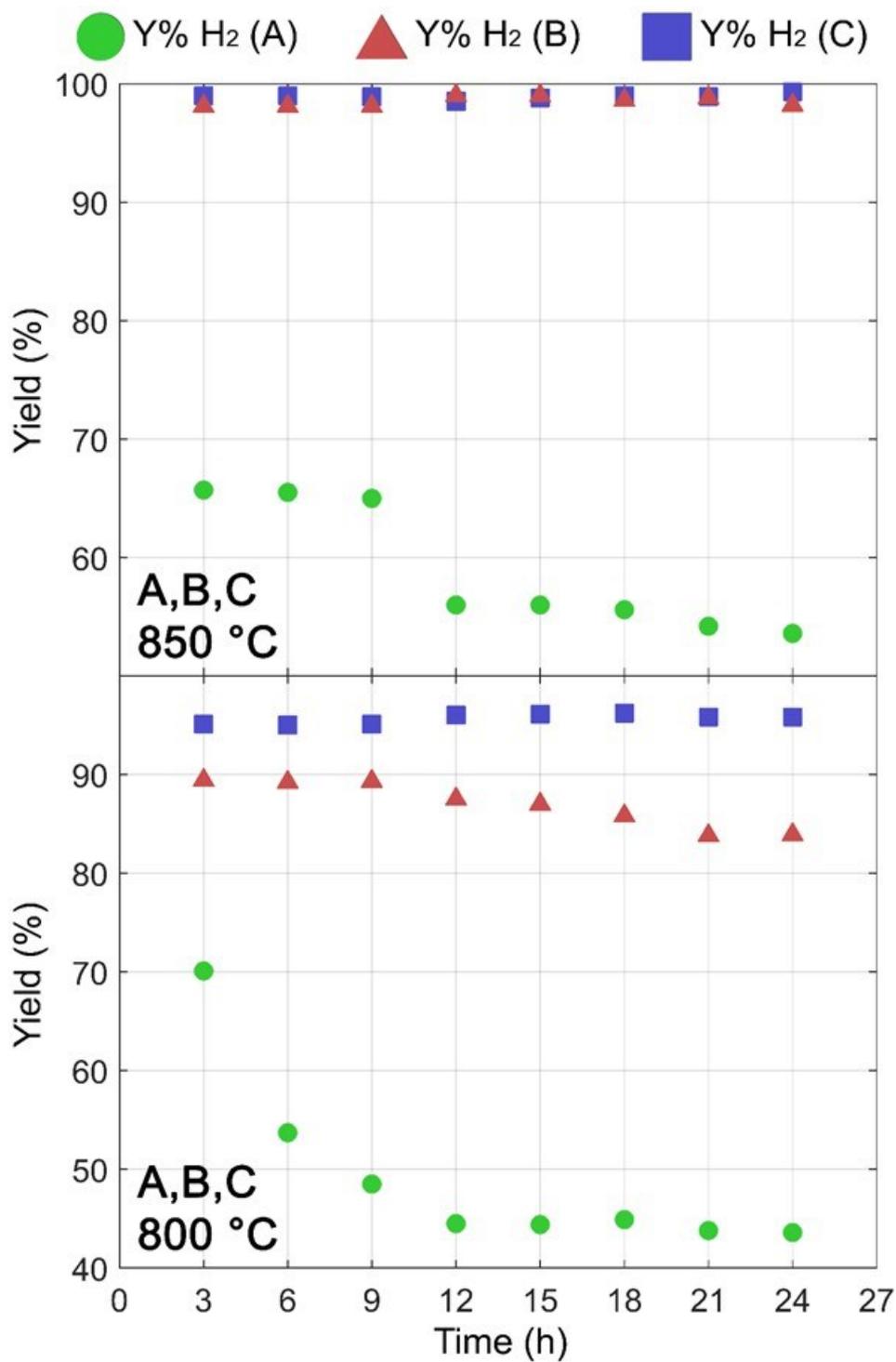


Figure 4.9. H₂ yield at 800°C and 850 °C for (A), (B) and (C).

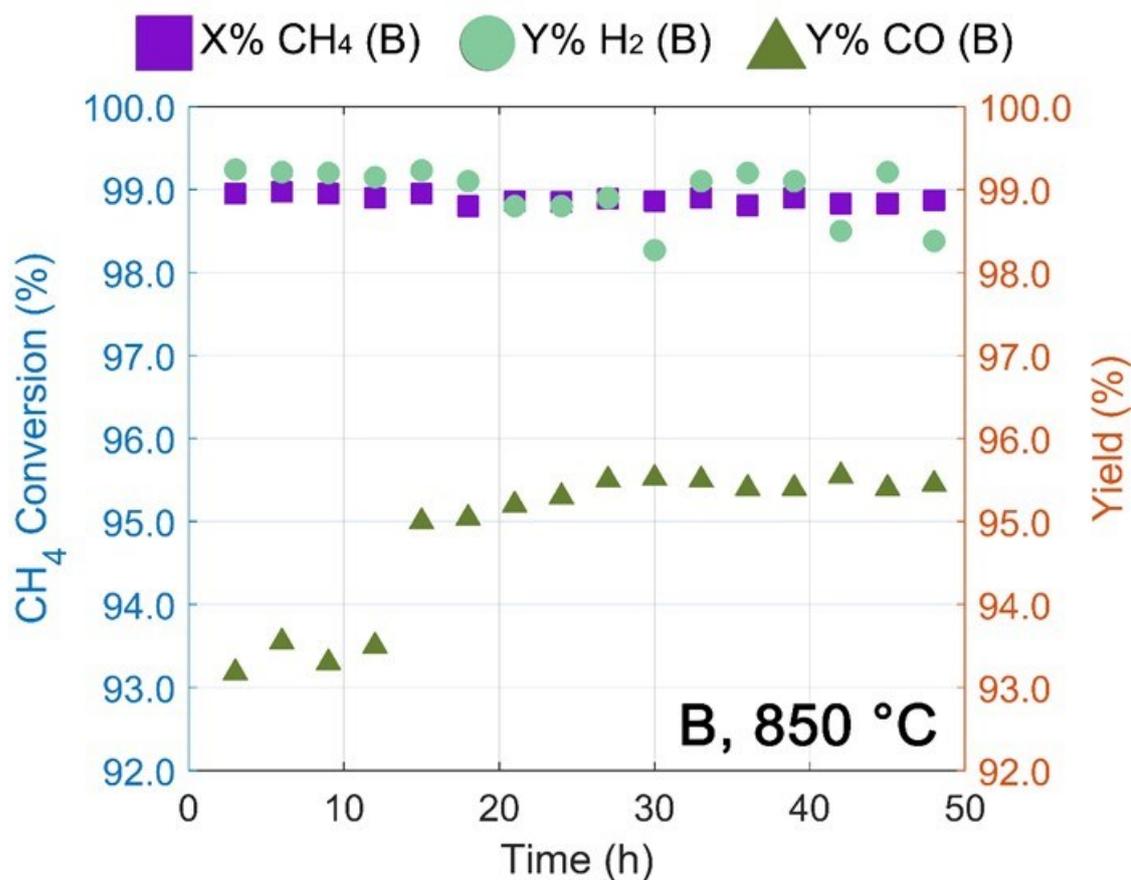


Figure 4.10. Conversions & Yields for (B), DATR at 850 °C, 2 days of reaction.

Table 4.4. Mole balance of DATR with (A), (B) & (C) at 850 °C.

850 °C, GHSV = 4500 +/- 100 ml/(h.gcat) _{STP}			
Used Ni-UGSO catalyst	(A)	(B)	(C)
H ₂ converted into H ₂ O (%)	39.6	18.3	0
Useful C converted (%)	190	94	107
H ₂ O fraction (OUT) %	52	14	3

From the results reported from Figure 4.7 to Figure 4.7 and Table 4.4, we derived the following observations:

- At 850 °C, (C) & (B) conditions show the same stability and range of values for H₂ and CO yields. These yields are fairly constant over 1-day time on stream (TOS). In both

runs, average values of 99% and 92.5% for H₂ and CO yield respectively have been obtained. CH₄ conversions are slightly different; 95% for (C) and near 99% for (B).

- (A)'s run gave lower conversions and yields as well as significant loss of activity. H₂ and CO yields were 65.7% and 65.2% respectively after 3 h and decreased progressively to 53.6% and 54.4% respectively after 24 h of TOS. The same observation is valid for CH₄ conversion which decreased from 97.7% to 70.7% over the 3 h to 24 h TOS.

- At 800 °C, (C) seems to present the best results. It displays a good catalytic stability, with 95.5% and 95.2% for H₂ and CO average yield respectively and 92.5% for CH₄ conversion. These values are lower than that obtained at 850°C and according to "Student distribution" with a 5% threshold, the observed differences are statistically significant. For (B) and (A), at 800 °C, the catalyst is less active and less stable than at 850°C. Concerning (A), H₂ and CO yields decreased significantly from 70.1% (3 h) to 43.6% (24 h) for H₂ and from 63.9% (3 h) to 42.2% (24 h) for CO. Subsequently, CH₄ conversion decreased from 89% to 45.2% between 3 h and 24 h TOS. (B) as well has displayed the same tendency with H₂ and CO starting at 89.4% and 89.9% and ending at 83.9% and 86.5% respectively. As for the CH₄ conversion, it passed from 97.6% to 86.2% from 3 h to 24 h TOS.

- For (A), (B), (C) the activity and the stability of Ni-UGSO seem better at 850 °C than at 800 °C. The best results were obtained with (B) and (C). (B) is the closest to the autothermal condition of ATDR.

- (B), which represents the ATDR conditions, displayed a good stability for 2 days of reaction (figure 10) with no loss of activity and no decrease of H₂ and CO yields and CH₄ conversion.

- (A) generated the highest amount of water at 850 °C and 800°C. For instance, produced water represents at 850 °C, 51.9% of the out gas for (A), 13.5% of the out gas for (B) and 3.1% of the out gas for (C). This can be explained by the reverse water gas shift reaction (RWGS) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (4.6) which might be more significant in (A).

Moreover, this might also explain the important value (39.6%) of H₂ converted into H₂O. H₂ converts into H₂O has been calculated as follows [24]:

$$H_{2,converted\ into\ water} = 1 - \frac{H_2\ (produced\ per\ time\ unit)}{2 \times CH_4\ (transformed\ per\ time\ unit)} \quad (4.7)$$

- There was no measurable or apparent carbon deposition observed for (A) and (B) at 800 °C and 850 °C. However, for (C), a cumulated (24 h) mass of 0.49 g and 0.1 g of carbon has been deposited on catalyst surface at 850 °C and 800 °C respectively. The characterisation by SEM and TGA of all (C) spent catalysts showed the presence of higher quantity of filamentous carbon (Figure 4.11 and Figure 4.13). This carbon did not deactivate the catalyst in this case, however, its negative effect might appear over additional TOS.

- Molar balances calculations (table 3 & tables 1, 2, 3 of appendix) show the precision of the used setup and the results obtained. For (A), the carbon balance is respected at 81% while those of (B) and (C) are at 106% and 94% respectively. Also, the useful carbon converted has been assessed. For (A), we had 190% while 107% and 94% for (C) and (B) respectively. The value of (A) is so important due to the production of CO by (RWGS) as well, and the low conversion of CH₄ that finally significantly increased this ratio.

$$C_{useful\ converted} = \frac{CO\ (produced\ per\ time\ unit)}{CH_4\ (transformed\ per\ time\ unit) + CO_2\ (transformed\ per\ time\ unit)} \quad (4.8)$$

Characterization of used catalysts

The used catalysts for (A), (B) and (C), at 800 °C and 850 °C show the following characterization results;

- SEM analysis show nearly the same morphology for spent catalyst from (A) and (B) runs. There is no indication of carbon deposition. However, (C)'s SEM analysis at both temperatures depicts the presence of filamentous carbon.
- The XRD analysis show that the structure of Ni-UGSO used for (A), (B) and (C) is different from that of the fresh Ni-UGSO. More precisely, we noticed the quasi-complete disappearance of the spinel family phases for (B) (at $2\Theta = 31.04, 35.7, 38, 44, 57.39$ and 75°), while there is still a significant amount of spinel for (A) and (C). For (B), we also noticed the presence of new phases that might probably correspond to (Ni,Mg)O (peak at 44°), NiFe alloy (peaks at 44° and 65°) and Ni⁰ (peaks at 44.7° and 51.5°) (Figure 4.13). These phases apparently seem to be responsible of the catalytic activity in (B). Concerning (C), it almost has the same XRD results as (B), except the peak of spinel family at 26° that did not disappear on (C). On the other hand, (A) XRD results show in addition to the presence of the spinel family peak (at $35,7^\circ$) the appearance of two distinct intense peaks (43.5 and 44.5°) that represent Ni⁰, NiO, (Ni,Mg)O and MgO. It is thought that, due to the presence of higher amounts of oxygen in (A), the catalyst could not reached its most active and stable state as apparently for (B) or (C). This might explain the deactivation and the poor catalytic performances and reactants conversions observed for (A).
- TGA analysis (Figure 4.13) show the following results: For (A) at 800 and 850 °C, we observe a weight gain starting at 250 °C (10%) that might correspond to nickel Ni⁰ oxidation [19]. No carbon has been detected. For (B), the trend is different: a weight loss of approximately 1% is observed for both temperatures, starting at around 90 °C for (B, 850°C) and 150 °C for (B, 800°C). This might correspond to water evaporation. At 250 °C [19], a weight gain of 14% is observed for both (B) samples, which is related to Ni⁰ particles oxidation. While no carbon has been detected for (B, 800 °C), a slight loss of weight (1%) is observed for (B, 850 °C); this is associated with carbon deposition. Concerning (C), for (C, 850 °C), a significant weight loss (60%) is observed, starting at

500°C; it is due to carbon formed on catalyst surface. For (C, 800 °C), a slight weight gain (5%) at 400 °C is attributed to Ni⁰ particles oxidation; it is followed by a 40% weight loss starting at 500 °C which is attributed to carbon deposition.

- The BET surface area and the pore volume analysis show significant differences For (B) and (C), any significant changes have been observed in comparison to the fresh Ni-UGSO. However, a significant growth of BET surface area and pore volume are noticed for (C) at 850°C, proving a potential actives and non-actives sites occupation by the so-formed carbon (Table 4.5).

Table 4.5. BET surface area, pore volume of fresh and used (A), (B) and (C) catalysts.

Parameter	Samples	Used Ni-UGSO 800°C			Used Ni-UGSO 850°C		
	Fresh Ni-UGSO	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
BET surface area (m ² /g)	3.94	4.36	5.88	22.08	3.91	5.67	18.17
Pore volume (cm ³ /g)	0.019	0.0097	0.01	0.044	0.008	0.011	0.038

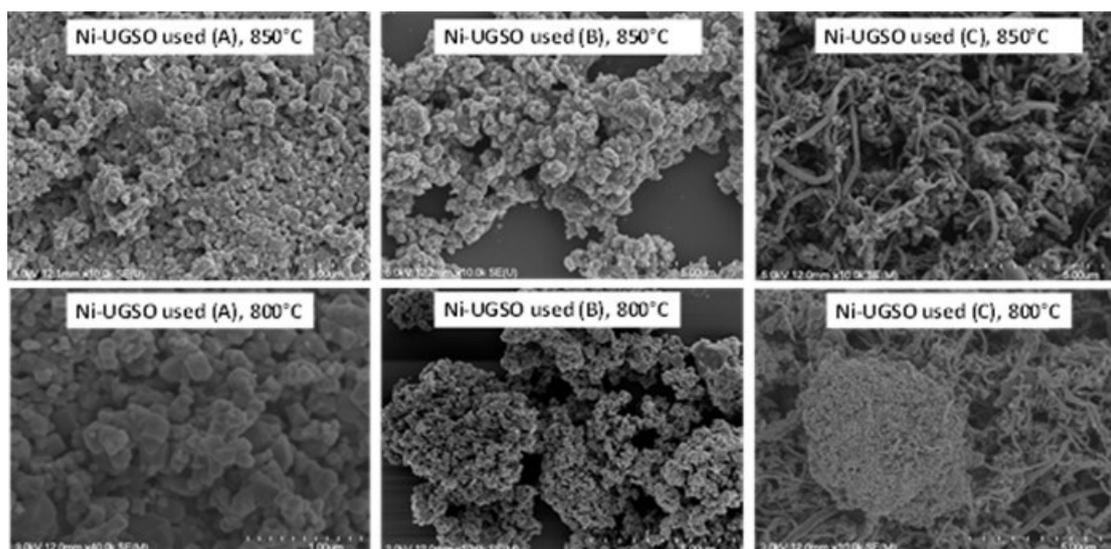


Figure 4.11. SEM analysis of used catalysts (A), (B) and (C).

