

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

# INGÉNIERIE D'UN CATALYSEUR SPINELLE Ni-Al POUR LE REFORMAGE À LA VAPEUR DU DIESEL : ANALYSE ET OPTIMISATION

Philosophiæ Doctor  
Spécialité : génie chimique

Esma Ines ACHOURI

Jury : Nicolas ABATZOGLOU (Directeur)  
Nadi BRAIDY (Co-directeur)  
Jamal CHAOUKI  
Faiçal LARACHI  
Rapporteur : François GITZHOFER



# DÉDICACE

A celui qui m'a toujours tout donné dans la vie,  
À ma famille, particulièrement mon petit Adam, qui a tant supporté mon absence.



# RÉSUMÉ

Depuis que la sonnette d'alarme concernant les carburants fossiles a retenti, les scientifiques cherchent des alternatives pour une consommation énergétique plus intelligente. Le reformage des carburants liquides et de gaz naturel est un procédé qui permet la production des vecteurs énergétiques riches en hydrogène.

L'intérêt dans la production d'hydrogène est grandissant en raison de ses diverses applications, dont les besoins de l'industrie pétrolière pour le raffinage. En effet, la détérioration de la qualité du pétrole brut combinée à des spécifications pour les carburants plus sévères, conduit cette industrie à des bilans globaux déficitaires en hydrogène. De ce fait, le coût de l'hydrogène a connu une importante augmentation, étant le deuxième plus important dans le fonctionnement des raffineries, juste après le pétrole brut.

Ce projet s'inscrit dans le domaine du développement des technologies de production d'énergies efficaces. La façon la plus utilisée commercialement pour produire de l'hydrogène est le reformage à la vapeur. Pour cela, un catalyseur de nickel sous forme de spinelle nickel-alumine ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) sur support d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de zircone stabilisée à l'yttria (YSZ), breveté par l'Université de Sherbrooke, a été testé pour le reformage à la vapeur. Dans le cadre de ce projet, deux principaux objectifs ont été déterminés ; premièrement l'optimisation des performances du catalyseur et deuxièmement la détermination du rôle de chaque composé au niveau structural et au niveau de la réactivité durant le reformage.

Différentes méthodes de synthèse ont été testées pour la préparation du catalyseur ; ceci a permis de relier la technique de préparation aux propriétés intrinsèques du catalyseur et de ce fait, valider sa formulation finale.

Des tests de reformage à la vapeur effectués, en utilisant du diesel commercial à un débit volumique des réactifs de  $25\,000\text{ cm}^3_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$  et un ratio molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  de 1.9, avec des catalyseurs de différentes formulations ont permis d'élucider le rôle du support. En effet, l'YSZ est un co-support actif lors des tests de reformage. L'analyse des catalyseurs usés montre des différences notables entre les catalyseurs qui se désactivent et ceux qui ne se désactivent pas. En effet, les catalyseurs qui maintiennent leur activité ne montrent aucune formation de carbone ; tandis que les catalyseurs qui se désactivent sont recouverts de carbone en filament, en plus de l'obstruction du réacteur par du carbone.

Les performances de ce catalyseur sont basées sur des paramètres spécifiques: a) la stabilité de la phase spinelle et la distribution nanométrique, très homogène, de cette phase sur le support ; b) la présence de l'YSZ comme co-support et la stabilisation de la zircone avec une quantité appropriée d'yttrine pour engendrer des lacunes d'oxygène.

Mots clés : catalyseur, spinelle nickel-alumine, YSZ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , Reformage à la vapeur, diesel, hydrocarbure liquide.



## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et toute ma gratitude à mes directeurs de recherche le Professeur Nicolas Abatzoglou et le Professeur Nadi Braidy, pour m’avoir tant appris et si bien guidé durant ces cinq dernières années.

La réalisation de ce projet de recherche doctorale a été possible grâce au soutien scientifique de plusieurs personnes, dont les techniciens Henri Gauvin et Jacques Gagné, ainsi que tout le personnel du centre de caractérisation des matériaux, dont Irène Kelsey, Stéphane Gutierrez, Charles Bertrand et Sonia Blais. Mais aussi grâce à Isabelle Arseneault, Valérie Larouche et Serge Gagnon pour leur contribution technique. Je remercie aussi tous mes collègues et amis du groupe de recherche, Clémence Fauteux-Lefebvre, Samuel Bastien, Oumaima Chaib, Mostafa Chamoumi et Jasmin Blanchard.

Je suis très reconnaissante aux professeurs Faiçal Larachi et Jamal Chaouki pour avoir accepté de faire part du membre du jury ; ainsi que le Professeur François Gitzhofer pour y avoir pris part comme rapporteur.

Finalement, je tiens à remercier mes très chers parents ainsi que ma sœur et mon frère, pour avoir toujours su m’encourager et me pousser au-delà des limites que je m’imposais. Sans vous rien n’aurait été possible.

Un grand merci à mon époux, pour son soutien inconditionnel, sa présence et sa patience sans limites.





# TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1. Introduction .....	1
1.1 Mise en contexte et problématique .....	1
1.2 Objectifs généraux et spécifiques du projet.....	3
1.3 Hypothèses de la recherche.....	4
Chapitre 2. Littérature .....	6
2.1 Historique .....	6
2.2 Le reformage.....	7
2.2.1. Les réactions de reformage .....	7
2.2.2. Le reformage du diesel .....	12
2.3 Le catalyseur .....	14
2.4 Les catalyseurs de reformage à la vapeur .....	15
2.4.1. Les catalyseurs à base de nickel .....	17
2.4.2. La spinellisation .....	19
2.4.3. Les supports.....	22
2.4.4. La zircone stabilisée à l'yttrine .....	24
2.5 Préparation des catalyseurs.....	26
2.6 La désactivation des catalyseurs .....	29
2.6.1. Frittage.....	30
2.6.2. L'empoisonnement.....	30
2.6.3. Dépôt de carbone (cokéfaction).....	31
Chapitre 3. Méthodologie .....	35
3.1 Synthèse du catalyseur.....	35
3.1.1. L'imprégnation humide.....	35
3.1.2. La coprécipitation.....	36

3.2	Le montage réactionnel.....	40
3.3	Les méthodes analytiques.....	42
3.3.1.	Caractérisation des gaz produits par reformage.....	42
3.3.2.	Caractérisation des catalyseurs.....	42
3.4	Calculs.....	46
3.4.1.	La conversion expérimentale.....	46
3.4.2.	La conversion théorique.....	46
Chapitre 4. L'effet de la méthode de synthèse du catalyseur sur ses propriétés physico-chimiques.....		52
4.1	Avant-propos.....	52
4.2	Titre en Français:.....	52
4.3	Résumé de l'article en français.....	53
4.4	Article: Diesel Steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation.....	54
4.4.1.	Abstract.....	54
4.4.2.	Introduction.....	55
4.4.3.	Material and methods.....	58
4.4.4.	Results.....	63
4.4.5.	Discussion.....	73
4.4.6.	Conclusion.....	78
4.4.7.	Acknowledgements.....	78
4.4.8.	Caractérisation complémentaire.....	79
Chapitre 5. Interaction catalyseur/support et l'effet du co-support.....		81
5.1	Avant-propos.....	81
5.2	Contribution de l'article :.....	81
5.3	Résumé de l'article en français.....	82
5.4	Article: New insights on the role of YSZ in a NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YSZ catalyst.....	83

5.4.1. Abstract.....	83
5.4.2. Keywords .....	84
5.4.3. Introduction.....	85
5.4.4. Materials and methods .....	89
5.4.5. Results .....	91
5.4.6. Discussion .....	107
5.4.7. Conclusion .....	111
5.4.8. Acknowledgements.....	112
Chapitre 6. Conclusion.....	113
6.1 Conclusion générale.....	113
6.2 Propositions pour travaux futures .....	115
Annexe A : Système réactionnel .....	117



## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Schéma caractéristique de la maille du spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents [Belakroum, 2009].....	20
Figure 2-2 Diagramme de phase de la Zircone-Yttrine (T : tétragonale, C : cubique, M : monoclinique) [Chevalier <i>et al.</i> , 2009].....	26
Figure 2-3 La concentration en fonction de la température et du pH durant la précipitation.[Perego et Villa, 1997] .....	27
Figure 3-1 Diagramme de phase NiO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 1350 à 2150 K. [Levin et McMurdie, 1975] .	36
Figure 3-2 Diagramme de Pourbaix des espèces nickel-alumine selon le pH du milieu. ....	39
Figure 3-3 Schéma descriptif du montage réactionnel.....	41
Figure 3-4 L'effet de la température de réaction sur les produits de la réaction de reformage du diesel à l'équilibre. ....	50
Figure 3-5 L'effet de la pression sur les produits de la réaction de reformage à la vapeur du diesel à l'équilibre.....	51
Figure 4-1: Typical procedure for Impr-Ni-Al catalyst processing using the wet impregnation method. ....	59
Figure 4-2: Typical procedure for Copr-Ni-Al catalyst processing using the co-precipitation method. ....	60
Figure 4-3 XRD patterns of fresh and used catalysts. ....	65
Figure 4-4: BSE-SEM images showing chemical contrast for Copr catalyst and EDXS analysis of (a) Copr catalyst and (b) Impr catalyst. ....	67
Figure 4-5 Size distribution comparison of F-Copr and F-Impr catalysts.....	68
Figure 4-6: Diesel steam reforming tests using F-Copr catalyst (SI: activation stage, SII: stability stage, SIII: deactivation stage). The dash dotted lines correspond to reproducibility test. Reactions conditions (H <sub>2</sub> O/C = 1.9; GHSV= 25 000 cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ; T= 760°C).....	69
Figure 4-7: Diesel steam reforming test using F-Impr catalyst. Reaction conditions (H <sub>2</sub> O/C =1.9; GHSV= 25 000 cm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ; T= 760°C).....	69

Figure 4-8: Comparison of experimental results (diamond points) with diesel steam reforming results at chemical equilibrium.....	70
Figure 4-9: SEM micrographs of catalysts following steam reforming tests: (a) U-Copr catalyst (magnified inset scale bar: 0.4 $\mu\text{m}$ ) (b) U-Impr catalyst (magnified inset scale bar: 0.1 $\mu\text{m}$ ). .....	71
Figure 4-10 TG analysis of U-Copr and U-Impr catalysts. The black and red lines represent TG and derivative thermogravimetric (DTA) curves, respectively.....	72
Figure 4-11: TPR profiles of F-Copr and F-Impr catalysts.....	75
Figure 4-12: Schematic representation of active metal dispersed on the support in Copr and Impr catalyst. ....	76
Figure 4-13: XRD patterns of Copr and Impr catalysts after TPR analysis. ....	77
Figure 4-14 images TEM du catalyseur Impr après test de reformage: (a) particule de Ni à l'intérieur de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) particule de Ni à l'intérieur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (c) particule de Ni isolée à l'extérieur de l'alumine; (d) particule de Ni isolée entourée de plusieurs couches de carbone.....	80
Figure 5-1: Experimental spectra (black line), spectra calculated by Rietveld refinement (red line), and difference plot between experimental and calculated spectra (purple line) of: (a) P(YSZ) and (b) C(YSZ) .....	93
Figure 5-2: PSD results of materials tested: P(YSZ) and C(YSZ).....	94
Figure 5-3: SEM of Sp/A-CZ (a, c and e) and Sp/A-PZ (b, d and f) catalysts. Comparative images: (a and b) BSE mode of Ni-Al particles; (c and d) BSE mode of YSZ particles; (e and f) secondary electron (SE) mode of Ni-Al surface .....	95
Figure 5-4: XRD analysis of calcined (a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ and (b) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$ mixture .....	99
Figure 5-5: XRD analysis of (a) Sp/A and (b) Sp/A-PZ catalysts .....	101
Figure 5-6: Comparative Ni K-edge adsorption spectra for catalysts with and without YSZ. ....	103
Figure 5-7: Diesel steam reforming test under reaction conditions ( $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1.9$ ; GHSV = $25,000 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ; $T = 760^\circ\text{C}$ ). Catalysts used: (a) Sp/A-PZ; (b) 10Sp/A-Z (Dashed lines correspond to reproducibility testing), (c) 20Sp/A-Z. ....	105

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Comparaison des procédés de production d'hydrogène [Abbas et Wan Daud, 2010] .....	8
Tableau 2-2 Mécanismes de désactivation [Bartholomew, 2001; Lassi, 2003] .....	29
Tableau 2-3 Aspects de carbone formé sur catalyseur durant le reformage à la vapeur. [Bartholomew, 2001] .....	33
Tableau 3-1 Cinétique de réaction pour le reformage d'hydrocarbure [Pacheco <i>et al.</i> , 2003] .....	47
Table 4-1 Comparison of fresh and used catalyst properties and activities.....	63
Table 5-1: Catalyst nomenclature and description: all catalysts were loaded with 5% w/w Ni .....	89
Table 5-2: Rietveld refinement quantification of P(YSZ) and C(YSZ). .....	92
Table 5-3: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and YSZ surface properties .....	96
Table 5-4: Catalyst-specific surface area results .....	97
Table 5-5: Summary of reforming tests .....	105
Table 5-6: Some common processing routes resulting in the formation of different metastable Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> structures [Levin et Brandon, 1998].....	109





## NOMENCLATURE

$A$  : l'aire de transfert de chaleur ( $m^2$ )

$C_{a0}$  : concentration de l'espèce A à l'entrée ( $mol/dm^3$ )

$C_a$  : Concentration de l'espèce A ( $mol/dm^3$ )

$C_{p_i}$  : Capacité calorifique moyenne des espèces i ( $J/mol/K$ )

$F_a$  : Débit molaire de l'espèce A ( $mol/s$ )

$F_{a0}$  : Débit molaire de l'espèce A à l'entrée ( $mol/s$ )

$\Delta H_{Rx}(T)$  : Chaleur de la réaction à une température spécifique T ( $J/mol$ )

$\dot{Q}$  : Débit de chaleur ajoutée ( $J/s$ )

$P_0$  : Pression à l'entrée (atm)

$-r'_A$  : taux de consommation de l'espèce A par masse de catalyseur ( $mol A/s \cdot dm^3$ )

$T_0$  : Température à l'entrée (K)

$T$  : Température du réacteur (K)

$T_a$  : Température ambiante (K)

$U$  : coefficient de transfert de chaleur total ( $J/m^2 \cdot s \cdot K$ )

$\Delta W$  : Changement de poids du catalyseur (kg)

$y_{a0}$  : Fraction molaire à l'entrée

$\delta$  : L'augmentation totale du nombre de mole par le nombre de mole de l'espèce A

$\varepsilon$  : Fraction de changement du volume par mole de A réagi résultant du changement du nombre total de mole

$\theta_0$  : Taux du débit volumétrique ( $dm^3/s$ )

$\Theta_i$  : Ratio du nombre de mole i initial par le nombre de mole A initial



# CHAPITRE 1. INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte et problématique

Le développement de la société humaine s'appuie exclusivement sur les richesses naturelles de notre planète. La future pénurie de pétrole et du gaz naturel, deux importantes sources énergétiques, ainsi que l'impact des émissions des gaz à effet de serre sur le climat, motivent la diversification énergétique. Notamment, plusieurs efforts sont consentis pour trouver des alternatives pour une consommation énergétique plus intelligente [Medvedowsky *et al.*, Mai 2010].

Dans ce contexte, l'utilisation d'hydrogène compte parmi les solutions envisagées dans un futur proche; ainsi, depuis quelques années, cette filière a généré des efforts de recherche et de développement intensifs. Étant controversée, l'économie dite de l'hydrogène est examinée dans tous ses aspects ; néanmoins, étant à la recherche de réponses et de preuves d'applicabilité, les plus grandes forces mondiales, tant au niveau étatique que corporatif, l'incluent dans leurs politiques énergétiques durables. L'hydrogène, quoi que très abondant dans la nature, est presque toujours associé à un autre élément et ainsi, des technologies performantes et efficaces sont nécessaires pour l'extraire de ses porteurs.

L'intérêt dans la production d'hydrogène est grandissant de par ses diverses applications, la demande mondiale en hydrogène est passée de 307 milliards m<sup>3</sup> en 2003 à 475 milliards m<sup>3</sup> en 2013. La principale utilisation de l'hydrogène est dans les raffineries pour la transformation du pétrole en carburants raffinés et pour l'élimination des composés sulfurés de ces mêmes carburants. En effet, le pétrole brut d'aujourd'hui est plus lourd qu'auparavant et contient beaucoup de composés sulfurés et azotés, tout en étant moins accessible. De ce fait, les raffineries sont obligées d'augmenter leur utilisation en traitements d'hydrocraquage, ce qui demande des quantités d'hydrogène très importantes ;

conduisant cette industrie à des bilans globaux déficitaires en hydrogène [Elsherif *et al.*, 2015; Jiao *et al.*, 2012]. En effet, cette industrie est devenue la principale source de consommation d'hydrogène dans le monde, représentant 51% de la consommation mondiale d'hydrogène [Debiais, 2008].

L'hydrogène est aussi utilisé en tant que combustible pour l'alimentation des piles à combustibles ; ces dernières représentent une des solutions les plus prometteuses dans le contexte énergétique actuel. Ceci provient du fait qu'elles offrent des rendements plus élevés (entre 40% et 70% par rapport au moteur à combustion interne qui ne dépasse pas les 35%). Certaines piles à combustibles ne fonctionnent qu'avec de l'hydrogène, dont les plus commercialisées : les piles à combustibles à membrane d'échange de protons (PEMFC). D'autres fonctionnent avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, tel que les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [Stevens *et al.*, 2000]. De ce fait, associer une unité de reformage, qui produit de l' $H_2$  et du CO, aux piles à combustible SOFC, permettrait de les alimenter directement avec des carburants liquides qui nécessitent un reformage.

La façon la plus utilisée commercialement pour produire de l'hydrogène est le reformage à la vapeur. Le reformage à la vapeur est une façon très efficace de produire de l'hydrogène à partir de carburants fossiles ou renouvelables. Par exemple, pour le reformage du méthane, l'efficacité énergétique est de 83% comparativement à l'oxydation partielle qui varie de 70-80% et le reformage autothermique qui varie entre 71-74% [Abbas et Wan Daud, 2010], quand le procédé est basé sur l'utilisation des catalyseurs appropriés. La problématique liée au reformage est l'efficacité et le coût des catalyseurs utilisés. En effet, les catalyseurs les plus efficaces sont généralement à base de métaux nobles. Les autres catalyseurs se désactivent rapidement et leur remplacement systématique ne les avantage pas, surtout à l'échelle industrielle [Díaz *et al.*, 2007].

Le reformage du diesel semble être une solution très convenable pour l'alimentation des piles à combustible, étant donné sa haute densité volumique en hydrogène, et le fait qu'il soit sécuritaire et facilement disponible. Cependant, cette technologie n'a toujours pas été appliquée, à cause de la désactivation des catalyseurs même ceux à base de métaux nobles.

La performance du catalyseur spinelle Ni-Al, pourrait remédier à ce problème et permettrait éventuellement son utilisation au niveau industriel.

Le catalyseur spinelle Ni-Al fût développé et breveté par le groupe de recherche de Nicolas Abatzoglou, à l'Université de Sherbrooke [Abatzoglou *et al.*, 2009]. Ce catalyseur possède des caractéristiques qui le différencient du reste des catalyseurs de nickel. Selon la littérature, la durée de vie de ces derniers lors du reformage d'hydrocarbures n'est que de quelques heures. De plus, l'empoisonnement au carbone et au soufre est plus important que pour les catalyseurs de métaux nobles [Sehested, 2006]. Toutefois, la formulation du catalyseur spinelle Ni-Al est assez complexe et plusieurs phénomènes restent à expliquer. Premièrement, le nickel se dépose sélectivement sur l'alumine. Deuxièmement, il n'a pas été possible de distinguer les particules de spinelle de celle de l'alumine. Afin de répondre à ces questions et dans la perspective d'optimiser ce catalyseur, une caractérisation complète des catalyseurs est effectuée, ainsi que des démarches à suivre afin de maximiser l'efficacité, la sélectivité et la résistance du catalyseur spinelle Ni-Al pour le reformage du diesel ont été entreprises. L'optimisation de la formulation du catalyseur et une caractérisation étendue (particulièrement au niveau de l'interface) avant et après désactivation constituent les éléments essentiels de ce projet.

## 1.2 Objectifs généraux et spécifiques du projet

L'objectif général de ce projet est d'optimiser le catalyseur spinelle Ni-Al et de définir les interactions entre chacun de ses composants, pour pouvoir reformer du diesel et du biodiesel de la façon la plus efficace possible. Ainsi, les objectifs spécifiques suivants furent choisis:

1. Explorer le rôle de la formulation du catalyseur.
  - a. Préparer des catalyseurs supportés de différentes façons

- b. Faire varier les ratios des composants du catalyseur
2. Tester différentes méthodes de synthèse pour optimiser les propriétés physiques du catalyseur.
  - a. Méthode d'imprégnation humide
  - b. Méthode de coprécipitation
3. Relier les propriétés physico-chimiques du catalyseur à sa performance catalytique.
4. Vérifier la différence de performance entre les catalyseurs préparés par les différentes méthodes.
5. Évaluer le potentiel de l'utilisation d'un co-support :
  - a. Comparer son effet sur la sélectivité du catalyseur
  - b. Comparer son effet sur la stabilité du support
6. Déterminer le rôle du support (alumine/ zircone):
  - a. Aux niveaux morphologique et textural
  - b. Durant le reformage catalytique
7. Tester l'activité et la stabilité des catalyseurs sélectionnés durant des tests de reformage à la vapeur de diesel et éventuellement de biodiesel.

### 1.3 Hypothèses de la recherche

Sachant que le but ultime de ce projet est d'optimiser le catalyseur breveté, des hypothèses ont été émises au début du projet afin de centrer la recherche. L'optimisation d'une formulation concerne principalement ses caractéristiques. D'après la littérature, la surface spécifique et la distribution de la phase active sont les propriétés les plus importantes pour

l'optimisation d'un catalyseur prometteur. Ceci a mené à l'hypothèse suivante : « tester plusieurs méthodes de préparation pour choisir celle qui permettrait d'augmenter la surface spécifique et éventuellement la distribution de la phase active ». La revue de la littérature concernant les méthodes de préparations montre que la méthode de coprécipitation permet d'obtenir une aire de surface supérieure aux autres méthodes.

Le deuxième volet de ce projet concernait le co-support, étant donné que les résultats préliminaires ne montraient pas une grande utilité de l'YSZ. Sachant que la phase active se déposait uniquement sur l'alumine, l'élimination de l'YSZ de la formulation semblait être une très bonne option. Sauf que la caractérisation du catalyseur a montré la présence de nouvelles phases cristallines, ce qui a mené à poser l'hypothèse que « l'YSZ influe sur la structure cristalline du catalyseur ».

Par la suite, le principal questionnement du projet concernait le co-support (YSZ). Les résultats de la recherche bibliographique ont permis de constater que l'YSZ était largement utilisé dans les piles à combustible et ce, principalement pour ses propriétés de conduction ionique à haute température. Effectivement, cette propriété de conduction est due aux lacunes d'oxygène, ce qui lui confère le titre de support actif dans plusieurs recherches. Certaines études proposent des mécanismes réactionnels qui incluent les lacunes d'oxygène de l'YSZ comme étant des sites actifs pour la dissociation du CO. Ce cheminement a permis d'émettre l'hypothèse que « L'YSZ est un support actif qui contribue à l'activité du catalyseur durant le reformage à la vapeur ».

## CHAPITRE 2. LITTÉRATURE

### 2.1 Historique

Depuis sa découverte par Cavendish en 1776, l'hydrogène est perçu comme un vecteur énergétique inépuisable et surtout non polluant. Étant l'élément le plus disponible dans l'univers, l'hydrogène se combine aisément à l'oxygène pour donner de l'énergie. En effet, ne contenant aucune molécule de carbone, l'hydrogène dégage trois fois plus de chaleur par unité de masse que le pétrole, offrant ainsi une alternative à l'épuisement des carburants fossiles et aux émissions de gaz à effet de serre. Le potentiel anticipé de l'utilisation de l'hydrogène, a fait en sorte que la plupart des pays développés et un nombre croissant des pays en voie de développement mènent des programmes actifs de recherche et développement sur l'hydrogène et sur les piles à combustible. D'ailleurs, depuis les années '70, l'industrie automobile a commencé le développement d'un programme visant l'utilisation de l'hydrogène de façon générale, d'où la mise en service des bus à hydrogène vers les années 90 [Rifkin, 2005]. Cependant, le terme « économie de l'hydrogène » fût abordé pour la première fois par le Dr. John O'M. Bockris et le Dr. John Appleby dans une publication en 1972 présentant l'hydrogène comme le carburant idéal.

L'hydrogène est une molécule connue et utilisée depuis très longtemps, on compte parmi ses diverses applications :

- L'industrie aérospatiale comme combustible pour les fusées.
- L'industrie métallurgique comme réactif mélangé à l'azote pour enlever l'oxygène et prévenir l'oxydation et la corrosion des métaux par traitement thermique.



- L'industrie des fertilisants pour la production d'ammoniac. Il y a 20 ans de cela, la production d'ammoniac consommait 50% de la totalité d'hydrogène produit mondialement.
- L'industrie pétrolière, comme réactif pour les procédés d'hydrogénation et d'hydrotraitement. En effet, l'utilisation de l'hydrogène dans l'industrie pétrolière a commencé il y a plus de 70 ans, par l'utilisation de l'hydrogène comme sous-produit des reformeurs de naphta. Par la suite, son utilisation s'est étendue au traitement du pétrole plus lourd pour l'obtention de pétrole raffiné avec des petites molécules, de hauts ratios H/C et peu de composés sulfurés et azotés [Ramachandran et Menon, 1998]. D'ailleurs, depuis quelques décennies, la consommation d'hydrogène par l'industrie pétrolière est en pleine expansion, représentant 51% de la production mondiale d'hydrogène [Debiais, 2008].
- L'industrie des piles à combustible, qui sont des systèmes électrochimiques servant à convertir l'énergie des réactions chimiques sous forme d'énergie électrique. Cette technologie est plus récente et en progression intensive, utilisant principalement l'hydrogène comme combustible [Baudouin *et al.*, 2004-2005]. Le principe de fonctionnement des piles à combustible a été développé par Sir William Grove en 1839, en utilisant l'hydrogène comme carburant. Ce n'est toutefois qu'en 1959 que l'ingénieur Francis Bacon a concrètement développé une pile à combustible de 5 kW.

## 2.2 Le reformage

### 2.2.1. Les réactions de reformage

L'hydrogène est le vecteur d'énergie le plus prometteur pour deux principales raisons : la première est le fait que sa combustion produise 2.4, 2.8 et 4 fois (sur une base massique) plus d'énergie que celle du méthane, l'essence et le charbon, respectivement. La seconde est l'absence d'émission de CO<sub>2</sub> lors de son utilisation. Toutefois, la production d'hydrogène

s'appuie systématiquement sur des molécules riches en hydrogène, mais très stables tels les hydrocarbures ou l'eau, via des réactions hautement endothermiques. Le résultat du reformage est le gaz de synthèse (mélange de H<sub>2</sub> et de CO). La technologie dominant le marché actuel pour la production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures est le reformage. Le meilleur rendement atteint par cette méthode est de 65 à 85% lors du reformage du gaz naturel. Comparativement, l'efficacité maximale atteinte par électrolyse se situe entre 40 et 50%, ce qui met en avant le reformage comme meilleur moyen de production de l'hydrogène [Marban et Valdes-Solas, 2007].

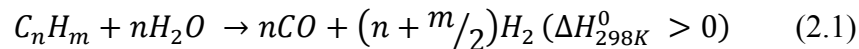
Il existe quatre principales méthodes de reformage pour la production de gaz de synthèse : le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle, le reformage à sec et le reformage autothermique. Il existe d'autres méthodes généralement dérivées du reformage à la vapeur tel que le reformage du méthanol, la pyrolyse à la vapeur d'eau et le reformage plasma, mais leur viabilité est limitée due au danger de pollution, l'engorgement du marché ou même les coûts élevés [Malbrunot et Darkrim-Lamari, 2006]. Le tableau suivant présente une comparaison de l'efficacité énergétique entre les différents procédés pour la production d'H<sub>2</sub>.

Tableau 2-1 Comparaison des procédés de production d'hydrogène [Abbas et Wan Daud, 2010]

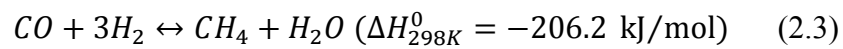
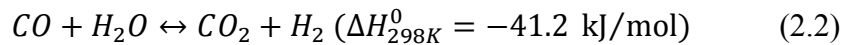
<b>Technologie de production</b>	<b>Efficacité énergétique (%)</b>
Reformage à la vapeur du méthane	83
Oxydation partielle du méthane	70-80
Reformage autothermique	71-74
Gazéification du charbon	63
Gazéification de la biomasse	40-50
Électrolyse	45-55

**a) Le reformage à la vapeur**

On appelle reformage la réaction d'un hydrocarbure avec un oxydant, produisant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Pour ce projet, nous nous intéressons au reformage à la vapeur, dont le processus convertit des hydrocarbures en gaz de synthèse thermocatalytiquement, selon la réaction (2.1).



La réaction de reformage est endothermique, l'enthalpie de la réaction dépend de l'hydrocarbure utilisé (le nombre de carbones) [Chen *et al.*, 2007]. Toutefois, des réactions secondaires se produisent en parallèle à la réaction de reformage comme suit :



La première réaction est la réaction d'échange eau-gaz (Water gas shift : WGS). La seconde est la réaction de méthanation [Rostrup-Nielsen, 1984]. D'autres réactions secondaires sont possibles, dont celles responsables de la formation de carbone, présentées au point 2.6.3. (Formation de carbone).

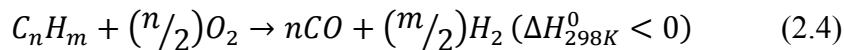
Les matières premières actuellement utilisées pour le reformage à la vapeur au niveau industriel sont les hydrocarbures légers, dont le gaz naturel, le gaz de pétrole liquéfié, le

naphta, le méthanol et l'éthanol. Le reformage des combustibles gazeux étant la plus grande source d'hydrogène ; d'ailleurs le reformage à la vapeur du méthane représente 95% de la totalité d'hydrogène produite en 2012 aux USA [LeValley *et al.*, 2014].

Le problème lié aux autres hydrocarbures fossiles tels le gaz naturel ou le gaz liquéfié de pétrole est qu'ils contiennent du soufre. Il est donc nécessaire de les faire passer par une étape de désulfuration avant leur alimentation à l'unité de reformage. Cette opération vise des teneurs en soufre inférieures à 0.5 ppm [Tigreat, 2008].

### ***b) L'oxydation partielle***

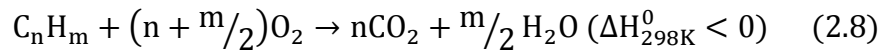
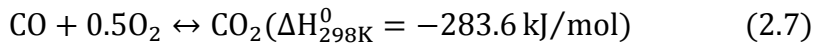
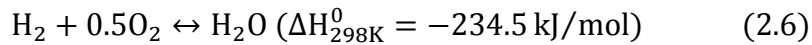
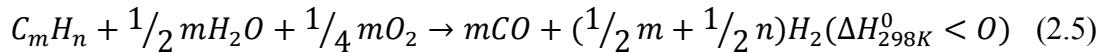
Ce procédé s'effectue en présence d'oxygène à haute température, entre 1200 et 1500°C et pression entre 20 et 90 bars, mais ne nécessite pas la présence d'un catalyseur. Cette réaction qui produit du gaz de synthèse (réaction 2.4) est accompagnée par la réaction d'échange gaz-eau (réaction 2.2), la réaction d'hydrocraquage, la réaction de reformage à la vapeur, mais aussi la réaction de conversion du soufre. Cette dernière fait en sorte que le produit de synthèse contient souvent des produits soufrés, à cause du soufre initialement contenu dans les produits utilisés, qui est converti en H<sub>2</sub>S et COS. À ce jour, deux procédés de désulfuration sont utilisés ; celui de Shell et celui de Texaco [Baudouin *et al.*, 2004-2005; Tigreat, 2008].