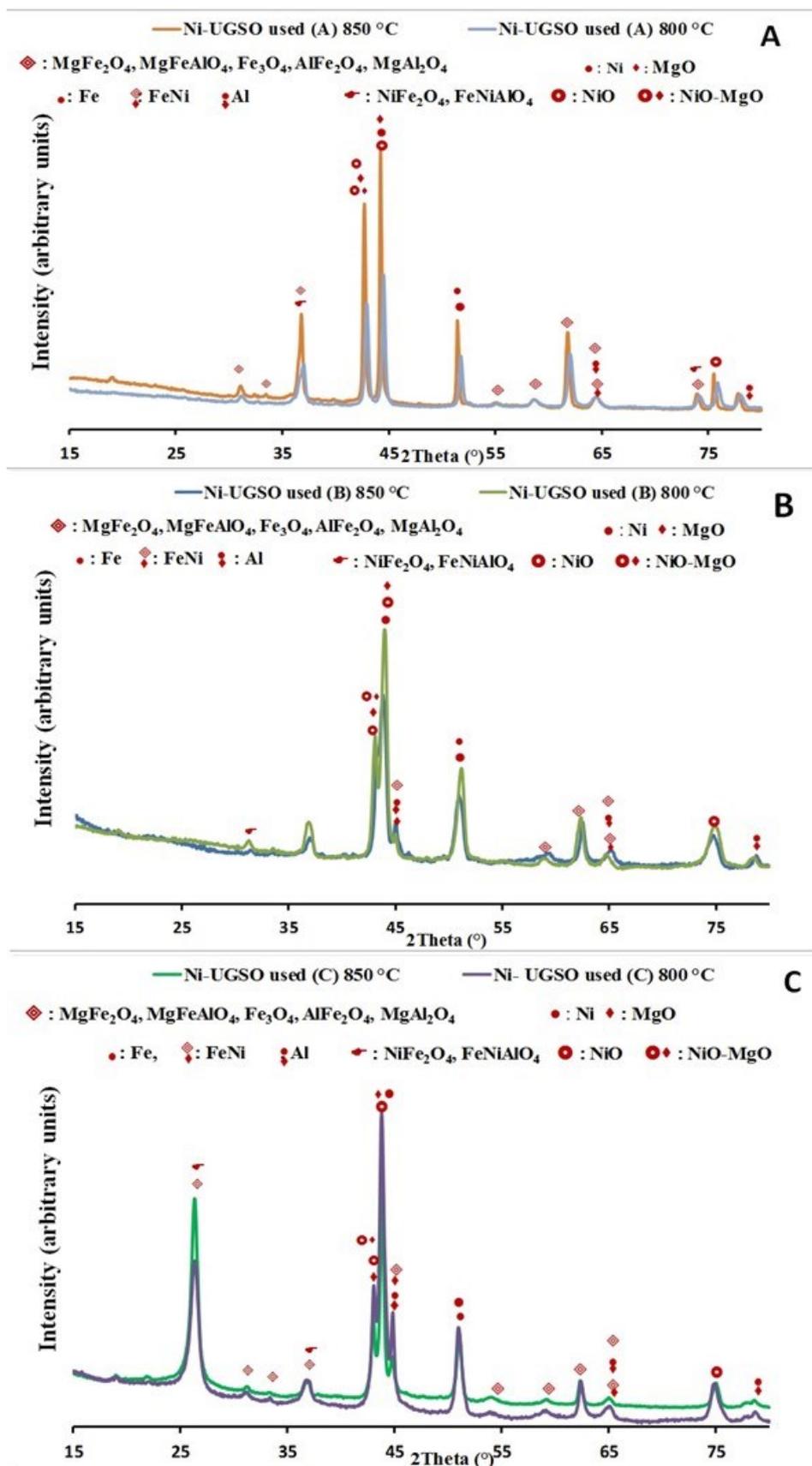


Figure 4.12. XRD of used catalysts (A), (B) and (C)

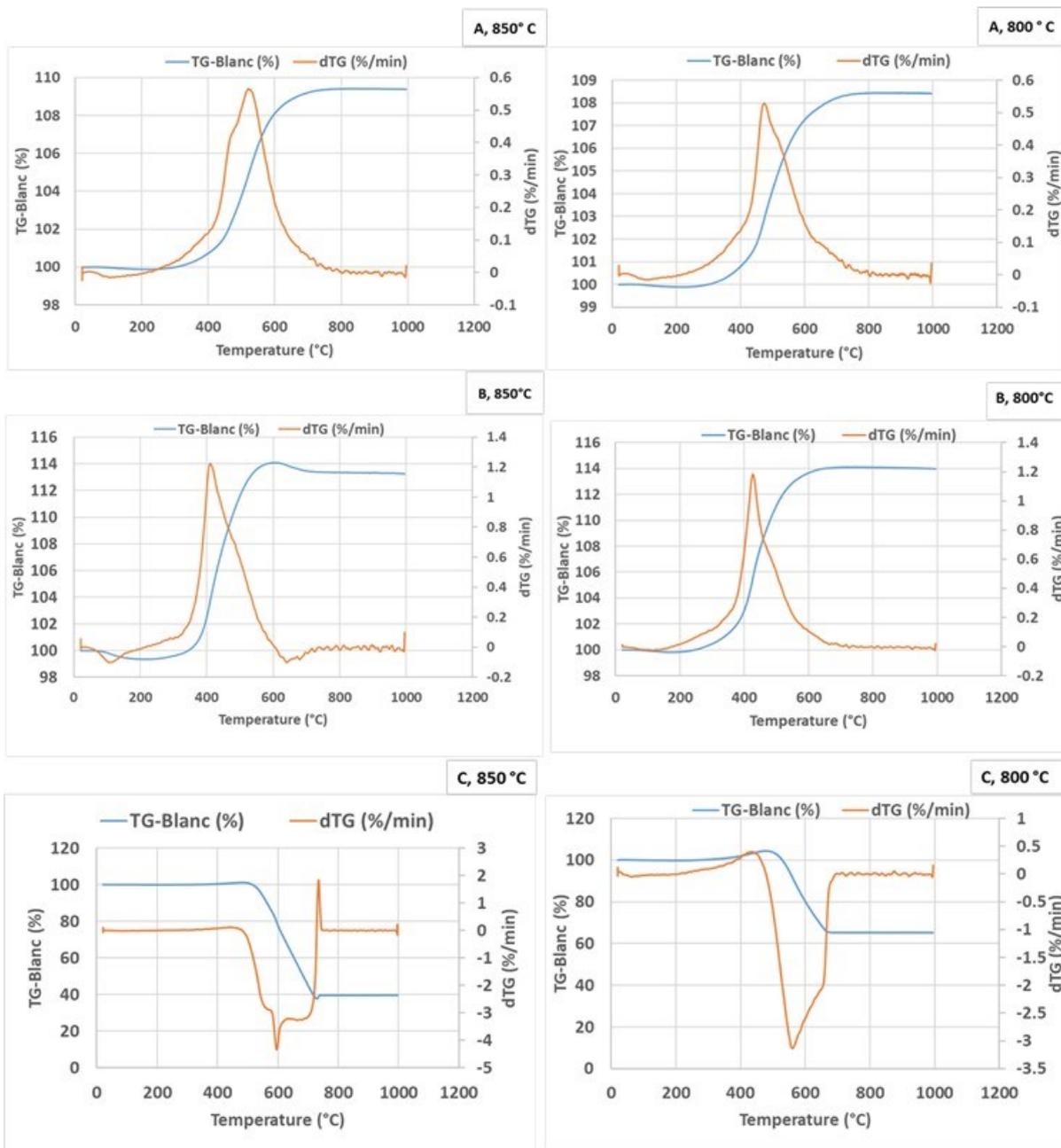


Figure 4.13. TGA results of used (A), (B) and (C) catalysts.

The above observations show that Ni-UGSO is highly active and none of carbon forms has been deposited at its surface in detectable amounts. Asencios *et al.* [16] have performed partial oxidation (POX) of methane using a series of NiO/PrO₂/ZrO₂ catalysts at Ni loads of 5%, 10% and 15%w/w. They observed that methane conversion increased with Ni content, reaching 80% for the 15%Ni catalytic formulation. However, as Ni content increases, significant quantities of filamentous carbon are formed and deposited. Similarly, another study [27] performed methane POX using a NiO-MgO-ZrO₂ catalytic formulation. The results revealed the same tendency as in [16]. Moreover, the same work reports that methane conversion decreases along with MgO content decrease (40%, 20%, 4% and 0%w/w). Thus, the 15%Ni-40%MgO-ZrO₂ catalytic formulation displayed the highest methane conversion (85%) but also the highest filament carbon deposition (48 mmol/h). In comparison, and considering the formulations used in [16] are at least equally efficient with the typical reforming catalysts used in industrial production of hydrogen, the Ni-UGSO shows better performances. The high activity and the quasi-absence of carbon formation is attributed to a potential synergistic effect of elements such as MgO, NiO, NiMg(O), Ni-Fe solid solutions, Ni⁰ and MgAl₂O₄. The latter are shown to be produced partially from the reduction of spinel phases over TOS; a part of them were already present in the fresh catalyst (NiO, MgO and MgAl₂O₄). The above speculation is supported by previously published work [153]. Thus, the benefits of MgO during methane dry reforming have been evoked [24, 151]; from these works and previous ones it is well documented that its alkaline character is a good stabilizer for catalyst, avoiding the coke formation on its surface, and it strongly stimulates the solid carbon gasification. In addition, Gadalla *et al.* [153], Sehested *et al.* [154] and Mazzoni *et al.* [155] have also mentioned the good nickel dispersion and the good interaction between Ni and MgAl₂O₄ to partly justify the good catalytic activity and the resistance to carbon. Asencios *et al.* [25] presented (Ni,Mg)O as responsible of good methane conversion, because of its ability to favor optimal dispersion of Ni⁰ and increase the number of active sites. However, it seems that above an optimal value, the reaction performances [25]. Also, it seems that with Ni-UGSO, depending on the operation conditions, there is an optimal value of oxygen to reach both a good catalytic stability (with no carbon formation) and high reactants conversions. At the experimented conditions, (B) is that optimal point and the quasi-steady-state regime reached is characterized by the coexistence of NiO, MgO, Ni⁰, MgAl₂O₄, NiMg(O) and NiFe [21] and each of them seem to play a role on the catalytic performance and coke resistance of Ni-UGSO, even if that

individual role of each species has not been studied in this paper. Although the advance of the understanding is significant, at this step of our work, we cannot pretend that for (C) and (A) runs, the reduction of fresh Ni-UGSO have led to a state where all catalytically actives species coexist at their optimal conditions in terms of activity and carbon resistance.

4.2.5 Conclusion

Ni-UGSO prepared from a waste mining residue revealed good performances and this work has contributed to bring forward new scientific knowledge and plus value for an eventual industrial utilization of this catalytic formulation. ATDR is a low energy demanding process to convert CH₄ and CO₂, both greenhouse gases, into valuable products (H₂ and CO). As the global enthalpy of the reaction is near zero, the only required energy is that necessary to heat the reactants at the reaction temperature.

This work successfully proved the catalytic efficiency and robustness over TOS of a potential cheap, highly active and coke resistant ATDR catalyst. At 850 °C, molar ratios CH₄/CO₂ = 3 and CH₄/O₂ = 2, we efficiently converted CH₄ at 98% and formed H₂ and CO with yield of 98.8% and 95.5% respectively, with neither loss of activity nor carbon deposition. Moreover, the stability of the catalyst has been proven for 2 days of reaction, at the reported optimal ATDR conditions.

Finally, the characterization of the used catalysts preliminarily showed that the catalytic performances might be justified by the potential synergistic effect of NiO, MgO, Ni⁰, NiMg(O), Ni-Fe and MgAl₂O₄ and that the oxidation-reduction reaction defining the catalyst's composition are fast stabilized. The so far performed work shows that the catalyst's stabilization composition is a function of the experimental conditions and that the optima are also function of the reactants ratios. The next steps focus namely on this particular point whose elucidation could provide scientific tools to adapt the catalyst to the specific reaction needs.

4.2.6 Acknowledgments

We would like to thank FRQNT (Fonds de recherche du Québec: Nature & technologies) for the financial support of this project. The authors are indebted to Mr. Stéphane Gutierrez and Mr. Carl Saint-Louis of CCM Université de Sherbrooke (centre de caractérisation des matériaux) for their technical assistance in instrumental analytical techniques. Special thanks to Mr. Guillaume Hudon and Mr. Yves Pépin of Rio Tinto Iron & Titanium, Sorel, Quebec, for having provided the metallurgical residue and for funding.

4.2.7 Appendix

Table 4.6. Mass balance of ATDR with (A) at 850 °C.

(A), at 850 °C, GHSV = 4500 +/- 100 ml/(h.gcat)_{STP}							
Elements	CH ₄	O ₂	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	Total
Flowrate IN (mol/s)	2.E-06	2.E-06	6.E-07	0.E+00	0.E+00	0.E+00	4.E-06
Fraction (IN) %	42.8	43.2	14.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Flowrate OUT (mol/s)	5.1E-07	0.0E+00	1.2E-06	1.8E-06	1.2E-06	5.1E-06	9.9E-06
Fraction (OUT) %	5.2	0.0	12.4	18.4	12.2	51.9	100.0
Elements	C	H	O	Total			
Flowrate IN (mol/s)	2.E-06	7.E-06	5.E-06	1.E-05			
Fraction (IN) %	17	50	33	100			
Flowrate OUT (mol/s)	2.9E-06	1.6E-05	8.8E-06	2.8E-05			
Fraction (OUT) %	10.6	57.6	31.7	100.0			
Flowrate OUT ÷ Flowrate in (%)	124	223	184	193			
Useful C % converted	190	-	-	-			

Table 4.7. Mass balance of ATDR with (B) at 850 °C.

(B), at 850 °C, GHSV = 4500 +/- 100 ml/(h.gcat)_{STP}							
Elements	CH₄	O₂	CO₂	H₂	CO	H₂O	Total
Flowrate IN (mol/s)	3.E-06	1.E-06	7.E-07	0.E+00	0.E+00	0.E+00	4.E-06
Fraction (IN) %	58.6	24.8	16.6	0.0	0.0	0.0	100.0
Flowrate OUT (mol/s)	2.8E-08	0.0E+00	2.7E-07	4.2E-06	2.9E-06	1.2E-06	8.5E-06
Fraction (OUT) %	0.3	0.0	3.2	49.4	33.5	13.5	100.0
Elements	C	H	O	Total			
Flowrate IN (mol/s)	3.E-06	1.E-05	4.E-06	2.E-05			
Fraction (IN) %	19	60	21	100			
Flowrate OUT (mol/s)	3.1E-06	1.1E-05	4.5E-06	1.9E-05			
Fraction (OUT) %	17.0	58.4	24.6	100.0			
Flowrate OUT ÷ Flowrate IN (%)	94	104	123	106			
Useful C % converted	94	-	-	-			

Table 4.8. Mass balance of ATDR with (C) at 850 °C.

(C), at 850 °C, GHSV = 4500 +/- 100 ml/(h.gcat)_{STP}							
Elements	CH₄	O₂	CO₂	H₂	CO	H₂O	Total
Flowrate IN (mol/s)	2.E-06	7.E-07	7.E-07	0.E+00	0.E+00	0.E+00	4.E-06
Fraction (IN) %	61.3	19.4	19.4	0.0	0.0	0.0	100.0
Flowrate OUT (mol/s)	1.2E-07	0.0E+00	6.0E-08	4.8E-06	3.0E-06	2.5E-07	8.2E-06
Fraction (OUT) %	1.5	0.0	0.7	58.6	36.1	3.1	100.0
Elements	C	H	O	Total			
Flowrate IN (mol/s)	3.E-06	9.E-06	3.E-06	1.E-05			
Fraction (IN) %	20	61	19	100			
Flowrate OUT (mol/s)	3.1E-06	1.1E-05	3.3E-06	1.7E-05			
Fraction (OUT) %	18.4	62.1	19.5	100.0			
Flowrate OUT ÷ Flowrate IN (%)	107	118	118	116			
Useful C % converted	107	-	-	-			

CHAPITRE 5 EMPOISONNEMENT AU H₂S DU Ni-UGSO ET ÉTUDE DE SA RÉGÉNÉRATION

5.1 Avant-propos

Auteurs et affiliations :

Frank Blondel Dega : Étudiant au doctorat, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Nicolas Abatzoglou: Professeur, PhD, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et de génie biotechnologique, 2500 Boulevard de l'Université de Sherbrooke Québec J1K 2R1, Canada

Date de la soumission : 1^{er} février 2019.

État de l'acceptation : Version finale publiée le 29 mars 2019.

Revue : Catalysis Letters, volume 149, numéro 5, page 1-15

Titre en français : Empoisonnement au sulfure d'hydrogène et régénération d'un catalyseur nickel spinelle préparé à partir d'un résidu minier à valeur négative.

Contribution au document : cet article met en avant la robustesse du Ni-UGSO face au H₂S, même à concentration très élevée (275 ppm). Il présente également une méthode efficace de régénération du catalyseur Ni-UGSO permettant, après désactivation, de recouvrer intégralement son activité initiale. Pour terminer, il propose des explications quant aux mécanismes liés à la désactivation et à la régénération du Ni-UGSO.

Résumé en français :

L'article précédent a déterminé les conditions optimales de fonctionnement en mode autothermique, utilisant le Ni-UGSO. Ce second article, en se basant sur ces conditions, évalue la résistance du Ni-UGSO à une concentration de 275 ppm de H₂S. Il en ressort que malgré la concentration élevée en soufre, le Ni-UGSO, comparé aux catalyseurs de la littérature, ne perd pas complètement son activité sur la durée du test. La conversion en méthane passe de 92% à 44% en 2 heures, et se stabilise à cette valeur. Les analyses de caractérisation (surtout la DRX in situ) ont montré la présence d'un équilibre stable entre le nickel métallique et le sulfure de nickel (NiS), une fois le catalyseur désactivé. Cet équilibre était également prédit par la thermodynamique. Aussi, deux méthodes de régénération ont été appliquées au Ni-UGSO désactivé : 1) l'autorégénération qui consiste à retirer le sulfure d'hydrogène de l'alimentation, tout en maintenant les autres réactifs et paramètres aux conditions autothermiques de la réaction et 2) la régénération par calcination à 900 °C, pendant 12 heures, en présence d'oxygène uniquement. La première méthode a montré ses limites, car elle ne permet pas de récupérer intégralement l'activité initiale du Ni-UGSO (la conversion en méthane passe de 44% à 77%). Même si la quantité de nickel métallique augmente, il reste des traces de NiS gardant un équilibre stable avec le nickel métallique. La seconde méthode quant à elle permet de recouvrer complètement l'activité du catalyseur, grâce à la calcination qui reforme la structure initiale du catalyseur en même temps que le soufre est éliminé par l'oxygène (sous forme SO₂ & SO₃).

Mots clés: spinelle, régénération, nickel, calcination, désactivation.

5.2 H₂S poisoning and regeneration of a nickel spinellized catalyst prepared from waste metallurgical residues, during dry autothermal methane reforming.

Frank DEGA¹ and Nicolas ABATZOGLOU¹

Department of Chemical and Biotechnological Engineering, Université de Sherbrooke
2500, boulevard de l'Université, Sherbrooke (Québec) CANADA J1K 2R1.