Il est à noter qu'il est possible de faire un traitement d'oxydation partielle en présence de catalyseur, appelé « oxydation partielle hétérogène ». Cette alternative permet de diminuer la température de réaction à 800-900°C. Toutefois, l'emploi de catalyseur nécessite un contrôle de contenu en soufre à moins de 50 ppm pour éviter l'empoisonnement [Xu *et al.*, 2013].

### c) *Le reformage autothermique*

Ce procédé développé à partir des technologies existantes combine le reformage à la vapeur et l'oxydation partielle, dont la réaction 2.5 est présentée ci-dessous, en plus des réactions secondaires qui se produisent en parallèle (réactions 2.5-2.8). Ce procédé compense les réactions endothermiques du reformage à la vapeur par les réactions exothermiques de l'oxydation partielle dans un même réacteur à lit fixe. Dans ce cas, les températures des réactions varient entre 900°C et 1100°C et les pressions entre 20 et 60 bars. Dans ce procédé, les hydrocarbures sont mélangés à la vapeur d'eau avant d'être préchauffés puis dirigés vers le réacteur. Ce procédé a le désavantage de ne fonctionner que sous oxygène pur et non pas l'air, même si plusieurs travaux sont en cours pour remédier à ce problème. L'utilisation de l'air conduit à des concentrations élevées de nitrogène dans le gaz de synthèse, ce qui le rend impropre pour certaines utilisations, dont le procédé Fischer-Tropsch. Le taux d'oxygène nécessaire doit être assez élevé, car la chaleur de réaction est apportée par l'oxydation partielle, pour maintenir la température de la réaction aux alentours de 900°C. Comme pour le procédé de reformage à la vapeur, plusieurs études portent sur le développement et l'optimisation des catalyseurs pour ce genre de procédé [Baudouin *et al.*, 2004-2005; Tigreat, 2008].



#### ***d) Le reformage à sec***

Cette procédure a été développée entre autres pour le recyclage du CO<sub>2</sub>. Cette méthode a pris de l'importance depuis l'annonce de l'augmentation critique des gaz à effet de serre. Généralement utilisée pour le reformage du méthane, cette méthode met en réaction deux gaz à effet de serre pour produire du gaz de synthèse. Le reformage à sec n'a pas été industrialisé, car non seulement c'est une réaction très endothermique, de plus pour éviter la désactivation par dépôt de carbone (réaction de Boudouard) les températures doivent se situer entre 600 et 1040°C. De plus, la réaction de reformage est accompagnée de la réaction d'échange gaz-eau inverse qui consomme l'hydrogène produit. Plusieurs recherches sont concentrées sur l'optimisation des catalyseurs pour éviter la désactivation prématurée des catalyseurs. D'autres proposent de combiner un système de reformage à sec avec le reformage à la vapeur [Barelli et Ottaviano, 2014; Gangadharan *et al.*, 2012].



#### **2.2.2. Le reformage du diesel**

Actuellement 95% de l'hydrogène est produit à partir des hydrocarbures (majoritairement le méthane et le gaz naturel) en raison de leur disponibilité, réactivité chimique et coût global de production. Les combustibles fossiles sont essentiellement exploités pour produire de l'hydrogène destiné à l'industrie du raffinage pétrolier et à l'industrie chimique. La principale voie de production au stade industriel passe par le gaz de synthèse, avec, en moindre proportion, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau [Malbrunot et Darkrim-Lamari, 2006; Tigreat, 2008].

Nous avons opté pour le reformage du diesel, car le réseau de distribution est existant et qu'en comparaison avec l'essence, il contient moins de composés aromatiques, qui sont des molécules plus réfractaires au reformage. Le diesel a aussi l'avantage d'avoir une haute

densité volumétrique et gravimétrique en hydrogène et est aussi disponible que l'essence. La difficulté pour isoler l'hydrogène nécessite l'utilisation de méthodes chimiques assez complexes, dont la plus efficace actuellement est le reformage à haute température, ce qui nécessite un catalyseur qui résiste aux hautes températures [Thormann *et al.*, 2008].

Le diesel est un mélange d'hydrocarbures saturés et aromatiques, sa formule générale la plus commune est  $C_{12}H_{23}$ , mais peut aller de  $C_{10}H_{20}$  jusqu'à  $C_{15}H_{28}$  avec un ratio H/C de 1.8 jusqu'à 2.3. Le diesel peut contenir des composés sulfurés sans dépasser les 15 ppm par poids, depuis 2006 aux É-U et au Canada. Les constituants du diesel sont sujets à la pyrolyse durant le reformage dont la dissociation homolytique des liaisons C-C, la recombinaison radicalaire et l'isomérisation.

Il est compliqué de mettre au point un système de reformage universel pour le diesel, ceci est dû principalement aux problèmes de compatibilité liés aux différents additifs employés dans le diesel tel que les inhibiteurs de corrosion, stabilisateurs, agents lubrifiants et autres. Le second problème est lié à sa haute densité en carbone, ce qui peut causer la cokéfaction ou le colmatage des sites actifs du catalyseur et donc sa désactivation prématurée. Finalement, le contenu en soufre du diesel provoque l'empoisonnement par la formation de composé métal-S, ce qui modifie la surface du catalyseur. La plupart des recherches utilisent des substituants au diesel avec des caractéristiques représentatives du diesel tel que l'hexadécane ou le dodécane [Koo *et al.*, 2014].

Le diesel contient des centaines de composés différents, ce qui rend très difficile le lien entre sa composition et sa réactivité. Les substituants permettent de fournir une meilleure compréhension de l'effet de la composition sur les réactions, mais aussi pour faciliter la modélisation des paramètres réactionnels [Pitz et Mueller, 2011]. Cette approche ne permet toutefois pas de définir avec précision l'efficacité d'un catalyseur pour le reformage du diesel commercial.

La conversion des hydrocarbures liquides dont le diesel se fait selon les trois mécanismes décrits précédemment : reformage à la vapeur, oxydation partielle et reformage autothermique.

Le marché industriel est actuellement dominé par la méthode de reformage à la vapeur, car il offre les plus hautes concentrations d'hydrogène, en plus de fonctionner à des températures plus basses et de fournir les plus hauts taux de ratio  $H_2/CO$ , comparativement aux deux autres méthodes. L'utilisation de cette méthode pour la production d'hydrogène est compatible avec la technologie SOFC qui peut s'alimenter directement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone produits [Xu *et al.*, 2013]. D'autre part, la réaction de reformage à la vapeur est souvent combinée avec d'autres réactions en industrie; par exemple, en la combinant avec la réaction de reformage à sec afin d'augmenter le rendement en  $H_2$ , par l'utilisation du CO produit de la réaction de reformage à la vapeur (voir réaction 2.9) [Gangadharan *et al.*, 2012; LeValley *et al.*, 2014].

Afin de remédier aux problèmes de craquage des hydrocarbures lourds, certaines études préconisent l'utilisation d'un préreformeur ; ce dernier serait installé en amont du réacteur et son rôle serait de convertir les hydrocarbures complexes en composés  $C_1$  ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ) et ce pour minimiser les risques de formation de carbone et donc la désactivation du catalyseur [Koo *et al.*, 2014].

## 2.3 Le catalyseur

Un catalyseur est une substance utilisée pour promouvoir un mécanisme précis dans une réaction chimique, dans le but d'augmenter le taux d'une réaction sans faire partie des réactifs ni des produits [Fogler, 2005].

La catalyse hétérogène est largement utilisée en industrie, que ce soit dans le domaine chimique, pharmaceutique ou même dans l'industrie de l'alimentation ; elle est d'ailleurs présente dans plus de 90% des procédés chimiques. L'avantage principal d'un catalyseur hétérogène est le fait qu'il soit solide, ce qui le rend plus maniable et beaucoup plus facile à séparer des réactifs [Dumesic *et al.*, 2008].



Les caractéristiques essentielles d'un catalyseur sont :

- La sélectivité pour les produits désirés et une production moindre pour les produits indésirables.
- Des taux de réaction élevés.
- Stabilité du catalyseur sous les conditions opératoires pour une période de temps importante.

Ces paramètres sont influencés par l'interaction des réactifs avec la surface du catalyseur. Pour les réactions de reformage, un catalyseur est utilisé pour améliorer la sélectivité vers l'hydrogène, diminuer la température de la réaction et le volume du réacteur [Dumesic *et al.*, 2008].

## 2.4 Les catalyseurs de reformage à la vapeur

Les catalyseurs les plus utilisés pour le reformage à la vapeur sont à base de nickel à cause de leur activité et leur coût abordable. D'ailleurs au niveau industriel, le reformage du méthane et du gaz naturel se fait principalement sur des catalyseurs de nickel.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont aussi très répandus, de par leur activité supérieure à celle des catalyseurs de nickel, et leur tendance moindre à la désactivation par cokéfaction. Les catalyseurs à base de rhodium et de platine semblent être les plus prometteurs pour les opérations à basse température ; ce sont d'ailleurs les plus utilisés pour le reformage du méthane. Toutefois, certains auteurs [Kikuchi *et al.*, 1974; Rostrup-Nielsen et Bak Hansen, 1993] ont comparé l'activité des catalyseurs de métaux nobles avec celle des catalyseurs de certains métaux de transition, pour le reformage à la vapeur et ont en concluant que le nickel était plus stable et plus actif que le platine et le palladium, mais moins actif que le rhodium et le ruthénium. De ce fait, les catalyseurs de métaux nobles sont souvent stabilisés par l'addition de lanthanides tels que le cérium. Par ailleurs Yang et al ont dopé un catalyseur de rhodium

avec de l'oxyde de cérium, ce qui l'a stabilisé thermiquement jusqu'à une température maximale de 900°C [LeValley *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014].

En comparant l'activité des catalyseurs à métaux nobles, on retrouve le platine comme étant le plus actif pour l'oxydation, mais moins actif pour le reformage à la vapeur. Le palladium est très actif pour le reformage à la vapeur, mais plutôt sensible au dépôt de carbone. Le ruthénium et le rhodium sont tous deux très actifs pour l'oxydation et pour le reformage à la vapeur, sauf que ce dernier est très dispendieux, même pour un métal noble [Xu *et al.*, 2013].

Plus rarement, on retrouve aussi certains catalyseurs à base de carbone pour le reformage à la vapeur. Le carbone activé utilisé pour ses propriétés physiques (structure poreuse, surface malléable) et pour son bas prix. Il ne peut cependant pas être employé dans des réactions avec de l'hydrogène à des températures supérieures à 427°C, ni avec de l'oxygène à des températures supérieures à 227°C, car il se gazéifie en formant du CH<sub>4</sub> ou du CO<sub>2</sub> [LeValley *et al.*, 2014]. Les catalyseurs de carbone sont toutefois plus utilisés pour les réactions WGS ou comme supports de métaux nobles ou d'autres métaux.

Plusieurs recherches essaient de retrouver les avantages liés à l'utilisation des catalyseurs à base de métaux nobles et ceux des métaux non nobles, en développant des catalyseurs bimétalliques. En général, cela consiste à doper un catalyseur de nickel avec un métal noble afin d'augmenter sa résistivité à la cokéfaction. Le nickel a été modifié avec des métaux nobles tels que le rhodium, le platine ou l'or [Foletto *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2007]. Tandis que plusieurs recherches ont démontré qu'effectivement, cette approche permet d'optimiser la résistivité des catalyseurs de nickel à la cokéfaction, d'autres ont observé l'effet contraire. En effet, Chin *et al.* ont modifié un catalyseur de nickel, supporté sur du spinelle de magnésium, avec de l'or pour le reformage du méthane et ont remarqué une diminution de l'activité de catalyseur. Ceci était dû au fait que l'or bloquait certains sites actifs du catalyseur [Chin *et al.*, 2006].

### 2.4.1. Les catalyseurs à base de nickel

Les catalyseurs à base de nickel existent depuis 1945, et ont connu un essor considérable particulièrement pour le reformage à la vapeur, et ce, jusqu'à ce jour. Plusieurs recherches œuvrent à remédier aux problèmes rencontrés lors de l'utilisation de catalyseur de nickel, bien qu'actifs et peu dispendieux, ces catalyseurs ont une grande sensibilité aux dépôts de carbone et de soufre, ainsi qu'une tendance au frittage. Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,...etc.), sur support de spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,...etc.) et sur des zéolites (Cs-ZeoliteY, K-ZeoliteY...etc.).

L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs de nickel telles que la surface spécifique, la dispersion, la stabilité. En effet, le support de nickel le plus courant est l'alumine souvent choisie pour sa disponibilité et sa stabilité thermique, sauf qu'il reste problématique au niveau de la cokéfaction. Les supports d'alumine sont souvent alliés à un co-support ou simplement dopés ou combinés avec d'autres composés, tel que le Co, Ca, La,...etc. Ces dopants aident l'alumine à maintenir sa surface spécifique à haute température, comme ils peuvent diminuer la quantité de carbone formé en favorisant l'adsorption de l'eau [Alvarez-Galvan *et al.*, 2008a; Contreras *et al.*, 2014].

On retrouve par exemple dans les travaux de Sanchez *et al.*, concernant le reformage à la vapeur de l'éthanol, que l'augmentation de la quantité de La de 3 à 15% w/w avec l'alumine comme support de nickel, augmente la stabilité du catalyseur durant le reformage de l'éthanol, tout en diminuant la formation de carbone [Sanchez *et al.*, 1988].

Une autre approche consiste à former des alliages de nickel avec différents métaux pour en augmenter la résistivité ; comme dans l'étude de Besenbacher *et al.* qui consiste à ajouter de l'or à la surface d'un catalyseur de nickel, ce qui engendre une diminution significative de la formation de carbone [Besenbacher *et al.*, 1998]. Dans la même optique, Kim *et al.* ont comparé l'activité de catalyseur de nickel avec des catalyseurs de nickel dopés avec des

métaux nobles et on en conclut que l'ajout d'un métal noble permettait d'augmenter la résistance du catalyseur aux dépôts de carbone ainsi que l'inhibition du frittage [Kim *et al.*, 2008].

Plusieurs recherches comparent l'activité d'un catalyseur à base de nickel avec un catalyseur de métal noble. Dans ce domaine, on retrouve les travaux d'Alvarez-Galvan *et al.*, qui ont comparé l'activité d'un catalyseur de nickel et un catalyseur de platine, tous deux supportés sur de l'alumine modifiée avec 1 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et 10 w%  $\text{CeO}_2$ . Les résultats qu'ils ont obtenus ont montré que le nickel était plus actif que le platine et plus sélectif envers l'hydrogène ; ce qu'ils ont expliqué par le rôle de l'interface Ni-Ce qui favorise l'adsorption de l'eau et donc diminue la formation de carbone [Alvarez-Galvan *et al.*, 2008b].

Les travaux qui utilisent des catalyseurs de nickel pour le reformage du diesel commercial sont plus rares ; parmi ceux-ci on retrouve le travail de Xu *et al.* qui ont utilisé un catalyseur de nickel déposé sur de l'alumine dopée avec différents éléments de terres rares dont le Ce, La et Yb (5% w/w). La réactivité du catalyseur était très différente dépendamment de l'élément utilisé ; le Yb a montré le plus d'effet dans l'inhibition du frittage, mais aussi pour la dispersion du métal actif [Xu *et al.*, 2011].

L'étude de Boon *et al.* s'est aussi portée sur le reformage à la vapeur du diesel commercial avec un catalyseur de nickel ; le test a duré plus de 500 h à basse vitesse spatiale horaire de gaz (GHSV) de 1000-2000  $\text{h}^{-1}$  afin d'observer la désactivation du catalyseur dépendamment de la température. Le but de l'étude était de montrer qu'il est possible de procéder au reformage à la vapeur directe du diesel sans désulfuration ni préreformage. La désactivation du catalyseur fût observée et était due au dépôt de carbone dans la section d'introduction des réactifs, et qui est due à la méthode d'injection du diesel par spray [Boon *et al.*, 2011].

## 2.4.2. La spinellisation

Les spinelles sont des oxydes dont la structure cristalline est celle du minéral  $MgAl_2O_4$ , le tout premier spinelle naturel connu. La formule générale d'un spinelle est  $AB_2X_4$ , avec A représentant un métal cationique divalent, B est un métal cationique trivalent et le X est un anion qui représente généralement l'oxygène, mais on peut trouver quelques autres atomes tels que : S, Se, Te. La structure du spinelle est cubique avec des sites tétraédriques occupés par le cation A et des sites octaédriques occupés par le cation B (Figure 2-1). Le spinelle a un réseau de Bravais cubique à faces centrées. Toutefois, les spinelles montrent un certain désordre au niveau de la position des cations ; d'où la notion de spinelle normale et spinelle inverse.

Dans un spinelle normal, l'atome A est dans un site tétraédrique et les deux atomes B sont dans des sites octaédriques ; tandis que pour un spinelle inverse, un atome B est dans un site tétraédrique et un atome de A et un atome de B sont dans des sites octaédriques. Cependant, on ne retrouve pas que ces deux extrêmes, il peut y avoir une inversion partielle, qui est caractérisée par le degré d'inversion dont la valeur représente la fraction de B dans les sites tétraédriques, le degré d'inversion à une valeur de 0 si le spinelle est normal, une valeur de 1 s'il est inverse et une valeur de  $2/3$  si les cations sont arrangés aléatoirement. L'inversion d'un spinelle est principalement causée par cinq facteurs : la température, la contribution électrostatique à l'énergie du réseau, le rayon cationique, la charge cationique et l'effet du réseau cristallin [Sickafus *et al.*, 1999].

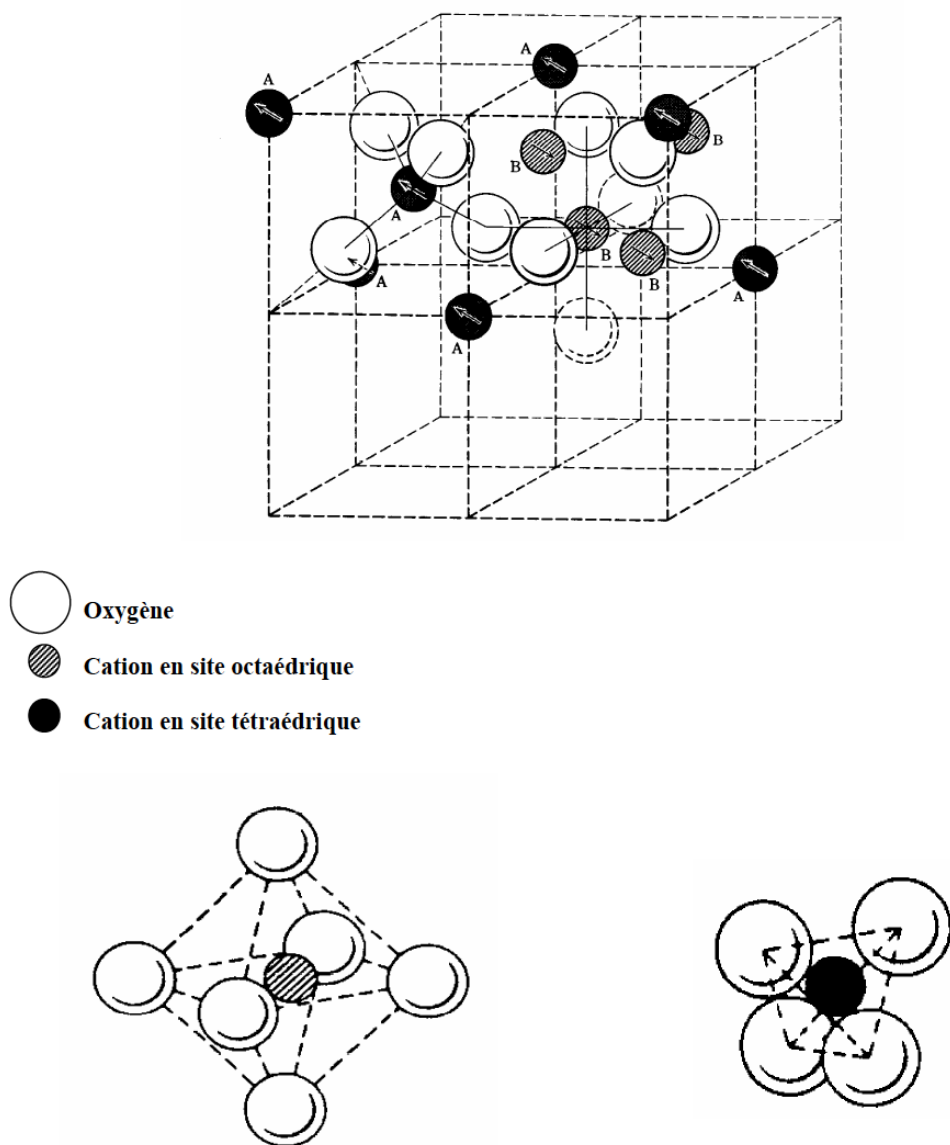


Figure 2-1 Schéma caractéristique de la maille du spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents [Belakroum, 2009]

Le spinelle  $MgAl_2O_4$  a souvent été utilisé comme support pour certains catalyseurs et particulièrement le Ni. L'utilisation du  $MgAl_2O_4$  est principalement due à sa résistance au frittage et sa stabilité à haute température durant les réactions de reformage [Chin *et al.*, 2006; Foletto *et al.*, 2006; Guo *et al.*, 2004; Sehested *et al.*, 2004]. On retrouve aussi d'autres types

de spinelle utilisés comme supports pour le Ni dont le  $\text{Ni}(\text{La}_{1.8}, \text{Sr}_{0.2})\text{O}_4$ , pour le reformage à sec du méthane [Nam *et al.*, 1998], et le  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  pour le reformage à la vapeur du méthane [Soliman *et al.*, 1992]. Certaines recherches affirment que le spinelle inverse est plus stable à haute température, car il prévient la transformation de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ce qui engendre une perte de surface spécifique et donc une désactivation plus rapide [Boukha *et al.*, 2014; Kathiraser *et al.*, 2013].

Autre que leur utilisation comme supports catalytiques les spinelles sont aussi employés comme catalyseurs. En effet, plusieurs recherches portent sur l'utilisation de spinelles préparés avec les quantités stœchiométriques ; on retrouve parmi celles-ci les travaux de Hull et Trawczyński qui utilisent des spinelles à base de Zn :  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , utilisés pour le reformage de l'éthanol. Les résultats obtenus ont montré une grande activité et une très bonne stabilité durant des tests de 8 h. Leur activité a été liée aux propriétés acido-basiques de la surface [Hull et Trawczyński, 2014].

L'utilisation des spinelles comme catalyseurs passe souvent par une étape de réduction ; c'est le cas des travaux Huang et al, qui ont testé l'activité catalytique du  $\text{CuX}_2\text{O}_4$  ( $\text{X}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{La}$ ) pour le reformage à la vapeur du méthanol [Huang *et al.*, 2009]. Salhi et al ont aussi testé l'activité d'un catalyseur spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  pour le reformage à la vapeur du méthane, sauf qu'ils ont procédé à une étape de réduction avant le test. Les résultats ont montré que le spinelle offrait une grande distribution de particules de nickel de petite taille (20-30 nm), ce qui a engendré une faible formation de carbone, mais une désactivation au final [Salhi *et al.*, 2011].

Lopez-Fonseca et al ont aussi utilisé un catalyseur de spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  non supporté qu'ils ont comparé à un catalyseur  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et des catalyseurs commerciaux  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour l'oxydation partielle du méthane. Les catalyseurs passaient par une étape de réduction afin de former des particules de nickel métallique de petite taille (de l'ordre de 30 nm) à la surface. Ils ont conclu que le catalyseur de spinelle était très actif et sélectif pour l'hydrogène même si à long terme il y avait formation de carbone [López-Fonseca *et al.*, 2012].

### 2.4.3. Les supports

Les différentes recherches concernant les supports catalytiques montrent qu'il existe deux types de supports : la première catégorie est représentée par les supports inertes dont l'effet se résume en général à offrir une surface spécifique importante pour le catalyseur, ainsi qu'à améliorer sa dispersion. La seconde catégorie concerne les supports dits 'actifs', cette appellation est généralement spécifique aux oxydes réductibles et semi-conducteurs capables d'adsorber, d'emmagasiner et de conduire de l'oxygène. Plusieurs recherches utilisent un support et un co-support, afin de bénéficier des avantages liés à deux types de support différents [Schubert *et al.*, 2001].

Il est devenu évident que le choix du support d'un catalyseur est très important. D'ailleurs, plusieurs études montrent que les catalyseurs de métaux non supportés ou déposés sur des supports inertes sont moins actifs et se désactivent plus rapidement que lorsque le support est modifié pour améliorer son interaction avec le catalyseur [Laosiripojana *et al.*, 2014].

Le support peut augmenter le rendement du catalyseur, c'est ce qu'on retrouve dans le cas de l'or par exemple. Les catalyseurs à base d'or ont longtemps été écartés à cause de leur inactivité, ce qui n'est absolument pas le cas quand ils sont déposés sur un support. Les travaux de Schubert *et al.*, se sont portés sur l'activité d'un catalyseur d'or dépendamment du support utilisé. Deux catégories de supports ont été testées, des supports dits 'actifs' :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  et  $\text{TiO}_2$ , et des supports dits 'inertes' :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ . Les résultats de leurs expériences ont montré que les catalyseurs supportés sur des supports inertes permettaient d'augmenter la dispersion du métal, mais que l'activité du catalyseur dépendait particulièrement de la taille des particules d'or. D'autre part, l'activité des catalyseurs supportés sur supports actifs était indépendante de la taille du métal. Ils ont aussi conclu que pour l'oxydation du CO, l'adsorption de l'oxygène se fait sur les particules d'or quand le support est inerte, tandis qu'elle se fait sur le support quand ce dernier est actif, expliquant la



raison pour laquelle l'activité des catalyseurs sur supports actifs est plus grande [Schubert *et al.*, 2001].

L'effet du support sur la dispersion du métal, sur sa réductibilité, influence sa stabilité ainsi que son activité [Inokawa *et al.*, 2011; Llorca *et al.*, 2003; Sánchez-Sánchez *et al.*, 2007]. Garcias-Vargas *et al* rapportent que l'utilisation de YSZ comme support de Ni augmente la réductibilité du NiO [García-Vargas *et al.*, 2014]. De plus, Moura *et al* ont rapporté que la taille de grains d'un catalyseur de Rhodium été influencée par la proportion du support MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisée. Ils ont aussi remarqué que la surface spécifique dépendait de la présence du Co dans le support [Moura *et al.*, 2012]. On retrouve aussi dans les travaux de Laosiripojana *et al* que l'addition de La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>, au support MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'un catalyseur bimétallique Ni-Fe pour le reformage du naphthalène et toluène, augmente significativement son activité [Laosiripojana *et al.*, 2014].

Plus rares sont les publications qui traitent de l'effet des caractéristiques du support sur l'activité du catalyseur. On compte parmi celles-ci le travail de Costa-Serra *et al* qui porte sur l'effet des propriétés morphologiques du support ZnO sur l'activité du catalyseur de Ni et de Co. Les auteurs ont testé différentes tailles de grains et différentes formes de cristaux du support ; montrant ainsi que l'activité du support, durant des tests de reformage à la vapeur du bioéthanol est influencée significativement. En effet, des particules de ZnO plus petites et sphériques augmentent la surface spécifique et augmentent la mobilité du métal à la surface ce qui engendre du frittage entre 673 K et 873 K; tandis que des particules plus larges en forme de bâtonnet augmentent l'interaction entre le support et le métal et diminuent le frittage [Da Costa-Serra *et al.*, 2010].

#### 2.4.4. La zircone stabilisée à l'yttrine

La zircone est une céramique dont les propriétés mécaniques sont directement liées à sa cristallographie. La zircone pure existe sous trois phases à la pression atmosphérique (voir Figure 2-2) :

- La phase monoclinique est stable à  $T < 1170^{\circ}\text{C}$
- La phase tétragonale est stable entre  $1170^{\circ}$  et  $2360^{\circ}\text{C}$ .
- La phase cubique qui est stable à  $T > 2360^{\circ}\text{C}$  et jusqu'au point de fusion.

Il est très difficile d'obtenir de la zircone tétragonale ou cubique à température ambiante. Car durant le refroidissement, la zircone subit ce qu'on appelle une transformation martensitique tétragonale-monoclinique. Cette transformation se produit durant le frittage lors de la calcination et durant le refroidissement. Ce processus engendre une augmentation de volume de 6%, en plus de l'apparition de plusieurs contraintes internes qui provoquent sa désintégration au refroidissement. Afin de stabiliser la phase tétragonale ou cubique à température ambiante en évitant la transformation martensitique, il suffit d'allier la zircone avec un autre oxyde. Les stabilisateurs les plus utilisés sont l' $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  ; dépendamment de la quantité de stabilisateurs, on obtient trois types de zircone, nommés FSZ, PSZ et TZP ( fully stabilized zirconia, partially stabilized zirconia et tetragonal zirconia polycrystal, respectivement). Le traitement thermique influence aussi beaucoup les types de zircons obtenues ; le diagramme de phase de la zircone-yttrine présenté à la Figure 2-2 permet de voir l'effet de la composition et de la température sur la stabilisation des différentes sortes de zircons [Chevalier *et al.*, 2009; Gremillard, 2009].

De plus, l'ajout d'un stabilisateur à la zircone augmente la conduction ionique. Le fait de stabiliser la zircone avec de l'yttrine fait en sorte que des ions d' $\text{Y}^{3+}$  remplacent quelques ions de  $\text{Zr}^{4+}$  ; la différence de charge engendre des lacunes d'oxygène qui maintiennent la neutralité du réseau. Les lacunes permettent aux ions d'oxygène de se mouvoir à travers ce réseau, en plus de leur conférer une mobilité à haute température. Les lacunes d'oxygène subissent deux types d'interactions: des répulsions entre lacunes et autres composés à charge positive et des

attractions avec des accepteurs Y. Dans la zircone cubique, la conduction maximale est atteinte avec environ 8 mol % d'yttrine ; au-delà, les lacunes d'oxygène forment des composés lacunes-Y complexes à charge neutre, qui réduisent la mobilité des lacunes et donc la conduction.

En raison de ses propriétés conductrices, la zircone stabilisée est souvent utilisée comme support catalytique actif ; ses lacunes d'oxygène l'aident à stocker puis conduire l'oxygène durant les réactions catalytiques. D'ailleurs Dong et al, ont utilisé un alliage de  $ZrO_2-CeO_2$  comme support pour un catalyseur de platine ; ils ont montré que la présence de zircone augmentait l'efficacité du catalyseur grâce à ses propriétés de conduction d'oxygène, par mesure de la capacité de stockage (OSC) de l'oxygène de chacun des catalyseurs [Dong *et al.*, 2004].