5.2.1 Abstract

The purpose of this work was to test the resistance to H₂S of the nickel upgraded slag oxides (Ni-UGSO), a recent patented catalyst prepared from a negative value metallurgical residue. A previous lab-scale (0.3 g of catalyst) study highlighted that at atmospheric pressure the optimal conditions of autothermal methane reforming, using the Ni-UGSO catalyst are molar CH₄/CO₂ = 3, CH₄/O₂ = 2, at 850 °C and GHSV = 4500 ml/h/kg_(STP). The present work was performed at these conditions and studied Ni-UGSO deactivation when exposed to 275 ppm of H₂S. Two regeneration methods have been assessed: self-regeneration and the regeneration by calcination. At the test conditions, the deactivation of Ni-UGSO took approximately 2 h with an exponential decrease of CH₄ conversion from 92% to 44% (steady state value) and proved reversible. With the regeneration by calcination method, the full activity of the catalyst has been recovered while the self-regeneration led to a partial recovery of the initial activity (77% CH₄ conversion). In presence of H₂S, Ni-UGSO did not completely deactivate because: (1)-its activity is due to a synergistic effect of many elements (not only Ni⁰) and (2)-H₂S feeding, created a stable equilibrium between Ni⁰ and NiS, leading to a steady state where Ni-UGSO did not completely lose its activity. In the self-regeneration regime, the lack of H₂S along with the reduction environment leads to a conversion of the majority of NiS into Ni⁰; since a part of NiS remained, this type of regeneration is partial. As opposed to the above, the oxidative calcination regime worked better because, in presence of oxygen, all sulfur is removed as SO₂ & SO₃, while calcination leads to the reformation of the initial Ni-UGSO structure through Ni spinellization. This new catalyst appears as a potential good competitor of those described in the literature and used in industry, because, while most of them deactivate completely in presence of H₂S, Ni-UGSO, in presence of 275 ppm of H₂S loose partly its activity. Its high resistance to hydrogen sulphide and its easy regeneration are highlighted in this article.

Keywords: spinel, regeneration, nickel, calcination, deactivation.

5.2.2 Introduction

Methane Dry Reforming (DR) and Autothermal Dry Reforming (ATDR) for hydrogen production have not yet reached industrial scale [22]. The research towards this direction focuses mainly on catalysis because commercially available methane steam reforming (SR) catalysts do not display similar good performances for DR [41]. At lab-scale, Ni-based catalysts are commonly used for DR and ATDR due to their good activity and stability [22]. Although noble metals are shown to be sufficiently active and more stable due to their lower tendency to carbon deposition and sulfur poisoning, Ni is 100 times cheaper than them [49]. Since Ni-based catalysts' activity is nearly as high as that of noble metals, they are the preferred commercially available reforming catalysts [49]. Recently, DR of methane has been performed using Ni-UGSO. This led to good catalysts' activity and stability (7 days), and a good methane conversion 80-95% depending on CO₂/CH₄ molar ratio. Also, a previous study [22], using Ni-UGSO, reported conditions for methane ATDR. The obvious advantage of such a process is the minimization of energy needs. Moreover, this same study revealed [22] good methane conversion, good Ni-UGSO catalyst stability and no detectable carbon deposition on its surface. Even if Ni-based catalysts are largely used for DR and ATDR, their drawback is their carbon deposition tendency and their low resistance to sulphide poisoning [49]. Sulfur is a severe poison for Ni based catalysts [49]. Their deactivation by H₂S is more rapid at high concentration (> 25 ppm) and this represent a current big challenge for methane reforming process, using biogas, because landfill gas has 36 to 115 ppm of H₂S while farm biogas has 32 to 169 ppm of H₂S [49]. Commonly, studies in the literature are done at H₂S concentration < 100 ppm because most of Ni-based catalysts lose entirely their activity at 100 ppm of H₂S, and the activity recovery is difficult or even impossible [49]. Generally, deactivation is exponential over time and the higher the H₂S concentration, the faster the deactivation occurs [49]. At concentration < 50 ppm, H₂S poisoning is strongly dependent on temperature; at higher H₂S concentrations, the deactivation rate seems to be independent of temperature [49]. Two regeneration methods are commonly used to regenerate spinel Ni catalysts: the self-regeneration (removal of H₂S from stream) and the calcination at high temperatures (> 700 °C) in air presence. It is also reported that, Ni catalysts poisoned by H₂S at low temperature (< 700 °C) are most of time not recoverable

by self-regeneration, while at higher temperatures, the recovery is easily performed by removing H₂S from the feed stream [49]. However, the efficiency of both mentioned regeneration methods depends on the system. Izquierdo *et al.* [49] have performed the two mentioned regeneration methods on different Ni-based catalysts (Ni/Zr-Al₂O₃, Ni/Ce-Zr-Al₂O₃, 57-5 Ni-Al₂O₃, Rh-Ni/Al₂O₃) after having exposed them to 25 ppm of H₂S during tri-reforming biogas process. Neither the self-regeneration nor the oxidative calcination recovered the catalysts' activity of 57-5 Ni-Al₂O₃ and Ni/Zr-Al₂O₃, while a remarkable activity recovery has been observed for the other catalysts (100% for Ni/Ce-Zr-Al₂O₃ and 85-90% for Rh-Ni/Al₂O₃). For Ni/Ce-Zr-Al₂O₃, self-regeneration worked better, while for Rh-Ni/Al₂O₃, oxidative calcination was the suitable and most rapid regeneration way. Blanchard *et al.* [49], in a similar study on NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ proved that when exposed to H₂S between (25-235 microliter/liter), the activity of the catalyst was fully recovered by calcining it at 900 °C in presence of air, while with self-regeneration, it was not possible to recover the initial activity of the catalyst. For Ni spinel-based catalysts, the regeneration by calcination at high temperature in presence of air is present in literature as one of the suitable regeneration process [49]. When oxidation occurs (due to oxygen presence), metallic nickel is converted into NiO and reacts with Al₂O₃ and Fe₂O₃ (present after reduction) to reform the initial spinel structure of the catalyst [49]. This tendency has been observed and explained by Misture *et al.* [49], who deactivated NiMgAl₂O₄ during methane dry reforming at 20 ppm H₂S at 850 °C and fully regenerated it by calcination in 2 hours, 900°C in air presence. This study is aimed at evaluating the Ni-UGSO catalyst resistance to sulfur poisoning and its regeneration. More precisely, this work investigates on: (1) the resistance of Ni-UGSO to 275 ppm of H₂S and (2) two ways to regenerate Ni-UGSO: by self-regeneration and by oxidative calcination.

5.2.3 Methodology, materials and simulation

Methodology & materials

Ni-UGSO was prepared by an improved solid-state reaction method described by Chamoumi *et al.* [49]. The UGSO residue was grinded and the particles of size lower than 53 microns were kept and mixed with the necessary amount of nickel nitrate hexahydrate

Ni(NO₃)₂.6H₂O and 3 ml of H₂O, to reach 13 wt% of Ni in the Ni-UGSO. The resulting mechanically homogenized mixture has been dried at 105°C for 1 hour, then calcined at 900 °C for 12 hours. Table 5.1 presents the composition of UGSO residue, determined by elemental analysis ICP-MS.

Table 5.1. Mass composition of UGSO residue.

Elemental analysis of UGSO														
Component (wt%)	Fe	Mg	Al	Ca	Mn	V	Ti	Cr	Na	Si	K	P	Zr	Zn
	31	17.5	5.35	1.07	1.01	0.90	0.60	0.51	0.17	0.08	0.02	0.004	0.01	0.01

To assess the resistance of Ni-UGSO to H₂S, we have performed ATDR using a differential reactor. The reaction starts up with pure methane (CH₄), oxygen (O₂) and carbon dioxide (CO₂), at 850°C, GHSV = 4500 ml/h/kg_(STP), using 0.3 g of catalyst. Once the steady state and the maximum CH₄ conversion reached, the pure methane stream is changed to a stream of methane (CH₄) containing 500 ppm of H₂S. The dilution effect leads to an overall H₂S concentration of 275 ppm at the entrance of the reactor. When the catalyst is deactivated in such a way that CH₄ conversion and H₂ yield are again stabilized at a lower level, one of the two regeneration methods is done. The self-regeneration protocol is simple and consists on switching back from methane (CH₄) containing 500 ppm of H₂S to pure methane and continuing the reaction until the maximum regeneration state is reached; the latter is characterized as the moment when the methane conversion and H₂ yield are stabilized again at their maximum level. Regarding oxidative calcination, all reactants but oxygen are cut-off; then, oxygen flow is raised from 6 to 15 ml/min, and the temperature is raised to 900°C. Thus, the spent catalyst is calcined for 12 h and, after, reactants are put back into the reactor and the temperature is set back to 850°C.

To monitor the Ni-UGSO crystalline phases structure changes over the deactivation, regeneration and reuse process, we have performed in-line X-Ray Diffraction (XRD) analysis.

Thermodynamic equilibrium simulation

To assess the thermodynamic equilibrium of the system, we have performed numerical simulation, using FACTSAGE software. This simulation has been done at autothermal conditions ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ molar ratios). It is thought that Ni (in form NiO and Ni^0) is the only element in Ni-UGSO, which is both responsible of its activity and which can form alloy with sulfur. This is the reason why all the simulations have been done with only Ni, NiS, and NiO, so that the complexity of the system can be reduced. The following systems have been simulated and they have shown the results below:

- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (at autothermal ratios) + NiS (one mole), at temperature between 500 °C and 1000 °C. NiS has been mostly transformed into Ni_3S_2 (0.33 mol) independently on the temperature. However, at less than 500 °C, NiS was rather transformed into Ni_9S_8 , which is the most stable phase. At 850 °C, CH_4 conversion reached 98.6%, while H_2 & CO yields were 93.2% and 94.0% respectively.
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (at autothermal ratios) + NiS (one mole) + Ni^0 (one mole), at 850 °C. In this case, nickel elements were decomposed to 0.6 mol of face centered cubic (FCC) Ni^0 and 0.47 mol of Ni_3S_2 . However, with less quantities (0.1 mol NiS and 0.1 mol Ni^0), it was formed 0.15 mol of Ni^0 and 0.02 mol of Ni_3S_2 .
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (at autothermal ratios) + NiO (one mole) + H_2S (one mole) + Ni^0 (one mole) at 850 °C. In this last case, the results are similar to the previous simulation (0.6 mol of FCC Ni^0 and 0.47 mol of Ni_3S_2).

These simulations results highlighted that, at autothermal conditions, at thermodynamic equilibrium and in presence of H_2S , metallic nickel and nickel sulfur coexist and both are quite stable à 850 °C. Moreover, when the equilibrium between Ni_3S_2 and Ni^0 is reached, applying the same autothermal conditions without H_2S (self-regeneration) increase the quantity of Ni^0 , but a residual Ni_3S_2 is still present in the system. This will help to understand and better interpret the experimental results.

These various Ni_xS_y phases cannot be distinguished by the XRD analyses; in the XRD reports below, the sum of all Ni_xS_y is reported as NiS. A summary of the results is presented on Table 5.2.

Table 5.2. Thermodynamic equilibrium results.

Temperature (°C)	Reactants (mol)				Products (mol)		
	CH ₄ /CO ₂ = 3, CH ₄ /O ₂ = 2				CO, H ₂ , CH ₄ , CO ₂		
	NiS (mol)	Ni ⁰ (mol)	NiO	H ₂ S	Ni ₃ S ₂	Ni ₉ S ₈	Ni ⁰
< 500 °C	1	0	0	0	0	0.3	0
500-1000 °C	1	0	0	0	0.33	0	0
850 °C	1	1	0	0	0.47	0	0.6
850 °C	0	1	1	1	0.47	0	0.6
850 °C	0.1	0.1	0	0	0.02	0	0.15

5.2.4 Experimental set-up and operation protocol

A differential reactor (10 ml), kept isothermal by means of a controlled radiative oven, has been used. It is connected to three mass flowmeters for entry reactants (CH₄, CO₂, and O₂); a bubble mass flow meter connected to its exit was used to measure the outlet flow. A T valve is installed on the methane mass flowmeter to easily switch from pure methane (for activation and regeneration) to methane containing 500 ppm of H₂S (for deactivation). A schematic representation of the described reactor is provided in Figure 5.1. The experiments were performed using 0.3 g of catalyst, at 850°C, 1 atm., molar ratios of CH₄/CO₂ = 3 and CH₄/O₂ = 2 with reactants flowrate of 22.5 ml/min_(STP). Calcination was performed with a flowrate of 15 ml/min of oxygen, at 900 °C. A summary of all experiments performed is given Figure 5.2.

In-line XRD was performed at the previously mentioned conditions, using an SRK chamber in a Philips X'pert PRO diffractometer using a Cu source and detector. For calcination using SKR chamber, a flowrate of 2.5 ml/min_(STP) of argon was added to 15 ml/min of oxygen..

Gaseous products were monitored using gas chromatography (GC Varian CP-3800) that has a global measurement error of 1-2.5%; that of the mass flowmeters is ± 0.7%. This gives a systematic average statistical error of ± 5.5% to the atomic mass balance and to reported conversions.

Fresh and used catalysts have been characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface and porous analysis, XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA). BET was performed with an Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2020 V4.01) machine; SEM was operated on a HITACHI S-4700 unit; XRD analysis was done with a PHILIPS X'pert PRO diffractometer and TGA was performed (with air) using a Setaram Setsys 24 analyzer with Mass Spectroscopy MS Pfeiffer ThermoStar (temperatures between 20 °C and 1000°C).

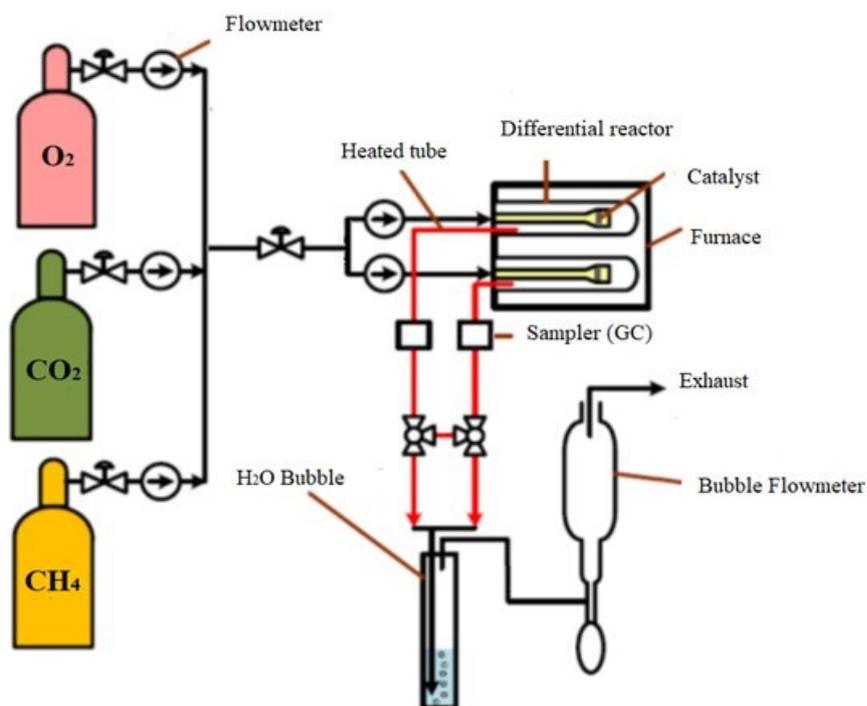


Figure 5.1. Differential reactor setup used for ATDR.

5.2.5 Results

Conversions & yields

Figure 2 summarizes the experiments performed. All started by activation step (1), followed by deactivation step (2) where H₂S is injected with reactants. Then, either oxidative calcination (3a) or self-regeneration (3b) is performed to regenerate the catalyst. The

calcination (3a) is followed by a new reactivation to assess the activity of the regenerated catalyst. The following nomenclature has been used:

X_{CH_4} = Methane conversion,

X_{CO_2} = Carbon dioxide conversion,

Y_{H_2} = Hydrogen yield, Y_{CO} = Carbon monoxide yield,

(A) = Fresh Ni-UGSO,

(B) = Spent Ni-UGSO (used without H₂S),

(C) = Deactivated Ni-UGSO (used on feed containing H₂S, 1st use),

(D) = Self-regenerated Ni-UGSO,

(E) = Regenerated Ni-UGSO by oxidative calcination,

(F) = Spent Ni-UGSO (reused, after deactivation and regeneration by oxidative calcination).

The conversions (X_i) of CH₄ and the yields (Y_i) of products H₂ and CO have been calculated using equations (5.1), (5.2) and (5.3):

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4,in} - F_{CH_4,out}}{F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{2 \times F_{CH_4,in}} \times 100 \quad (5.2)$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,in} + F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (5.3)$$

For reproducibility reasons, all experiments have been done three times. Figure 5.3 and Figure 5.4 present CH₄, CO₂ conversions and H₂, CO yields, with the standard deviation on the measurements. The average standard deviation is $\pm 2\%$. Mass balances have been done on carbon, hydrogen and oxygen for activation, deactivation and re-activation steps. Each

mass balance is performed at a given coordinate defined at a given time-on-stream (TOS) of the conversion/yield diagram of each step. One example is shown on Table 5.3.