Certaines recherches ont porté sur l'utilisation de l'YSZ comme support surtout pour le CuO, Pt et le Ni, montrant une activité plus élevée que lorsque le métal est supporté sur un support inactif. Toutes ces recherches ont relié cette augmentation d'activité à la présence de lacunes d'oxygène dans le support. D'autres recherches soutiennent que l'addition d'YSZ augmente la sélectivité vers l'hydrogène, et que les lacunes d'oxygène sont les sites actifs pour l'activation du  $CO_2$  durant le reformage. (Voir article 2 pour références)

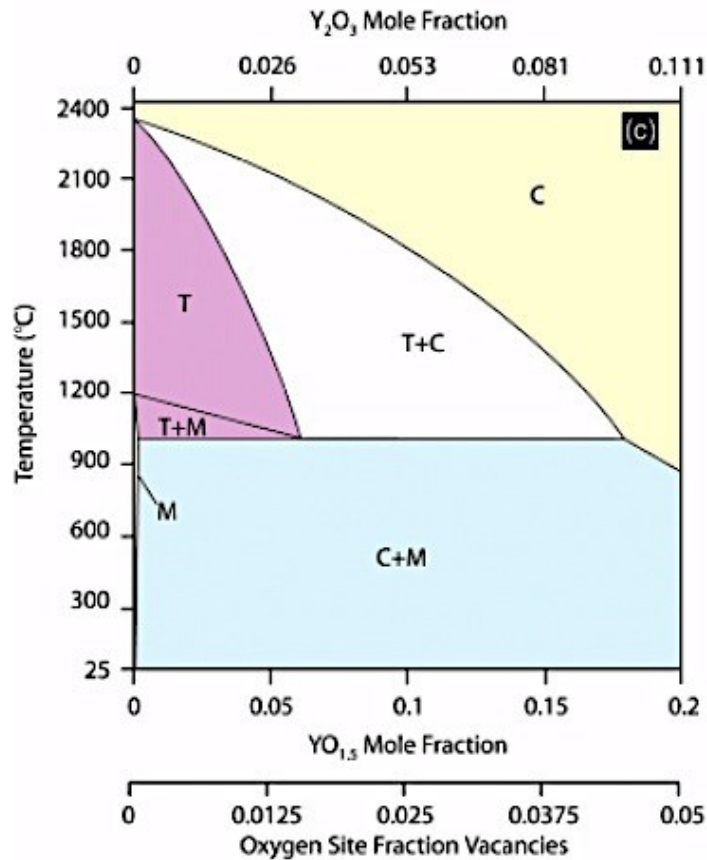


Figure 2-2 Diagramme de phase de la Zircone-Yttrine (T : tétragonale, C : cubique, M : monoclinique) [Chevalier *et al.*, 2009].

## 2.5 Préparation des catalyseurs

La synthèse d'un catalyseur, les traitements et les opérations qu'il subit sont la clé de son activité et de sa sélectivité. De ce fait, la connaissance des réactions et des procédés mis en jeu pour la synthèse d'un catalyseur, ses propriétés physico-chimiques ainsi que toutes ses caractéristiques, sont des informations de valeur pour une utilisation optimale [Regalbuto, 01-2007]. Les catalyseurs supportés sont généralement préparés par trois principales méthodes qui sont : la coprécipitation, l'imprégnation humide, la méthode sol-gel.

La méthode d'imprégnation humide permet d'obtenir des catalyseurs d'une résistance mécanique importante et d'une bonne dispersion de la phase active sur le support. Cette méthode est très prisée, entre autres pour sa facilité de mise au point. La méthode consiste à obtenir un dépôt uniforme sur un support (un oxyde, en général) par adsorption à partir d'une solution de précurseur de la phase active. Le temps de contact est d'environ 1 h. L'imprégnation humide passe par quatre étapes : dissolution, agitation, vaporisation et séchage [Spieker et Regalbuto, 2001].

La méthode de coprécipitation se fait en trois étapes : sursaturation, nucléation et maturation. La Figure 2-3 montre la région de la sursaturation selon la concentration, la température et le pH de la solution. Dans la zone de sursaturation, le système est instable, ce qui fait que la précipitation se produit à la moindre perturbation. L'étape de nucléation permet la formation de la nouvelle phase par la formation de petites particules, leur agglomération se fait durant l'étape de maturation [Campanati *et al.*, 2003; Perego et Villa, 1997].

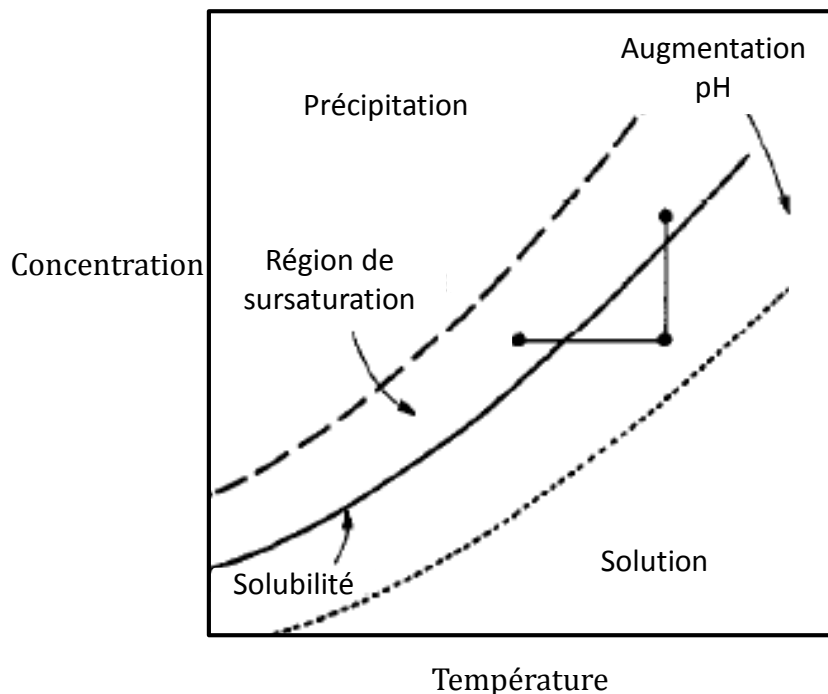


Figure 2-3 La concentration en fonction de la température et du pH durant la précipitation.[Perego et Villa, 1997]

Le principe de la méthode sol-gel est de produire une solution colloïdale, dont les micelles sont séparées grâce aux forces de répulsion créées par leurs charges de surface dans la solution (pas de coagulation). Les micelles contiendraient les nanoparticules de la nouvelle phase (ex: métal oxydé). La gélation de la solution peut prendre quelques minutes ou bien des heures : la durée dépend de la température, du pH et de la concentration des micelles. Les deux étapes qui mènent à la gélation sont l'hydrolyse et la condensation. L'homogénéité du gel dépend de la solubilité du réactif dans le solvant, la séquence à laquelle le réactif est ajouté, la température et le pH. La taille des micelles, les conditions de maturation et de séchage, déterminent l'aire de surface du solide final. Cette méthode est très utilisée, car elle permet de contrôler quasiment tous les aspects du solide final [Campanati *et al.*, 2003].

La gélation est généralement suivie par l'étape de maturation ; durant celle-ci le gel peut subir beaucoup de changements dont [Scherer, 1988] :

- La polymérisation : présence de plus en plus de liaisons dans le réseau, par condensation, hydrolyse ou estérification.
- Synérèse : due à de la condensation, il en résulte le resserrement du réseau et l'expulsion du liquide par les pores.
- Grossissement de la taille des pores : implique la diminution de l'aire de surface.
- Ségrégation : inhomogénéité due à la séparation de phase ou à la cristallisation

Il est utile de mettre le gel à maturation pour éviter le craquage durant le séchage [Scherer, 1988]. Pour le séchage, d'après [Campanati *et al.*, 2003], le meilleur moyen d'éviter la destruction de la structure est d'opérer à une température supérieure à la température critique du solvant. La lyophilisation est aussi suggérée.

Les trois méthodes de préparation passent par une étape qui est le séchage et qui sert à éliminer le solvant des pores du solide. Par la suite une calcination à haute température dont le degré dépend des phases cristallines désirées.

## 2.6 La désactivation des catalyseurs

Le choix d'un catalyseur repose sur son activité, sa stabilité et sa sélectivité. Sa désactivation affecte ces trois propriétés ; il est donc nécessaire d'étudier tous les paramètres qui en sont la cause. Il est certes impossible d'éviter complètement la désactivation d'un catalyseur, mais le fait de connaître les différents mécanismes de désactivation permet de développer des stratégies afin d'augmenter sa durée de vie et d'éviter les conséquences directes dues à la désactivation ou de les inverser [Bartholomew, 2001]. Les coûts de remplacement des catalyseurs dans l'industrie sont élevés ; de ce fait, plusieurs études se sont intéressées à leur désactivation. Ces études permettent la conception de catalyseurs plus stables, ainsi que l'optimisation des processus catalytiques, pour prévenir et retarder leur désactivation.

Il existe trois principales catégories des mécanismes de désactivation : les mécanismes thermiques, mécanismes chimiques et mécanismes mécaniques. Ces mécanismes sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2-2 Mécanismes de désactivation [Bartholomew, 2001; Lassi, 2003]

<b>Mécanismes thermiques</b>	<b>Mécanismes chimiques</b>	<b>Mécanismes mécaniques</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- La dégradation thermique (perte de l'aire de surface du support). aussi appelé 'Frittage'</li> <li>- Interaction entre métaux</li> <li>- Modification du support</li> <li>- Volatilisation du métal (formation de composés volatils)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Empoisonnement (chimisorption)</li> <li>- Inhibition (adsorption d'inhibiteur de poison)</li> <li>- Reconstruction de la surface par action du poison</li> <li>- Formation de vapeur (composés volatils)</li> <li>- Réaction entre solides ou solide-vapeur (phase inactive)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation et dépôts physiques de composés de la phase fluide sur la surface catalytique.</li> <li>- Attrition (perte due à l'abrasion)</li> <li>- Broyage (perte de la surface interne)</li> </ul>

### 2.6.1. Frittage

Le frittage est la perte de l'aire de surface du catalyseur et/ou de son support, durant la réaction de reformage. Le frittage est principalement dû à la température généralement élevée des réactions. Hansen et al ont divisé le mécanisme de frittage en trois étapes [Hansen *et al.*, 2013]:

- 1) La première étape montre une diminution rapide de la surface spécifique et est dominée par le mûrissement d'Ostwald. Ce mécanisme concerne les plus petites particules.
- 2) Durant la deuxième étape commence le phénomène de coalescence, car les particules sont plus grosses.
- 3) Durant cette dernière étape, le frittage diminue, car les particules sont plus grosses et plus éloignées.

### 2.6.2. L'empoisonnement

L'empoisonnement d'un catalyseur est dû à une forte chimisorption d'un composé ou d'une impureté sur les sites catalytiques. Un composé est dit « poison » pour un catalyseur, dépendamment de son degré d'adsorption sur un site actif par rapport aux autres composés. Une fois adsorbé, le poison bloque chimiquement l'accès aux sites actifs, il peut aussi induire des changements électroniques et géométriques de la surface [Bartholomew, 2001].

La toxicité du poison augmente avec sa taille atomique ou son électronégativité, mais diminue dans le cas où le poison peut être gazéifié par l'O<sub>2</sub>, l'H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub> présents dans les réactifs. Les poisons peuvent être classés selon leurs effets sur des catalyseurs spécifiques, par exemple les bases organiques et l'ammoniac sont des poisons pour les solides acides (silice-alumine et les zéolites) ; les sulfures et l'arsenic sont des poisons pour les métaux.



*Paramètres de l'empoisonnement [Bartholomew, 2001] :*

**Sélectivité** : le poison est sélectif s'il s'adsorbe préférentiellement sur les sites les plus actifs à basse concentration. Dans le cas où les sites de faible activité sont bloqués, l'empoisonnement est dit « Antisélectif ». Finalement, si la perte d'activité est proportionnelle à la concentration de poison adsorbé, l'empoisonnement est dit «non-sélectif ».

**Activité** : taux de la réaction, ratio du taux(t)/taux (t<sub>0</sub>)

**Susceptibilité** : la mesure de la sensibilité d'un catalyseur envers un poison particulier.

**Toxicité** : susceptibilité d'un catalyseur envers un poison par rapport à un autre poison.

**Résistance** : c'est l'inverse de la désactivation.

**Tolérance** : activité du catalyseur à saturation totale.

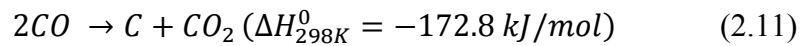
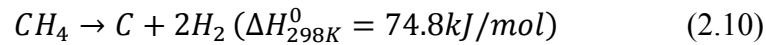
### 2.6.3. Dépôt de carbone (cokéfaction)

Le dépôt mécanique d'espèces carbonées appartenant à la phase fluide sur la surface du catalyseur est généralement appelé « cokéfaction ». Les mécanismes de la formation de coke ne sont pas bien définis, étant donné qu'il doit exister autant de mécanismes différents qu'il existe de catalyseurs et de réactions catalytiques engendrant ce phénomène.

La formation de coke sur la surface du catalyseur réduit la surface active, bloque les pores des sites actifs et peut, même si la quantité de coke est assez élevée, causer la désintégration des particules du catalyseur et boucher le réacteur. Le dépôt de coke peut se former à partir de molécules ayant un grand poids moléculaire, tels les hydrocarbures et les aromatiques, ou de molécules moins grosses comme les carbones primaires [Bartholomew, 2001; Lassi, 2003].

La cokéfaction est le plus gros problème des catalyseurs à base de nickel. Deux mécanismes de dépôt de carbone durant le reformage ont été proposés : la réaction de craquage du méthane

(2.10) et la réaction de Boudouard (2.11). Dans le cas des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le dépôt de carbone est lié aux particules de nickel métallique formées à la surface et est promu par l'acidité de la surface de l'alumine [Asencios *et al.*, 2014].



La formation de coke varie selon les conditions opératoires, le type de catalyseur et la réaction catalytique, cette dernière pouvant être sensible ou insensible à la formation de coke. La formation d'un coke réactif se laisse désorber par les agents gazéifiant tel l'hydrogène, donc la réaction catalytique devient insensible au dépôt de coke. Par contre, si le coke formé est non réactif, la réaction catalytique devient sensible à sa formation. De cette classification on conclut que la structure et l'emplacement du carbone formé sont plus importants que la quantité formée [Menon, 1990].

Étant donné que le catalyseur utilisé dans nos travaux de recherche est un catalyseur supporté, on va s'intéresser aux mécanismes de désactivation par déposition de carbone sur ce genre de catalyseur.

- On retrouve principalement 3 types de carbone, qui se forment à la surface des catalyseurs (.  
(. Tableau 2-3), leurs mécanismes de formation sont les suivants :
- Forte chimisorption sur monocouche ou adsorption mécanique sur les multicouches, ce qui bloque l'accès des réactifs à la surface du métal.
- Encapsulation totale des particules métalliques, ce qui désactive le catalyseur.
- Blocage des pores du métal.
- Formation de filaments de carbone sur les pores, ce qui cause la fracture du support et peut engendrer la désintégration du catalyseur et le blocage du réacteur.

Tableau 2-3 Aspects de carbone formé sur catalyseur durant le reformage à la vapeur.  
[Bartholomew, 2001]

	<b>Carbone encapsulé</b>	<b>Carbone en filament</b>	<b>Carbone pyrolytique</b>
<b>Formation</b>	Polymérisation des radicaux du $C_nH_m$ sur la surface du nickel, jusqu'à la formation d'un film encapsulant.	Diffusion du carbone dans les cristaux de nickel, nucléation et croissance des filaments avec des cristaux de Ni aux extrémités.	Craquage thermique des hydrocarbures et déposition des précurseurs du carbone sur le catalyseur.
<b>Effets</b>	Désactivation progressive.	La surface du Ni ne se désactive pas, mais le catalyseur s'effondre et cause une perte de charge dans le réacteur.	Encapsulation des particules de nickel, désactivation et perte de charge.
<b>Paramètres critiques</b>	- $T^\circ < 500^\circ$ - Ratios de $H_2O/C_nH_m$ et $H_2/C_nH_m$ bas. - Composés aromatiques	- $T^\circ > 450^\circ$ - Activité et ratio de $H_2O/C_nH_m$ bas. - Composés aromatiques.	- $T^\circ > 600^\circ C$ - Ratios de $H_2O/C_nH_m$ bas. - Catalyseurs acides - Haute pression.

En comparant le taux de gazéification ( $r_g$ ) du carbone par rapport à son taux de formation ( $r_f$ ), on peut calculer le taux de déposition ( $r_d = r_f - r_g$ ). Les taux de gazéification et de formation des précurseurs augmentent exponentiellement avec l'augmentation de la température. Ce principe peut être appliqué au reformage à la vapeur, en comparant le taux d'adsorption d'hydrocarbures avec leur taux de craquage.

En bref, le taux d'accumulation de carbone, dans des conditions opératoires précises, dépend de la structure du catalyseur, la taille de ses cristaux, des précurseurs et du support. Ce qui montre que l'ajout d'additifs change la structure du catalyseur et peut mitiger la formation de

carbone. Par exemple, l'ajout de silice au Ni inhibe la dissociation du CO et l'hydrogénation du carbone. Ainsi, le taux de formation de coke en reformage à la vapeur est retardé et diminué en présence d'alcalins [Bartholomew, 2001].

La meilleure solution généralement proposée à ce problème est l'ajout d'un métal noble, qui augmenterait la résistance du catalyseur au dépôt de carbone. Cela est dû au fait que le carbone possède une mobilité et une solubilité réduites à la surface des catalyseurs de métaux nobles, ce qui retarde le processus de nucléation.

## CHAPITRE 3. MÉTHODOLOGIE

### 3.1 Synthèse du catalyseur

Le catalyseur  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$  a été breveté par notre groupe de recherche en février 2011 dans le cadre des activités du réseau SOFC Canada Network et la technologie est commercialisée par UTI Inc. Ce catalyseur a été développé par l'étudiante à la maîtrise Clémence Fauteux-Lefebvre dirigée par le professeur Nicolas Abatzoglou, dans le cadre de son projet de maîtrise [Fauteux-Lefebvre, 2010]. Le procédé de fabrication a par la suite été optimisé et amélioré dans le cadre de cette thèse.

Dans le but d'évaluer l'influence de la méthode de préparation sur l'efficacité du catalyseur, deux méthodes ont été testées pour la préparation du même catalyseur, l'imprégnation humide et la coprécipitation, afin de comparer leurs caractéristiques et leur activité respective.

#### 3.1.1. L'imprégnation humide

L'imprégnation du nickel sur le support a été faite en dissolvant la quantité appropriée (inférieure à la stœchiométrie pour s'assurer de la transformation complète du NiO en spinelle) de nitrate de nickel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau. La suspension obtenue était alors ajoutée à la poudre d'alumine et YSZ éventuellement. Une quantité suffisante d'eau était ajoutée pour couvrir la poudre. La suspension était ensuite placée sous agitation pendant 1h30. Afin d'évaporer l'eau libre, la suspension était chauffée à  $95\text{ }^\circ\text{C}$  –ce qui permettait au nitrate de nickel de se fixer sur le support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La poudre humide ainsi obtenue était ensuite séchée à  $105\text{ }^\circ\text{C}$  pour un minimum de 12 heures. La poudre séchée subissait un traitement thermique de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  à l'air pendant 6 heures. Cette température permet la formation du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  avec une réaction entre l'oxyde de nickel et l'alumine sur lequel il est

imprégné. Le diagramme de phase présenté à la Figure 3-1 montre que la formation du spinelle est possible à différentes températures, sauf qu'à basse température cela prendrait beaucoup de temps. Aussi, il est important de mentionner que la température de calcination devait être inférieure à 1000°C pour éviter la formation de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

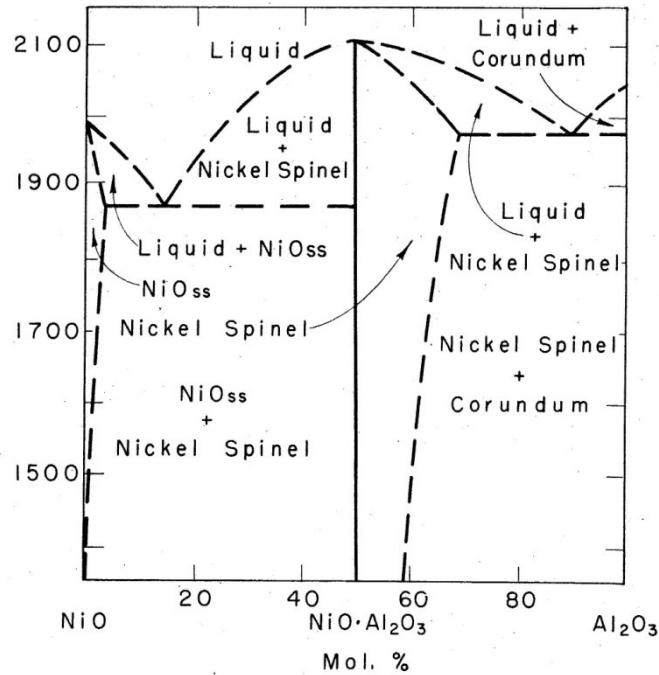


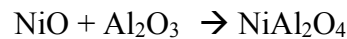
Figure 3-1 Diagramme de phase NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1350 à 2150 K. [Levin et McMurdie, 1975]

### 3.1.2. La coprécipitation

Avant de tester cette méthode, il serait utile de connaître les espèces Ni-Al présentes dans une solution aqueuse, ce qui est possible grâce au diagramme de Pourbaix. Le diagramme de Pourbaix permet d'identifier les espèces chimiques prédominantes, selon le pH de la solution et le potentiel électrochimique (qui peut être contrôlé jusqu'à une certaine mesure par la quantité d'oxygène dissout dans la suspension,) à une température donnée. Pour ce fait, l'utilisation du logiciel FactSage permet d'obtenir le diagramme de Pourbaix des espèces Ni-Al, dans une large plage de pH.

La Figure 3-2 représente le diagramme de Pourbaix du nickel (0.001M) et de l'aluminium (0.005M) à 25°, 60° et à 90°C. Le diagramme de Pourbaix permet de connaître les espèces chimiques prédominantes, à un certain intervalle de pH et de potentiel, à une température précise. Le diagramme de Pourbaix présenté à la Figure 3-2, montre que la formation des espèces NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> simultanément, n'est possible qu'à un pH=8.5-15 et un potentiel entre -0.6 et 0.9 Volt. Cette plage représente le domaine de passivation de ces métaux. On note qu'ils sont à l'état d'oxyde de charge neutre. On remarque aussi que ces deux espèces se trouvent dans la zone de stabilité de l'eau (pas de production d'O<sub>2</sub> ni de H<sub>2</sub>).

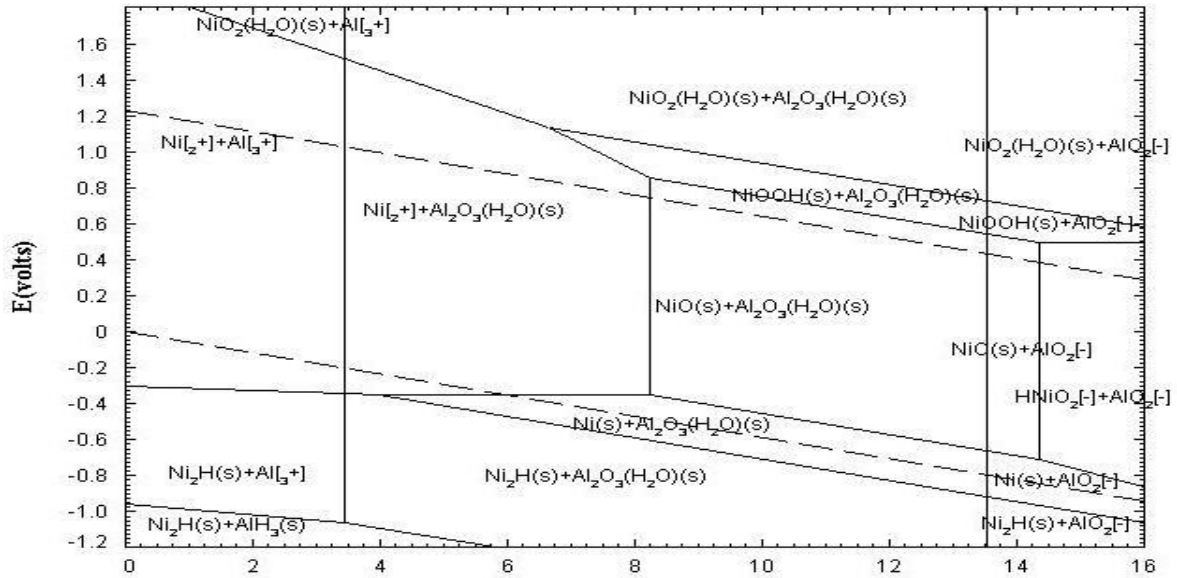
L'augmentation du pH se fait par l'ajout progressif d'une base. Pour la préparation du catalyseur par coprécipitation, la base utilisée était le NH<sub>4</sub>OH. Le fait d'opérer dans le domaine de passivation permet d'avoir un catalyseur NiO déposé sur de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; ceci permet la formation du spinelle durant l'étape de calcination selon la réaction suivante :



Toutefois, on constate que l'augmentation de la température de coprécipitation à 60°C puis à 90°C, diminue la valeur du pH nécessaire à la présence de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO (les espèces sont présentes dès un pH=7) pour un même potentiel. Il est à noter que les informations récoltées grâce au diagramme de phase et au diagramme de Pourbaix, sont valables à l'équilibre et qu'ils constituent une base de départ pour la prédiction des espèces désirées. Ces informations ont permis l'élaboration d'un protocole de synthèse plus détaillé.

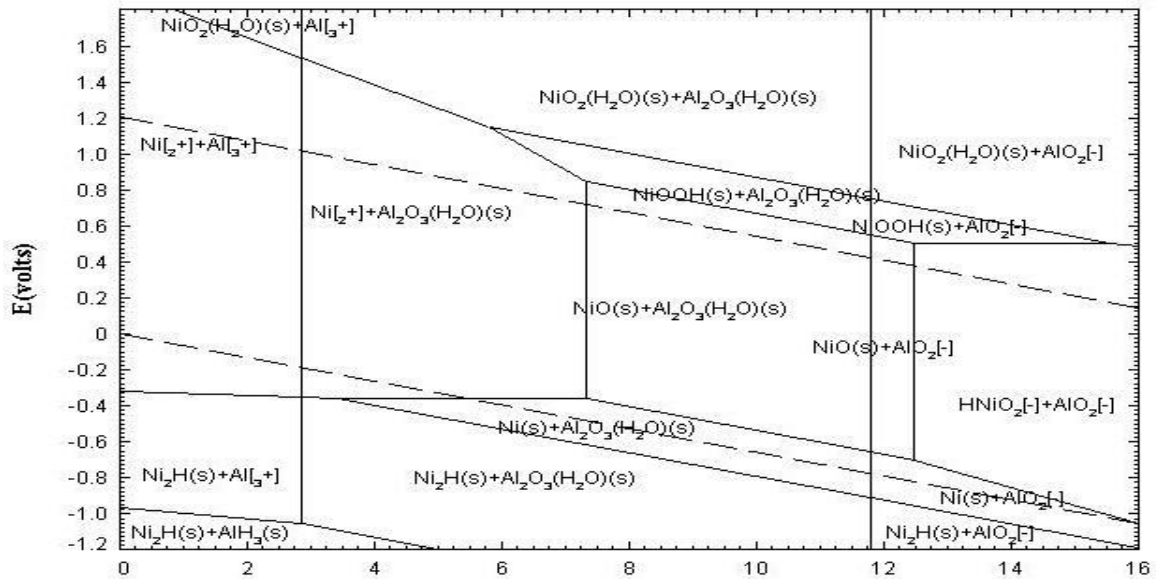
Ni-Al-H<sub>2</sub>O (298°K)

0.25 < Al/(Ni+Al) < 0.5, m = 0.0001



Ni-Al-H<sub>2</sub>O (333°K)

0.25 < Al/(Ni+Al) < 0.5, m = 0.0001



Ni-Al-H<sub>2</sub>O (363°K)



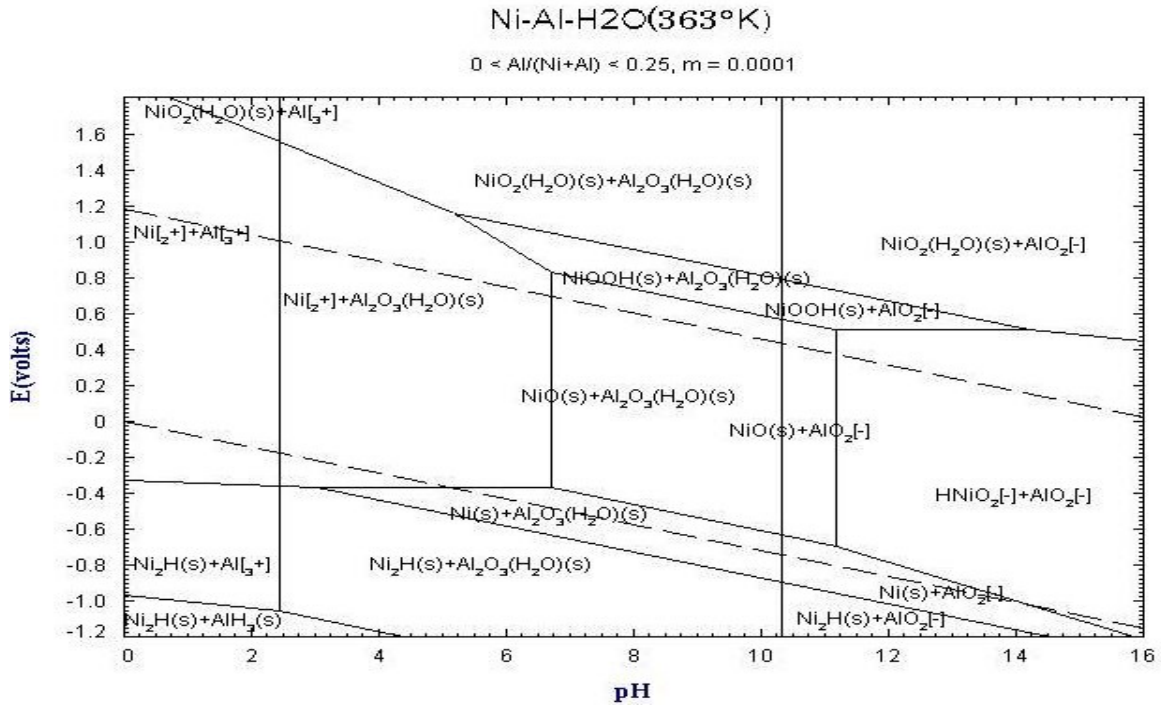


Figure 3-2 Diagramme de Pourbaix des espèces nickel-alumine selon le pH du milieu.

La méthode de coprécipitation consiste à mettre les précurseurs en solution, puis par augmentation du pH, faire précipiter un solide. La coprécipitation du catalyseur a été faite par dissolution des nitrates de nickel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) et des nitrates d'alumine ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) dans une quantité suffisante d'eau. La solution obtenue a été vigoureusement agitée et maintenue à une température constante de 60°C. Durant cette étape, une quantité précise  $NH_4OH$  (dilué à 30%) a été ajoutée à des intervalles fixes, pour augmenter le pH à 9. Une fois le pH stable, la température a été augmentée à 90°C pendant quelques heures pour permettre une précipitation complète des nitrates de nickel et d'alumine. La suspension ainsi obtenue a été centrifugée et les culots récupérés étaient séchés à 105°C pendant au moins 12 h. La poudre sèche subissait le même traitement thermique que celle imprégnée à 900°C pendant 6 h.