These results lead to the following observations:

- The catalyst used without H₂S displays high activity and stability: CH₄ conversion of 92% and H₂ and CO yield 87.7% and 70% respectively. A previous study on Ni-UGSO [49], at the same reaction conditions, revealed similar results with high activity and stability of the catalyst for 2 days TOS, without any deactivation. In comparison to thermodynamic equilibrium results ($X_{\text{CH}_4} = 98.6\%$, $Y_{\text{H}_2} = 93.2\%$ and $Y_{\text{CO}} = 94.0\%$), it can be noticed that the experimental results are near thermodynamic equilibrium.
- With 275 ppm of H₂S in the entering reactants stream, which represent a higher concentration than that usually used to study Ni-based catalysts sulfur resistance, Ni-UGSO deactivated, but it did not lose completely its activity. Conversion decreased from 92% to an average of 43.4% for CH₄ and from 83% to 14% for CO₂ respectively. In addition, H₂ and CO yields decreased from 87.4% to 16.5% and from 70 to 16% respectively. Moreover, it is noticed that the deactivation is exponential, with a very fast first step the first hour of H₂S feeding during which the catalyst lost almost half of its activity. According to the results, at 275 ppm of H₂S, after 2 hours, the catalyst lost partially its activity and the system reached a steady state.
- The self-regeneration of the partially deactivated catalyst lasted 2 days. The self-regenerated catalyst reached their maximum activity after 36 h approximately. CH₄ conversion raised to 84% (lower than the initial 92% before deactivation) while H₂ yield raised up to 77%.
- The regeneration by calcination shows a full recovery of the catalytic activity. After 12 h of calcination, the Ni-UGSO recovered its initial structure and activity. Thus, after regeneration, X_{CH_4} and Y_{H_2} at steady state are at 93% and 90% respectively). XRD, SEM and BET results confirm that fresh Ni-UGSO structure and composition are similar to that of regenerated Ni-UGSO (by calcination, 12 hours, 900 °C, in oxygen presence). Similarly, the structure of the activated catalyst (1st use) is similar to that of the same re-activated catalyst (2nd use after regeneration).

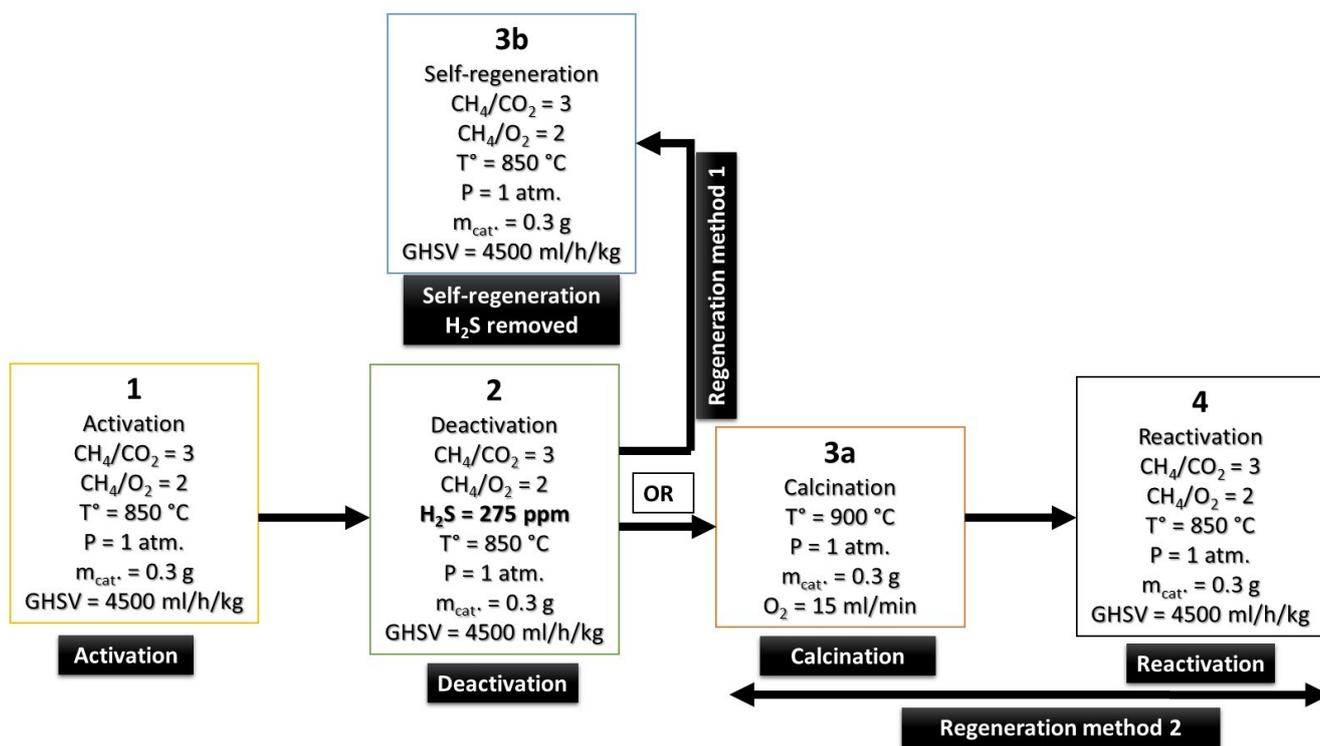


Figure 5.2. Diagram of performed experiments.

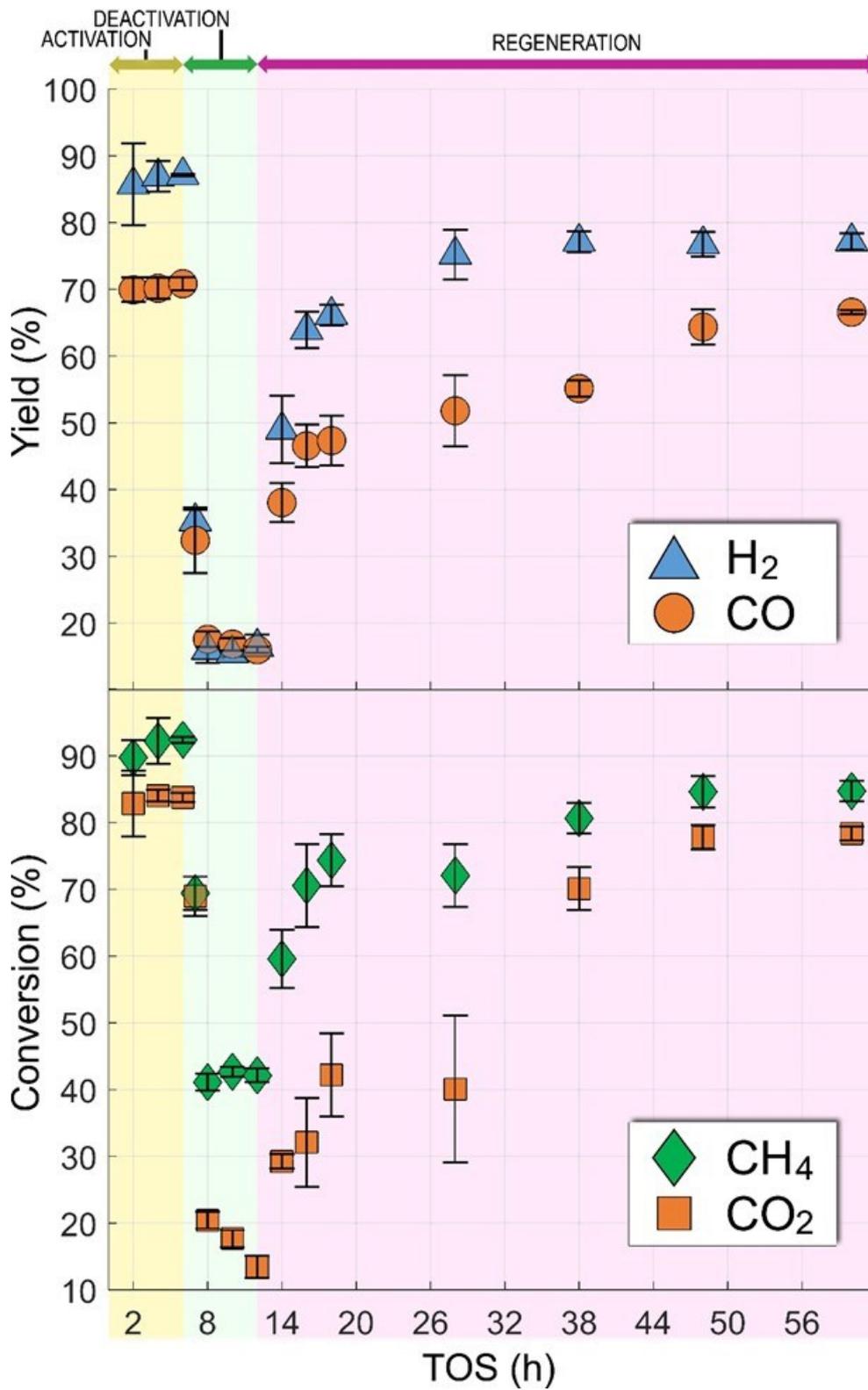


Figure 5.3. CH₄ & CO₂ Conversions, H₂ & CO Yields during activation, deactivation and self-regeneration.

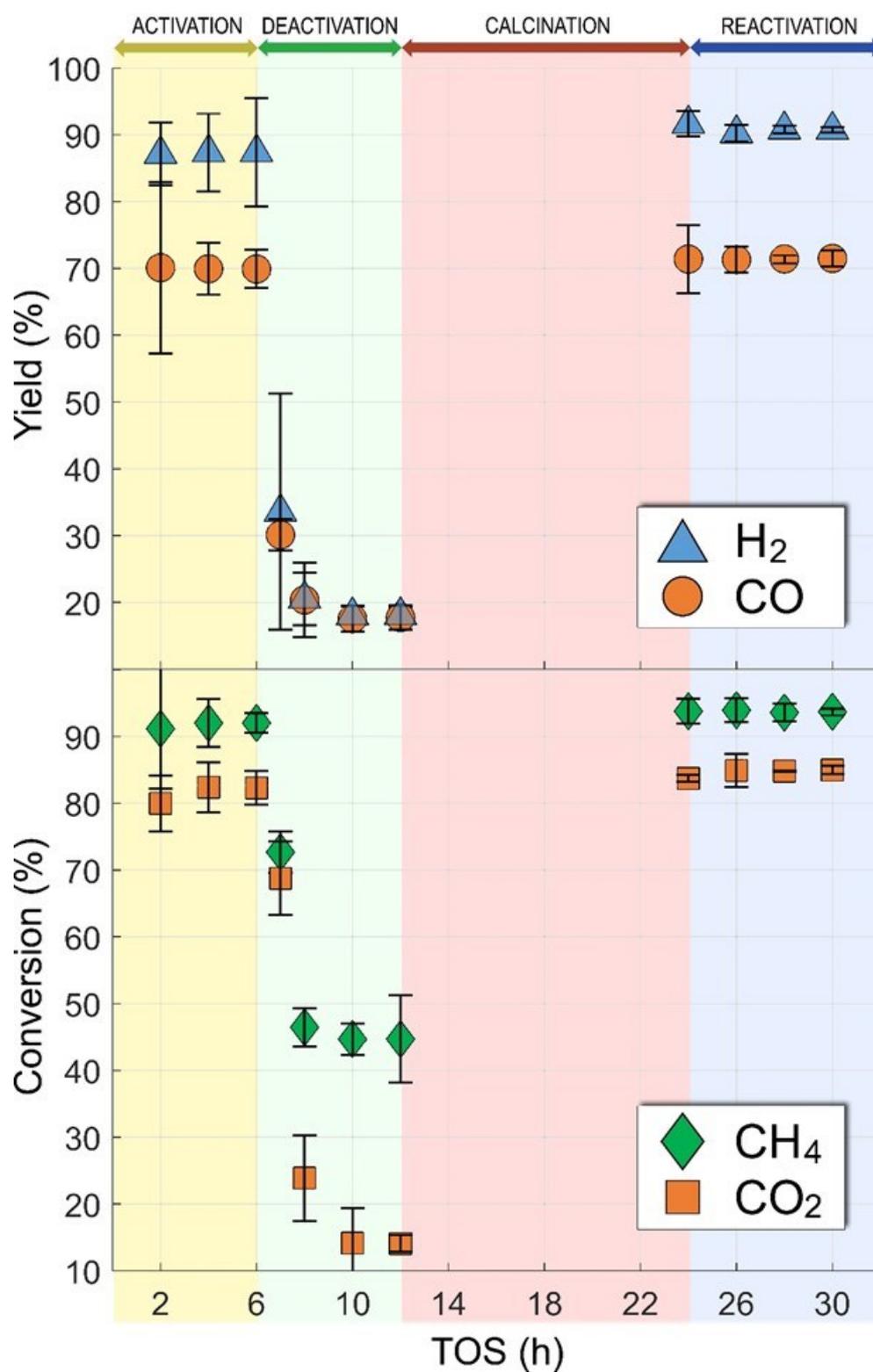


Figure 5.4. CH₄ & CO₂ Conversions, H₂ & CO Yields during activation, deactivation, calcination and reactivation.

Table 5.3. Mass balance of C, O, and H for activation, deactivation and reactivation.

Activation				
Elements	C	H	O	Total
Flowrate IN (mol/s)	3.00E-06	9.00E-06	4.00E-06	2.00E-05
Fraction (IN) %	19	58	23	100
Flowrate OUT (mol/s)	2.60E-06	1.10E-05	3.50E-06	1.70E-05
Fraction (OUT) %	15.3	64.2	20.6	100
(Flowrate OUT ÷ Flowrate IN) %	87	121	98	109

Deactivation with 275 ppm of H₂S				
Elements	C	H	O	Total
Flowrate IN (mol/s)	3.00E-06	9.00E-06	4.00E-06	2.00E-05
Fraction (IN) %	19	58	23	100
Flowrate OUT (mol/s)	2.30E-06	1.00E-05	3.80E-06	1.70E-05
Fraction (OUT) %	14.1	62.9	23	100
(Flowrate OUT ÷ Flowrate IN) %	78	115	106	106

Reactivation (2nd use after calcination)				
Elements	C	H	O	Total
Flowrate IN (mol/s)	3.00E-06	9.00E-06	4.00E-06	2.00E-05
Fraction (IN) %	19	58	23	100
Flowrate OUT (mol/s)	2.50E-06	1.20E-05	3.80E-06	1.80E-05
Fraction (OUT) %	13.8	65.1	21	100
(Flowrate OUT ÷ Flowrate IN) %	82	128	104	114

In line XRD

In line XRD analyses depict the following phase modifications:

- During activation: decrease of spinel phases; increase of monoxide components (NiO and MgO) and their solid solution NiO-MgO as well and appearance of metallic Ni.

- At the end of H₂S Deactivation: spinel phases continued to decrease significantly; new phases such as NiFe, NiS and FeS are formed; NiO-MgO solid solutions decreased while NiO increased.

- After Calcination: disappearance of NiS and FeS, metallic Ni and NiFe solid solution; reduction of NiO and appearance of spinel elements that were present before the deactivation.

- During Re-activation: spinel elements were reduced and decreased; reappearance of NiO-MgO solid solution, metallic Ni and NiO and MgO as well.

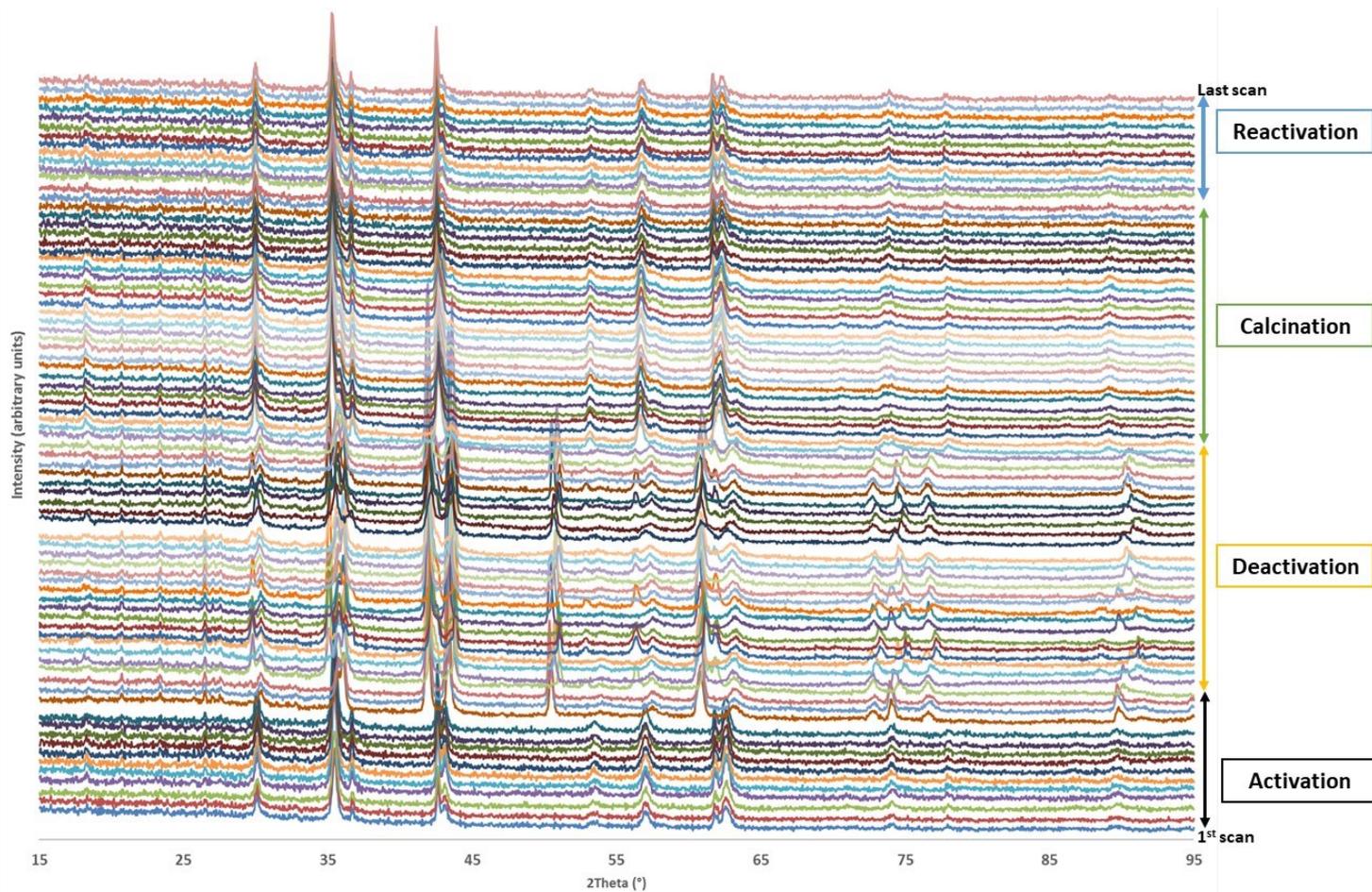


Figure 5.5. Ni-UGSO in line XRD activation, deactivation, calcination and reactivation.