## 3.2 Le montage réactionnel

Le réacteur utilisé pour le reformage à la vapeur est constitué d'un tube de quartz de 120 cm de long et 46 mm de diamètre. Le lit du catalyseur se trouve à mi-hauteur dans la zone réactionnelle (Figure 3-3). Le catalyseur en poudre est dispersé sur de la laine de quartz, maintenue par une pastille de quartz. La hauteur du lit catalytique ne dépasse pas les 6 cm. L'émulsion des réactifs est introduite à l'aide d'une pompe péristaltique, elle passe par un tube d'acier inoxydable pour rencontrer un débit d'argon et être entraînée plus facilement vers le réacteur. Le mélange passe par un fil chauffant à 110°C avant d'atteindre le réacteur. L'extrémité du tube dans lequel passe l'émulsion se trouve à 7,5 cm de l'entrée du lit catalytique.

Le tube de quartz est placé à l'intérieur d'un four tubulaire à trois sections : la zone de préchauffage (le haut de la zone catalytique) est maintenue à 550°C, la température de la zone catalytique est de 700°C. La température réelle de ces deux zones est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur du tube de quartz. Le thermocouple permet aussi de vérifier que le réacteur est bien isothermique. En effet, il prend des mesures sur 10 points dans le réacteur, permettant ainsi l'obtention d'un profil axial de la température ; il est directement relié à un ordinateur.

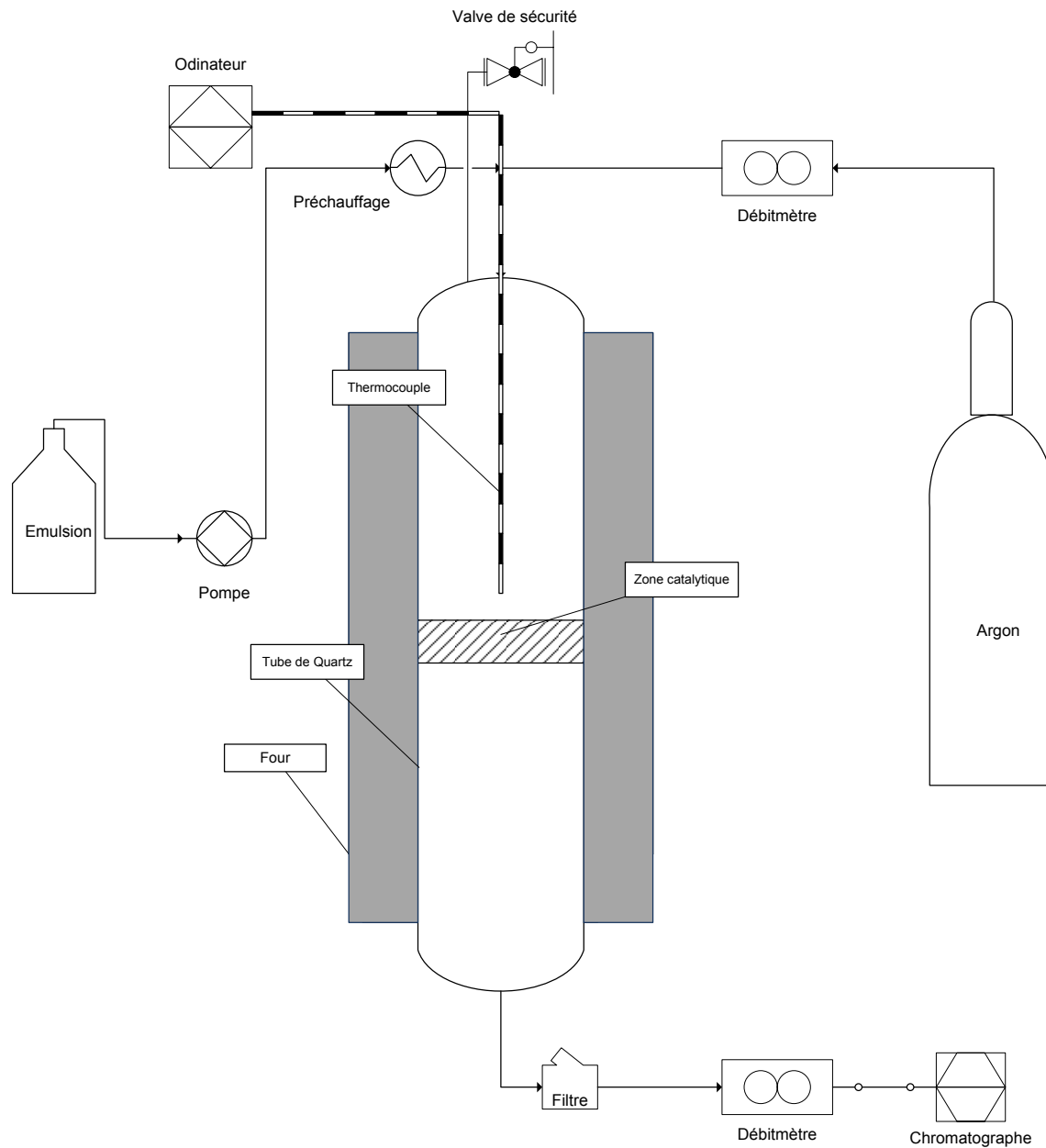


Figure 3-3 Schéma descriptif du montage réactionnel

Le débit d'argon est contrôlé par un débitmètre placé à l'entrée du réacteur ; un second débitmètre est placé à la sortie du réacteur pour mesurer le débit des gaz produits. L'humidité est retirée du mélange de gaz en faisant passer ce dernier par un tamis moléculaire et du

charbon activé. Après cette purification le mélange de gaz atteint finalement un débitmètre. Une trappe à froid est reliée à la sortie du réacteur, elle permet de récupérer le liquide non converti.

Les tests sont effectués sous pression atmosphérique ; cependant, en cas de colmatage par des dépôts solides il y a augmentation de pression. Advenant une surpression, une valve de sécurité a été placée en haut du réacteur.

### 3.3 Les méthodes analytiques

#### 3.3.1. Caractérisation des gaz produits par reformage

Le GC utilisé pour l'analyse des gaz est un modèle CP3800 de la compagnie Varian, équipé de deux détecteurs par conduction thermique (TCD) et un détecteur par ionisation à la flamme (FID). Sur le premier TCD, l'hélium est utilisé comme gaz porteur, ce qui permet de détecter le dioxyde de carbone, l'azote, le monoxyde de carbone, l'argon, le méthane, l'éthane et l'éthylène. Toutefois, les valeurs du méthane, de l'éthane et de l'éthylène sont prélevées sur le FID, car la précision est supérieure (400 ppm, contre 3000 ppm pour le TCD). Le second TCD utilise l'azote comme gaz porteur et sert à séparer l'hydrogène. L'erreur sur les mesures est inférieure à 0.5%, ce qui montre que les résultats obtenus sont d'une très bonne précision.

#### 3.3.2. Caractérisation des catalyseurs

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour la caractérisation des catalyseurs avant et après les tests de reformage.

### ***a) Analyse de la surface des catalyseurs***

L'analyse de surface s'est faite par la détermination du point de charge nulle (PZC) et par la mesure de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).

La surface spécifique représente la surface réelle par unité de masse du solide. La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode BET dont l'application est recommandée par l'UIPAC. Elle a été effectuée par mesure de l'adsorption de l'azote par un Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020, Micromeritics).

La détermination du PZC a été utilisée pour comprendre la raison du dépôt sélectif du nickel sur l'alumine. L'influence du milieu environnant, tel que le pH du milieu opératoire, modifie les propriétés du catalyseur. Le point de charge nulle (PZC) est la valeur du pH lorsque la charge à la surface de la particule est neutre. La valeur du PZC de la surface d'un composé permet de contrôler l'adsorption d'autres éléments sur cette surface, par le contrôle du pH du milieu environnant. Par exemple, pour les catalyseurs supportés, la connaissance du PZC de chacun des composés permet de savoir, selon leurs charges respectives, le pH nécessaire pour que l'adsorption ait lieu.

Il y a plusieurs méthodes qui permettent de déterminer le PZC d'un composé. La méthode qui a été testée dans le cadre de ce projet est la titration massique [Noh et Schwarz, 1989; Regalbuto, 01-2007].

### ***b) Analyse de la composition du catalyseur***

L'analyse de la structure cristalline des catalyseurs a été effectuée par DRX à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro de Philips avec monochromateur. La diffraction s'est faite en utilisant un rayonnement Cu K $\alpha$ 1 (1.541Å), un courant de 40 mA et un voltage de 45 kV, le tout à pression et à température ambiante. La mesure a été faite entre 20° et 100° en 2 $\theta$  avec

un pas de mesure égal à  $2^\circ$  et un temps d'acquisition par pas de 60s. Le nombre de comptes obtenu est de l'ordre de 5000, ce qui est assez précis pour une analyse qualitative. Toutefois, pour les analyses quantitatives, il fallait diminuer le pas de mesure pour un même temps d'acquisition par pas, afin d'obtenir environ 30000 comptes ; ceci diminue le rapport signal sur bruit même si cela rallonge le temps d'acquisition total de plusieurs heures.

La quantification des phases a été réalisée par la méthode de raffinement Rietveld, qui consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon puis de faire varier les paramètres du modèle afin qu'ils correspondent le mieux au diffractogramme mesuré. Vu que notre catalyseur est un mélange de poudres, la méthode utilisée pour le raffinement Rietveld est la méthode sans étalon. L'acquisition de données s'est faite par le logiciel Panalytical Data Collector. Tandis que l'affinement Rietveld s'est effectué sur le logiciel HighScore+(version 3.0.5) de PANalytical. La quantité d'échantillons minimale nécessaire pour faire une analyse est d'environ 1.5 g. Malheureusement, après reformage la quantité de catalyseur récupérée est généralement inférieure à 1.5 g. De ce fait, les catalyseurs après reformage sont analysés sur un diffractomètre à rayon X Bruker APEX DUO. L'échantillon dans ce cas est mélangé à de l'huile de paratone puis placé sur une aiguille métallique pour l'analyse. (Une description plus complète est disponible dans l'article 1, section 4)

La composition du catalyseur a aussi été analysée par spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDXS). L'analyse EDXS était effectuée lors de l'observation par microscope électronique à balayage, décrite dans la section suivante. Les échantillons ont été analysés en même temps que la prise d'image.

### *c) Analyse de la morphologie du catalyseur*

La morphologie du catalyseur a été analysée par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et MET). Des analyses thermogravimétriques et par réduction en température programmée ont permis de valider des hypothèses observées par microscopie.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée par un Setsys 24 Setaram. L'échantillon était d'abord chauffé dans 20% d'oxygène dans de l'argon de 20° à 1000°C à un taux de 10°C/min.

La réduction sous température programmée a été faite par un Chemisorb 2750 de Micromeritics équipé d'un détecteur de conductivité thermique.

Les catalyseurs ont aussi été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par microscopie électronique à transmission (MET) dépendamment de l'information recherchée. Deux MEB ont été utilisés : le premier est de marque Hitachi modèle S-4700 couplé à un détecteur EDX d'Oxford avec fenêtre ultramince ATW2. Ce microscope à haute résolution possède un canon à émission de champ (FEG) à cathode froide. Toutefois, pour une plus grande résolution surtout au niveau de l'analyse par spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDXS), un autre MEB situé à l'université de McGill a été utilisé, le SU-8000 de Hitachi équipé d'un détecteur XMax silicon drift. Ces analyses ont été réalisées en dispersant la poudre de catalyseur sur un collant de carbone, une étape de métallisation avec du platine est parfois nécessaire. Pour les échantillons contenant du carbone, la dispersion se faisait sur un support de silice.

Concernant les analyses MET, la préparation de l'échantillon consistait à suspendre une petite quantité de l'échantillon dans de l'éthanol, puis d'en prendre une goutte pour la déposer sur une grille de cuivre de 200 mesh puis la faire sécher.

## 3.4 Calculs

### 3.4.1. La conversion expérimentale

La conversion globale a été calculée basée sur la masse totale de carbone à l'entrée du réacteur durant une expérience de reformage. On considère dans la conversion, la transformation du diesel et du surfactant en CO, CO<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub>, mais pas les autres produits carbonés s'il y'a lieu (dépôt de carbone dans le réacteur, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>...etc.). La conversion (X) est calculée selon l'équation suivante :

$$X = \frac{N_{CO_{out}} + N_{CO_{2out}} + N_{CH_{4out}}}{N_{C_mH_n_{in}} \times m + N_{surfactant_{in}} \times l} \quad (3.1)$$

Avec: N<sub>i</sub> nombre de moles ; l nombre de carbone du surfactant

### 3.4.2. La conversion théorique

Afin de prévoir la conversion théoriquement, la connaissance des cinétiques de réaction est nécessaire. Pour cela, il est nécessaire de s'appuyer sur des mécanismes proposés dans la littérature et les appliquer aux données de notre système de reformage du diesel. Les conversions théoriques sont par la suite comparées aux conversions expérimentales.

L'expression de la cinétique de la réaction peut être exprimée de deux façons :

- 1) Prendre en considération la distribution des produits et les réactions des espèces intermédiaires. La vitesse réactionnelle dépendra de la cinétique de l'étape la plus lente de la réaction. Les autres étapes sont considérées à l'équilibre thermodynamique.
- 2) Prendre en considération les pressions partielles des réactifs et des produits. La détermination des exposants est ajustée selon la tendance des données expérimentales.



On essayera de prédire la conversion du diesel en combinant la cinétique de réaction avec les bilans et la stœchiométrie. Les conversions théoriques, obtenues à différentes températures opératoires, seront par la suite comparées aux conversions expérimentales afin de valider le mécanisme réactionnel supposé.

Étant donné qu'il n'y a pas encore de proposition de mécanisme réactionnel pour le reformage du diesel dans la littérature, l'étude sera faite selon le mécanisme proposé par [Rostrup-Nielsen *et al.*, 1998]. Ce mécanisme fût repris par plusieurs chercheurs, dont [Pacheco *et al.*, 2003], qui l'a utilisé pour le reformage de l'isooctane.

Tableau 3-1 Cinétique de réaction pour le reformage d'hydrocarbure [Pacheco *et al.*, 2003]

Réaction	Taux de réaction	T (°C)	Catalyseur
$C_8H_{18} + 16O_2$ $\Rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	$r_1 = k_1 P_{iC8} P_{O_2}$	800-900	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$C_8H_{18} + 8H_2O$ $\Rightarrow 8CO + 17H_2$	$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2.5}} \left( \frac{P_{iC8} P_{iC8} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_1}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC8} P_{iC8} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}\right)^2} \right)$	500-750	Ni/Mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$C_8H_{18} + 8CO_2$ $\Rightarrow 16CO + 9H_2$	$r_3 = k_3 P_{iC8} P_{CO_2} \left(1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_3 P_{iC8} P_{CO_2}}\right)$	800-900	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$C_8H_{18} + 16H_2O$ $\Rightarrow 8CO_2 + 25H_2$	$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3.5}} \left( \frac{P_{iC8} P_{iC8}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2} / K_4}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC8} P_{iC8} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}\right)^2} \right)$	500-750	Ni/Mg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

L'hypothèse principalement posée pour ces cinétiques est que la dissociation de l'hydrogène se fait par les extrémités et que la réaction d'adsorption-dissociation se fait en utilisant deux sites actifs.

En raison de la complexité des expressions cinétiques décrites dans le Tableau 3-1, une approche simplifiée a été utilisée dans les travaux de [Pacheco *et al.*, 2003]. Cette approche est basée sur l'utilisation d'une expression réversible de pseudo-premier ordre pour le taux de réaction. L'expression pour décrire la vitesse de réaction du reformage à la vapeur de l'isooctane pour produire du H<sub>2</sub> et du CO est décrite comme suit :

$$k = \frac{k_2 * P_w}{P_w^{2.5} (1 + K_{CO} * P_{CO} + K_{H_2} * P_{H_2} + K_a * P_a + (k_w * P_w / P_{H_2})^2)} \quad (3.2)$$

$$r_a = k * \frac{P_a - P_{CO}}{K_{eq}} \quad (3.3)$$

$$K_{eq} = \frac{k_w * P_w}{P_{H_2}} \quad (3.4)$$

Pour faire le calcul de la conversion théorique du diesel, certaines hypothèses sont posées:

- 1) Le reformage du diesel a les mêmes étapes limitantes que le reformage de l'isooctane, c'est-à-dire les réactions avec l'oxygène sont les étapes limitantes ;
- 2) Étant donné que le reformage est effectué dans un réacteur différentiel, on suppose que la réaction n'est pas contrôlée par le transfert de masse et qu'il n'y pas de gradient de température.
- 3) La perte de charge n'est pas considérée car très faible d'après les mesures prises durant les réactions expérimentales.

Le calcul est effectué à l'aide du logiciel Polymath et il est présenté à l'annexe A. Il est aussi nécessaire d'établir les bilans de masse et les bilans énergétiques pour pouvoir calculer la

conversion théorique. Le réacteur utilisé est un réacteur différentiel à lit fixe, de ce fait les bilans de masse correspondants sont comme suit (équations tirées de [Fogler, 2005]):

Bilan de masse :

$$F_{a0} - F_a + r'_a \Delta W = 0 \quad (3.5)$$

$$\Delta W = \frac{F_{a0} X}{-r'_a} = \frac{\vartheta_0 C_{a0} X}{-r'_a} \quad (3.6)$$

La stœchiométrie :

$$C_a = \frac{C_{a0} (1 - X)}{1 + \varepsilon X} \times \left( \frac{P}{P_0} \right) \times \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.7)$$

Sachant que :  $\varepsilon = y_{a0} \times \delta$  et  $\delta = \frac{c}{a} + \frac{d}{a} - \frac{b}{a} - 1$

Avec :

Le réacteur travaille à pression atmosphérique  $P/P_0 = 1$

Bilan énergétique :

$$\dot{Q} - F_{A0} \sum_0^i \theta_i C_{p_i} (T - T_{i_0}) - \Delta H_{RX}(T) F_{a0} X = 0 \quad (3.8)$$

$$\Delta H_{RX}(T) = \Delta H_{RX}^0(T_R) + \Delta C_p (T - T_R) \quad (3.9)$$

$$\dot{Q} = UA(T_a - T) \quad (3.10)$$

Donc, l'équation (3.8) se recombine ainsi:

$$UA(T_a - T) + F_{a0} C_{p_a} (T - T_0) + r_a V \Delta H_{RX}(T) = 0 \quad (3.11)$$

Les conditions opératoires déterminent la conversion et ont une grande influence sur la sélectivité des gaz produits. À l'aide du logiciel FactSage, il a été possible de déterminer l'effet de la température, la pression et le ratio des réactifs sur les quantités des gaz produits ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ), ainsi que sur la quantité d'eau produite. Le ratio eau/ carbone utilisé était de  $H_2O/C = 2.5$  ( $H_2O/C_{12}H_{26} = 30$ ), le surfactant n'est pas considéré dans le calcul. La Figure 3-4 montre que l'augmentation de la température opérationnelle engendre une augmentation de l'hydrogène et du  $CO$  ainsi qu'une baisse de  $CH_4$  et de  $CO_2$ , un plateau est atteint à partir

de 650°C. La Figure 3-5 montre que l'augmentation de la pression a un effet néfaste sur la sélectivité vers l'hydrogène et engendre une augmentation du méthane. Une analyse de la sensibilité de la conversion à la température opératoire est présentée à l'annexe A.

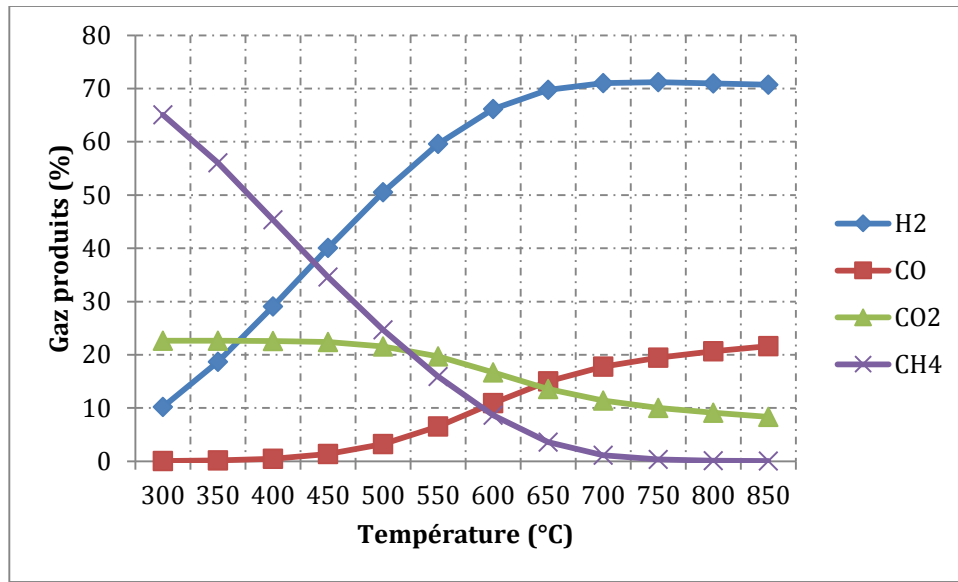


Figure 3-4 L'effet de la température de réaction sur les produits de la réaction de reformage du diesel à l'équilibre.

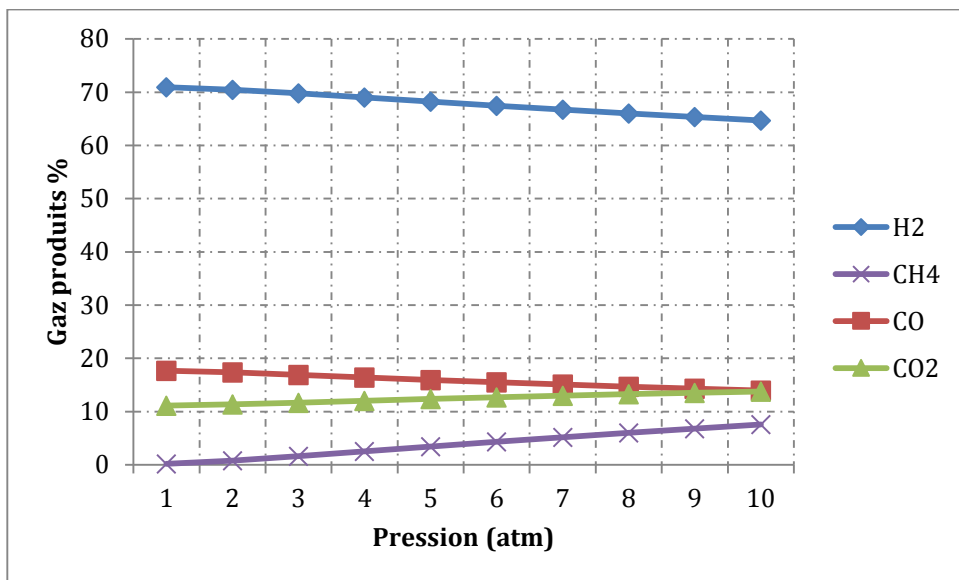


Figure 3-5 L'effet de la pression sur les produits de la réaction de reformage à la vapeur du diesel à l'équilibre

# CHAPITRE 4. L'EFFET DE LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE DU CATALYSEUR SUR SES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

## 4.1 Avant-propos

Auteurs: Ines Esma Achouri, étudiante au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur ; Clémence Fauteux-Lefebvre, étudiante au doctorat ; Nadi Braïdy, Professeur ingénieur.

Affiliation pour les quatre auteurs : Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et génie biotechnologique.

Disponible en ligne le 3 novembre 2012, publié le 30 mai 2013 dans la revue *Catalysis Today*, volume 207, pp 13-20.

## 4.2 Titre en Français:

Reformage à la vapeur du diesel : Comparaison entre deux catalyseurs d'aluminates de nickel préparés par imprégnation humide et par coprécipitation.

Contribution de l'article :

Le premier objectif de ce doctorat est d'explorer la formulation du catalyseur, pour cela il fallait tester différentes méthodes de préparation de catalyseur. Les catalyseurs ainsi produits seraient comparés au niveau caractéristique et au niveau de leur réactivité. Cet article répond à

tous les objectifs cités ci-haut. En effet, une comparaison détaillée des catalyseurs avant et après reformage a permis de montrer l'importance de la méthode de préparation du catalyseur sur ses caractéristiques physico-chimiques. D'ailleurs, un choix éclairé d'une méthode de préparation a été fait. La détermination de la nécessité de l'YSZ dans la formulation des catalyseurs faisait aussi partie des objectifs de la thèse. Les résultats de l'article ont permis de montrer qu'en absence d'YSZ, il y avait formation de phases métastables ; ce qui a particulièrement influencé la suite de la recherche.

### 4.3 Résumé de l'article en français

Un catalyseur de spinelle Ni-Al supporté sur du  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, préparé par coprécipitation et imprégnation, a été produit puis testé pour le reformage à la vapeur du diesel commercial. L'étude de l'effet de la méthode de préparation sur l'activité du catalyseur est basée sur un catalyseur breveté précédemment développé [Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2010]: le spinelle (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) supporté sur de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de la zircone stabilisée à l'yttrine (YSZ). Ce catalyseur qui n'est pas fait à base de métaux nobles avait démontré une grande activité pour le reformage à la vapeur du diesel et du biodiesel.

Les réactions de reformage à la vapeur du diesel ont été effectuées dans un réacteur à lit-fixe, avec une émulsion de diesel-eau à 760°C. Bien que les rendements catalytiques obtenus par l'utilisation des deux catalyseurs étaient similaires, les produits obtenus à la sortie étaient significativement différents. En effet, le catalyseur produit par la méthode de coprécipitation (Copr) a montré : (a) une désactivation rapide due à la cokéfaction ; (b) production de 5 fois plus de méthane que le catalyseur préparé par imprégnation humide (Impr) ; et (c) diminution de la sélectivité envers l'hydrogène. Le catalyseur Impr a montré une plus grande stabilité pour le reformage à la vapeur de l'hydrogène, sans aucun signe de déposition de carbone ni aucune perte d'activité durant la totalité du test.

Afin de corrélérer l'activité de chaque catalyseur avec ses propriétés physico-chimiques, une caractérisation complète a été effectuée sur ces deux nouvelles formulations avant et après les tests de reformage ; on compte la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (XRD), ainsi que la réduction en température programmée (TPR).

La différence d'activité significative, entre les catalyseurs Impr et Copr, durant les tests de reformage à la vapeur du diesel, est liée à la dispersion des aluminates de nickel. Les aluminates de nickel sont dispersés de façon homogène à la surface du catalyseur Impr ; tandis que pour le catalyseur Copr ils sont agglomérés en amas de grosses particules.

## 4.4 Article: Diesel Steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation

### 4.4.1. Abstract

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni-Al spinel catalysts, prepared by co-precipitation and wet impregnation, were produced, analyzed and tested on commercial diesel steam reforming. The study of the preparation method's effect on the catalytic activity, builds on a previously patented Ni-Al spinel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) catalyst supported on alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and yttria-stabilized zirconia (YSZ). This non-noble metal-based NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ catalyst demonstrated high activity for commercial diesel and biodiesel steam reforming.

Diesel steam reforming experiments were performed in a fixed-bed reactor setup, with a proprietary diesel-water emulsion mixture at 760°C. The two tested catalytic formulations



yielded the same overall conversion while the products obtained were significantly different. Thus, the catalyst produced via the co-precipitation method (Copr) (a) suffered rapid deactivation from carbon deposition; (b) produced 5 times more methane than the catalyst produced via the wet impregnation method (Impr) and (c) showed a decreasing hydrogen production. The Impr catalyst exhibited a higher stability for diesel steam reforming with no signs of carbon formation or activity loss. The difference between Impr and Copr catalyst activities is related to the Ni-aluminates dispersion: located on the surface for the Impr catalyst, whereas located in the bulk of the Copr catalyst.

In order to correlate their activities to their physicochemical properties, both new catalytic formulations presented in this work were characterized before and after steam reforming tests, using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) as well as temperature programmed reduction (TPR).

**Key words:** co-precipitation, wet impregnation, nickel catalyst, diesel steam reforming.

#### 4.4.2. Introduction

The increasing deployment and use of fuel cells in various applications are driven by our society's need for innovative energy production methods. Hydrogen is an ideal fuel for fuel cells, thus making it an invaluable energy source with increasing demand.

Liquid fuels, derived from either fossil or renewable sources, represent an attractive source of hydrogen since their distribution infrastructure is readily available. Steam reforming is the most effective method to produce hydrogen from liquid hydrocarbons with a high yield [Rostrup-Nielsen, 1984].

Although steam reforming of methane/natural gas to produce hydrogen is a well-defined and mature technology, liquid fuel reforming still encounters significant scientific and technological challenges. The financial burden of the catalysts and the lack of precise

knowledge of the deactivation pathways are two critical issues associated with this hydrogen production method. These challenges have led to a massive interest for the development of cheap, active, poison-resistant and renewable catalysts.

Noble-metal-based catalysts (Pt, Rh, Pd) are more efficient because of their long-term activity and coke resistance, but their cost is prohibitive [Azad *et al.*, 2007; Azad et Duran, 2007; Richardson *et al.*, 2003]. Nickel-based catalysts appear to be a good alternative but suffer rapid deactivation due to carbon and sulphur poisoning. Coking appears in 3 ways: (1) the diffusion of carbon into active metal crystal causing its detachment, then carbon filament growth from the detached metal (whisker carbon), (2) hydrocarbon cracking at high temperatures (pyrolytic carbon), (3) polymerisation of hydrocarbons (encapsulating carbon) [Rostrup-Nielsen, 1984; Rostrup-Nielsen et Sehested, 2001]. [Wang *et al.*, 2007], reported that coking is due to the support acidity, while [Li *et al.*, 2006], attributed this problem to the nickel particle size, especially for those larger than 12  $\mu\text{m}$ .

We have previously reported that a Nickel-Alumina, supported on alumina and yttria-stabilized zirconia catalyst ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ ) [Fauteux-Lefebvre, 2010; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2011], prepared by wet-impregnation, demonstrates a high diesel conversion and a noticeable poison resistance when compared with the traditional  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$  catalyst. This catalyst remains stable for more than 14 hours of laboratory testing, at  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  molar ratios as low as 1.9 without any significant carbon deposition. Although the catalyst is extremely efficient for diesel and biodiesel steam reforming, questions remain concerning possible interactions between the active metal and support.

In addition to the catalytic metal used, the production method also has an impact on the catalyst's performance. Several studies [Campanati *et al.*, 2003; Perego et Villa, 1997; Rostrup-Nielsen, 1984], reported that one of the most important parameters is the preparation procedures of the catalyst. It is known that the catalytic activity and selectivity are strongly affected by several physicochemical features such as total surface area, total pore volume and metal distribution.

Both wet impregnation and co-precipitation methods are reported in the literature for Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst preparation [Erhan Aksoylu et İlsenÖnsan, 1997; Li *et al.*, 2006]. Impregnation is the procedure of adding a precursor of the active phase to a solid support, which is then dried to remove the imbibed solvent. The second method is based on forming a crystalline precipitate via three steps: supersaturation, nucleation and growth. The occurrence of these steps is controlled by the temperature and pH of the dispersion. [Campanati *et al.*, 2003]. [Erhan Aksoylu et İlsenÖnsan, 1997], compared a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by co-precipitation and impregnation. They demonstrated that, in a carbon monoxide hydrogenation reaction, the co-precipitated catalyst produced higher hydrocarbon levels attributed to a higher level of metal/support interaction. The authors also noticed that co-precipitation catalyst had a homogeneous Ni distribution and suffered from lower specific surface loss than the impregnated catalyst. Work by [Liu *et al.*, 2008], also showed that the co-precipitated catalyst used for Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst preparation provides higher surface, and better nickel distribution than the impregnation method, leading to lower carbon deposition.