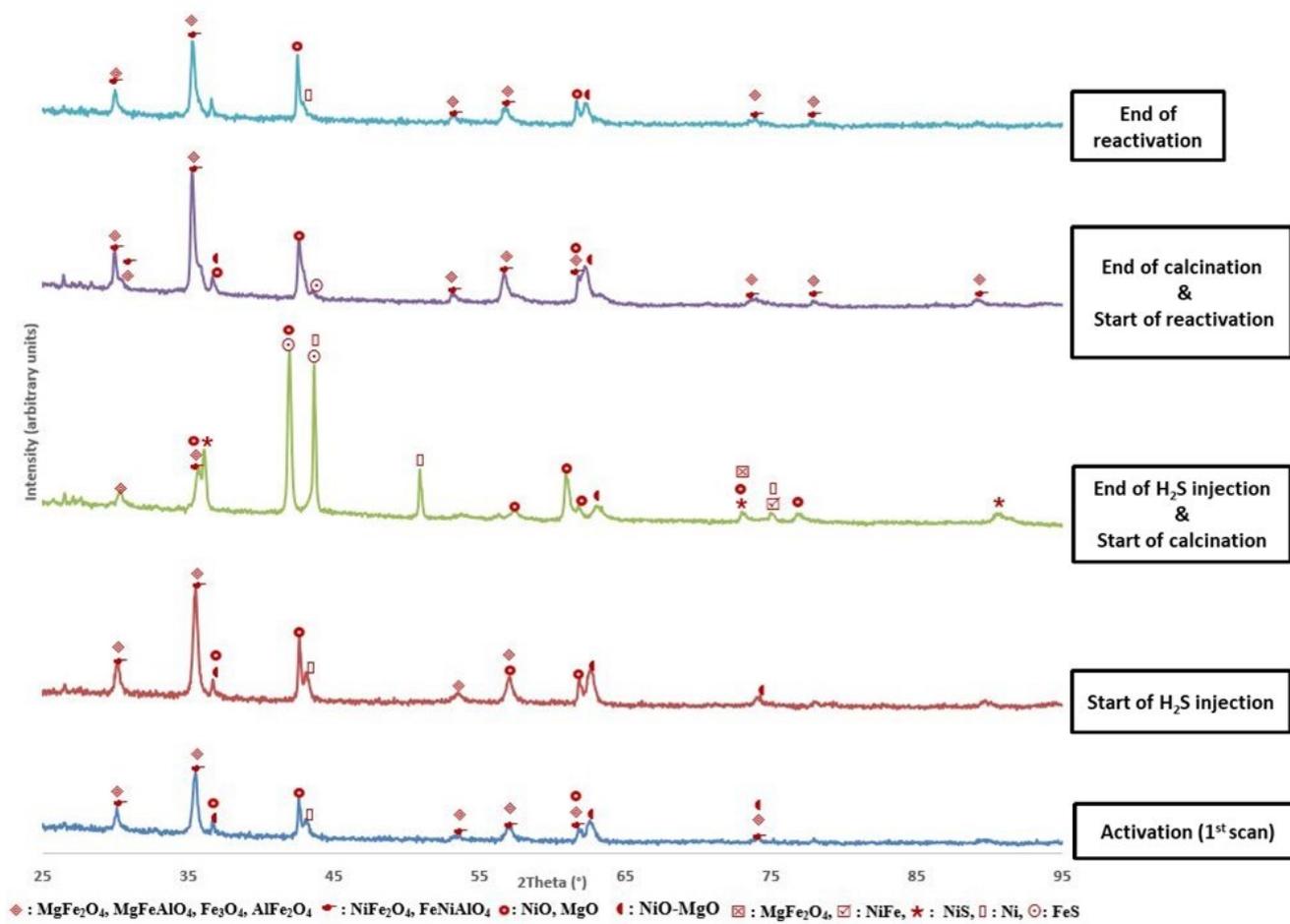


Figure 5.6. First and last scan of each step of the in line XRD showed in figure 7.

BET, SEM & TGA analysis

- BET results show that in presence of H₂S the Ni-UGSO specific surface decreases. The activation of Ni-UGSO led to a specific surface of 5.67 m²/g while in presence of H₂S, this value decreased to 2.11 m²/g even smaller than that of the fresh Ni-UGSO (3.94 m²/g). This might be due to the so-formed NiS and FeS [97]. Moreover, thermodynamic equilibrium predicted that Ni⁰ and NiS could stably coexist after deactivation. Therefore, this means that C & D samples still have significant Ni⁰ and this might justify the decrease of specific surface. From C to D (self-regeneration), the specific surface remained quasi-constant. However, from C to E, it increased significantly because metallic nickel was atomically redistributed and reinserted into

spinels. After reactivation, the used catalyst F gained specific surface and its value ($4.56 \text{ m}^2/\text{g}$) was quite close to that of the fresh Ni-UGSO ($5.67 \text{ m}^2/\text{g}$) (Table 5.4).

- SEM analysis show that there was no carbon deposition on any of the used Ni-UGSO samples. However, brighter spherical nanostructures are observed on C and D; the latter is attributed to metallic species (Ni and Fe), and cross-validate the interpretations of the BET results. In addition, these brighter spheres disappeared after the calcination step, due to respinellization of the metallic species. In the literature [16, 55], it is also evoked that spinel elements are reformed after the regenerated oxidative calcination, and that almost the initial structure of spent catalysts is recovered (Figure 5.7).
- TGA analysis of all samples (Figure 5.8) show a weight loss of approximately 0.2%w/w starting at $\sim 90^\circ\text{C}$. This is attributed to residual water loss. Then, weight gain is observed (B, C, D & F only), starting at 250°C . As previously proved by Bali *et al.* [53] and Song *et al.* [156], this corresponds to Ni^0 particles oxidation (weight gain of 10 to 15%w/w). In the case of sulfur-poisoned Ni-UGSO (C), the weight gain which corresponds to Ni^0 oxidation is smaller (9%) than that obtained for other used Ni-UGSO without H_2S ($\sim 15\%$ w/w) proving that deactivation occurred and that the available Ni^0 decreased due to deactivation. For A, B & E, a weight loss is observed starting at 600°C and continuing up the end point (around 1000°C) (1% of mass loss for A & B and 2.5% for E). This corresponds to the decomposition of a weak amount of various carbonates formed during the storage of the catalyst at atmospheric conditions [157, 158]. According to Tomaszewicz *et al.* [159], the weight loss observed on C & D can be attributed to endothermal decomposition of NiSO_4 , which might be formed by oxidation of the Ni_xS_y species; this decomposition can be described by the following equation:

$\text{NiSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{NiO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ From the above observations, H_2S deactivation occurred through dissociative adsorption of H_2S on Ni^0 and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni^0 particles stably coexist with the formed NiS as predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H_2S . The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by

calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO_2 and SO_3 [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni^0 & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161] demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Mixture *et al.* [55] have entirely recovered the activity of fully inactivated $\text{NiMgAl}_2\text{O}_4$ (exposed to 20 ppm of H_2S), by calcination for 2 hours, at 900 °C in air. The experiments [55] were performed during methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using $\text{Rh-Ni/Ce-Al}_2\text{O}_3$ (exposed to 25 ppm of H_2S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H_2S , the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni^0 , allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni^0 , NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO_4 . Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the

potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinders the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

From the above observations, H₂S deactivation occurred through dissociative adsorption of H₂S on Ni⁰ and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni⁰ particles stably coexist with the formed NiS as predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H₂S. The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO₂ and SO₃ [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni⁰ & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161] demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Mixture *et al.* [55] have entirely recovered the activity of fully inactivated NiMgAl₂O₄ (exposed to 20 ppm of H₂S), by calcination for 2 hours, at 900 °C in air. The experiments [55] were performed during

methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposed to 25 ppm of H₂S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H₂S, the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni⁰, allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni⁰, NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO₄. Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinder the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

From the above observations, H₂S deactivation occurred through dissociative adsorption of H₂S on Ni⁰ and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni⁰ particles stably coexist with the formed NiS as predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H₂S. The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO₂ and SO₃ [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni⁰ & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161]

demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Misture *et al.* [55] have entirely recovered the activity of fully inactivated NiMgAl₂O₄ (exposed to 20 ppm of H₂S), by calcination for 2 hours, at 900 °C in air. The experiments [55] were performed during methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposed to 25 ppm of H₂S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H₂S, the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni⁰, allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni⁰, NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO₄. Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinder the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

From the above observations, H₂S deactivation occurred through dissociative adsorption of H₂S on Ni⁰ and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni⁰ particles stably coexist with the formed NiS as

predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H₂S. The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO₂ and SO₃ [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni⁰ & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161] demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Mixture *et al.* [55] have entirely recovered the activity of fully inactivated NiMgAl₂O₄ (exposed to 20 ppm of H₂S), by calcination for 2 hours, at 900 °C in air. The experiments [55] were performed during methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposed to 25 ppm of H₂S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H₂S, the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni⁰, allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested

that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni⁰, NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO₄. Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinders the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

From the above observations, H₂S deactivation occurred through dissociative adsorption of H₂S on Ni⁰ and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni⁰ particles stably coexist with the formed NiS as predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H₂S. The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO₂ and SO₃ [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni⁰ & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161] demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Mixture *et al.* [55] have

entirely recovered the activity of fully inactivated NiMgAl₂O₄ (exposed to 20 ppm of H₂S), by calcination for 2 hours, at 900 ° C in air. The experiments [55] were performed during methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposed to 25 ppm of H₂S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H₂S, the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni⁰, allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni⁰, NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO₄. Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinder the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

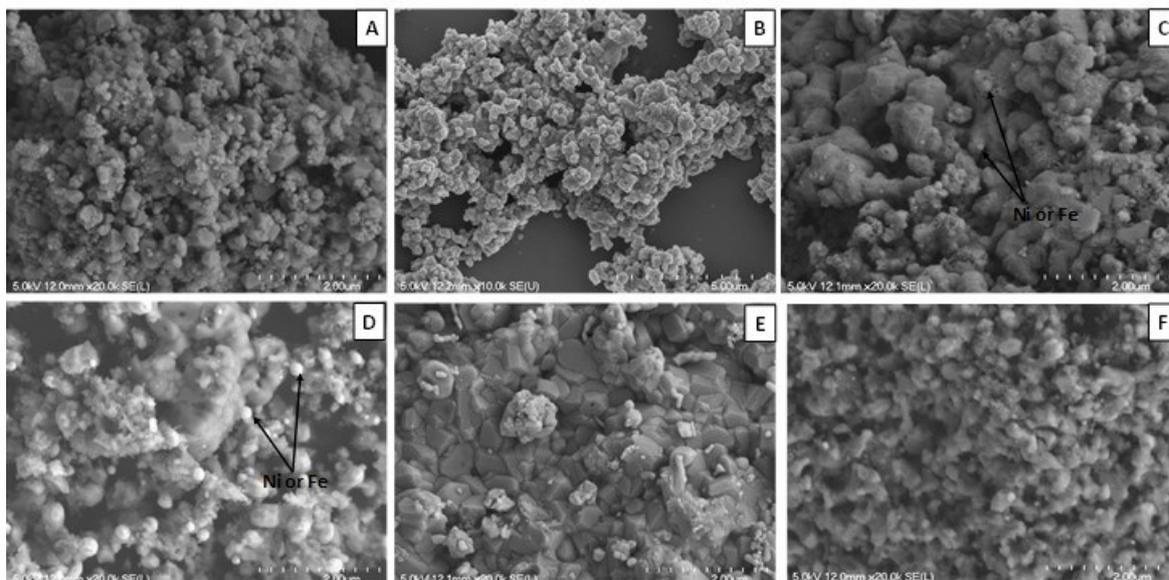


Figure 5.7. SEM results of A, B, C, D, E and F.

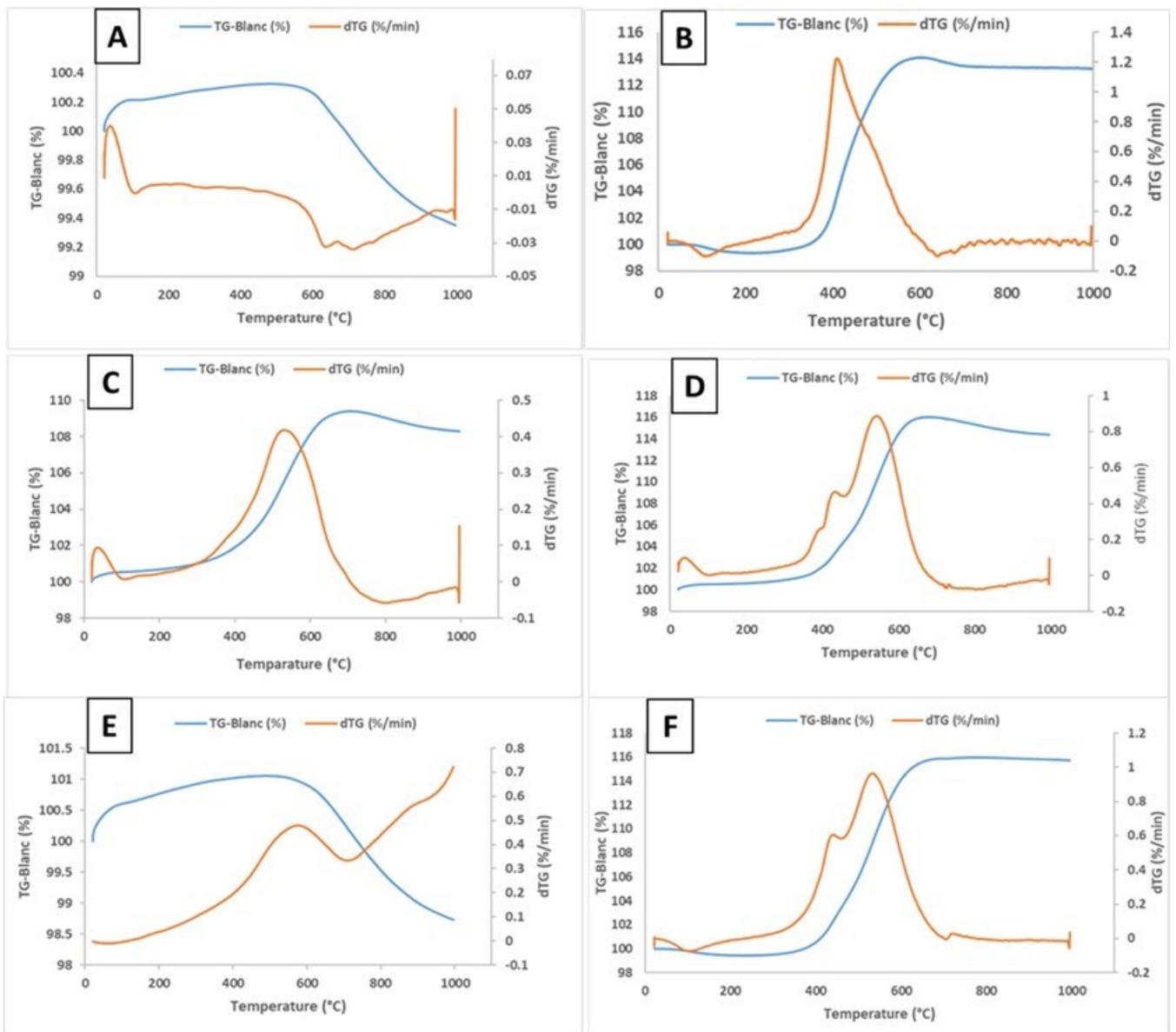


Figure 5.8. TGA results of A, B, C, D, E, F Ni-UGSO states.

Table 5.4. BET results of A, B, C, D, E, and F.

	A	B	C	D	E	F
STEP		Activation	Deactivation	Regeneration		Reactivation
Ni-UGSO state	Fresh UGSO	Ni-Used Ni-UGSO (without H ₂ S)	Used Ni-UGSO (with H ₂ S)	Self-regenerated Ni-UGSO	Ni-UGSO regenerated by calcination	Used Ni-UGSO (without H ₂ S), second use after calcination
BET (m²/g)	3.94	5.67	2.11	2.16	3.18	4.56

5.2.6 Discussion

From the above observations, H₂S deactivation occurred through dissociative adsorption of H₂S on Ni⁰ and sulfur covered the active sites of Ni-UGSO leading to the formation of two main phases, NiS and FeS. In addition, Ni⁰ particles stably coexist with the formed NiS as predicted by the thermodynamic equilibrium. This might justify the partial deactivation of the catalyst, even in presence of 275 ppm of H₂S. The so-formed NiS and FeS can be easily brought back to their oxides species by calcination in presence of oxygen [37, 56, 160]. This step removes sulfur under the form of SO₂ and SO₃ [37].

The self-regeneration did not allow recovering the entire initial structure and activity of Ni-UGSO. Appari *et al.* [97] reported that the kinetics of sulfide desorption is very low; but in this case, the limit of self-regeneration was mainly due to the fact that the residual NiS remained even after the break of Ni⁰ & NiS equilibrium. This result was predicted by thermodynamic equilibrium calculations. Oxidative calcination appears as a suitable way to regenerate Ni-UGSO, since with calcination at 900 °C, metallic nickel is reinserted and atomically distributed into spinels and the initial structure is reformed. Braidy *et al.* [161] demonstrated that spinel-based elements are good candidates to synthesize nickel-based catalysts because calcination at 900 °C (last step of spinel-based catalysts preparation), allows nickel to be nearly atomically distributed inside the spinel. With the so-formed sulfide elements, the atomic distribution of nickel is lost and this phenomenon seems to be at least

partially reversible. One of the ways to fully reverse the phenomenon is by means of a new calcination step in presence of oxygen.