Chen and Wang [Chen *et al.*, 2008; Wang et Wang, 2009], also studied the influence of the preparation method on Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> catalyst structure and performance for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming; they both concluded that more active metal cations enter the support lattice with the co-precipitation method. Chen et al. [Chen *et al.*, 2008], related the active metal cation content of the lattice to the resistance of the catalyst to carbon deposition; they showed that the incorporation of the active metal in the solid solution provides stronger metal-support interactions, and accelerating the catalytic steps, thus leading to a more active catalyst. However, Wang et al. [Wang *et al.*, 2007], attributed the higher catalytic activity of the co-precipitated catalysts to their higher specific surface and pore volume than the ones prepared by wet impregnation.

In this paper, two Ni-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, prepared respectively by co-precipitation and wet impregnation techniques, are compared in order to correlate the catalytic activity with the catalyst properties. The results will contribute to the optimization and eventual commercialization of the catalyst.

The catalyst's physical and chemical properties are examined before and after diesel steam reforming tests, by several characterization techniques, including scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and various temperature programmed analyses. The characterization was performed before and after diesel steam reforming tests.

### 4.4.3. Material and methods

#### *a) Catalyst preparation*

Nickel-Alumina catalysts of 5% weight Ni loading were prepared by co-precipitation and wet-impregnation methods, according to methods similar to those reported in the literature [Campanati *et al.*, 2003; Perego et Villa, 1997] and will be referred to as Copr and Impr, respectively.

Impr-Ni-Al catalyst on an alumina support was prepared by adding an aqueous nickel nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar) solution to gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , specific surface =  $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Alfa Aesar) suspended powder. The detailed procedure is presented in Figure 4-1.

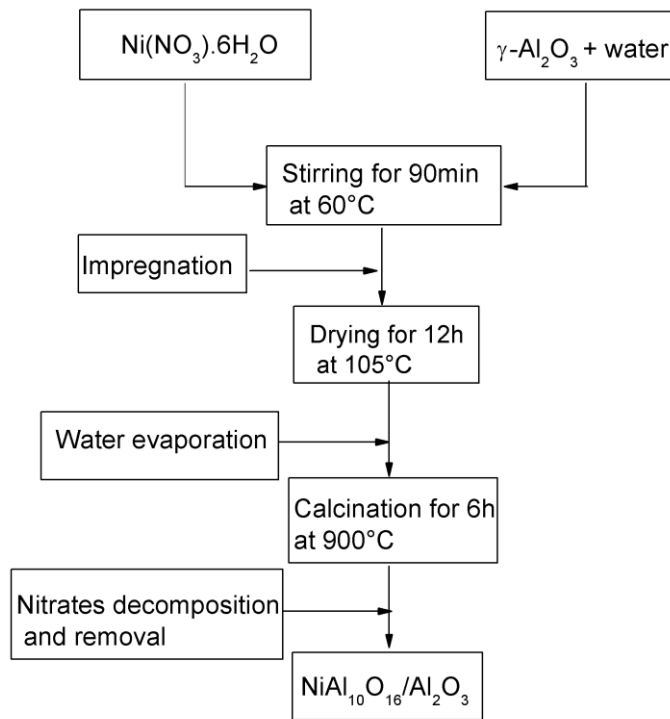


Figure 4-1: Typical procedure for Impr-Ni-Al catalyst processing using the wet impregnation method.

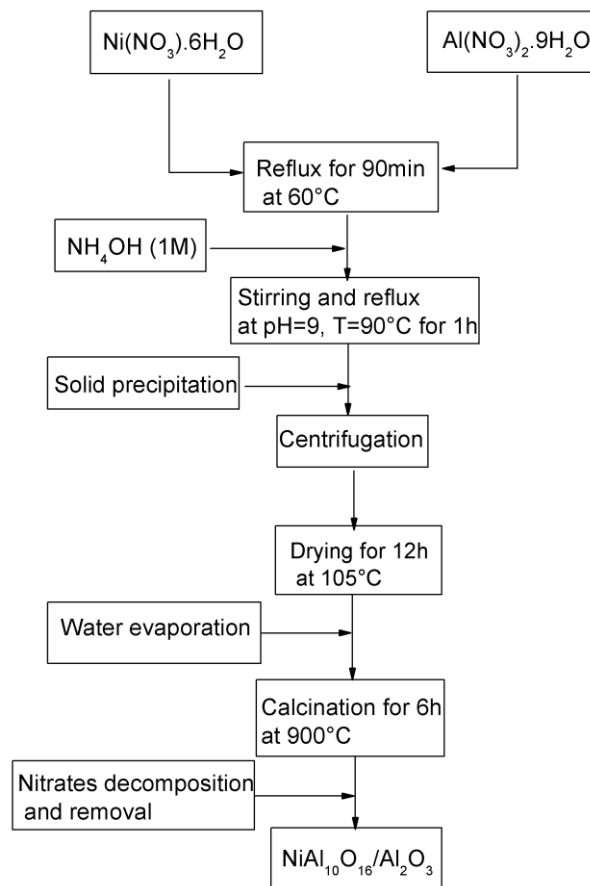


Figure 4-2: Typical procedure for Copr-Ni-Al catalyst processing using the co-precipitation method.

The co-precipitation method, used to prepare the Copr-Ni-Al catalyst, involved mixing  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and aluminum nitrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar) precursor solutions. A solid precipitate was then formed by adjusting pH and temperature. A detailed process flow chart for Copr-Ni-Al catalyst preparation is presented in Figure 4-2.

## ***b) Catalyst characterization***

The catalysts were first examined using SEM before and after reforming tests, using a Hitachi S-4700 field emission gun (FEG) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) with an Oxford EDXS detector and ultra-thin ATW2 window. Fresh catalyst samples were deposited on carbon double-face tape for SEM and EDXS analysis, and were replaced by silicon supports for used catalysts in order to analyze carbon deposition. The particle size distributions of both fresh and used catalysts were characterized and compared using Laser diffraction (Malvern Mastersizer 2000).

X-ray diffraction analysis (XRD) was also conducted on both fresh and used catalysts. To perform this analysis, each catalyst powder was first mixed with Paratone Oil to obtain a sample with a paste-like consistency. Then, it was cut to approximately  $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , placed on a steel needle and mounted on a Bruker APEX DUO X-Ray diffractometer. Then, 6 correlated runs with Phi Scan of  $360^\circ$  and exposure times of 360 seconds were collected with the Cu micro-focus anode ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ) with the CCD APEX II detector at distance of 150 mm. The acquisition was handled with the XRW2 Eva Bruker software to produce the X-Ray powder pattern from  $\sim 7$  to  $80$  degrees  $2\text{-}\theta$  range. The pattern was treated with Diffrac Eva version 2.0 from Bruker and the matching was performed using the International Center for Diffraction Data (ICDD®) PDF-2 (2011) Release.

Specific surface area was determined using the multipoint Brunauer Emmet and Teller (BET) method. Nitrogen adsorption was measured using an Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020, Micrometrics).

Thermogravimetric analysis (TG) was also performed, using a Setsys 24 Setaram. In the TGA experiments, the sample was heated in  $20\% \text{O}_2/\text{argon}$  from  $20$  to  $1000^\circ\text{C}$  at  $10\text{C}/\text{min}$ .

Temperature-programmed reduction (TPR) profiles of the fresh catalysts were obtained using a Chemisorb 2750 with TPx option from Micromeritics, equipped with a thermal conductivity detector (TCD). The TPR procedure was performed by heating around  $0.3\text{g}$  of the sample in a

reducing atmosphere: the temperature was increased from 25°C to 1100° at a constant rate of 5°C/min, under a gaseous flow of 10% v/v H<sub>2</sub>/Ar and a flow rate of 33 ml/min (STP). The effluent gas from the sample was first passed through a cold trap to remove the H<sub>2</sub>O produced and analysed with the TCD to measure the amount of hydrogen consumed.

### *c) Catalyst activity evaluation*

The catalysts were tested for 12 hours of diesel steam reforming tests. A detailed description of the reactor assembly as well as mass balance calculations on both reactants and products is provided in a previous publication [Fauteux-Lefebvre, 2010]. Briefly, the catalytic performance of both catalysts was tested using a fixed-bed reactor setup with 1.5 g of catalyst powder dispersed in a 6 cm quartz wool bed, and then placed in the middle of a 120cm reactor length. A feed mixture of diesel and water emulsion with H<sub>2</sub>O/C = 1.9 molar ratio was vaporized in the preheating area of the setup at 550°C, before entering the steam reforming reaction zone. Argon was introduced with the mixture as a carrier gas, the gas hourly space velocity (GHSV) being approximately 25 000 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> at a temperature of 760°C. Reforming products were analyzed using gas chromatography (GC, Varian CP-3800). The calculation of the conversion was based on the total amount of carbon according to equation (4.1).

$$X = \frac{N_{CO_{out}} + N_{CO_2_{out}} + N_{CH_4_{out}}}{N_{C_mH_n_{in}} \times m + N_{surfactant_{in}} \times l} \quad (4.1)$$

With  $N_i$  the total amount of moles for each component

A detailed description of the reactor assembly as well as mass balance calculations on both reactants and products is provided in a previous publication [Fauteux-Lefebvre, 2010].



#### 4.4.4. Results

Copr and Impr catalysts were analyzed by XRD, SEM and EDXS. The analyses were carried out before and after diesel steam reforming. In addition, the fresh catalysts were analysed by TPR, BET surface area and particle size distribution (SD). Both used catalysts were analysed and compared using TG analysis. The findings are summarized in Table 4-1 compares Copr and Impr catalyst characterization and their catalytic activity test results.

Table 4-1 Comparison of fresh and used catalyst properties and activities.

Catalyst	<b>F-Impr</b>	<b>F-Copr</b>	<b>U-Impr</b>	<b>U-Copr</b>
XRD	NiAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni; NiAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> ; NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	Ni; NiAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
SEM/ EDXS	Aluminate phase identification; phase homogeneously distributed at the surface.	NiAl <sub>10</sub> O <sub>16</sub> particles obvious.	Unchanged surface/ No carbon detected	Rough surface Carbon deposition (CNF)
BET	79 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	134 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	-	-
Reforming	Stable activity for 12h.	Unstable activity: Activation stage (2h) Stable period (4h) Deactivation stage (7h)	-	-
SD	Homogeneous around 80 $\mu$ m	Large distribution: 10~ 800 $\mu$ m		

---

TGA	-	-	Mass loss at 600°C: CNF oxidation	No significant mass loss at 600°C
-----	---	---	-----------------------------------	-----------------------------------

---

***a) XRD results***

A comparison of the powder XRD patterns of the Copr and Impr catalysts before and after steam reforming tests is presented on Figure 4-3.

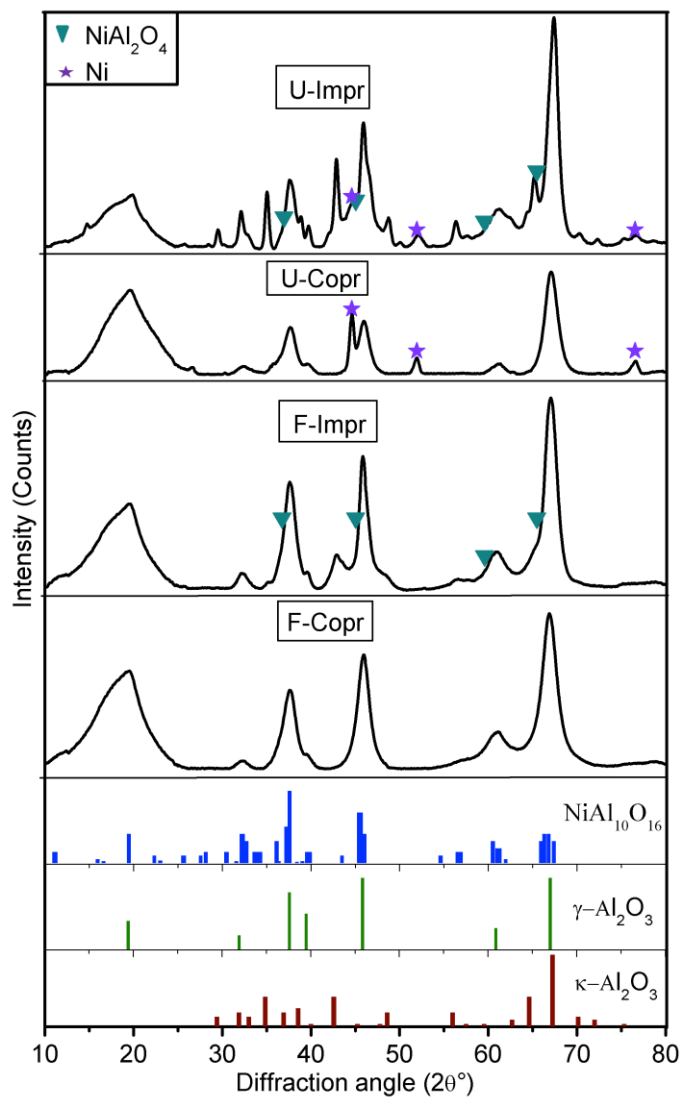


Figure 4-3 XRD patterns of fresh and used catalysts.

A close examination of the XRD analysis results of both catalysts before reforming reveals two major phases:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalyst support; PDF No: 00-010-0425) and NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> (PDF No: 00-037-1292) [Bassoul et Gilles, 1985], a metastable phase found in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO system. Upon annealing, this metastable phase crystallizes from the solid solution domain of the spinel

phase [Bassoul et Gilles, 1985]. These two phases are observed in both catalysts, before and after 12-hour diesel steam reforming tests.

An additional peak assigned to a second alumina phase ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) appears at 42.5° (PDF No:00-001-1305) in the pattern of the F-Impr. A larger fraction of  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is detected in the U-Impr, which indicates that at 760°C for 12 h,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fraction increases. This alumina phase is not detected in F- or U-Copr catalysts, demonstrating that alumina precursor used for the F-Copr transforms homogeneously and entirely to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during calcination step.

Another noticeable difference between the F and U-Impr catalyst is the significant presence of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peaks ( $2\theta = 45^\circ, 59.6^\circ, 65.5^\circ$ ; PDF No: 00-001-1299) after reforming; a shoulder corresponding to this phase appears in the F-Impr at 59.6° and 65.5°, but this phase is only marginally detected before reforming.

Reduced nickel is also identified in both used catalysts at  $2\theta = 44.6^\circ, 51.9^\circ$  and  $76^\circ$  (PDF No:01-070-0989). Relative intensity of the observed metallic nickel peaks is higher than NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> in the U-Copr catalyst, but 3 times lower than NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> in the U-Impr catalyst.

### ***b) Morphology of fresh catalysts***

SEM and EDXS analysis were used to investigate the catalyst morphology and dispersion on the alumina surface as shown in Figure 4-4a and Figure 4-4b, respectively, for the Copr and Impr catalysts. Both catalysts present faceted grains, however Impr catalyst seems to exhibit a broader size distribution than the Copr catalyst. The backscattered electron micrograph (BSE) in figure 4a reveals the chemical contrast of NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> particles deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. Two particle shades are observed: the small bright particles are associated with NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub>, while the larger and darker particles are Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> particles are juxtaposed to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and also deposited on its surface.

In the BSE-SEM micrograph (Figure 4-4b), the F-Imp catalyst appears agglomerated with no chemical contrast. However, the EDXS analyses performed on several spots of the catalyst surface demonstrates that Ni is present in the entire surface (Figure 4-4a). EDXS analysis executed on bright grains is consistent with the presence of nickel and alumina. No nickel was detected in the darker surface, confirming the BSE interpretations

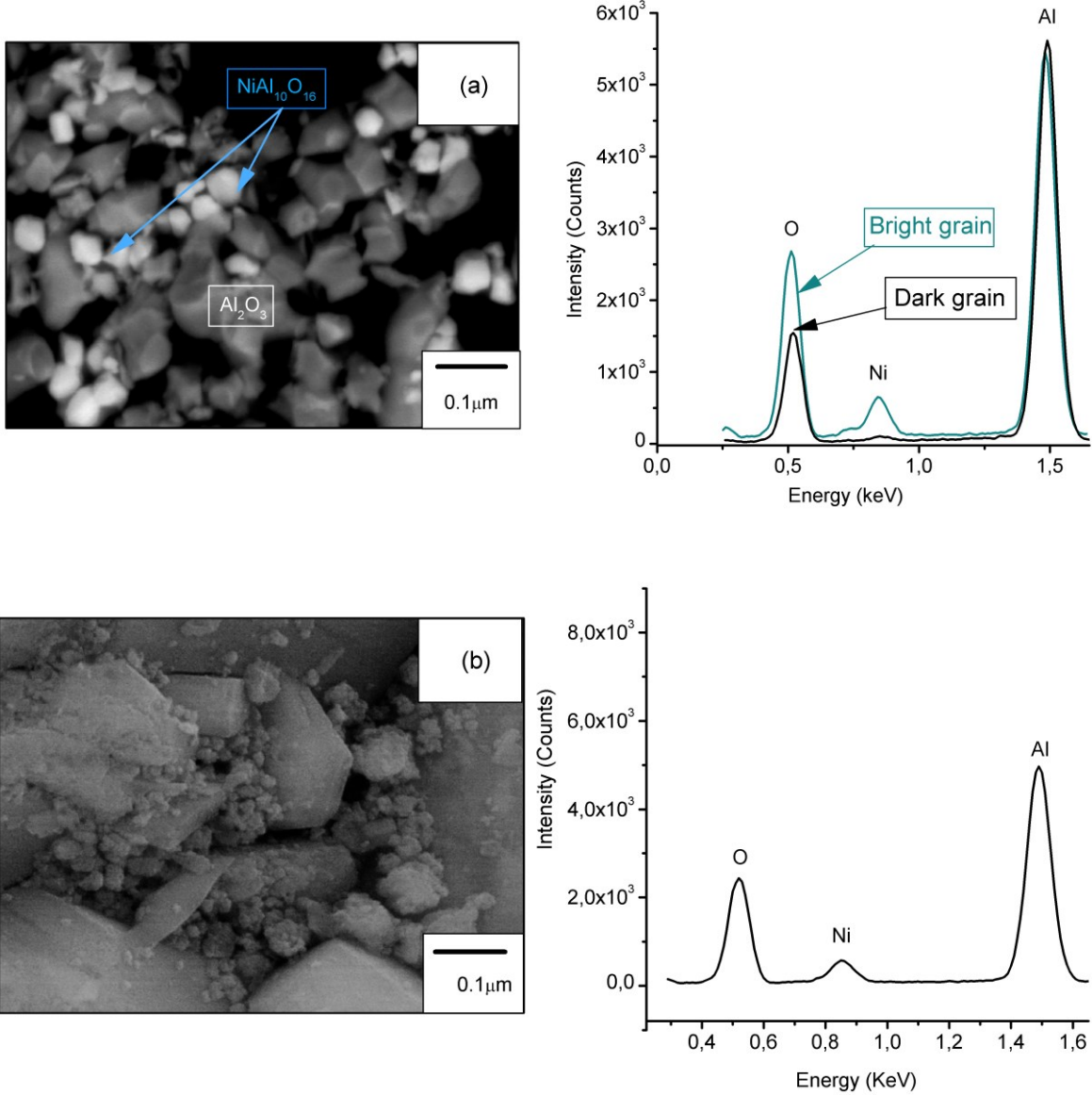


Figure 4-4: BSE-SEM images showing chemical contrast for Copr catalyst and EDXS analysis of (a) Copr catalyst and (b) Impr catalyst.

To complete the morphology comparison of fresh catalysts, their particle size distributions have been evaluated; results are presented on Figure 4-5. The analysis demonstrates that Impr catalyst particles size distribution is significantly narrower (around a mode of 80 $\mu\text{m}$ ) than that of the Copr catalyst, which is composed of particles ranging from 10 to 800 $\mu\text{m}$ .

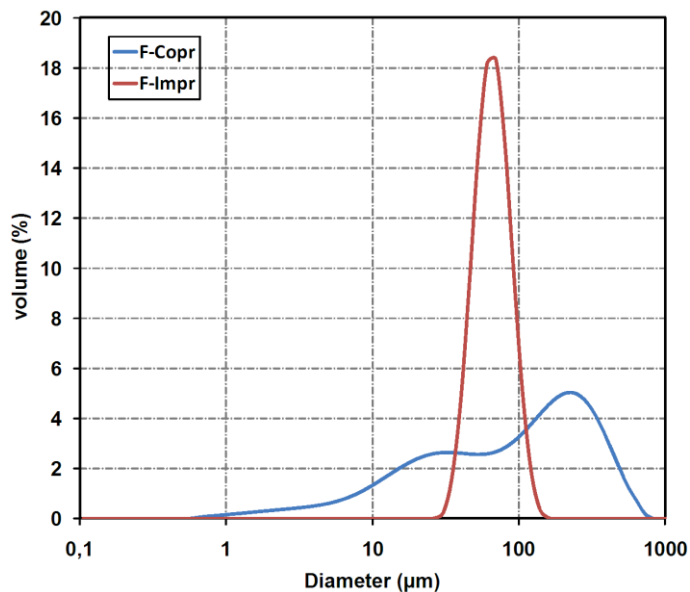


Figure 4-5 Size distribution comparison of F-Copr and F-Impr catalysts

### *c) Diesel steam reforming tests*

Catalytic activity is related to the reducibility of the catalyst, the surface area and the active metal dispersion. Steam reforming tests (Figure 4-6 and Figure 4-7), using both F-Copr and F-Impr catalysts, were performed to correlate the catalytic activity to the catalyst properties. The dotted lines report reproducibility tests results. Reproducibility has been tested during the first 3.5h in order to confirm the existence of phases S1 and S2. After this time the GHSV has been

increased to test the limits of the system and this part of the work is not yet finished and out of the scope of this paper

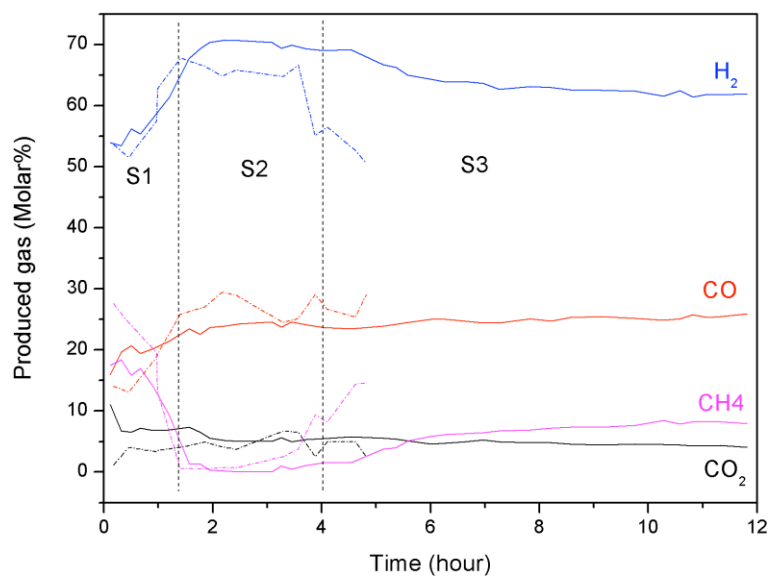


Figure 4-6: Diesel steam reforming tests using F-Copr catalyst (SI: activation stage, SII: stability stage, SIII: deactivation stage). The dash dotted lines correspond to reproducibility test. Reactions conditions ( $H_2O/C = 1.9$ ;  $GHSV = 25\ 000\ cm^3\ h^{-1}\ g^{-1}$ ;  $T = 760^\circ C$ ).

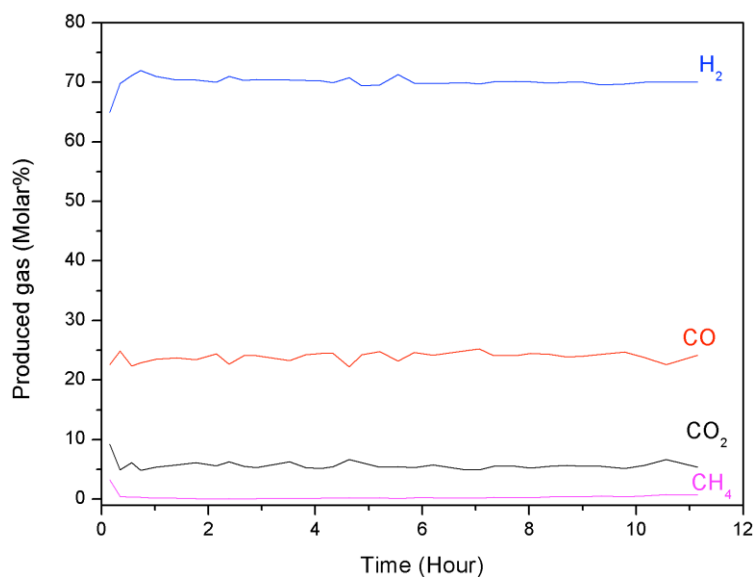


Figure 4-7: Diesel steam reforming test using F-Impr catalyst. Reaction conditions ( $H_2O/C = 1.9$ ;  $GHSV = 25\ 000\ cm^3\ h^{-1}\ g^{-1}$ ;  $T = 760^\circ C$ ).

F-Copr catalyst activity was unstable during diesel steam reforming, showing 3 stages (Figure 4-6). Alternatively, The F-Impr catalyst remained active and stable for the duration of the experiment.

In order to verify how close the results of the experiments to chemical equilibrium are, thermodynamic calculations were performed using Fact Sage software based on the Gibbs energy minimization. Since diesel is composed of a complex hydrocarbons mixture, a LECO SC632 elemental analysis was performed to estimate its carbon and hydrogen content. The LECO analysis-derived general formula used for the simulation is  $C_{12}O_{26}$ . A comparison between the experimental results and theoretical thermodynamic calculations is presented in figure 7.

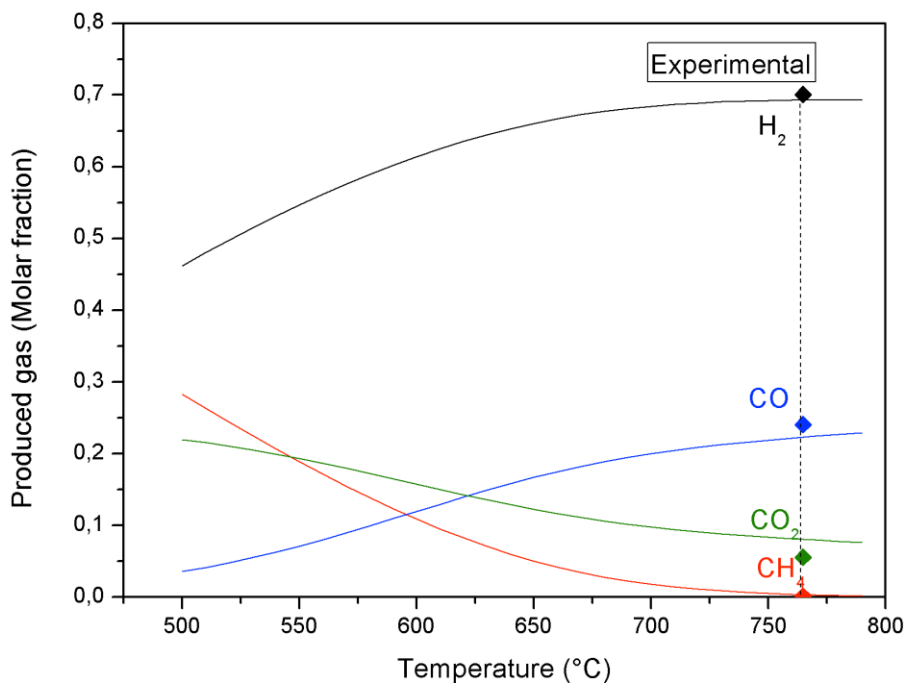


Figure 4-8: Comparison of experimental results (diamond points) with diesel steam reforming results at chemical equilibrium.



**d) Morphology of used catalysts**

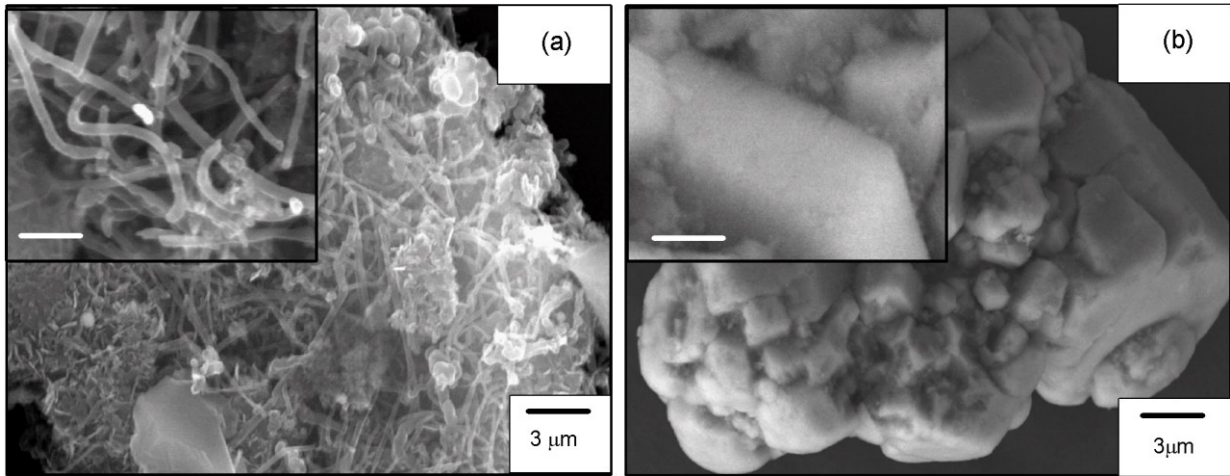


Figure 4-9: SEM micrographs of catalysts following steam reforming tests: (a) U-Copr catalyst (magnified inset scale bar: 0.4 μm) (b) U-Impr catalyst (magnified inset scale bar: 0.1 μm).

The SEM micrographs of both catalysts after 12-hour diesel steam reforming tests are compared in Figure 4-9. A small fraction of U-Copr particles exhibited a rough surface texture, showing carbon filament deposition on some grains. The remaining particles were surrounded by whisker carbon as depicted in Figure 4-9. The bright particles appearing at the tips of some carbon nanofilaments (CNF) are Ni or nickel carbides particles from which CNF grow [Pham-Huu *et al.*, 2006; Rinaldi *et al.*, 2009]. SEM and EDXS analyses confirm the absence of carbon deposition on the U-Impr surface. In order to confirm these results, TG analysis was performed on both used catalysts; results are presented in Figure 4-10.

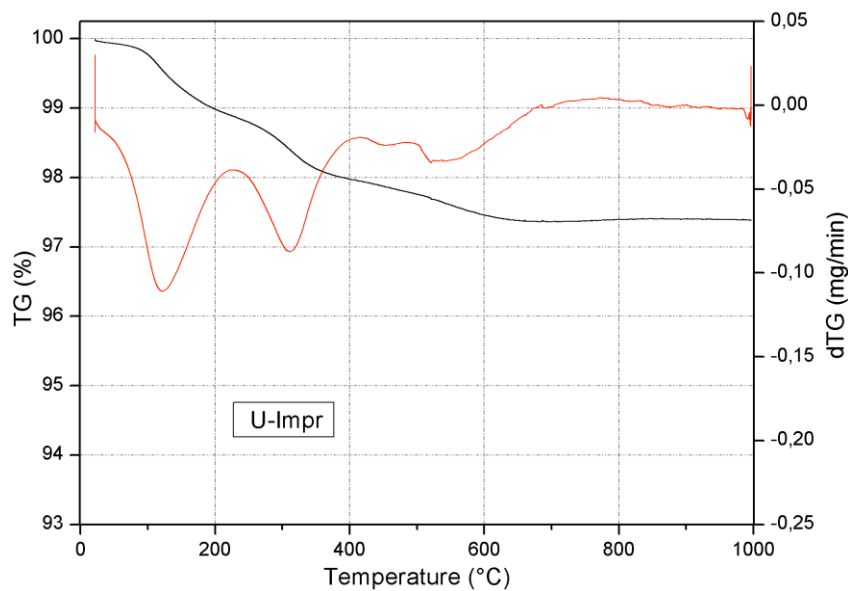
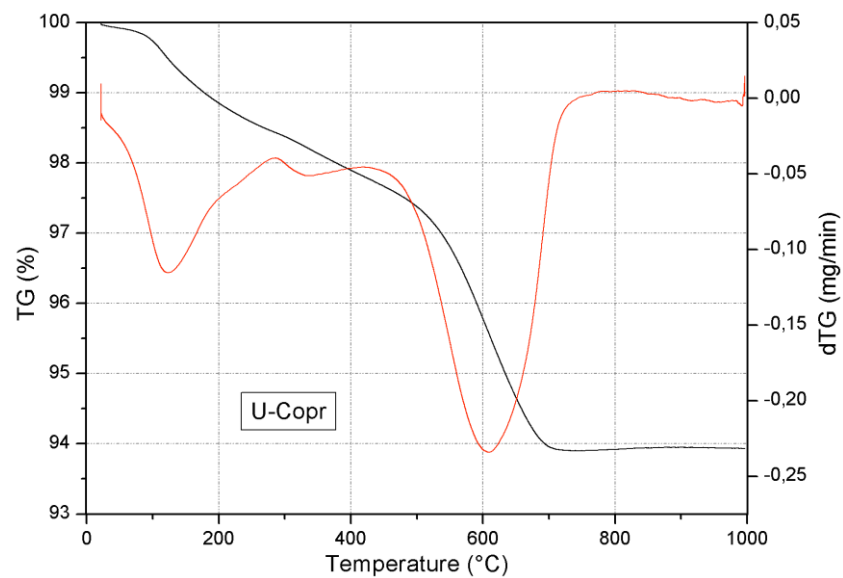


Figure 4-10 TG analysis of U-Copr and U-Impr catalysts. The black and red lines represent TG and derivative thermogravimetric (DTA) curves, respectively.

From Figure 4-10 it is obvious that only U-Copr catalyst sample contains carbon. A weight loss around 600°C is noticed in the case of the U-Copr sample; which this is typical of CNF oxidation. The carbon deposited at the surface of the U-Copr was not fully quantified because

both catalysts' samples contained quartz wool from the reactor fixed bed; nevertheless, this goes beyond the scope of this work.

#### 4.4.5. Discussion

Steam reforming tests, performed with same composition but prepared by different methods catalysts, showed different catalytic behaviour.

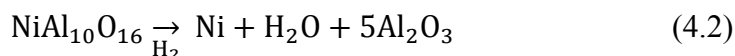
Reforming using Copr catalyst showed 3 activity stages: for the first 2h (stage I), hydrogen production increases from 50 to 70% v/v in the products; this is characterized as an “activation step”. The optimal H<sub>2</sub> production is reached after 2 hours, at the beginning of stage II and lasts for approximately 4 hours. The stability and the high activity during stage II is attributed to the presence of metallic Ni, formed according to reaction (4.2). The higher Ni:NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> ratio of U-Copr (Figure 4-3) is coherent with the reduction of NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> phase to metallic nickel. NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> reduction is related to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acidic behaviour, which leads to higher surface labile H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> concentrations, thus promoting reduction.

It has been widely demonstrated in the literature [Rivas *et al.*, 2008; Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002; Seo *et al.*, 2010a], that nickel catalysts are very active but suffer from severe deactivation in steam reforming reactions due to carbon deposition [Rostrup-Nielsen et Sehested, 2001]. Stage III of the Copr catalyst exhibits an activity loss with time (decrease in H<sub>2</sub> with concomitant increase in methane concentration in the products). Stage III of the Copr catalyst is typical of the deposition of carbonaceous materials on the active sites, making them inaccessible for reforming reactions. The deposited carbon is obvious from the SEM micrographs (Figure 4-9a). Metallic Ni is the major reason of carbon formation and deposits at the surface of the catalyst. When equation (4.3) is dominant, there is no (or very small) formation of metallic Ni and, consequently, there was no carbon found on U-Impr.

The F-Impr catalyst behaved differently: not only did the diesel steam reforming reaction produce 70% v/v H<sub>2</sub> and only 0.25% v/v of methane for the entire duration of the test, but the

conversion was also stable for 12 hours without showing any sign of deactivation. This improved behaviour is explained by the occurrence of a higher fraction of spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) after reforming. The stability of the catalyst reflects that of the spinel phase, known to be stable in these conditions [10],  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  decomposes according to reaction (4.3) in presence of a small fraction of spinel found in the F-Impr [Perepezko, 2004]. It appears that the spinel particles present in F-Impr act as seeds for further spinel growth upon the decomposition of  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  and favours the reaction predicted by the bulk phase diagram [Levin et McMurdie, 1975].

The formation of spinel in the F-Impr catalyst might be related to the local concentration of Ni in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix. F-Copr catalyst specific surface area is nearly double of the F-Impr catalyst; this leads to lower Ni local concentration. This is corroborated by lower probability of spinel and higher probability of  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  formation, due to higher surface-to-volume ratio leading to stabilization of the metastable phase ( $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ ). To check this hypothesis we have proceeded to the formulation of a co-precipitated and an impregnated catalyst with higher Ni content; as expected, higher Ni content led to higher spinel concentration in the case of the impregnated catalyst.



The activation step (stage I) is only observed while using F-Copr catalyst because of its chemical and textural properties. The co-precipitation method appears to lead to a better dispersion of the nickel species and a stronger interaction between nickel species and the solid solution. In order to confirm this assumption, BET specific surface area and temperature programmed reduction (TPR) analyses, were performed. The measured BET is  $138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  for the Copr catalyst and is  $79 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  for the Impr catalyst. These results are in agreement with the

literature [Li *et al.*, 2006], showing that a co-precipitation method provides a higher surface area than an impregnation method. The Ni loading is the same for both catalysts but the total surface area is 2 times larger for the Copr catalyst (BET results). It is thus preferable (more representative) to consider the ratio of active metal to total surface ( $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}:\text{Area}$ ) rather than simply the Ni loading.

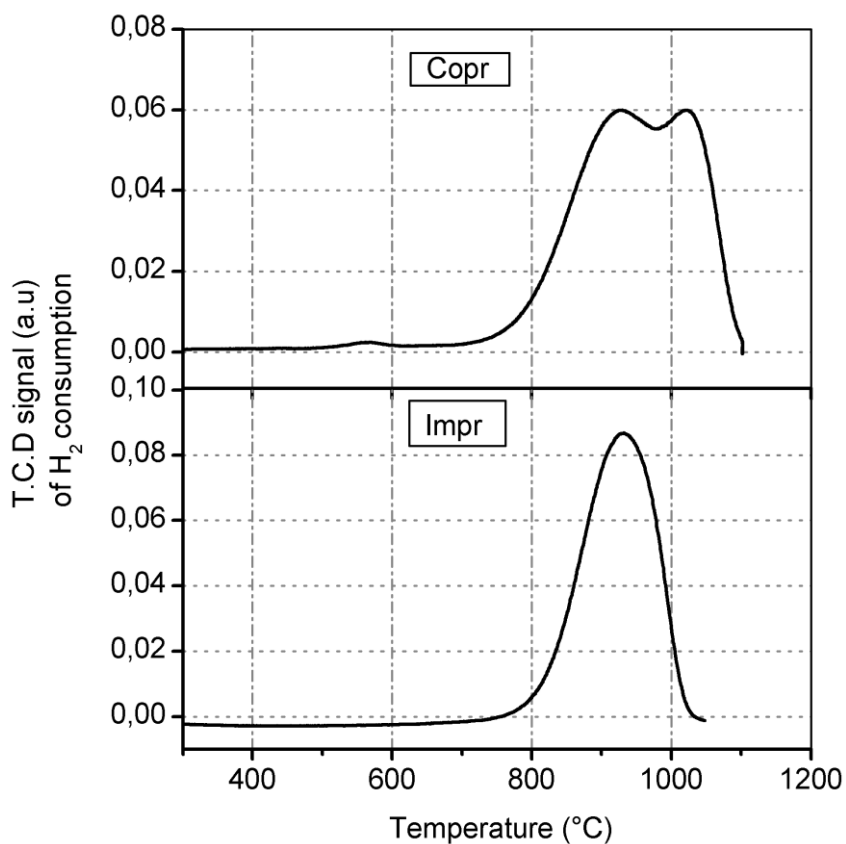


Figure 4-11: TPR profiles of F-Copr and F-Impr catalysts.

TPR analysis shows one reduction peak for Impr catalyst centered at 920°C (Figure 4-11), which is attributed to the reduction of  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  and  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [Li *et al.*, 2006; Seo *et al.*, 2009]. However, two overlapping reduction peaks are observed for the Copr catalyst centered

at 920°C and 1050°C. This first peak is ascribed to surface reduction while the second is attributed to the reduction of bulk nickel in the  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ . In the Copr catalyst, the surface  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  is easily reduced at 920°C while higher temperatures are required to activate reduction of the bulk Ni trapped in the bulk Ni-aluminate. In the Impr catalyst, the Ni-containing species are exclusively at the surface and yield only one TPR peak.

This last observation is consistent with the BET results and SEM observations;  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  is dispersed in the bulk of alumina in the Copr catalyst, while it is only deposited on the surface in the Impr catalyst (

Figure 4-12). In the Copr catalyst, a large fraction of the  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  particles are buried under the alumina surface and not entirely available for catalytic actions. As shown in steam reforming tests (Figure 4-6Figure 4-7), the surface dispersion of Ni-containing species in the Copr translates into reduction of Ni-species at the beginning of the reforming.

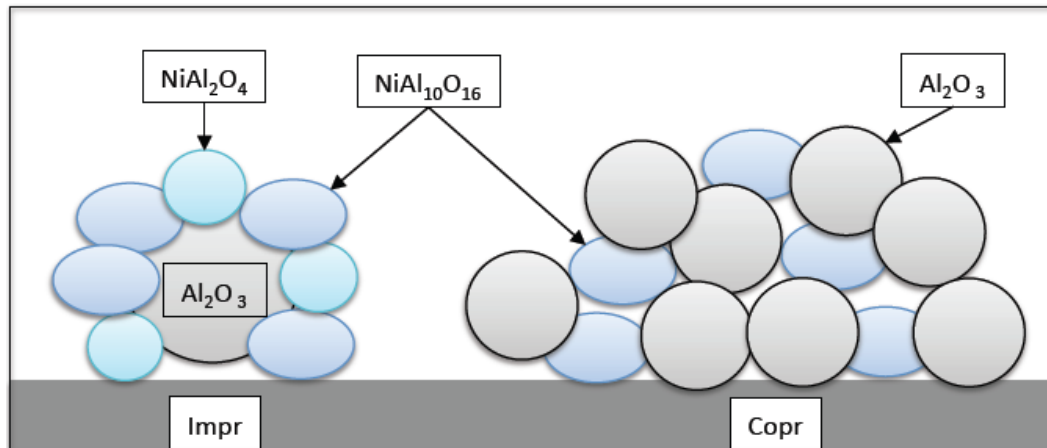


Figure 4-12: Schematic representation of active metal dispersed on the support in Copr and Impr catalyst.

The difference between TPR analysis results for Copr and Impr catalysts highlights the influence and importance of the preparation method and its impact on the interaction between the active metal and the support.

An XRD analysis was performed on the catalysts after TPR to ensure that the reducing conditions were similar to those of the reforming tests (Figure 4-13). The same phases were found in the TPR-spent specimen as in the reforming-spent catalysts. Nevertheless, a higher Ni ratio was found in the TPR-spent Copr catalyst, which is consistent with a higher extent of reaction (1). It should be noted that aluminate-related peaks are still identified after TPR at 1000°C. Their presence could be related to the total length of the reduction procedure, and since the reduction rate was 5°C/min, the kinetics for a complete reduction reaction even at 1000°C was not fast enough.

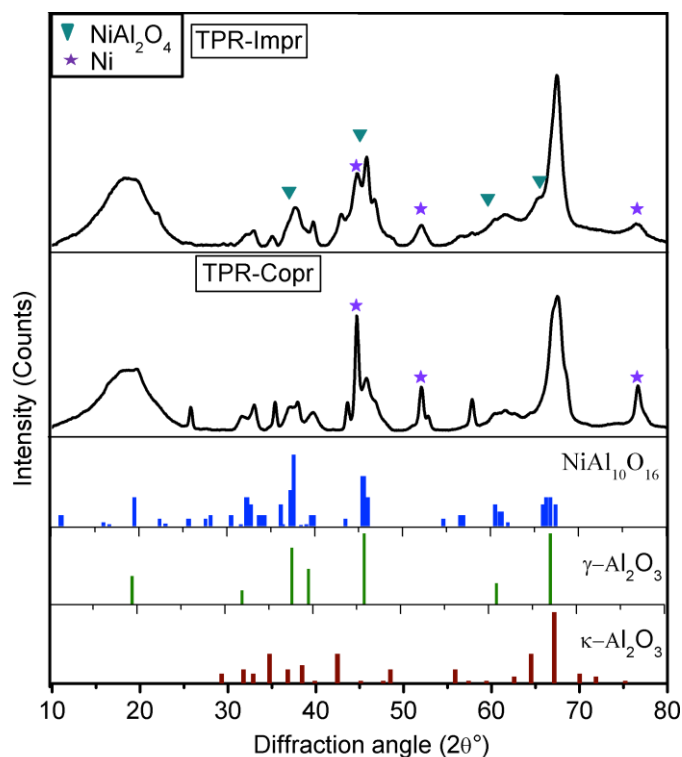


Figure 4-13: XRD patterns of Copr and Impr catalysts after TPR analysis.

#### 4.4.6. Conclusion

Ni-Al catalysts supported on alumina were synthesized by wet-impregnation and co-precipitation methods in order to evaluate their efficiency in diesel steam reforming. The properties of these catalysts were examined by several characterisation methods, and correlated to their catalytic activity for commercial diesel steam reforming. Both preparation methods resulted in catalysts showing a metastable 'NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub>' phase supported on alumina. However, impregnated catalyst showed a second active spinel 'NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>' phase, which grows at the expense of the metastable phase, under reforming conditions. This spinel phase has been proven to be very active and coke resistant for several hours as in the case of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ-supported catalyst [Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2011]. Although the co-precipitation method provided a more homogeneous catalyst with higher surface area than impregnation method, the Impr-Catalyst exhibited a higher catalytic performance and stability over time than the Copr-Catalyst. The main phenomenological reason for this different behaviour is thought to be the higher carbon formation/deposition tendency shown by the Copr-Catalyst. This tendency is attributed to the way the NiAl<sub>10</sub>O<sub>16</sub> is formed and dispersed in the catalyst matrix. This study demonstrates that the relative quantities, as well as relative reactivity of the Ni species, are influenced by the preparation method and are reflected in their different behaviour during diesel steam reforming.

#### 4.4.7. Acknowledgements

The authors are indebted to National Science & Engineering Research Council of Canada (NSERC) Solid Oxide Fuel Cells Strategic Research Network and the Government of Canada (Vanier Graduate Scholarships) for funding related to this project. The technical contributions of Mr. Henri Gauvin, Mr. Jacques Gagné, Mr. Daniel Fortin, Mrs. Irène Kesley and Stéphane



Gutierrez are gratefully acknowledged. Special thanks to Prof. Ryan Gosselin for reviewing the manuscript.

#### 4.4.8. Caractérisation complémentaire

Des analyses complémentaires, du catalyseur Impr après reformage, ont été entreprises afin de caractériser le carbone à la surface d'un catalyseur non désactivé. Pour cela, un catalyseur imprégné qui a été testé pendant 84h pour un test de reformage à la vapeur du diesel a été analysé par TEM. Premièrement, les résultats présentés à la Figure 4-14, confirment ceux de l'analyse DRX qui montrent la présence de deux types d'alumines. La Figure 4-14a montre une alumine très désordonnée qui représente la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; tandis que la Figure 4-14b expose une alumine beaucoup plus ordonnée à croissance hexagonale qui représente la  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les images TEM présentées à la Figure 4-14c et Figure 4-14d, ont permis de détecter la formation de carbone, celui-ci entourant les particules de nickel métallique qui se forment par dissociation du spinelle durant les tests de reformage. La taille des particules de nickel métallique est inférieure à 50 nm ; ceci pourrait expliquer la durée de vie du catalyseur et particulièrement la présence de Ni dans le catalyseur après plusieurs heures de reformage. La petite taille des particules de nickel métallique permet la reformation du spinelle, lorsque celles-ci se trouvent dans le réseau de l'alumine. Toutefois, les particules de nickel qui se trouvent à l'extérieur d'un réseau d'alumine sont entourées d'une couche de carbone, plus ou moins épaisse, qui peut engendrer leur désactivation. Il est à noter que la microscopie électronique à transmission n'a pas permis de distinguer les particules de spinelle de celle de l'alumine lorsque le catalyseur est frais.

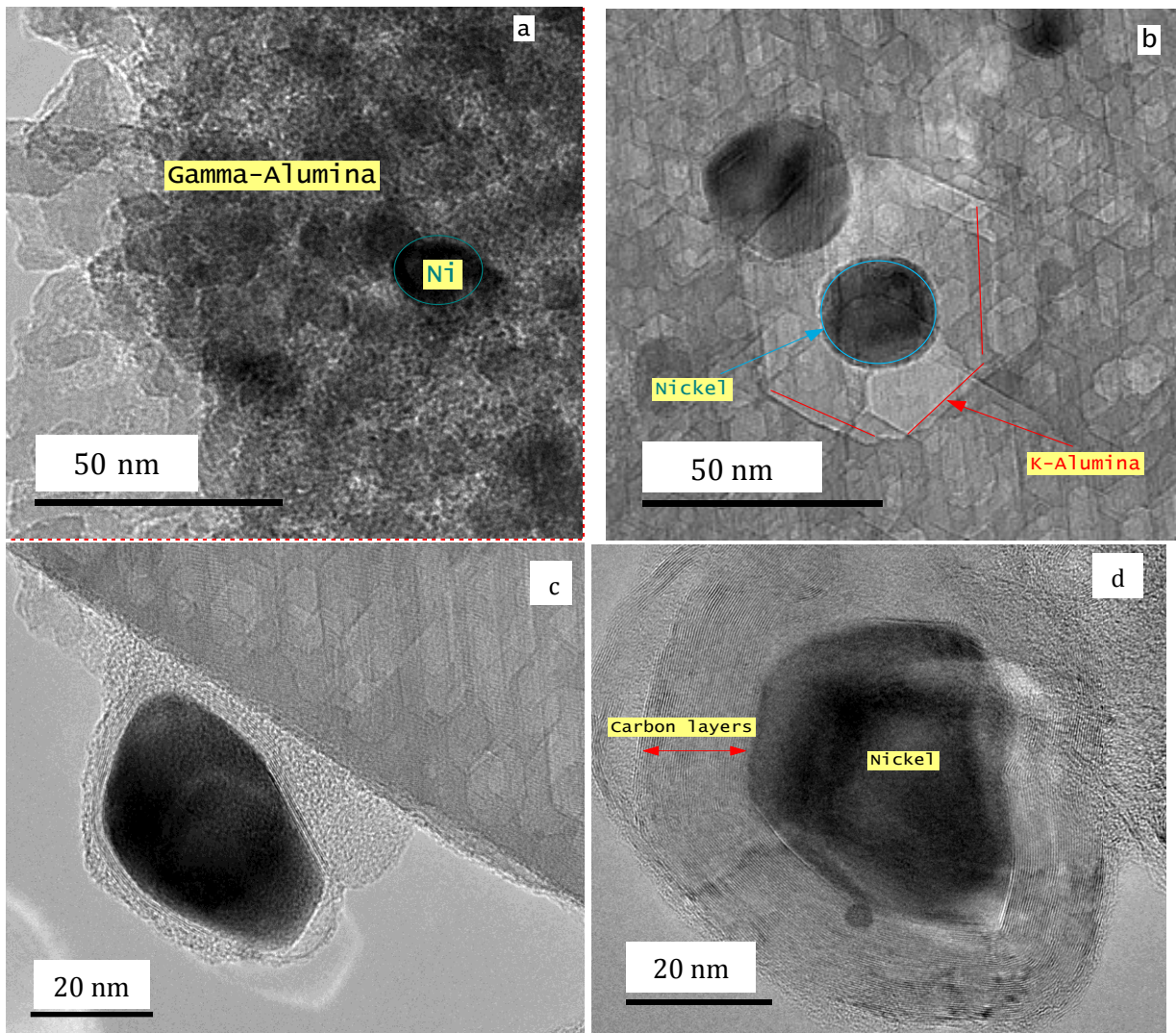


Figure 4-14 images TEM du catalyseur Impr après test de reformage: (a) particule de Ni à l'intérieur de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) particule de Ni à l'intérieur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) particule de Ni isolée à l'extérieur de l'alumine; (d) particule de Ni isolée entourée de plusieurs couches de carbone.

# CHAPITRE 5. INTERACTION CATALYSEUR/SUPPORT ET L'EFFET DU CO- SUPPORT

## 5.1 Avant-propos

Auteurs : Ines Esma Achouri, étudiante au doctorat ; Nicolas Abatzoglou, Professeur ingénieur ; Nadi Braidy, Professeur ingénieur; Samuel Bastien, étudiant au doctorat, et Jasmin Blanchard étudiant au doctorat.

Affiliation pour les quatre auteurs : Université de Sherbrooke, Département de génie chimique et génie biotechnologique.

Disponible en ligne le 06 mars 2015, publié en mai 2015 dans la revue Applied Catalysis A : General, volume 497, pp 42-50.

Titre en Français :

Le rôle de l'YSZ dans l'efficacité du catalyseur  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ

## 5.2 Contribution de l'article :

Cet article a pour objectif la détermination de l'interaction entre un catalyseur de spinelle de nickel et son support d'alumine et son co-support d'YSZ. Toutefois l'article a permis de valider deux des hypothèses de ce doctorat ainsi que d'élucider la raison du dépôt sélectif du nickel sur l'alumine. En effet la détermination des propriétés de surface de l'alumine et de

l'YSZ ont permis de comprendre l'interaction entre alumine-YSZ et YSZ-catalyseur. Les résultats de l'article montrent que l'effet d'un co-support actif d'YSZ joue un rôle important dans les différents aspects morphologique et cristallographique du catalyseur. En premier lieu le rôle primordial de l'YSZ pour la stabilisation structurale de la phase active du catalyseur a été défini. Deuxièmement, l'effet de l'YSZ au niveau morphologique du catalyseur a été déterminé. Finalement le rôle de l'YSZ dans l'activité du catalyseur durant les tests de reformage à la vapeur du diesel a été défini.

### 5.3 Résumé de l'article en français

Le rôle de l'YSZ en tant que co-support de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour un catalyseur de spinelle ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) a été déterminé à partir de trois perspectives: (a) son influence sur la morphologie du catalyseur, (b) son influence sur les phases cristallines, et (c) son rôle durant les tests de reformage à la vapeur du diesel.

Pour le premier objectif, les propriétés de surface de l'YSZ ont été reliées à son action sur le catalyseur  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  au niveau morphologique. L'interaction entre ces deux espèces a été examinée par microscopie électronique à balayage (SEM) ; leurs propriétés de surface ont été identifiées par la détermination de l'aire de surface et de sa charge. En effet, la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) a été utilisée pour la détermination de l'aire de surface, et la méthode de titration massique pour la charge de surface (PZC).

Les résultats liés au second objectif ont permis de démontrer que l'YSZ favorise la stabilisation d'une seule phase d'alumine ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), tout en inhibant la formation d'autres phases métastables.

Finalement, pour le troisième objectif, le pourcentage d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  utilisé pour stabiliser la zircone a été varié. Les tests de reformage à la vapeur ont été effectués avec des catalyseurs à YSZ variables, dans un réacteur à lit fixe avec une émulsion de diesel/eau à  $760^\circ\text{C}$ . Les résultats ont permis d'établir le lien entre l'activité catalytique du catalyseur et les lacunes d'oxygène du

co-support. En effet, les lacunes d'oxygène introduites par la stabilisation de la zirconie à l'yttrine semblent être des sites actifs pour les réactions de reformage du diesel. D'ailleurs, l'augmentation du pourcentage d'yttrine engendre une désactivation du catalyseur. De ce fait, un pourcentage maximum d' $Y_2O_3$  correspondant à 10% massique pour stabiliser la zirconie a été déterminé.

## 5.4 Article: New insights on the role of YSZ in a $NiAl_2O_4/Al_2O_3$ -YSZ catalyst.

### 5.4.1. Abstract

The use of Yttria-stabilized zirconia (YSZ) as co-support in alumina ( $Al_2O_3$ )-supported Al-Ni spinel ( $NiAl_2O_4$ ) was investigated from 3 perspectives: (a) influence on catalyst morphology, (b) effect on catalyst crystalline phases, and (c) role during diesel steam reforming tests.

For the first objective, YSZ surface properties were related to  $NiAl_2O_4/Al_2O_3$  morphology. Interaction between these 2 species was examined by scanning electron microscopy, with surface properties assessed by the multipoint Brunauer, Emmet and Teller method for specific surface area, and mass titration for point of zero charge of the surface.

The second objective demonstrated, mainly through X-ray diffraction analysis, that YSZ enhanced stabilization of a single  $Al_2O_3$  phase and inhibited the formation of a metastable aluminate phase.

For the third objective,  $Y_2O_3$  % loading used to stabilize  $ZrO_2$  was varied. Diesel steam reforming tests were performed at 760°C on various YSZ formulations in a fixed-bed reactor set-up with proprietary diesel-water emulsion mixture. We observed that catalytic activity depended directly on support oxygen vacancies, and maximal  $Y_2O_3$  % was ascertained.

### 5.4.2. Keywords

Catalyst, heterogeneous, catalysis, spinel, nickel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , YSZ, diesel, steam reforming

### 5.4.3. Introduction

Supported catalysts are widely tested and used in all kinds of reforming reactions, especially after the introduction of concepts such as strong and interfacial metal-support interactions (SMSI and IMSI, respectively). While SMSI involve different contributions of support in catalytic reactions, IMSI relate only to active centers provided by the interfacial surface between catalyst and its support. Although the nature of these active centers could be different, those generated by oxygen vacancies on the support are of particular interest to reaction steps encountered in steam and dry reforming as well as in auto-thermal reforming (ATR) and partial oxidation reactions. In the case of SMSI, supports are no longer inert carriers. In fact, not only can they alter the mechanism and kinetic reactions, but they can also modify the chemical properties of supported metals and oxides [Dow et Huang, 1996b; I. S. Metcalfe, S. Sundaresan, 1988].

SMSI phenomena particularly concern active supports, with ceria ( $\text{CeO}_2$ ) and zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) attracting the most interest, especially as supports for reforming catalysts. They have been reported to improve thermal stability [Nagaoka *et al.*, 2000] and metallic dispersion [Pompeo *et al.*, 2007] decrease sintering, and enhance oxygen storage capacity [Dow *et al.*, 1996; Dow et Huang, 1996b; Silver *et al.*, 1989], although their most important feature as active catalysts is ionic conduction through oxygen vacancies.

To quantify oxygen mobility from platinum (Pt) catalysts to the surfaces of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  supports, Dong et al. [Dong *et al.*, 2004] developed a characterisation method based on isotopic exchange. In the same work, these authors suggested that zirconium atoms played a role as carriers for oxygen transfer, which made Pt/ $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  a more efficient oxygen storage material for catalysis.

$\text{ZrO}_2$  properties as catalyst support have been reviewed extensively. It is usually alloyed with other oxides to stabilize the cubic or tetragonal phase at room temperature, or to create oxygen vacancies. In fact, pure  $\text{ZrO}_2$  has a monoclinic structure up to  $1170^\circ\text{C}$ , then it transforms to tetragonal up to  $2400^\circ\text{C}$  and, finally, stabilizes in a cubic structure above  $2400^\circ\text{C}$ . Among all

stabilized  $\text{ZrO}_2$ , the zirconia-yttria ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) system is ubiquitous to catalytic reactions because it provides mechanical strength and ionic conductivity. Ionic conductivity in YSZ is the result of some  $\text{Zr}^{4+}$  substitution by the oversized trivalent  $\text{Y}^{3+}$  which generates oxygen vacancies for charge compensation and cation network dilatation.

Ionic conduction is ensured by the ability of oxygen ions to move from one vacancy to a neighboring vacancy in the lattice and is therefore strongly dependent on temperature and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  loading. Jacobson et al [Jacobson, 2010] demonstrated that phase boundary between the monoclinic solid-solution phase field and tetragonal (or cubic) phases occurred at 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , at which point conductivity increased dramatically. For the cubic phase, the highest ionic conductivity was achieved by doping  $\text{ZrO}_2$  with 8 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . At higher doping levels, oxygen is known to bond with other cations and form complexes with decreased mobility. In particular, an oxygen vacancy may bond with 1 or 2 cations, thus forming a neutral complex [Casselton, 1970; Dow et Huang, 1996a; Stortelder, 2005].

Silver et al. [Silver *et al.*, 1989] targeted sulphur trioxide ( $\text{SO}_3$ ) adsorption on  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -doped- $\text{ZrO}_2$  to quantify oxygen vacancy mobility.  $\text{SO}_3$  species reacted with anions at the vacancy and occupied it. These authors correlated the methanol formed during catalytic synthesis reactions with the amount of  $\text{SO}_3$  adsorbed, to confirm their hypothesis that the active site for carbon monoxide (CO) hydrogenation was oxygen vacancy.

Dow et al. [Dow *et al.*, 1996] studied the effect of oxygen vacancies in YSZ support on the reduction behaviour of supported copper oxide (CuO) catalysts to corroborate the existence of an interfacial active center due to oxygen vacancies. They pointed out that reduction of the CuO/YSZ catalyst under  $\text{H}_2$  needed initiation points. Two reduction mechanisms were proposed, one where oxygen vacancies were the trigger, and another where the trigger was weakly bonded surface oxygen ions. These authors also demonstrated that oxygen vacancies might interact with interfacial terminal oxygen ions of CuO or polarize  $\text{H}_2$  with CuO adsorbing acidic Lewis sites. In a subsequent article, Dow and Huang showed that YSZ could significantly enhance CuO catalyst activity for CO oxidation, which was comparable to precious metal catalytic behaviour. They attributed this effect to the surface oxygen vacancies



of YSZ support, which provided a second reaction pathway by means of interfacial active center formation that exhibited a chemisorption-type reaction mechanism instead of the redox cycle [Dow et Huang, 1996b]. The presence of surface oxygen vacancies also has an impact on catalyst activity during steam reforming. Bellido and Assaf compared Ni/ZrO<sub>2</sub> and Ni/YSZ for ethanol steam reforming and noted that the presence of oxygen vacancies introduced by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incorporation led to significantly greater activity [Bellido et Assaf, 2008].

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ratio has an impact on catalyst activity. In this context, Youn et al. [Youn *et al.*, 2009] investigated the effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ratio on the activity of YSZ-supported Ni catalyst and found that it had higher catalytic performance for ethanol ATR than that supported on ZrO<sub>2</sub> alone. Poor Ni/ ZrO<sub>2</sub> catalyst activity was related to the tetragonal ZrO<sub>2</sub> phase that collapsed during reforming tests. These authors also noticed that the best catalytic performance was obtained with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> = 10 mol % (compared to 20% and 30%). They did not provide an explanation for such an optimum point but, as reported previously, it may, at least partially, be linked to maximization of oxygen vacancies and the formation of more inert complexes beyond this point.