Regeneration by oxidative calcination proved more efficient than self-regeneration for Ni-UGSO. Many studies in literature have presented oxidative calcination as an efficient way to regenerate sulfur deactivated Ni-based catalysts [162, 163]. Misture *et al.* [55] have entirely recovered the activity of fully inactivated NiMgAl₂O₄ (exposed to 20 ppm of H₂S), by calcination for 2 hours, at 900 °C in air. The experiments [55] were performed during methane DR. Similarly, Izquierdo *et al.* [16] compared self-regeneration and oxidative calcination during tri-reforming of biogas, using Rh-Ni/Ce-Al₂O₃ (exposed to 25 ppm of H₂S). They found that oxidative calcination at 600 °C, 1 h, in air was more efficient (full recovery) and more rapid than self-regeneration.

Even with 275 ppm of H₂S, the Ni-UGSO catalytic formulation did not completely deactivate (at time on stream). This might be explained by two arguments. Firstly, it has been proved that deactivation led to a stable equilibrium between Ni and NiS so that it can be thought that the not sulfided Ni⁰, allowed keeping a certain activity. On the other hand, the activity of Ni-UGSO might not be only due to nickel. A previous study [28] suggested that Ni-UGSO activity might be justified by a synergistic effect of Ni⁰, NiO-MgO and NiFe solid solutions, MgO, NiO and MgFeAlO₄. Moreover, Chamoumi *et al.* [24] evoked the potential positive effect of promoters as Ca, Cr, V, Ti, on Ni-UGSO, which might contribute to its good activity. Sapountzi *et al.* [164] also mentioned that the presence of promoters such as Au produces an Au-Ni alloyed surface that hinder the formation of strong Ni-S bonds. Overall, Ni-UGSO appears as a potential robust and good candidate for methane reforming process.

5.2.7 Conclusion

This study's goals were to (1): assess the robustness of Ni-UGSO during ATDR of methane, when exposed to high H₂S concentration, and (2): compare two ways of regeneration of deactivated Ni-UGSO. Deactivation has been done at molar ratios CH₄/CO₂ = 3 and CH₄/O₂ = 2, 850 °C, with 275 ppm of H₂S. By self-regenerating the deactivated catalyst, H₂S was removed from feed stream, while for oxidative calcination, the deactivated catalyst was calcined at 900°C in O₂. Ni-UGSO deactivated approximately in 2 h by chemisorption of sulfur on Ni⁰ particles. Conversions decreased from 92% to an average of 43.3% for CH₄ and from 83% to 14% for CO₂ respectively. In addition, H₂ and CO yields decreased from 87.4% to 16.5% and from 70 to 16% respectively. The oxidative calcination worked better and allowed to entirely recover the initial structure and activity of the catalyst, while the self-regeneration allowed only recovering partly its activity. The stable equilibrium established between Ni⁰ and NiS justifies the partial deactivation of the catalyst even at 275 ppm of H₂S. Moreover, even when this equilibrium is broken (stoppage of H₂S feeding), there remains residual NiS which is considered as the main cause of self-regeneration limit. This study highlighted the resistance of Ni-UGSO to H₂S, proving that even at very high H₂S concentration, Ni-UGSO does not deactivate completely and that it fully recovers its activity by calcination at 900°C in oxygen. Ni-UGSO seems to be a potential competitive catalyst to that recently described in the literature or used in industries for methane reforming.

5.2.8 Acknowledgments

We would like to thank FRQNT (Fonds de Recherche du Québec: Nature & Technologies) and the company Rio-Tinto Iron and Titanium (RTIT) for the financial support of this project. Special thanks to Dr. Mostafa Chamoumi, post-doctoral fellow in the GRTPC&P (Groupe de recherches sur les technologies et procédés de conversion & pharmaceutiques) of the Université de Sherbrooke, for his scientific and technical support as well as Mr. Guillaume Hudon and Yves Pépin of RTIT for providing the catalyst support (UGSO).

The contribution of the technicians Mr. Stéphane Gutierrez and Mr. Carl Saint-Louis of CCM of Université de Sherbrooke (Centre de caractérisation des matériaux) are also gratefully acknowledged.

CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion générale

Les travaux réalisés avaient pour objectifs : 1) la détermination des conditions autothermiques du reformage mixte, où le Ni-UGSO fonctionnerait de manière efficace, 2) l'étude de sa résistance au soufre, accompagnée de sa régénération, 3) la compréhension préliminaire des mécanismes de base associés aux performances catalytiques.

En ce qui concerne le premier objectif, les travaux effectués ont permis lors du reformage mixte du méthane, de trouver des conditions autothermiques durant lesquelles le Ni-UGSO présente une conversion de presque 100% en CH_4 avec 98% de rendement en H_2 . Également, la bonne stabilité du catalyseur a été prouvée sur 48 heures de réaction, avec aucune formation apparente de carbone. Concernant le second objectif, les travaux ont permis de montrer qu'en présence d'une concentration élevée en H_2S (275 ppm), sur la durée du test effectué, le Ni-UGSO, aux conditions autothermiques (trouvées) ne se désactive pas complètement comme les catalyseurs rapportés dans la littérature. Sa désactivation suit une fonction exponentielle décroissante jusqu'à l'atteinte d'un équilibre stable (caractérisé par une conversion en méthane de 44%). L'étude de deux méthodes de régénération (l'autorégénération et la calcination en présence d'oxygène) a montré que le moyen efficace de recouvrer 100% de l'activité initiale du Ni-UGSO est la calcination à 900 °C, en présence d'oxygène. Le troisième objectif quant à lui a permis d'apporter des explications de préliminaires sur les performances du Ni-UGSO. En effet, grâce à la variation de la quantité d'oxygène dans le milieu, il a pu être prouvé qu'il existe un optimum où Ni-UGSO présente de bonnes performances. Cependant, au-dessus de cet optimum, le Ni-UGSO ne s'active pas complètement tout comme en dessous de cet optimum, il est certes fortement activé, mais une importante quantité de carbone (nanofilaments) est formée. Ceci met en avant le rôle important de l'oxygène sur l'activité du Ni-UGSO et confirme l'hypothèse selon laquelle l'oxygène aurait un rôle important sur l'activité et la stabilité du Ni-UGSO.

Aussi, la caractérisation du Ni-UGSO usé, appuyée par la littérature a permis de façon préliminaire de montrer que sa bonne activité serait due à un effet synergétique du nickel métallique, des solutions solides NiO-MgO et NiFe, des oxydes MgO et NiO, et du spinelle $MgAl_2O_4$. Ces phases sont les seules présentes tout au long de la réaction, après réduction des spinelles par l'hydrogène produit. Les observations faites lors de l'étude de la résistance du Ni-UGSO au soufre ont permis de conclure l'existence d'un équilibre stable entre Ni et NiS (sur la durée des tests effectués), ce qui empêcherait la désactivation complète du catalyseur (sur la durée des tests), car tout le nickel métallique n'est pas recouvert de soufre.

La régénération par calcination en présence d'oxygène fonctionne mieux, car la calcination recrée la structure initiale du catalyseur, tout en éliminant le soufre sous forme SO_x .

Le Ni-UGSO reste un catalyseur complexe du fait de la composition du résidu minier UGSO, qui une fois associé au nickel, donne naissance à de nouvelles familles de composés. Le but de ce projet n'était pas d'étudier le rôle de chacun de ses éléments séparément, mais de réaliser l'étude du Ni-UGSO (selon les objectifs fixés) avec la complexité globale que lui confère l'association des éléments qui composent sa structure. Globalement, les objectifs ont été atteints et ont permis ainsi de faire avancer la recherche sur le Ni-UGSO qui pour rappel est un nouveau catalyseur, dont les atouts, certes étant en études, restent encore peu connus.

Sur le plan personnel, ce projet m'aura permis d'approfondir mes compétences et capacités dans le domaine de la recherche. Plus précisément, au travers de ce projet, j'ai pu développer de nouvelles compétences en laboratoire (utilisation des appareils tels que le GC, le MEB, la XRD) et accroître mon habilité au travail en laboratoire (utilisation et contrôle de réacteurs, réalisation d'un montage réactionnel). Au niveau scientifique, j'ai pu améliorer mon esprit critique, d'analyse et ma compréhension de phénomènes fondamentaux du génie chimique; ce qui m'a été d'une utilité inconditionnelle lors de la rédaction des 2 articles faisant l'objet des chapitres 4 et 5. Pour terminer, au plan humain, grâce à l'équipe de recherche du professeur Abatzoglou dans laquelle j'ai évolué, j'ai pu gagner en confiance, avoir la motivation quotidienne d'apprendre et acquérir l'une des plus grandes valeurs humaines d'un scientifique : l'humilité.

6.2 Recommandations

Les travaux effectués s'inscrivaient dans un grand projet visant à améliorer la compréhension du Ni-UGSO et à étendre son application à l'échelle industrielle. Afin d'atteindre cette cible, trois grands objectifs résument d'éventuels travaux futurs :

- L'étude poussée de la structure du Ni-UGSO afin de mieux soutenir les phénomènes observés. Cette étude pourrait se faire sur chaque composé constituant le Ni-UGSO activé (les oxydes NiO, MgO, les solutions solides NiO-MgO et NiFe, le spinelle MgAl₂O₄). Cette étude permettrait de ressortir l'impact de chaque composante sur l'activité et la stabilité du Ni-UGSO. Pour se faire, le reformage autothermique du méthane, sa désactivation au H₂S et sa régénération (aux conditions autothermiques trouvées au cours de ces travaux) pourraient être effectués, avec chaque composante du Ni-UGSO en mettant un accent particulier sur l'aspect mécanistique et la caractérisation des matériaux.
- La mise en forme du Ni-UGSO : cet objectif vise principalement en la formulation et l'optimisation de la préparation des granules. À l'échelle industrielle, le catalyseur ne peut pas être utilisé sous forme de poudre comme au laboratoire, pour éviter les pertes de charge lors de l'opération, le bouchage des conduites ou encore le bris de certains équipements (pompes) et pour faciliter sa manipulation. C'est pourquoi il est important de le mettre sous forme de granules. De plus, ces granules doivent avoir une bonne résistance mécanique. Ceci permettrait au catalyseur de ne pas casser ou s'effriter lors du transport, du stockage ou du chargement dans le réacteur.
- L'utilisation du Ni-UGSO dans les conditions industrielles (masse de catalyseur, température et pression élevées). En effet, les travaux effectués ont montré les bonnes performances du Ni-UGSO, à l'échelle laboratoire, pour une masse de 0.3 gramme de catalyseur. Il est suggéré dans le futur de répéter les mêmes expériences, cette fois, à une échelle pilote (aux conditions industrielles de température et pression). Pour ce faire, un nouveau laboratoire de l'université de Sherbrooke (opérationnel en automne 2019) avec des équipements dimensionnés conséquemment permettra de réaliser des tests à plus grande échelle : une masse de catalyseur d'un kilogramme, une température de 800-850 °C et des pressions élevées (jusqu'à 30 bars). En comparant grâce à une simulation sur

FactSage les besoins énergétiques du reformage à la vapeur industriel du méthane et ceux du reformage autothermique que nous proposons (Figure A.1, annexe 1), à 30 bars, pour une même quantité de méthane convertie (4,8 moles, soit une conversion en CH_4 de 0,8), le reformage autothermique permettrait de consommer **1992 kJ** en moins que le reformage à la vapeur industriel (30 bars). D'où l'intérêt de développer ce procédé à l'échelle industrielle car il permettrait une réduction non négligeable de la demande énergétique du reformage à la vapeur (procédé majoritairement utilisé actuellement en industrie pour produire H_2). Aussi, en industrie, la conversion du méthane lors du reformage est moins élevée que 99% (60-70% pour le reformage à la vapeur). La thermodynamique de notre réaction autothermique prédit à 30 bars, 850 °C, une conversion de 55% en méthane (Figure A.2, annexe 1). De façon pratique, aux conditions industrielles, on s'attend à voir la conversion du méthane dans le cas de notre réaction diminuer (inférieur à 99%), car les réactions principales associées ne sont pas favorisées à haute pression. Aussi, il peut y avoir des phénomènes de résistances aux transferts de masse et de chaleur, et formation importante de carbone, qui auront une influence sur la cinétique de la réaction. Toutes ces hypothèses ne pourront être confirmées qu'au cours des expériences. De façon similaire, une étude de la désactivation du Ni-UGSO à l'échelle pilote serait nécessaire pour valider le point jusqu'auquel les conclusions obtenues à l'échelle laboratoire restent valides. En effet, les travaux réalisés ont montré l'existence (comme prédit par la thermodynamique) d'un équilibre stable en Ni et NiS, justifiant la non-désactivation complète (sur la durée du test) du Ni-UGSO même exposé à 275 ppm de sulfure d'hydrogène. Même si la thermodynamique prédit également l'existence de cet équilibre Ni/NiS à 30 bars, il n'est pour autant pas nécessairement stable à ces conditions. Ceci devra être vérifié lors des essais expérimentaux.

ANNEXE 1. INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES

POUR LE CHAPITRE 6

A.1.1 Simulation FactSage : Calcul et comparaison des besoins énergétiques entre le reformage à la vapeur industriel et le reformage à sec autothermique.

FACTSAGE	ATR Vs SMR Pression = 1 atm.		ATR Vs SMR Pression = 30 atm.	
	1 atm., 850 °C		30 atm., 850 °C	
	Reformage ATR	Reformage vapeur	Reformage ATR	Reformage vapeur
	$6\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow x\text{CO} + y\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$6\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow x\text{CO} + y\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$
ΔH (kJ/mol CH_4)	-16.3	212.83	-98.83	177.33
CH_4 converti si $X = 0.8$ (mol)	4.8	4.8	4.8	4.8
Q_1 (kJ) pour $X = 0.8$ converti	-78.24	1021.58	-474.38	851.18
Quantité totale IN (mol)	11	30	11	30
Quantité eau IN (mol)	0	24	0	24
ΔT (850-25)	825	825	825	825
ΔH vap eau (kJ/mol)	/	0.125	/	0.10
Q_2 (kJ)	300.10	821.98	552.79	1218.59
Q total requis (kJ) = $Q_1 + Q_2$	221.86	1843.56	78.41	2069.78

Figure A.1. Comparaison des besoins énergétiques entre le reformage à la vapeur et le reformage à sec autothermique.

Q_1 , $Q_{2(\text{ATR})}$, $Q_{2(\text{SMR})}$ et Q sont tous exprimés en kJ

Q_1 = énergie consommée ou produite par la réaction = $\Delta H_{\text{réaction}} \times \text{quantité de } \text{CH}_4 \text{ convertie}$

$Q_{2(\text{ATR})}$ = énergie requise pour chauffer les réactifs = $\sum n_i \times C_{p_i} \times \Delta T$

$Q_{2(\text{SMR})}$ = énergie requise pour chauffer les réactifs = $\sum n_i \times C_{p_i} \times \Delta T + n_{\text{eau}} \times H_{\text{vaporisation eau}}$

Q = chaleur requise pour le reformage = $Q_1 + Q_2$

n_i = moles de réactifs, produits

C_{p_i} = capacité calorifique molaire $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)$

A.1.2 Conversion du méthane à l'équilibre à pression variable

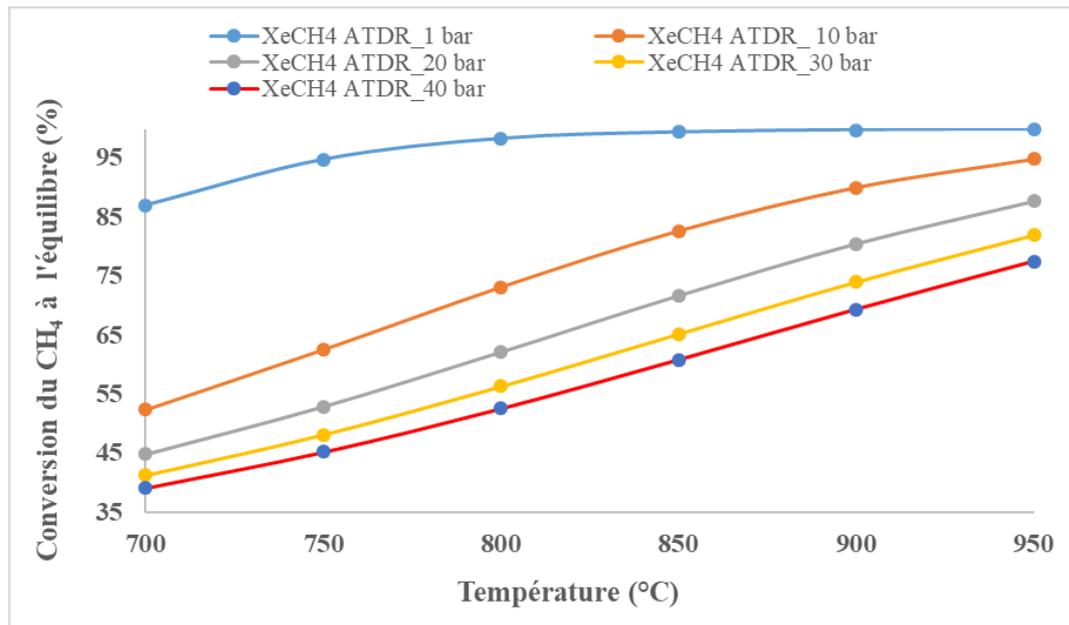


Figure A.2. Conversion du méthane à l'équilibre en fonction de la pression d'opération de ATDR.

RÉFÉRENCES

1. Académies des technologies: “Réserves mondiales de combustibles fossiles,” <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/charbon>, (2018).
2. M.J. Kelly: “Conversion of actual flue gas CO₂ via cycloaddition to propylene oxide catalyzed by a single-site, recyclable zirconium catalyst.” *J. CO₂ Util.* vol. 20, pp. 243–252, 2017.
3. Simon Roger et Stéphane Foucart: “Les émissions mondiales de CO₂ repartent à la hausse,” https://www.lemonde.fr/planete/article/2017/11/13/apres-un-plateau-de-trois-ans-les-emissions-mondiales-de-co2-repartent-a-la-hausse_5214002_3244.html, (2017).
4. F. ENGIE: “Tout ce qu’il faut savoir sur l’hydrogène,” <https://www.engie.com/breves/questions-reponses-sur-hydrogene/>.
5. Association française de l’hydrogène: “Hydrogène énergie,” <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/hydrogene-energie>, (2015).
6. M. Brigaudet: “Élaboration, caractérisation et optimisation de couches catalytiques cathodiques de piles à combustible PEM à partir d’aérogels de carbone.”, 2010.
7. C. Pellerin: “L’utilisation de l’hydrogène augmente dans le monde.” *Notre-Planeteinfo*. 2008.
8. J.A. J.A. Medrano, M. Olivia, J. Ruiz, L. Garcia: “Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquid by catalytic steam reforming in fluidized bed.” *Energy*. vol. 36, pp. 2215–2224, 2011.
9. J.Z. C. Li, Y. Fu, G. Bian, T. Hu, Y. Xie: “Reforming of CH₄ over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis method.” *Nat. Gas Chem.* vol. 12, pp. 167–177, 2003.
10. Benjamin Blunier et Abdellatif Miraoui: “Pile à combustible.” *Connaiss. Energ.* 2014.
11. M. Chamoumi: “NOUVELLE GÉNÉRATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS PAR VALORISATION D’UN RÉSIDU D’ENRICHISSEMENT (PROCÉDÉ UGS) D’UNE SCORIE DE TiO₂: Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane,” (2017).
12. Annales des mines: “L’utilisation de l’hydrogène chez les constructeurs automobiles,” <http://www.annales.org/ri/2004/aout/beuzit33-37.pdf>, (2004).
13. L. Meillaud: “Objectif 2015 pour la Classe B F-Cell chez Mercedes,” <http://www.autonews.fr/voiture-bio/200-vehicules-en-test-avant-le-lancement-31919>, (2011).
14. O. MEYER: “Hydrogène : pile à combustible,” <https://www.transbus.org/dossiers/pac.html>, (2019).
15. A.B. A. Iulianinelli, P. Ribeirinha, A. Mendes: “Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors : A review.” *Renewable Sustain. Energy Rev.* vol. 29, pp. 335–368, 2014.
16. U. Izquierdo, I. García-García, Á. Gutierrez, J. Arraibi, V. Barrio, J. Cambra, and P. Arias: “Catalyst Deactivation and Regeneration Processes in Biogas Tri-Reforming Process. The Effect of Hydrogen Sulfide Addition.” *Catalysts*. vol. 8, no. 1, pp. 12, 2018.
17. I. Achouri: “INGÉNIERIE D’UN CATALYSEUR SPINELLE Ni-Al POUR LE REFORMAGE À LA VAPEUR DU DIESEL : ANALYSE ET OPTIMISATION,” (2015).

18. I. Kahina: "SPECIALITE : Chimie OPTION : Chimie des Matériaux." pp. 163,.
19. J.W. Astrid Wolfbeisser, onsulang Sophiphun, Johannes Bernardi: "Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts." *Catal. Today*. vol. 277, pp. 234–245, 2016.
20. M. Chamoumi and N. Abatzoglou: "NiFe₂O₄ production from α-Fe₂O₃ via improved solid state reaction: Application as catalyst in CH₄ dry reforming." *Can. J. Chem. Eng.* vol. 94, no. 9, pp. 1801–1808, 2016.
21. R.T.K.B. C. Park: "Carbon deposition on Iron-Nickel during interaction with ethylene-hydrogen mixtures." *J Catal.* vol. 179, pp. 361–374, 1998.
22. X.Z. Jing Gao, Zhaoyin Hou, Hui Lou: "Chapter 7 - Dry (CO₂) Reforming." *Technol. Fuel Process. Elsevier*. pp. 191–221, 2011.
23. G.R. Kale, S. Doke, and A. Anjekar: "Process thermoneutral point in dry autothermal reforming for CO₂ utilization." *J. CO₂ Util.* vol. 18, pp. 318–325, 2017.
24. M. Chamoumi, N. Abatzoglou, J. Blanchard, M.C. Iliuta, and F. Larachi: "Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel." *Catal. Today*. vol. 291, pp. 86–98, 2017.
25. Y.J.O. Asencios, P.A.P. Nascente, and E.M. Assaf: "Partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalysts." *Fuel*. vol. 97, pp. 630–637, 2012.
26. H. Dong, Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, S. Sheng, and W. Yang: "Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor." *Catal. Today*. vol. 67, no. 1–3, pp. 3–13, 2001.
27. W.-H. Chen, M.-R. Lin, T.L. Jiang, and M.-H. Chen: "Modeling and simulation of hydrogen generation from high-temperature and low-temperature water gas shift reactions." *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 33, no. 22, pp. 6644–6656, 2008.
28. F.B. Dega, M. Chamoumi, N. Braidy, and N. Abatzoglou: "Autothermal dry reforming of methane with a nickel spinellized catalyst prepared from a negative value metallurgical residue." *Renew. Energy*. vol. 138, pp. 1239–1249, 2019.
29. S. Czernik: "Catalytic pyrolysis of biomass." *Advanced Biofuels and Bioproducts*. pp. 119–127 (2013).
30. M.A. Korobitsyn, F.P.F van Berkel, and G.M. Christie: "SOFC AS A GAS SEPARATOR." , 2000.
31. S.A. Ghoneim, R.A. El-Salamony, and S.A. El-Temtamy: "Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas." *World J. Eng. Technol.* vol. 04, no. 01, pp. 116–139, 2016.
32. J.R. Rostrup-Nielsen and T. Rostrup-Nielsen: "Large-scale Hydrogen Production." pp. 20,.
33. Institute for Industrial Productivity: "Steam Reforming," <http://ietd.iipnetwork.org/content/steam-reforming>.
34. Ajay Mathur, Shrisatish Chander, K. L. Singh: "Improving Energy Efficiency in Fertilizer Plants." , New Delhi , 2012.
35. J. Blanchard, I. Achouri, and N. Abatzoglou: "H₂S poisoning of NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ catalyst during methane dry reforming." *Can. J. Chem. Eng.* vol. 94, no. 4, pp. 650–654, 2016.
36. J. Gao, Z. Hou, H. Lou, and X. Zheng: "Chapter 7 - Dry (CO₂) Reforming." In: Shekhawat, D., Spivey, J.J., and Berry, D.A. (eds.) *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. pp. 191–221. *Elsevier*, Amsterdam (2011).
37. L. Li, C. Howard, D.L. King, M. Gerber, R. Dagle, and D. Stevens: "Regeneration of Sulfur Deactivated Ni-Based Biomass Syngas Cleaning Catalysts." *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 49, no. 20, pp. 10144–10148, 2010.

38. HALDOR TOPSOE: "CATALYSTS," <https://www.topsoe.com/products/catalysts>.
39. CLARIANT: "Catalyst for Steam Reforming in Fuel Cell Systems," <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2019/03/13/08/06/HyProGen-R70>.
40. S. AXENS: "CATALYSTS AND ADSORBENTS," <https://www.axens.net/product/catalysts-a-adsorbents/20055/pr-33.html>.
41. S. Madloch, M.C.G. Bmwi, and A. March: "DryRef II - Energy-Efficient Production of Synthesis Gas by Dry Reforming at Industrial Scale." no. March, pp. 2018, 2018.
42. V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, A.A. Firsova, E.A. Shafranovsky, A.Ya. Gorenberg, and V.N. Korchak: "Carbonization of nickel catalysts and its effect on methane dry reforming." *Appl. Catal. Gen.* vol. 453, pp. 71–79, 2013.
43. A. Tullo: "Dry reforming puts CO₂ to work," <https://cen.acs.org/content/cen/articles/94/i17/Dry-reforming-puts-CO2-work.html>, (2016).
44. Afzal, S. Sengupta, D. El-Halwagi, M. Elbashir, N.: "(521f) Techno-Economic Assessment of Dry Reforming of Methane Process." Presented at the , Minneapolis November 1 (2017).
45. H.S. Fogler: "Elements of chemical reaction engineering." *Prentice Hall*, Boston , 2005.
46. E.M.A. Yvan J.O. Asencios: "Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content." *Fuel Process. Technol.* vol. 106, pp. 247–252, 2013.
47. N. Braidy, S. Bastien, J. Blanchard, C. Fauteux-Lefebvre, I.E. Achouri, and N. Abatzoglou: "Activation mechanism and microstructural evolution of a YSZ/Ni-alumina catalyst for dry reforming of methane." *Catal. Today.* vol. 291, pp. 99–105, 2017.
48. F.F. de Sousa, H.S.A. de Sousa, A.C. Oliveira, M.C.C. Junior, A.P. Ayala, E.B. Barros, B.C. Viana, J.M. Filho, and A.C. Oliveira: "Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 37, no. 4, pp. 3201–3212, 2012.
49. J. Blanchard, I. Achouri, and N. Abatzoglou: "H₂S poisoning of NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ catalyst during methane dry reforming." *Can. J. Chem. Eng.* vol. 94, no. 4, pp. 650–654, 2016.
50. Edelmetall-Service GmbH & Ko: "Métaux Précieux," <https://www.metaux-precieux.fr/cours-dachat-rhodium/>.
51. D.L. Trimm: "The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts." *Appl. Catal. Gen.* vol. 212, no. 1–2, pp. 153–160, 2001.
52. M. Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, and Z.-F. Yan: "Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts." *J. Nat. Gas Chem.* vol. 15, no. 4, pp. 327–334, 2006.
53. Amine Bali, Jasmin Blanchard, Mostafa Chamoumi, and Nicolas Abatzoglou: "Bio-Oil Steam Reforming over a Mining Residue Functionalized with Ni as Catalyst: Ni-UGSO." *Catalysts.* vol. 8, no. 1, pp. 1, 2017.
54. L.E. Alzamora, J.R.H. Ross, E.C. Kruissink, and L.L. Van Reijen: "Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2. - Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment." *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* vol. 77, no. 3, pp. 665–681, 1981.

55. S.T. Mixture, K.M. McDevitt, K.C. Glass, D.D. Edwards, J.Y. Howe, K.D. Rector, H. He, and S.C. Vogel: "Sulfur-resistant and regenerable Ni/Co spinel-based catalysts for methane dry reforming." *Catal. Sci. Technol.* vol. 5, no. 9, pp. 4565–4574, 2015.
56. M. Argyle and C. Bartholomew: "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review." *Catalysts.* vol. 5, no. 1, pp. 145–269, 2015.
57. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, and X. Zheng: "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels." *Appl. Catal. Gen.* vol. 273, no. 1–2, pp. 75–82, 2004.
58. L.C.B. De Araújo, D.M.A. De Melo, M.A.F. De Melo, J.M.F. De Barros, R.M. Braga, C.C. De Costa, and G. Rodrigues: "Nickel catalyst supported on magnesium and zinc aluminates (MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄) spinels for dry reforming of methane." *Ceramica.* vol. 63, no. 365, pp. 77–81, 2017.
59. M.A. Bouhifd and A.P. Jephcoat: "The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: A diamond-anvil cell study." *Earth Planet. Sci. Lett.* vol. 209, no. 1–2, pp. 245–255, 2003.
60. J.C.S. Wu and H.-C. Chou: "Bimetallic Rh–Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂." *Chem. Eng. J.* vol. 148, no. 2–3, pp. 539–545, 2009.
61. T. Margossian, K. Larmier, S.M. Kim, F. Krumeich, A. Fedorov, P. Chen, C.R. Müller, and C. Copéret: "Molecularly Tailored Nickel Precursor and Support Yield a Stable Methane Dry Reforming Catalyst with Superior Metal Utilization." *J. Am. Chem. Soc.* vol. 139, no. 20, pp. 6919–6927, 2017.
62. Y. Li, G. Lu, and J. Ma: "Highly active and stable nano NiO–MgO catalyst encapsulated by silica with a core-shell structure for CO₂ methanation." *RSC Adv.* vol. 4, no. 34, pp. 17420–17428, 2014.
63. Y.J.O. Asencios, P.A.P. Nascente, and E.M. Assaf: "Partial oxidation of methane on NiO–MgO–ZrO₂ catalysts." *Fuel.* vol. 97, pp. 630–637, 2012.
64. A.J. Vizcaíno, A. Carrero, and J.A. Calles: "Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 32, no. 10–11, pp. 1450–1461, 2007.
65. A. Valentini, L.F. Dias Probst, N.L.V. Carreño, E.R. Leite, F.M. Pontes, E. Longo, W.H. Schreiner, and P.N. Lisboa-Filho: "Microstructural study of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst - Addition effects of CeO₂ on carbon dioxide reforming of methane." *Quimica Nova.* vol. 26, no. 5, pp. 648–654, 2003.
66. H. Seo: "Recent Scientific Progress on Developing Supported Ni Catalysts for Dry (CO₂) Reforming of Methane." *Catalysts.* vol. 8, no. 3, pp. 110, 2018.
67. X. Zhang, X. Zeng, X. Sun, B. Deng, G. Peng, H. Xie, Z. Wu, and T. Xiao: "Thermal and elemental analysis of the combustion chamber deposits in a large-scale two-stroke marine diesel engine." *Sci. China Technol. Sci.* vol. 58, no. 10, pp. 1717–1725, 2015.
68. Y. Pan, P. Kuai, Y. Liu, Q. Ge, and C. Liu: "Promotion effects of Ga₂O₃ on CO₂ adsorption and conversion over a SiO₂-supported Ni catalyst." *Energy Environ. Sci.* vol. 3, no. 9, pp. 1322, 2010.
69. M.M. Barroso-Quiroga and A.E. Castro-Luna: "Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 35, no. 11, pp. 6052–6056, 2010.
70. A. Wolfbeisser, O. Sophephun, J. Bernardi, J. Wittayakun, K. Föttinger, and G. Rupprechter: "Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts." *Catal. Today.* vol. 277, pp. 234–245, 2016.

71. J. Ni, L. Chen, J. Lin, M.K. Schreyer, Z. Wang, and S. Kawi: "High performance of Mg–La mixed oxides supported Ni catalysts for dry reforming of methane: The effect of crystal structure." *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 38, no. 31, pp. 13631–13642, 2013.
72. M. Muraleedharan Nair and S. Kaliaguine: "Structured catalysts for dry reforming of methane." *New J. Chem.* vol. 40, no. 5, pp. 4049–4060, 2016.
73. J. Guo, H. Lou, H. Zhao, X. Wang, and X. Zheng: "Novel synthesis of high surface area MgAl₂O₄ spinel as catalyst support." *Mater. Lett.* vol. 58, no. 12–13, pp. 1920–1923, 2004.
74. J. Kehres, J.W. Andreasen, J.B. Fløystad, H. Liu, A. Molenbroek, J.G. Jakobsen, I. Chorkendorff, J.H. Nielsen, K. Høydalsvik, D.W. Breiby, and T. Vegge: "Reduction of a Ni/Spinel Catalyst for Methane Reforming." *J. Phys. Chem. C*. vol. 119, no. 3, pp. 1424–1432, 2015.
75. R. Benrabaa, H. Boukhlof, S. Barama, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, and A. Barama: "Structural, Textural and Acid–Base Properties of Nano-Sized NiFe₂O₄ Spinel Catalysts." *Catal. Lett.* vol. 142, no. 1, pp. 42–49, 2012.
76. M.W. Shafer: "Preparation and properties of ferrospinels containing Ni³⁺." *J. Appl. Phys.* vol. 33, no. 3, pp. 1210–1211, 1962.
77. L. Zhou, L. Li, N. Wei, J. Li, and J.-M. Basset: "Effect of NiAl₂O₄ Formation on Ni/Al₂O₃ Stability during Dry Reforming of Methane." *ChemCatChem*. vol. 7, no. 16, pp. 2508–2516, 2015.
78. N.F.P. Ribeiro, R.C.R. Neto, S.F. Moya, M.M.V.M. Souza, and M. Schmal: "Synthesis of NiAl₂O₄ with high surface area as precursor of Ni nanoparticles for hydrogen production." *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 35, no. 21, pp. 11725–11732, 2010.
79. X. Duan, Z. Wen, Y. Zhao, J. Zhou, H. Fang, Y. Cao, L. Jiang, L. Ye, and Y. Yuan: "Intercalation of nanostructured CeO₂ in MgAl₂O₄ spinel illustrates the critical interaction between metal oxides and oxides." *Nanoscale*. vol. 10, no. 7, pp. 3331–3341, 2018.
80. B.C. Enger, R. Lødeng, J. Walmsley, and A. Holmen: "Inactive aluminate spinels as precursors for design of CPO and reforming catalysts." *Appl. Catal. Gen.* vol. 383, no. 1–2, pp. 119–127, 2010.
81. S. Kawi, Y. Kathiraser, J. Ni, U. Oemar, Z. Li, and E.T. Saw: "Progress in Synthesis of Highly Active and Stable Nickel-Based Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane." *ChemSusChem*. vol. 8, no. 21, pp. 3556–3575, 2015.
82. M. Ermakova: "Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition." *Catal. Today*. vol. 77, no. 3, pp. 225–235, 2002.
83. Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé: "Solid Solutions and phase equilibrium." *The Science and Engineering of Materials*, 4th Edition. pp. 810. *Oxford University Press*, Oxford, United Kingdom (1995).
84. M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A.W. Mesbah, J. Muzart, and S. Sahebdehfar: "NiO–MgO Solid Solution Prepared by Sol–Gel Method as Precursor for Ni/MgO Methane Dry Reforming Catalyst: Effect of Calcination Temperature on Catalytic Performance." *Catal. Lett.* vol. 146, no. 1, pp. 238–248, 2016.
85. E. Ruckenstein and Y.H. Hu: "Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts." *Appl. Catal. Gen.* vol. 133, no. 1, pp. 149–161, 1995.
86. Y. Hang Hu and E. Ruckenstein: "CH₄ TPR-MS of NiO/MgO solid solution catalysts." *Appl. Catal. Gen.* vol. 133, no. 1, pp. 149–161, 1997.

87. Z. Yang, Y. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, X. Lu, and W. Ding: "Steam Reforming of Coke Oven Gas for Hydrogen Production over a NiO/MgO Solid Solution Catalyst." *Energy Fuels*. vol. 24, no. 2, pp. 785–788, 2010.
88. A. Kuzminy and N. Mironova: "Composition dependence of the lattice parameter in NiMg_{1-c}O solid solutions." pp. 8, 1998.
89. R. Zanganeh, M. Rezaei, and A. Zamaniyan: "Preparation of nanocrystalline NiO–MgO solid solution powders as catalyst for methane reforming with carbon dioxide: Effect of preparation conditions." *Adv. Powder Technol.* vol. 25, no. 3, pp. 1111–1117, 2014.
90. R. Zanganeh, M. Rezaei, and A. Zamaniyan: "Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO–MgO nanocrystalline solid solution catalysts." *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 38, no. 7, pp. 3012–3018, 2013.
91. J.C. Rodríguez, A.J. Marchi, A. Borgna, and A. Monzón: "Effect of Zn Content on Catalytic Activity and Physicochemical Properties of Ni-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene." *J. Catal.* vol. 171, no. 1, pp. 268–278, 1997.
92. C.H. Bartholomew: "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation." *Catal. Rev.* vol. 24, no. 1, pp. 67–112, 1982.
93. J. Rostrup-Nielsen and D.L. Trimm: "Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts." *J. Catal.* vol. 48, no. 1–3, pp. 155–165, 1977.
94. D.L. Trimm: "The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst." *Catal. Rev.* vol. 16, no. 1, pp. 155–189, 1977.
95. A. Rakib: "Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique," (2012).
96. U. Lassi: "Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits. Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time." pp. 138, 2003.
97. S. Appari, V.M. Janardhanan, R. Bauri, and S. Jayanti: "Deactivation and regeneration of Ni catalyst during steam reforming of model biogas: An experimental investigation." *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 39, no. 1, pp. 297–304, 2014.
98. P. Forzatti and L. Lietti: "Catalyst deactivation." *Catal. Today*. vol. 52, no. 2, pp. 165–181, 1999.
99. S. Rasi, A. Veijanen, and J. Rintala: "Trace compounds of biogas from different biogas production plants." *Energy*. vol. 32, no. 8, pp. 1375–1380, 2007.
100. B. Hua, N. Yan, M. Li, Y.-F. Sun, J. Chen, Y.-Q. Zhang, J. Li, T. Etsell, P. Sarkar, and J.-L. Luo: "Toward highly efficient in situ dry reforming of H₂S contaminated methane in solid oxide fuel cells via incorporating a coke/sulfur resistant bimetallic catalyst layer." *J. Mater. Chem. A*. vol. 4, no. 23, pp. 9080–9087, 2016.
101. J. Hepola and P. Simell: "Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas: II. Chemisorption of hydrogen sulphide." *Appl. Catal. B Environ.* vol. 14, no. 3, pp. 305–321, 1997.
102. C.H. Bartholomew, G.D. Weatherbee, and G.A. Jarvi: "Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts. I. in situ deactivation by H₂S of nickel and nickel bimetallics." *J. Catal.* vol. 60, no. 2, pp. 257–269, 1979.
103. M. Ashrafi, C. Pfeifer, T. Pröll, and H. Hofbauer: "Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalysts." *Energy Fuels*. vol. 22, no. 6, pp. 4190–4195, 2008.
104. S. Appari: "Experimental and Theoretical Investigation of Catalyst Poisoning and Regeneration During Biogas Steam Reforming on Nickel," <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&>

- uact=8&ved=2ahUKEwjtzK_cjpPhAhXCk1kKHSmSBiIQFjAAegQIARAC&url=http%3A%2F%2Fche.iith.ac.in%2Fvj%2Fpeople_files%2FAppari_PhD_Thesis.pdf&usg=AOvVaw1EmqOmZxHXVdraHiKz0WWJ, (2014).
105. V. Pawar, S. Appari, D.S. Monder, and V.M. Janardhanan: "Study of the Combined Deactivation Due to Sulfur Poisoning and Carbon Deposition during Biogas Dry Reforming on Supported Ni Catalyst." *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 56, no. 30, pp. 8448–8455, 2017.
 106. S.M. Hashemnejad and M. Parvari: "Deactivation and Regeneration of Nickel-Based Catalysts for Steam-Methane Reforming." *Chin. J. Catal.* vol. 32, no. 1–2, pp. 273–279, 2011.
 107. Resource School Science Co.: "Industrial Catalysis," <http://resources.schoolscience.co.uk/johnsonmatthey/page21.htm>.
 108. J. Sehested: "Sintering of nickel steam-reforming catalysts." *J. Catal.* vol. 217, no. 2, pp. 417–426, 2003.
 109. T.W. Hansen, A.T. DeLaRiva, S.R. Challa, and A.K. Datye: "Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening?" *Acc. Chem. Res.* vol. 46, no. 8, pp. 1720–1730, 2013.
 110. P.C. Flynn and S.E. Wanke: "Experimental studies of sintering of supported platinum catalysts." *J. Catal.* vol. 37, no. 3, pp. 432–448, 1975.
 111. C.H. Bartholomew: "Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment." *Appl. Catal. Gen.* vol. 107, no. 1, pp. 1–57, 1993.
 112. C.G. Granqvist and R.A. Burhman: "Reply to 'comments on the sintering mechanism of supported metal catalysts.'" *J. Catal.* vol. 46, no. 2, pp. 238–242, 1977.
 113. J.W. Geus: "PREPARATION AND THERMOSTABILITY OF SUPPORTED METAL CATALYSTS." *Mater Sci Res.* vol. 10, pp. 29–61, 1975.
 114. F. Alenazey, C.G. Cooper, C.B. Dave, S.S.E.H. Elnashaie, A.A. Susu, and A.A. Adesina: "Coke removal from deactivated Co-Ni steam reforming catalyst using different gasifying agents: An analysis of the gas-solid reaction kinetics." *Catal. Commun.* vol. 10, no. 4, pp. 406–411, 2009.
 115. S. Wang, Q. Cai, Z. Guo, Y. Wang, and X. Wang: "RENEWABLE GASOLINE PRODUCED BY CO-CRACKING OF METHANOL AND KETONES IN BIO-OIL." *BioResources.* vol. 7, no. 4, 2012.
 116. B.C. Gates, J.R. Katzer, and G.C.A. Schuit: "Chemistry of Catalytic Processes." *McGraw-Hill*, 1979.
 117. J.L. Figueiredo: "CARBON FORMATION AND GASIFICATION ON NICKEL." Presented at the NATO Advanced Study Institutes Series, Series E: Applied Sciences (1982).
 118. D.C. McCulloch: "CATALYTIC HYDROTREATING IN PETROLEUM REFINING.", 1983.
 119. J.H. Haddad and F. Krambeck: "Method and Means for separating gaseous mater als from finely divided catalyst particles," <https://patentimages.storage.googleapis.com/6e/df/2a/240321d994dd94/US4404095.pdf>, (1983).
 120. W. Ueda, K. Oshihara, D. Vitry, T. Hisano, and Y. Kayashima: "Hydrothermal synthesis of Mo-based oxide catalysts and selective oxidation of alkanes." *Catal. Surv. Asia.* vol. 6, no. 1–2, pp. 33–44, 2002.
 121. J.H. Clark, S.R. Cullen, S.J. Barlow, and T.W. Bastock: "Keynote article. Environmentally friendly chemistry using supported reagent catalysts: structure–

- property relationships for clayzic.” *J Chem Soc Perkin Trans 2*. no. 6, pp. 1117–1130, 1994.
122. Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, S. Yoshitomi, T. Kameoka, and H. Yanase: “Oxidative Regeneration of Spent Molybdate and Tungstate Hydrotreating Catalysts.” *Energy Fuels*. vol. 8, no. 2, pp. 435–445, 1994.
 123. F.B. Dega and N. Abatzoglou: “H₂S Poisoning and Regeneration of a Nickel Spinellized Catalyst Prepared from Waste Metallurgical Residues, During Dry Autothermal Methane Reforming.” *Catal. Lett.* vol. 149, no. 5, 2019.
 124. D. Duprez, K. Fadili, and J. Barbier: “Regeneration of Nickel Catalysts Deactivated by Filamentous Carbon.” *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 36, no. 8, pp. 3180–3187, 1997.
 125. J.-W. Snoeck, G.F. Froment, and M. Fowles: “Steam/CO₂ Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO₂, by H₂, and by Steam: Kinetic Study.” *Ind. Eng. Chem. Res.* vol. 41, no. 17, pp. 4252–4265, 2002.
 126. A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, and A.S. Al-Fatesh: “Enhancing hydrogen production by dry reforming process with strontium promoter.” *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 39, no. 4, pp. 1680–1687, 2014.
 127. N. Laosiripojana, S.K. Rajesh, W. Singht, T. Palikanon, and S. Pengyong: “Effects of H₂S, CO₂, and O₂ on Catalytic Methane Steam Reforming over Ni Catalyst on CeO₂ and Al₂O₃ Supports.” pp. 6, 2004.
 128. J. Blanchard, I. Achouri, and N. Abatzoglou: “H₂S poisoning of NiAl₂O₄/Al₂O₃-YSZ catalyst during methane dry reforming.” *Can. J. Chem. Eng.* vol. 94, no. 4, pp. 650–654, 2016.
 129. G.T. Tsao: “Zeolite in biomass energy.” Presented at the Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference (1990).
 130. P. Dufresne and N. Brahma: “Off-site Regeneration of Hydroprocessing Catalysts.” *Bull. Sociétés Chim. Belg.* vol. 104, no. 4–5, pp. 339–346, 1995.
 131. S. Komeili, A. Taeb, M. Takht Ravanchi, and M. Rahimi Fard: “The properties of nickel aluminate nanoparticles prepared by sol–gel and impregnation methods.” *Res. Chem. Intermed.* vol. 42, no. 12, pp. 7909–7921, 2016.
 132. O. Mekasuwandumrong, N. Wongwaranon, J. Panpranot, and P. Praserttham: “Effect of Ni-modified α -Al₂O₃ prepared by sol–gel and solvothermal methods on the characteristics and catalytic properties of Pd/ α -Al₂O₃ catalysts.” *Mater. Chem. Phys.* vol. 111, no. 2–3, pp. 431–437, 2008.
 133. J.G. Seo, M.H. Youn, Y. Bang, and I.K. Song: “Effect of Ni/Al atomic ratio of mesoporous Ni–Al₂O₃ aerogel catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG).” *Int. J. Hydrog. Energy*. vol. 35, no. 22, pp. 12174–12181, 2010.
 134. A.H. de M. Batista, F.S.O. Ramos, T.P. Braga, C.L. Lima, F.F. de Sousa, E.B.D. Barros, J.M. Filho, A.S. de Oliveira, J.R. de Sousa, A. Valentini, and A.C. Oliveira: “Mesoporous MAI₂O₄ (M=Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂.” *Appl. Catal. Gen.* vol. 382, no. 2, pp. 148–157, 2010.
 135. G. Li, L. Hu, and J.M. Hill: “Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation.” *Appl. Catal. Gen.* vol. 301, no. 1, pp. 16–24, 2006.
 136. S. Sagadevan, Z.Z. Chowdhury, and R.F. Rafique: “Preparation and Characterization of Nickel ferrite Nanoparticles via Co-precipitation Method.” *Mater. Res.* vol. 21, no. 2, 2018.

137. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, and J.E. Sueiras: "Preparation and Characterization of Several High-Area NiAl₂O₄ Spinel. Study of Their Reducibility." *Chem. Mater.* vol. 12, no. 2, pp. 331–335, 2000.
138. I.E. Achouri, N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, and N. Braidy: "Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation." *Catal. Today.* vol. 207, pp. 13–20, 2013.
139. Q. Williams and R.J. Hemley: "Hydrogen in the deep Earth." , 2001.
140. W.-H. Lai, M.-P. Lai, and R.-F. Horng: "Study on hydrogen-rich syngas production by dry autothermal reforming from biomass derived gas." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 37, no. 12, pp. 9619–9629, 2012.
141. M.-P. Lai, R.-F. Horng, W.-H. Lai, and C.-H. Lee: "Determination of the operating range of CO₂ conversion and syngas production in dry auto-thermal reforming." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 38, no. 14, pp. 5705–5712, 2013.
142. M.J. Kelly, A. Barthel, C. Maheu, O. Sodpiban, F.-B. Dega, S.V.C. Vummaleti, E. Abou-Hamad, J.D.A. Pelletier, L. Cavallo, V. D'Elia, and J.-M. Basset: "Conversion of actual flue gas CO₂ via cycloaddition to propylene oxide catalyzed by a single-site, recyclable zirconium catalyst." *J. CO₂ Util.* vol. 20, pp. 243–252, 2017.
143. Z.Z. Noor, R.O. Yusuf, A.H. Abba, M.A. Abu Hassan, and M.F. Mohd Din: "An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario." *Renew. Sustain. Energy Rev.* vol. 20, pp. 378–384, 2013.
144. B. Abdullah, N.A. Abd Ghani, and D.-V.N. Vo: "Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts." *J. Clean. Prod.* vol. 162, pp. 170–185, 2017.
145. G.R. Kale, S. Doke, and A. Anjekar: "Process thermoneutral point in dry autothermal reforming for CO₂ utilization." *J. CO₂ Util.* vol. 18, pp. 318–325, 2017.
146. W.H. Lai, M.P. Lai, and R.F. Horng: "Study on hydrogen-rich syngas production by dry autothermal reforming from biomass derived gas." *Int. J. Hydrog. Energy.* vol. 37, no. 12, pp. 9619–9629, 2012.
147. S. Zhao, W. Cai, Y. Li, H. Yu, S. Zhang, and L. Cui: "Syngas production from ethanol dry reforming over Rh/CeO₂ catalyst." *J. Saudi Chem. Soc.* vol. 22, no. 1, pp. 58–65, 2018.
148. K. Parkhomenko, A. Tyunyaev, M. Martinez Tejada, A. Dedov, A. Loktev, I. Moiseev, and A.-C. Roger: "Ni and Rh containing mesoporous amorphous silicate catalysts for dry reforming of methane." Presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2011).
149. K.-W.J. H.-S. Roh, S.-E. Park, S.-C. Baek: "A highly active and stable catalyst for carbon dioxide reforming." *Catal Lett.* vol. 81, pp. 147–151, 2002.
150. B. Journal, Y.J.O. Asencios, F.C.F. Marcos, J.M. Assaf, and E.M. Assaf: "OXIDATIVE-REFORMING OF METHANE AND PARTIAL OXIDATION OF METHANE REACTIONS OVER NiO / PrO₂ / ZrO₂ CATALYSTS : EFFECT OF NICKEL CONTENT." vol. 33, no. 03, pp. 627–636, 2016.
151. H.L.-P. D. Cornu, H. Guesmi, J.M. Krafft: "Lewis acido-basic interactions between CO₂ and MgO surface : DFT and DRIFT approaches." *J Phys Chem C.* vol. 116, pp. 6645–6654, 2012.
152. O. Ali Zadeh Sahraei, F. Larachi, N. Abatzoglou, and M.C. Iliuta: "Hydrogen production by glycerol steam reforming catalyzed by Ni-promoted Fe/Mg-bearing metallurgical wastes." *Appl. Catal. B Environ.* vol. 219, pp. 183–193, 2017.
153. B.B. A.M. Gadalla: "The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂." *Chem Eng Sci.* vol. 43, no. 11, pp. 3049–3062, 1988.

154. J. Sehested: "Sintering of nickel steam-reforming catalysts." *J Catal.* vol. 217, pp. 417–426, 2003.
155. A.D. Mazzoni, M.A. Sainz, A. Caballero, and E.F. Aglietti: "Formation and sintering of spinels ($MgAl_2O_4$) in reducing atmospheres." *Mater. Chem. Phys.* vol. 78, no. 1, pp. 30–37, 2003.
156. P. Song, D. Wen, Z.X. Guo, and T. Korakianitis: "Oxidation investigation of nickel nanoparticles." *Phys. Chem. Chem. Phys.* vol. 10, no. 33, pp. 5057–5065, 2008.
157. B.V. L'vov: "Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates." *Thermochim. Acta.* vol. 386, no. 1, pp. 1–16, 2002.
158. C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Luque, A.B. Rodriguez-Navarro, and M. Ortega-Huertas: "Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals." *Am. Mineral.* vol. 94, no. 4, pp. 578–593, 2009.
159. E. Tomaszewicz and M. Kotfica: "Mechanism and kinetics of thermal decomposition of nickel(II) sulfate(VI) hexahydrate." *J. Therm. Anal. Calorim.* vol. 77, no. 1, pp. 25–31, 2004.
160. Q. Zhang, J. Lü, L. Ma, C. Lu, W. Liu, and X. Li: "Study on Deactivation by Sulfur and Regeneration of Pd/C Catalyst in Hydrogenation of N-(3-nitro-4-methoxyphenyl) Acetamide." *Chin. J. Chem. Eng.* vol. 21, no. 6, pp. 622–626, 2013.
161. N. Braidy, S. Bastien, J. Blanchard, C. Fauteux-Lefebvre, I.E. Achouri, and N. Abatzoglou: "Activation mechanism and microstructural evolution of a YSZ/Ni-alumina catalyst for dry reforming of methane." *Catal. Today.* vol. 291, pp. 99–105, 2017.
162. B.V.R.S.N. Prasad and V.M. Janardhanan: "Modeling Sulfur Poisoning of Ni-Based Anodes in Solid Oxide Fuel Cells." *J. Electrochem. Soc.* vol. 161, no. 3, pp. F208–F213, 2014.
163. R.Q. Long, S.M. Monfort, G.B. Arkenberg, P.H. Matter, and S.L. Swartz: "Sulfur Tolerant Magnesium Nickel Silicate Catalyst for Reforming of Biomass Gasification Products to Syngas." *Catalysts.* vol. 2, no. 2, pp. 264–280, 2012.
164. F.M. Sapountzi, C. Zhao, A. Boréave, L. Retailleau-Mevel, D. Niakolas, C. Neofytidis, and P. Vernoux: "Sulphur tolerance of Au-modified Ni/GDC during catalytic methane steam reforming." *Catal. Sci. Technol.* vol. 8, no. 6, pp. 1578–1588, 2018.