Ni-supported catalysts have been widely investigated for different reforming reactions because of their high activity and low cost. The problem with Ni-based catalysts is deactivation, mainly caused by metal sintering, carbon deposition and poisoning, if heteroatoms (i.e. sulphur and halogens) are present in the reactants. Choosing appropriate support is one of the most important factors controlling the stability and strength of Ni-based catalysts. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is usually a suitable support for these catalysts; it provides high specific area, strength and stability. However, it does not solve the coke deposition problem. Additives may enhance the resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. According to several studies, CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> remain the most salient choices because of their thermochemical properties [Alvarez-Galvan *et al.*, 2008a; Chokkaram *et al.*, 1997; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Li et Wang, 2004; Osaki et Mori, 2009; Seo *et al.*, 2010b].

ZrO<sub>2</sub> support has been associated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or deployed as an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifier in various catalytic reactions. In fact, 2 other research groups compared ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as supports for

Pt and Ni. Both noticed a decrease in the amount of carbon deposited on ZrO<sub>2</sub>-supported catalysts. They correlated this effect with the presence of ZrO<sub>2</sub> that promoted carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) activation on ZrO<sub>2</sub> oxygen defect sites [Nagaoka *et al.*, 2000; Pompeo *et al.*, 2007]. Another group compared alumina-supported Ni (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalyst to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified, ZrO<sub>2</sub>-supported catalyst. They concluded that adding ZrO<sub>2</sub> helps to target catalyst selectivity towards H<sub>2</sub> [Iriundo *et al.*, 2012]. Comparable results were obtained by Seo *et al.* with ZrO<sub>2</sub> grafted on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces as Ni catalyst support. They too noticed a decrease of deposited carbon mass during liquified natural gas steam reforming, explained by the adsorption of steam on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite support and its spill-over to active Ni sites [Seo *et al.*, 2008].

Other groups employed ZrO<sub>2</sub> in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to avoid NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formation, correlated with catalyst deactivation by decreasing Ni reducibility [Li *et al.*, 2004]. Our research group has already demonstrated that such spinel-based reforming catalysts are highly active and stable for diesel and biodiesel steam reforming with no carbon formation [Achouri *et al.*, 2013; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2010].

The present work investigates the effect of YSZ on NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst from 3 different standpoints. First, Ni interaction with support and co-support is examined. The results elucidated selective Ni deposition on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In fact, Ni-selective deposition was reported in previous work, but the reason remained unknown. This is now achieved by scanning electron microscopy (SEM) of each catalyst's morphological characteristics as function of YSZ content.

The second part focuses on the structural influence of YSZ on catalysts, showing that YSZ enhances the stabilisation of 2 major phases. Comparison of catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ±YSZ disclosed significant structural differences. To further elucidate the role of YSZ as co-support, a third part presents activity measurements of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ at different Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> molar ratios, as diesel steam reforming catalysts. The results are examined and explained in light of findings presented in the Introduction. On the basis of these data, a comprehensive mechanistic picture is derived of YSZ's effect on catalysts during calcination and reforming tests.

#### 5.4.4. Materials and methods

##### *a) Catalyst preparation*

All catalysts used in this study were prepared by the wet impregnation method with 5% w/w Ni loading, detailed in previous publications by our group [Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2010]; Ni nitrates were dissolved in water, then added to a mixture of equal masses of gamma-alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), specific surface area =  $185\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , Alfa Aesar) and YSZ powders. All tested catalysts were similarly Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -loaded, with different relative amounts of YSZ.

YSZ was produced in-house by a co-precipitation method based on mixing aqueous yttrium and zirconium nitrates to obtain a homogeneous solution. Precipitates were formed by adding  $\text{NH}_4\text{OH}$  under stirring, then dried at  $120^\circ\text{C}$  for 12 h and, finally, calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 6 h. In the first section, commercial YSZ is referred to as C(YSZ) and co-precipitated as P(YSZ). Table 5-1 presents the nomenclature used in the next sections.

Table 5-1: Catalyst nomenclature and description: all catalysts were loaded with 5% w/w Ni

Catalyst	( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :YSZ)	$\text{Y}_2\text{O}_3$ % w/w	Characteristics
Sp/A-PZ	(1:1)	7	P(YSZ)
Sp/A-CZ	(1:1)	7	C(YSZ)
Sp/A	(1:0)	-	No YSZ
10Sp/AZ	(1:1)	10	P(YSZ)

---

20Sp/AZ	(1:1)	20	P(YSZ)
---------	-------	----	--------

---

### ***b) Catalyst characterization***

The catalysts were first analyzed with a Philips X'Pert Pro X-ray diffractometer (XRD), employing a monochromator with Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation, 40 mA current and 45 kV. They were scanned over the  $2\theta$  range of  $20^{\circ}$ - $110^{\circ}$ . Some samples were subjected to Rietveld refinement with HighScore Plus software (v3.0.5) by Panalytical, to quantify relative phase concentrations. Curve fitting was achieved with pseudo-Voigt function. Phases found in small proportions (<1%) were disregarded from Rietveld analysis.

The catalysts were examined by SEM and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) (Hitachi SU-8230 Field Emission-STEM). The samples were first suspended in ethanol, then dried on a holey carbon-copper grid prior to SEM-STEM.

Specific surface area was analysed by the multipoint Brunauer, Emmett and Teller (BET) method. Nitrogen adsorption was measured with an Accelerated Surface Area Porosimetry System (ASAP 2020, micrometrics). X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) experiments on prepared catalyst samples were performed at Canadian Light Source (Saskatoon, SK, Canada), with a Soft X-ray Micro-characterization Beam line (SXRMB) operating an energy range between 1.7 and 10 keV.

Point of zero charge (PZC) of tested catalyst surfaces was measured according to the “mass titration” method developed by Noh and Schwarz for finding that of oxides [Noh et Schwarz, 1989]. Necessary amounts of tested solids were added to the same quantity of water contained in 6 bottles to obtain the following weight percentages: 0.1%; 1%; 5%; 10%; 20%. Bottles containing the suspensions were sealed under nitrogen after bubbling in a glove box. The stabilized pH value of each suspension was measured after 48 h of constant stirring.

### ***c) Reforming experiments***

Catalytic activity was evaluated in a fixed-bed reactor connected to mass flow, temperature and liquid controllers, liquid feed injection pump and gas chromatograph to quantitatively analyze output streams. Prior to the steam reforming tests, an appropriately-stabilized, emulsified mixture of commercial diesel and water (molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1.9$ ) was fed into the reactor. The conditions were characterized by gas hourly space velocity (GHSV) of  $25,000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  at  $760^\circ\text{C}$ , with 1.5 g of catalyst. The reactor assembly, mass balance and conversion calculations have been described in detail in previous publications [Achouri *et al.*, 2013; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009; Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2010].

### **5.4.5. Results**

The results are divided into 3 sections, the first 2 focus on the effect of YSZ on catalyst properties, and the final part regards its role during reforming tests.

#### ***a) Part 1: Influence of YSZ properties on physical interaction with Ni-Al***

The first part of this work examines the effect of different YSZ types on morphology of the resulting  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. Two YSZs were tested as  $\text{Al}_2\text{O}_3$  co-support, P(YSZ) prepared by co-precipitation and commercial C(YSZ), as described previously. Both YSZ samples were assessed prior to catalyst preparation and after sintering at  $900^\circ\text{C}$  for 6 h, by XRD; particle size distribution analysis (PSD) was also performed by laser diffraction (Malvern Mastersizer 2000). Figure 5-1 reports on experimental XRD patterns, patterns calculated by Rietveld refinement, difference plot, and stick patterns representing the intensity and position of each diffraction peak for each phase. No significant differences were evident between the experimental XRD and calculated patterns.  $R_{\text{wp}}$  (Weighted R profile) and  $R_{\text{exp}}$  (R

expected) values indicated very good fit between calculated and experimental XRD patterns. Calculated crystallographic data with Rietveld refinement suggested that both YSZs were composed of the same crystalline phases, but with different proportions (Table 5-2). P(YSZ) seemed to be more stabilized, presenting significantly larger amounts of tetragonal YSZ than C(YSZ).

P(YSZ) and C(YSZ) then served as co-supports with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts, named Sp/A-PZ and Sp/A-CZ catalysts, respectively. After sintering at 900°C for 6 h, both catalysts were analyzed by XRD to ensure that the only difference concerned YSZ. PSD (Figure 5-2) and SEM were performed on both catalysts to determine if there were morphological differences. Backscattered electron microscopy (BSE) micrographs appear in Figure 5-3.

Table 5-2: Rietveld refinement quantification of P(YSZ) and C(YSZ).

<b>Sample</b>	<b>Tetragonal (YSZ) wt %</b>	<b>Monoclinic (ZrO<sub>2</sub>) wt %</b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>R<sub>wp</sub></b>
P(YSZ)	89	11	0.56	1.85
C(YSZ)	62	38	0.62	2.15

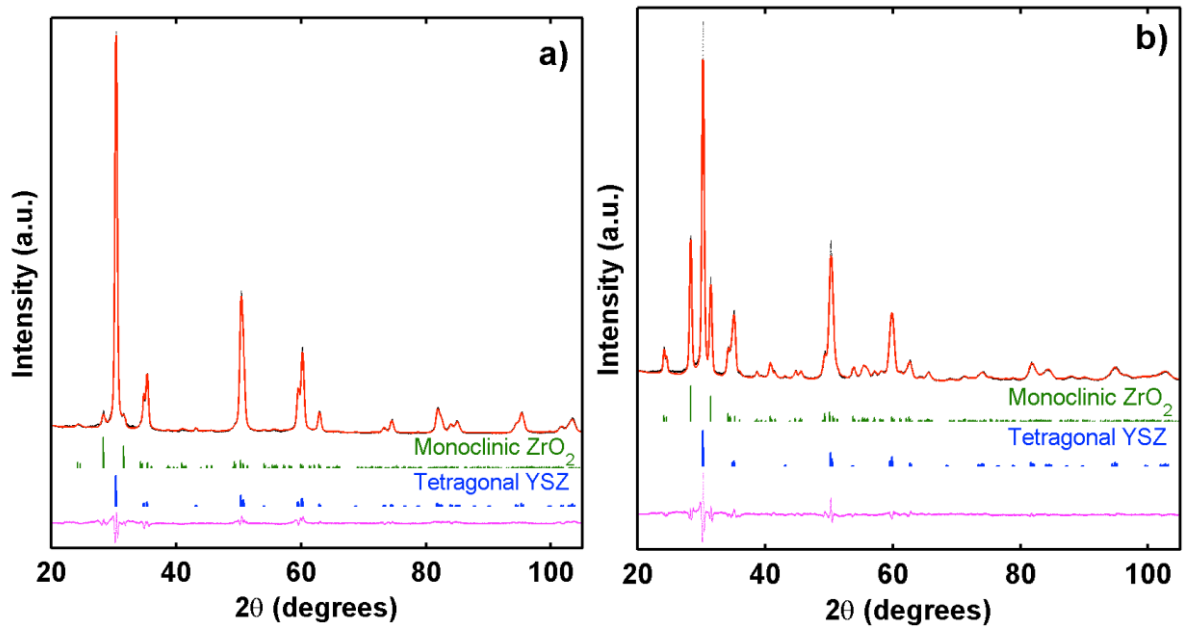


Figure 5-1: Experimental spectra (black line), spectra calculated by Rietveld refinement (red line), and difference plot between experimental and calculated spectra (purple line) of: (a) P(YSZ) and (b) C(YSZ)

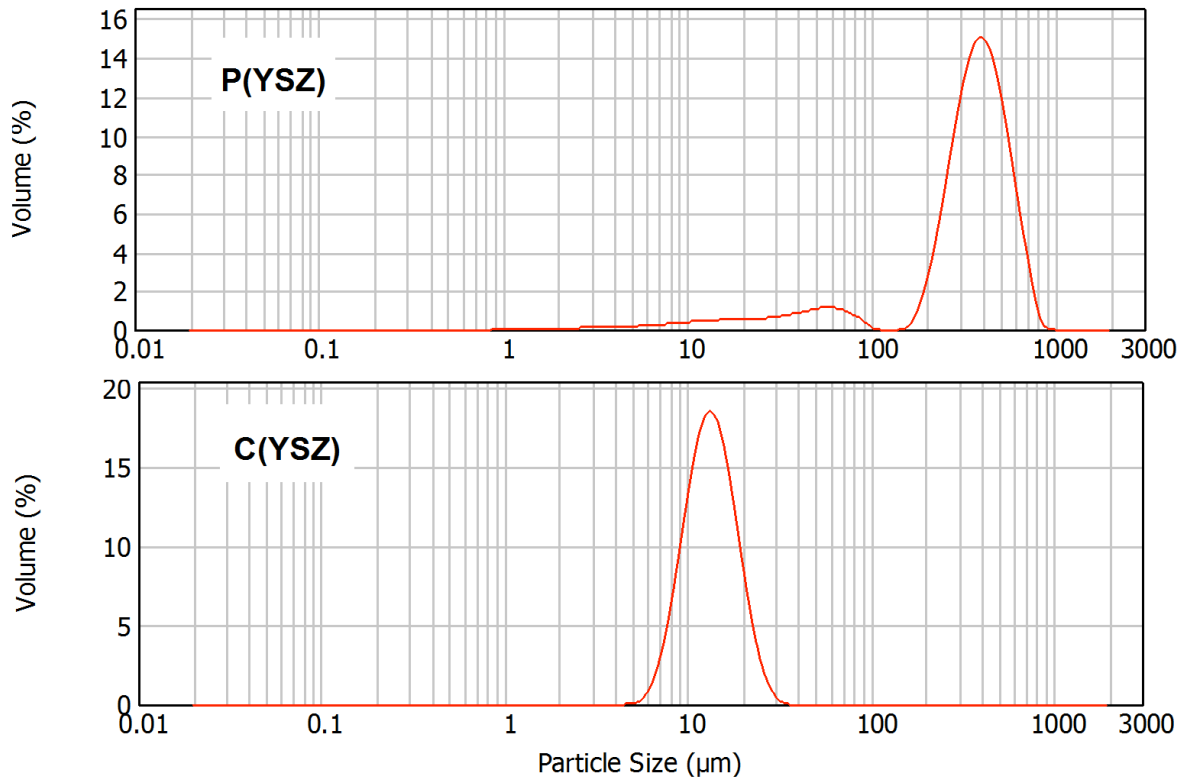


Figure 5-2: PSD results of materials tested: P(YSZ) and C(YSZ)



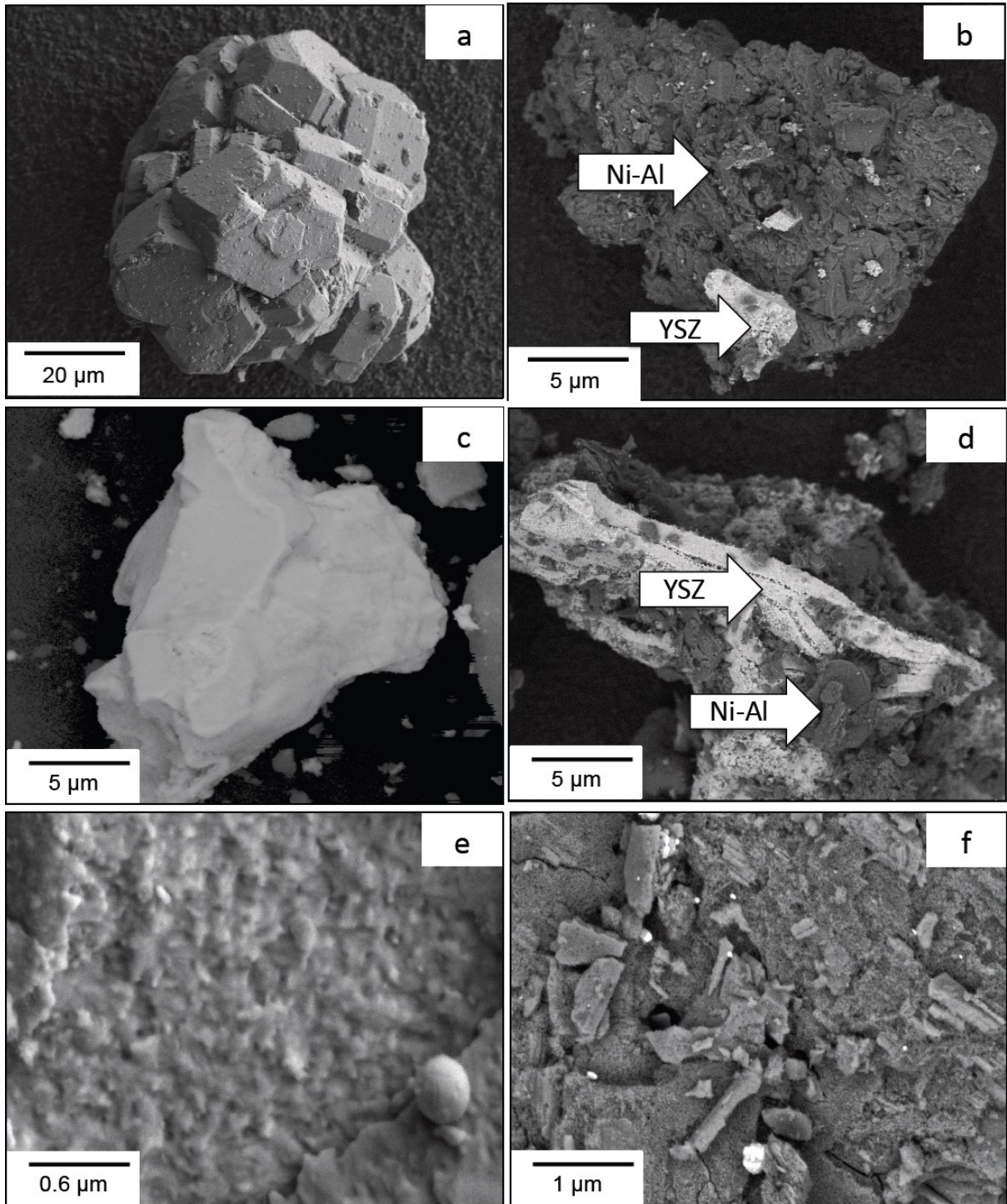


Figure 5-3: SEM of Sp/A-CZ (a, c and e) and Sp/A-PZ (b, d and f) catalysts. Comparative images: (a and b) BSE mode of Ni-Al particles; (c and d) BSE mode of YSZ particles; (e and f) secondary electron (SE) mode of Ni-Al surface

The PSD of both YSZ samples showed that P(YSZ) particles were larger than C(YSZ). Moreover, P(YSZ) was rather binomial.

Sp/A-PZ and Sp/A-CZ catalysts contain the same crystalline phases, albeit at different mass ratios, and their morphological properties are different. BSE images reveal chemical contrast, showing completely separate YSZ and NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles for Sp/A-CZ catalyst over regions as large as 5 to 20 μm, whereas Sp/A-PZ catalyst exhibited scattered, intermingled particles. In Figure 3b, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles appear agglomerated in large dark grains with small, bright YSZ particles distributed all over its surface. Figure 3d shows 2 particle types: bright YSZ particles and dark agglomerates associated with NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. EDXS, investigating Ni dispersion on the catalyst surface, showed that Ni was only linked with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, as demonstrated in previous publications [Fauteux-Lefebvre *et al.*, 2009], for both catalysts. Furthermore, no large agglomerates of Ni species were found in these catalysts; besides, EDXS analysis on a 50-nm scale indicates very fine dispersion of Ni.

Subsequently, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ surfaces were investigated by measuring specific surface area and its charge, according to Noh and Schwarz's mass titration method [Noh et Schwarz, 1989]. BET surface area and PZC results are presented in Table 5-3.

Table 5-3: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ surface properties

<b>Sample</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>PZC</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185	7.5
C(YSZ)	0.5	7
P(YSZ)	5	8.3

***b) Part 2: YSZ influence on stability of catalyst crystalline structures***

Knowing that the active spinel phase is selectively deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the second part of this paper examines the impact of YSZ on catalyst formulation.

For this objective, 2 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with and without YSZ were prepared, referred to as Sp/A-PZ and Sp/A, respectively, with the same Ni loading (see Table 5-1 for details). Several characterisation methods were tested to compare these catalysts fairly. First, specific surface area was determined, and the results reported in Table 5-4. Sp/A catalyst BET-specific surface was twice as large as that of Sp/A-PZ; this finding was attributed to the presence of YSZ with a much smaller surface area than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 5-4: Catalyst-specific surface area results

<b>Catalyst</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Pore size (Å)</b>	<b>Total pore volume (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>Sp/A-PZ</b>	31.36	124	0.09
<b>Sp/A</b>	67.48	118	0.2

*a. XRD analysis*

A simple experiment was undertaken to determine whether YSZ addition has an impact on amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation during calcination. First, amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for catalyst

preparation was calcined at 900°C for 6 h, then analyzed by XRD. Second, amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used in the impregnation method described earlier, without adding Ni nitrates, to obtain an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ mixture comparable to that of the catalyst. The resulting mixture was then heated at the same temperature and time as pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Both samples were compared by XRD analysis (Figure 5-4). Quick examination of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> XRD pattern (Figure 4a) revealed that a fraction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was still amorphous, while the remainder was attributed to 4 different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases: η, κ, θ, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

In comparison, Figure 4b shows a much more crystallized sample with the same γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> detected in the Sp/A-PZ catalyst, and no other Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases.

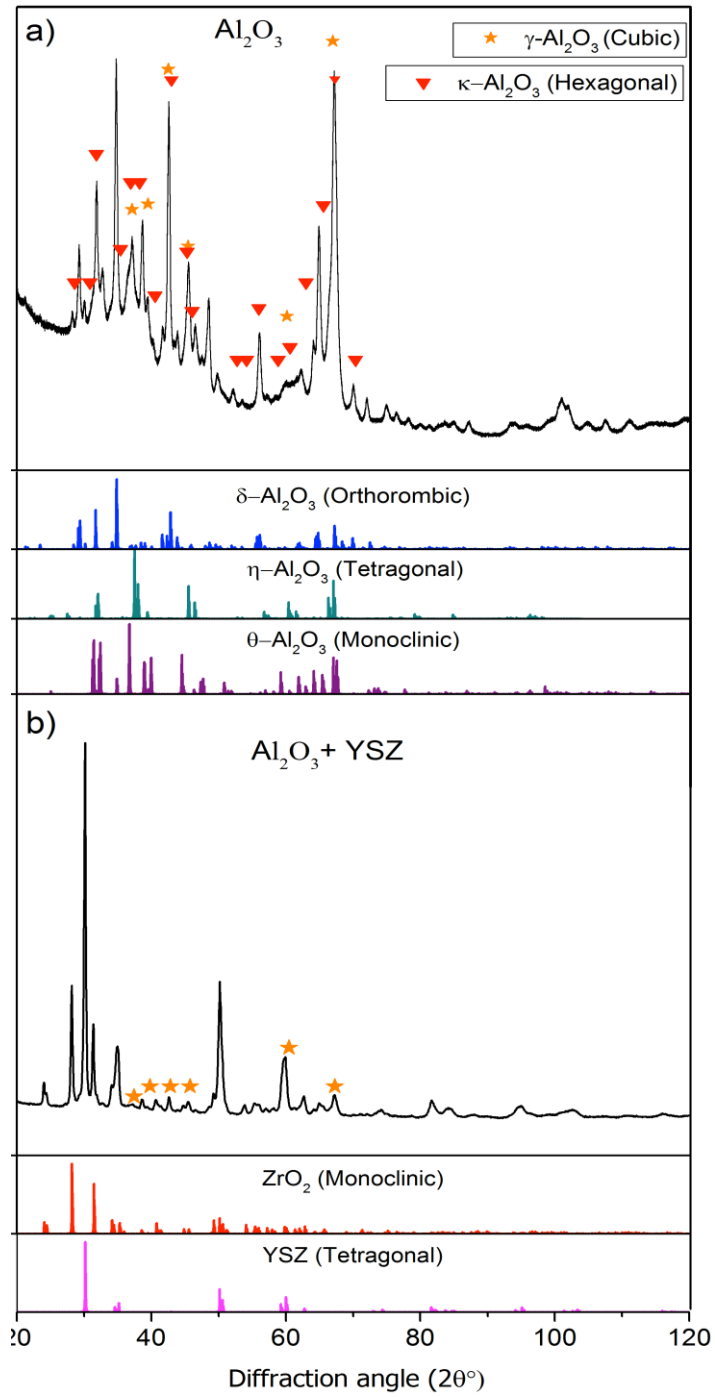


Figure 5-4: XRD analysis of calcined (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$  mixture

Sp/A-PZ and Sp/A catalysts were also examined by XRD. The diffraction patterns presented in Figure 5-5 reveal the existence of spinel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in both catalysts. However, a significant difference was identified: besides the obvious YSZ peaks, the Sp/A-PZ catalyst contained only XRD-detectable  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , whereas the Sp/A catalyst held both  $\gamma$ - and  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  phases. Besides, regarding the presence and nature of aluminates, Sp/A-PZ demonstrated only the  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  crystalline phase, whereas Sp/A seemed to also contain the metastable  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  crystalline phase, which has already been reported in a previous publication [Achouri *et al.*, 2013].

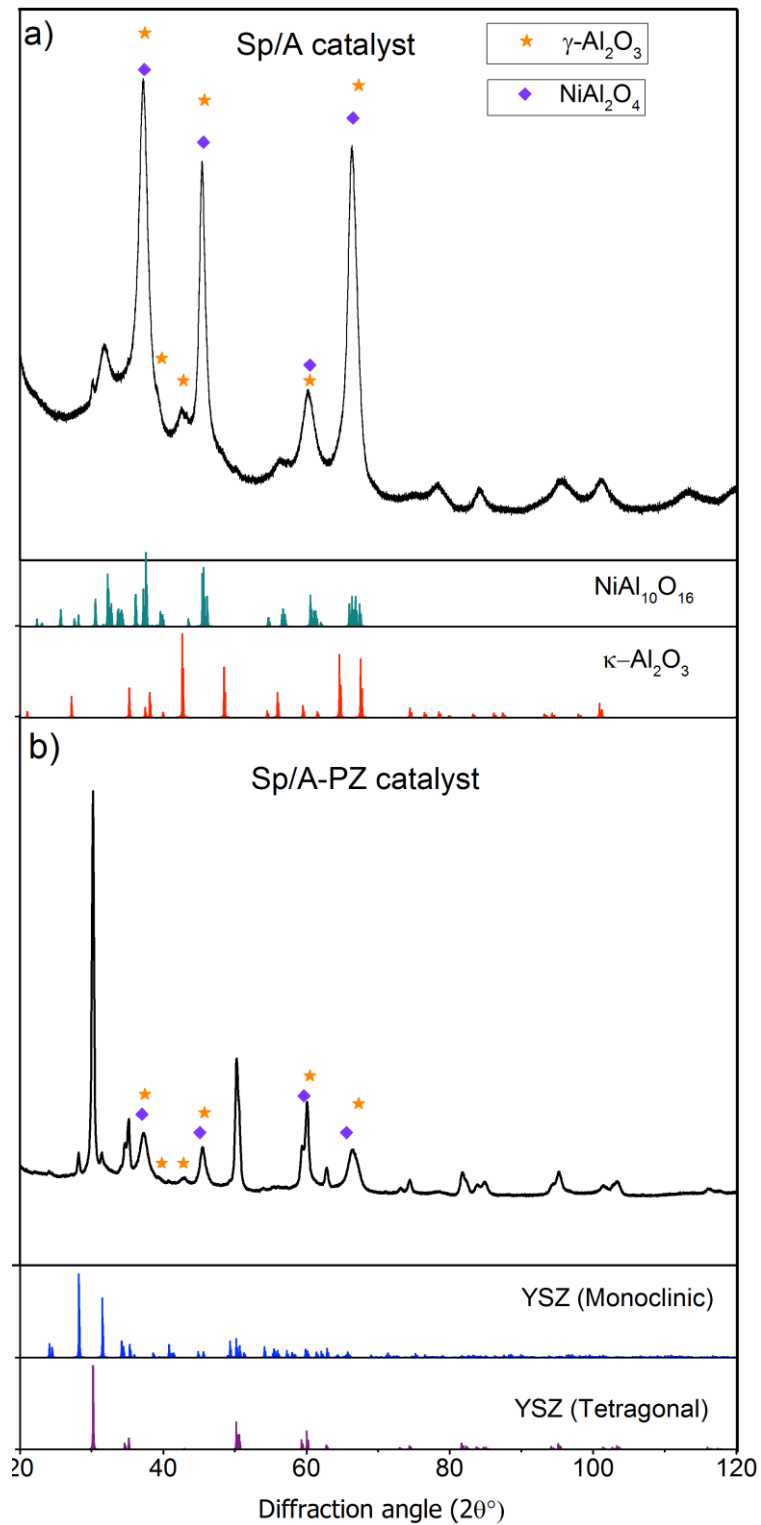


Figure 5-5: XRD analysis of (a) Sp/A and (b) Sp/A-PZ catalysts

*b. Ni K-edge absorption near edge structure (XANES) results*

XANES analysis at the Ni K-edge typically provides information on the electronic state of X-ray-absorbing Ni. According to the results reported in Figure 5-6, there is no edge shift between the 2 samples, indicating that Ni oxidation state is the same in both catalysts. However, a significant difference is apparent in intensities of the first prominent peak (generally referred to as the “white-line”). Differences in white-line intensity have generated several interpretations in the literature: in relation to: (a) oxidation state; (b) atomic position of neighbours; (c) transition between electronic states, and (d) local site symmetry around absorbing atoms. In fact, it can be safely speculated that, since in this case the oxidation state of nickel in both  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  is the same, the data difference concerns local geometry around Ni. Indeed, this result confirms the previously-discussed XRD results, demonstrating that the Sp/A catalyst contains both  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  phases while the Sp/A-PZ catalyst has only  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .



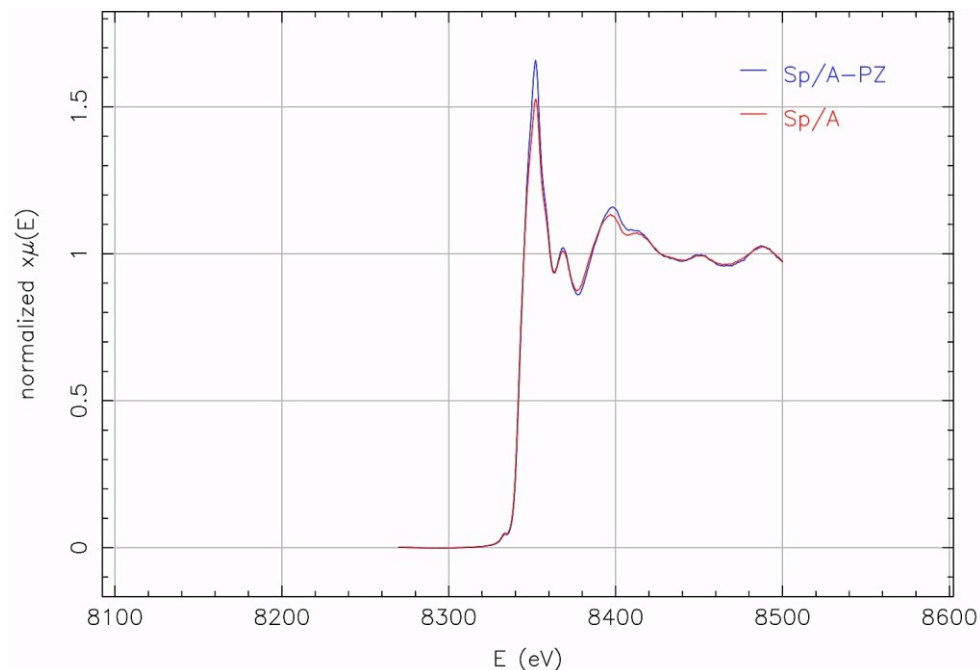
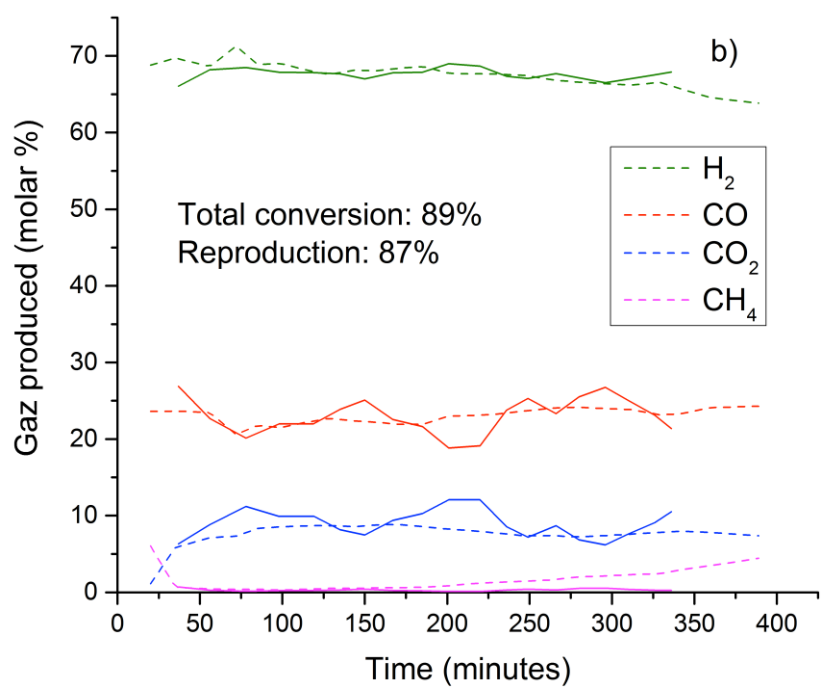
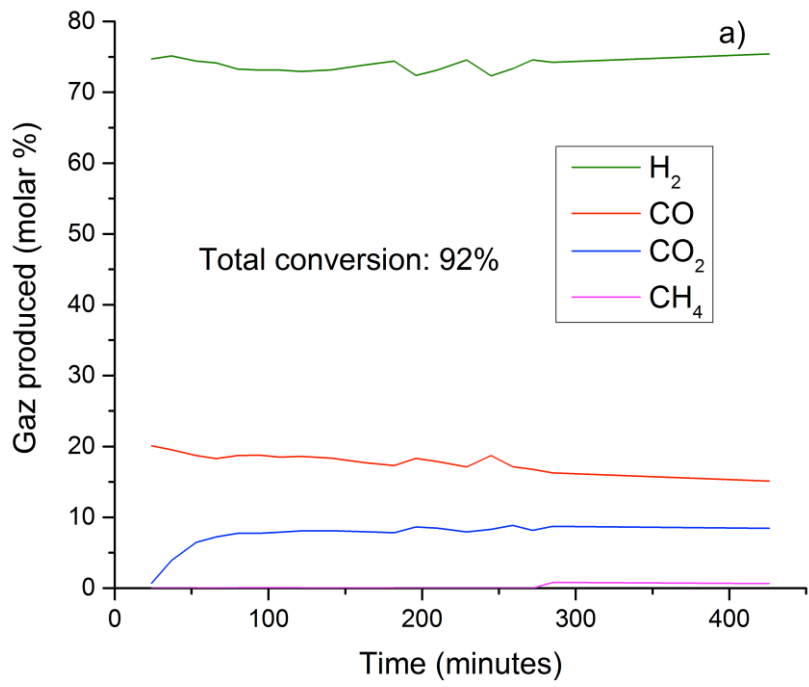


Figure 5-6: Comparative Ni K-edge adsorption spectra for catalysts with and without YSZ

E: Energy;  $x\mu$ : normalized adsorption

***c) Part 3: Ytria content effect on  $ZrO_2$  stabilisation during reforming tests***

This final part concerns the role of YSZ in catalyst activity during diesel steam reforming tests. Three tests were performed at  $760^\circ\text{C}$  and  $\text{GHSV} = 25,000 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .



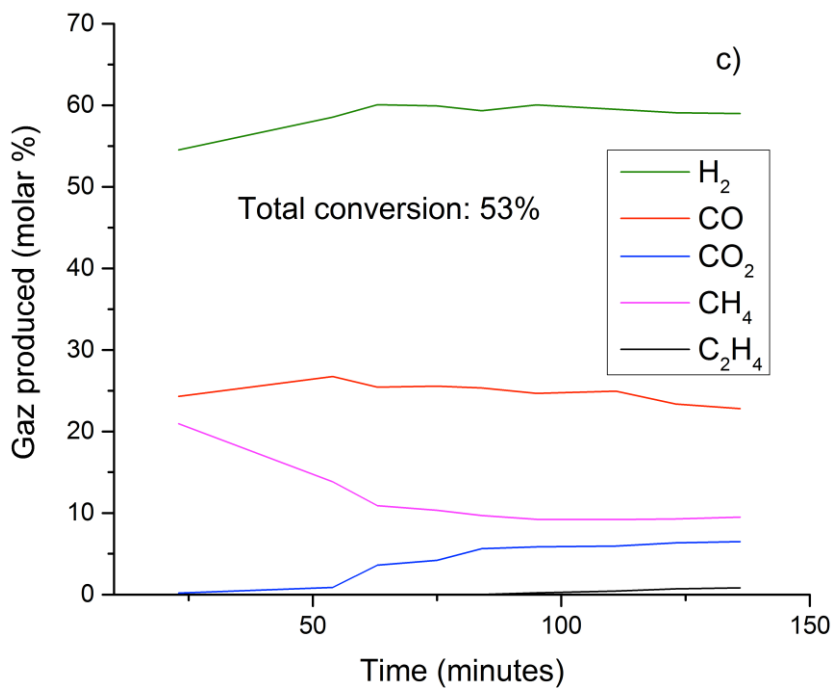


Figure 5-7: Diesel steam reforming test under reaction conditions ( $H_2O/C = 1.9$ ; GHSV =  $25,000 \text{ cm}^3\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}$ ;  $T = 760^\circ\text{C}$ ). Catalysts used: (a) Sp/A-PZ; (b) 10Sp/A-Z (Dashed lines correspond to reproducibility testing), (c) 20Sp/A-Z.

Table 5-5: Summary of reforming tests

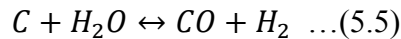
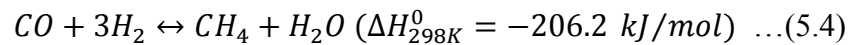
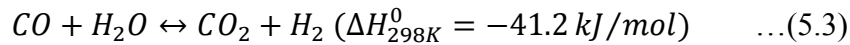
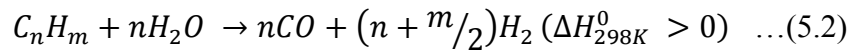
Catalyst	Conversion %	$CH_4$ produced	% Deactivation	Mass balance error %
Sp/A-PZ	92	0.11	No	-2.9
10Sp/A-Z	89-87	1.3	No	-2.1
20Sp/A-Z	53	11.4	Yes	-20

Figure 5-7 and Table 5-5 report diesel steam reforming test results on Sp/A-PZ, 10Sp/A-Z, and 20Sp/A-Z catalysts. The 3 catalysts were prepared by the same method and had the same weight ratios (Ni:Al:YSZ); the only difference was in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content used to stabilize ZrO<sub>2</sub> (see Table 1 for details). Conversion was based on the total amount of carbon according to eq. (5.1)

$$X = \frac{N_{CO_{out}} + N_{CO_2_{out}} + N_{CH_4_{out}}}{N_{C_m H_n} \times m + N_{surfactant_{in}} \times l} \quad \dots (5.1)$$

Mass balance error in the reforming test performed with 20Sp/A-Z was relatively high; it was explained by thick carbon deposition on the reactor walls that could not be quantified. No carbon deposition was noticeable for the two other tests.

Reactions 5.2-5.4 are the main reactions occurring during diesel steam reforming. Carbon-deposition – methane (CH<sub>4</sub>) cracking and CO disproportionation (Boudouard) – is also taking place; the role of a good catalyst is to minimize the extent of such solid C-forming reactions and maximize solid C gasification reactions: eq. (5.5).



Catalyst activity was tested for 420 minutes (more than 6 hours). The product gas molar % obtained with Sp/A-PZ catalysts is comparable to the theoretical thermodynamic calculations published previously [22], proving that this experiment reached chemical equilibrium. Diesel conversion reached by the 20Sp/A-Z (53%) catalyst was lower than that of the other 2 catalysts (92% and 89%). Also, CH<sub>4</sub> proportion in the products was higher with 20Sp/A-Z (11.4%) than with the other 2 catalysts (0.11% and 1.3%), showing that the CH<sub>4</sub> formed by diesel cracking reforming was less reformed. This behaviour suggests that excess Yttria is highly detrimental to the reaction; such was the case with 20Sp/A-Z. Tests performed with Sp/A-PZ and 10Sp/A-Z catalysts exhibited similar activity and total conversion. The only difference was the increase in methane produced by the end of the reproduction test. No reproduction was performed for testing with Sp/A-PZ, because the results obtained were sufficiently close to those published previously with that catalyst.

#### 5.4.6. Discussion

##### *a) Part 1: YSZ influence on physical interaction with Ni-Al*

The surface properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> are key factors in selective deposition of the Ni phase on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rather than YSZ particles. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BET surface area was much larger than YSZ surface area, providing 40 to 400 times more surface for Ni deposition than YSZ. Selective adsorption was enhanced by the weaker Lewis acid surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than YSZ, which favoured Ni<sup>+2</sup> deposition. PZC also explain why Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P(YSZ) is more intermingled than Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C(YSZ). Thus, at pH values below PZC, oxide surfaces become protonated and positively charged, while above PZC, they become deprotonated (negatively charged) [Regalbuto, 01-2007]. During catalyst preparation, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> are suspended in neutral water (pH 7). In the former case, there are Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and C(YSZ), with known PZCs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is charged negatively while C(YSZ) is neutral. Adding Ni nitrates to this suspension results in the dissociation of Ni nitrates in water, followed by Ni<sup>2+</sup> deposition on negatively-charged

$\text{Al}_2\text{O}_3$  by attraction. In the latter case, both  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and P(YSZ) are positively charged, so Ni will be deposited on both of them. However, during the subsequent high temperature calcination step, Ni preferentially reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to form  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  rather than a complex structure with YSZ (cermet in general). That Ni is deposited on both P(YSZ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  before calcination is considered as a factor keeping the 2 phases ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and YSZ) intermingled after calcination.

### ***b) Part 2: YSZ influence on catalyst structure***

From the compilation of all characterisation results, it can be safely concluded that YSZ plays 2 important roles: first, in stabilizing the spinel phase with respect to complex aluminates and, second, in promoting the complete transformation of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

To explain the effects of  $\text{ZrO}_2$ , the first focus is on its impact on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  stabilization. It is widely known that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exists in many metastable polymorphs with only 1 stable structure,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Metastable polymorphs can be divided into 2 distinct categories, face-centered cubic (fcc) and hexagonal close-packed (hcp), depending on the spatial arrangement of oxygen anions.

All samples analyzed in this article were heated at  $900^\circ\text{C}$  for 6 h and, according to the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thermal transformation sequence presented in Table 5-6, this temperature allowed  $\kappa$ ,  $\delta$  and  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  formation. The formation of these  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polymorphs also depends on PSD of the materials tested [Levin et Brandon, 1998; Whittington et Ilievski, 2004]. Indeed, the XRD pattern of heated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  showed peaks corresponding to  $\kappa$ ,  $\delta$  and  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , which are dominant with respect to  $\gamma$ . It is difficult to be certain about the presence of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in this sample, because heated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is still partially amorphous, and all  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  peaks overlap with those of  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . It has been reported that metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transformation is continuous during heating, with several phases coexisting in the same sample [Levin et Brandon, 1998]. The presence of  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  in this sample may indicate that  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  has completely

transformed to  $\delta$  or  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , because calcination temperature will help this transformation.

In the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ sample, it is easier to identify  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  peaks because it is more crystalline, and most  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  peaks are absent. The  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  structure is formed between  $500^\circ$  and  $700^\circ\text{C}$ , before transforming to other polymorphs at higher temperatures, while it still is the only stabilized structure in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YSZ samples. Structural stability can only be improved through structural modification; in this case, the most plausible hypothesis is that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is doped with a small fraction of YSZ, which is difficult to probe with common characterisation methods. Delayed transformation of the  $\gamma$ -phase at  $900^\circ\text{C}$  to a more stable phase at this temperature is due to poor diffusion rearrangement of both oxygen and aluminum sub-lattices, inhibited by presence of the  $\text{ZrO}_2$  dopant [Djuricic *et al.*, 1997].

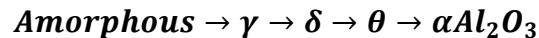
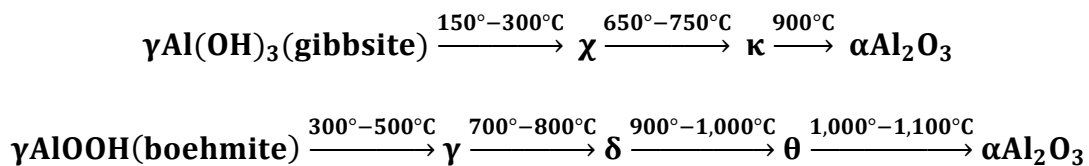
In fact, the work performed by Djuricic et al. [Djuricic *et al.*, 1997] helps to explain  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabilisation at higher temperatures. They demonstrated that 1 mol % of  $\text{ZrO}_2$ -doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stabilized  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $1,200^\circ\text{C}$  for 100 h, compared to the undoped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sample which directly transformed to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Table 5-6: Some common processing routes resulting in the formation of different metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  structures [Levin et Brandon, 1998]

---

Approximate packing of oxygen for metastable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  structures

---



It is likely that  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is stabilized because its oxygen ion distribution is cubic closed packed, which is close to the amorphous phases of oxygen distribution (boehmite, gibbsite and bayerite). Besides, YSZ penetration in the fcc structure creates Al-O-Zr bonds, which can only occur while the structure is relatively amorphous, because ZrO<sub>2</sub> is insoluble in highly crystallized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Furthermore,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been described as a defective spinel structure, which provides an additional degree of freedom for Al<sup>3+</sup> adjustment between octahedral and tetrahedral sites after Zr<sup>4+</sup> penetration. Indeed, hcp structures cannot provide sites to accommodate Zr<sup>4+</sup> because their radius is larger than that of Al<sup>3+</sup>. Therefore, transformation from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to any hcp structure occurs *via* partitioning of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases, which is an energetically more difficult nucleation process than simple recrystallisation. Following the same logic, it is proposed that stabilisation of the NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase is also related to the penetration of a few atomic percentages of ZrO<sub>2</sub> in the spinel structure. Advanced material characterisation work is under way to validate this hypothesis. Since  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is the only stabilised phase, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formation may be enhanced. This is explained by the pseudo-spinel structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which has a lattice parameter very close to the spinel and is essentially determined by anion packing [Cimino *et al.*, 1971].

***c) Part 3: Ytria content effect on ZrO<sub>2</sub> stabilisation during reforming tests***

The low conversion obtained with the 20Sp/A-Z catalyst, along with its fast deactivation in comparison to the other 2 catalysts, is clear evidence that the oxygen vacancies introduced by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are instrumental in ensuring high catalytic activity. As described in the Introduction, YSZ participates in catalytic reaction by anion mobility through oxygen vacancies. Interfacial perimeters (triple phase boundary line) between metal particles/supports and void space can provide very active centers due to the generation of oxygen vacancies. When interfacial active centers are formed, they change the reaction mechanism and kinetic order, while reducing



activation energy. Indeed, it can be observed that overall conversion decreases markedly when the  $Y_2O_3$  fraction is raised; this behaviour is attributed to oxygen mobility. Maximum ionic conductivity lies at around 8 mol %  $Y_2O_3$  (14 w%  $Y_2O_3$ ). At higher Y doping, attraction between oxygen vacancies and  $Y_2O_3$  results in the formation of complex associations that can form clusters and decrease oxygen mobility. By comparing tests with Sp/A-PZ and 10Sp/A-Z, it can be seen that the Sp/A-PZ catalyst seems to be the most stable, while 10Sp/A-Z shows small fluctuations in CO/CO<sub>2</sub> with increased CH<sub>4</sub> (Figures 7a and 7b). Sp/A-PZ stability may be attributed to a dramatic increase in ionic conductivity at this loading, as mentioned in the Introduction: for no-cubic YSZ, 3 mol %  $Y_2O_3$  (around 7 w%) corresponds to the highest doping for oxygen conductivity.

#### 5.4.7. Conclusion

The effect of YSZ addition as co-support in  $NiAl_2O_4/Al_2O_3$  formulation has been investigated from 3 perspectives. Data reported in the first part (BET and PZC) show that the surface area and surface charge of YSZ has a direct influence on interaction between metals/supports and supports/supports, explaining why Ni selectively coats  $Al_2O_3$ . The second part of this article relates to the importance of YSZ on  $\gamma-Al_2O_3$  stabilisation and the active spinel phase. In the presence of YSZ, the same amorphous  $Al_2O_3$  heated at the same temperature showed only 1  $Al_2O_3$  polymorph instead of 5 when it was heated alone. In fact, Zr dopant is believed to be incorporated into  $Al_2O_3$  lattice structures, which is only possible in cubic or defective spinel structures, such as  $\gamma-Al_2O_3$  and  $NiAl_2O_4$ .

Finally, the influence of YSZ during diesel steam reforming was also investigated; clearly different behaviour in the diesel-reforming test was observed for catalysts with  $Y_2O_3$  wt % as only difference. It was seen that catalysts did not benefit from  $Y_2O_3$  loading beyond 7 wt %, even though at 10 wt %, total conversion was as good as with 7 wt %; the gas produced was unstable, and CH<sub>4</sub> % was rising over time-on-stream, a clear indication of catalyst efficiency deterioration. At higher  $Y_2O_3$  loading, conversion dropped dramatically to 53% with a quick

increase of CH<sub>4</sub> % in the products. The highest activity (92%) obtained with Sp/A-PZ and its stability during the operating conditions studied suggest that optimal oxygen vacancies lie around 7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> at 760°C, and play an important role in diesel steam reforming.

#### 5.4.8. Acknowledgements

The authors are indebted to Mr. Raynald Gauvin for SEM micrographs, the Université de Sherbrooke, Center of Material Characterisation (CCM), and Dr. Yongfeng Hu of the Canadian Light Source (CLS), Saskatoon, Saskatchewan, Canada, for their contributions in instrumented analysis. Special thanks go to Jasmin Blanchard for technical support. Finally, the authors gratefully acknowledge the Natural Sciences & Engineering Research Council of Canada and the National Center of Excellence NCE-BioFuelNet for funding this work.

## CHAPITRE 6. CONCLUSION

### 6.1 Conclusion générale

Cette partie de la thèse consiste en une rétrospective des grandes lignes et des étapes marquantes de la recherche. En effet, tous les objectifs posés au début de ce projet ont été rencontrés. Le premier objectif concernait la validation de la formulation du catalyseur  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ , pour cela, la stabilité de la phase spinelle est d'une grande importance. D'ailleurs, il a été démontré que la présence d'une phase métastable  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  engendrait une augmentation de la formation du nickel métallique à la surface du catalyseur durant le reformage du diesel.

Le deuxième objectif portait sur l'utilisation de différentes méthodes de préparation dans le but d'optimiser les caractéristiques du catalyseur. Effectivement, l'utilisation de la méthode de coprécipitation a permis de doubler l'aire de surface du catalyseur comparativement à la méthode d'imprégnation, ce qui est un facteur très avantageux lors des réactions catalytiques. Malgré cette nette amélioration, cette technique engendre des agglomérats de la phase active contrairement à une distribution nanométrique très homogène de la phase active sur le support lors de l'utilisation de la méthode d'imprégnation. D'ailleurs, le catalyseur produit par coprécipitation a montré une activité moindre lors des tests de reformage. Néanmoins, il n'a pas été possible de quantifier la dispersion du spinelle à la surface du catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation.

Ce projet a aussi permis de mettre en évidence le rôle de l'YSZ comme co-support pour le catalyseur  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Différentes techniques de caractérisation ont permis de voir une différence structurale significative entre les catalyseurs supportés sur de l'alumine seule, et ceux préparés avec l'YSZ comme co-support. En effet, la présence de l'YSZ stabilise la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et la phase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , ce qui inhibe la formation des autres phases métastables. Ceci est

dû à la pénétration de la zirconie dans la maille cristalline de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la stabiliser et ralentir sa transformation vers d'autres polymorphes. De plus, la stabilisation de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  participe à la stabilisation du spinelle ce qui empêche la formation de la phase métastable  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ .

Les propriétés de surface des deux supports ont une influence significative sur la morphologie du catalyseur, et ce dépendamment de leur interaction avec la phase active. La détermination de la surface spécifique et de la charge de surface de l'YSZ et de l'alumine, a permis de constater les différences qui engendrent un dépôt sélectif du nickel sur l'alumine. De plus, l'interaction physique entre les deux supports dépend de leur charge respective ; cette dernière, fait en sorte que l'alumine et l'YSZ soient en contact intime ou qu'elles soient complètement séparées.

Le comportement du catalyseur spinelle supporté, durant les tests de reformage, est beaucoup plus complexe que celui d'un simple catalyseur métallique supporté. Premièrement, le spinelle se dissocie durant la réaction de reformage en formant du nickel métallique et se retransforme en spinelle partiellement. Deuxièmement, la présence de la phase métastable  $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$  engendre une désactivation plus rapide du catalyseur, car sa dissociation augmente la quantité de nickel métallique qui ne se retransforme pas en spinelle. Troisièmement, il a aussi été démontré que l'YSZ joue un rôle important durant le reformage et ce, grâce aux lacunes d'oxygène formées à sa surface. D'ailleurs, le pourcentage de l'yttrine utilisé pour stabiliser la zirconie a une influence significative sur la réactivité du catalyseur. En effet, avec des pourcentages d'yttrine supérieurs à 10% massique la désactivation du catalyseur se fait en moins de 4h. Effectivement, l'augmentation de la quantité d'yttrine utilisée pour stabiliser la zirconie engendre la formation de complexes [Casselton, 1970; Dow et Huang, 1996a; Stortelder, 2005], qui empêchent la circulation de l'oxygène par les lacunes d'oxygène. Toutefois, il n'a pas été possible, avec les moyens disponibles, de constater la formation ni le type de complexes au-delà de 15% massique d'yttrine utilisé pour stabiliser la zirconie.

Globalement, ce projet a permis de définir le rôle de chaque composé du catalyseur, de déterminer les propriétés structurales et morphologiques pour une activité optimale durant le reformage à la vapeur du diesel.

## 6.2 Propositions pour travaux futures

L'apport scientifique de ce projet de thèse ouvre la porte à de nombreuses recherches futures. D'ailleurs, une suite pour mes travaux de recherches est déjà programmée : il s'agit de tester le catalyseur en mode autothermique. Le reformage autothermique, qui fait encore l'objet d'importantes recherches, consiste à tirer profit du caractère endothermique du reformage à la vapeur et du caractère exothermique de l'oxydation partielle pour produire de l'hydrogène avec une moindre consommation d'énergie. Son utilisation dans un lit fluidisé permettrait de déterminer son comportement dans des conditions permettant une meilleure homogénéisation des profils de température et des concentrations. Dans un tel cas, les points chauds et froids, souvent rencontrés dans des lits fixes et qui sont responsables des réactions indésirables, seraient évités (i.e. dépôt de carbone, frittage).

L'étude de la cinétique des réactions de reformage sera réalisée en utilisant la technique de l'analyse thermogravimétrique. Cette méthodologie est largement utilisée pour comprendre les mécanismes réactionnels et développer les modèles cinétiques des réactions thermocatalytiques, telles que la décomposition thermique et l'oxydoréduction des différents matériaux solides (ex. carburants, biomasse, métaux). En effet, la définition du mécanisme réactionnel permettrait de constater si effectivement les lacunes d'oxygène de l'YSZ sont des sites actifs pour la dissociation du  $\text{CO}_2$ , comme il est souvent mentionné dans la littérature. Pour confirmer l'utilité de la présence de lacunes d'oxygène durant le reformage, il faudrait utiliser de la zircone stabilisée avec d'autres types d'oxydes, tel que le CeO, ce qui engendre des lacunes d'oxygène. Le catalyseur ainsi préparé serait testé et comparé avec le catalyseur

breveté, la similarité des résultats confirmerait que les lacunes d'oxygène font partie du mécanisme réactionnel.

D'autre part, les résultats concernant l'effet de l'yttrine utilisée pour stabiliser la zircone sur l'activité du catalyseur montrent que des expériences additionnelles sont nécessaires pour parfaire notre connaissance de ce système. En effet, il faudrait identifier le type de complexes qui se forment lors de l'ajout de plus de 15 w% d'yttrine. Il serait aussi intéressant de tester la conductivité ionique de notre système et de déterminer concrètement son optimum selon la phase cristalline de l'YSZ et de la température durant le reformage. Ceci pourrait être entrepris par la méthode de chimisorption de l'oxygène, qui serait effectuée sur de la zircone stabilisée avec différents pourcentages d'yttrine, avec augmentation progressive de la température.

Il serait aussi utile de déterminer la quantité minimale de zircone nécessaire pour stabiliser uniquement les phases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ceci permettrait de s'affranchir du coût supplémentaire, relatif à l'utilisation de quantité trop importante d'YSZ, puisque l'YSZ représente 48.5% massique du catalyseur actuel.

Afin de compléter la caractérisation du catalyseur après reformage, il faudrait mettre au point le profil de désactivation par l'empoisonnement au carbone en faisant varier le ratio carbone/eau dans l'émulsion. Il serait aussi utile d'établir le profil de désactivation par le soufre en dopant le gaz à l'entrée au soufre ou par imprégnation du catalyseur par des composés sulfurés. Par la suite, une caractérisation du type de carbone et de sulfures, formés à la surface, permettra de développer de nouvelles techniques afin de mitiger leur formation.

Au niveau industriel, grâce à l'efficacité de ce catalyseur et la méthode d'ajout des réactifs sous forme d'émulsion de diesel, il serait possible de mettre en ligne un reformeur avec une pile à combustible SOFC pour utiliser le produit de reformage directement pour alimenter la pile.

## Annexe A : Système réactionnel

### Calcul de la conversion théorique

Le système d'équations résolu par Polymath est présenté au tableau 1, il a été résolu en variant la conversion jusqu'à ce que le poids du catalyseur calculé par Polymath soit égal au poids supposé au départ.

Tableau 1: Solution du système d'équation par Polymath

Variable	Value	Polymath Equation	Comments
w	2.070004083	$w = Fa0 * X / (-ra)$	g
X	0.765	$X = 0.765$	
k	2.51933E-05	$k = (k2 * Pw) / (Pw^{2.5} * (1 + kco * Pco + kh2 * Ph2 + ka * Pa + (kw * Pw / Ph2))^2)$	
ra	-1.92174E-05	$ra = k * (Pa - Pco / keq)$	
keq	2.587377972	$keq = kw * Pw / Ph2$	
Ca0	0.0000062	$Ca0 = 0.0000062$	mol/cm <sup>3</sup>
T	973	$T = 700 + 273$	
r	82	$r = 82$	cm <sup>3</sup> *atm/mol*K
R	8314	$R = 8314$	kPa.cm <sup>3</sup> /mol.K
Ft0	0.00104	$Ft0 = 0.00104$	mol/s
Ca	8.25496E-07	$Ca = Ca0 * (1 - X) / (1 + X)$	
Pa	0.065863004	$Pa = Ca * r * T$	
Cw	2.91207E-05	$Cw = Ca0 * (19 - (14 * X)) / (1 + X)$	
Ch2	6.18068E-05	$Ch2 = Ca0 * 23 * X / (1 + X)$	
Cco	2.68725E-05	$Cco = Ca0 * 10 * X / (1 + X)$	
Pw	2.323422565	$Pw = Cw * r * T$	
Ph2	4.931317254	$Ph2 = Ch2 * r * T$	
Pco	2.14405098	$Pco = Cco * r * T$	
Fa0	0.000052	$Fa0 = 0.000052$	mol/s
k2	0.001634121	$k2 = 2.61e9 * \exp(-240.1 / R * T)$	
kw	5.491545889	$kw = 1.77e5 * \exp(-88.7 / R * T)$	
ka	0.058674081	$ka = 6.65e-4 * \exp(38.28 / R * T)$	
kh2	0.000100055	$kh2 = 6.12e-9 * \exp(82.9 / R * T)$	
kco	0.320823854	$kco = 8.23e-5 * \exp(70.65 / R * T)$	

La conversion obtenue pour une température de 700°C est de 76%, cette valeur est inférieure à la conversion obtenue expérimentalement (> 80%). Les raisons de ces erreurs sont expliquées comme suit :

- la cinétique choisie n'est peut-être pas la mieux adaptée au reformage du diesel, car ce dernier contient des aromatiques. De ce fait que son mécanisme réactionnel doit être plus complexe que celui proposé ici.
- Les constantes de la réaction utilisées sont celles du reformage de l'isooctane, et donc une source d'erreur potentielle.

### **Analyse de sensibilité**

La résolution du système d'équations présenté au tableau 1, a été refaite pour cinq différentes températures, afin d'effectuer l'étude de la sensibilité de la conversion à la température opérationnelle. Le résultat obtenu est présenté à la Figure 1 Sensibilité du modèle à la température opératoire.

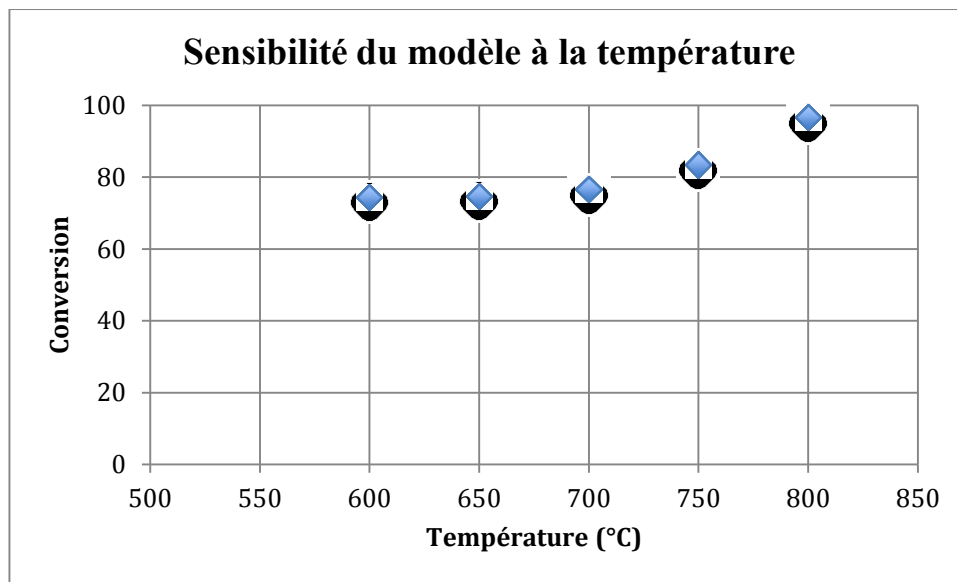


Figure 1 Sensibilité du modèle à la température opératoire

L'étude de sensibilité montre que pour une conversion supérieure à 90% il est nécessaire d'opérer à des températures entre 800°-900°C.



## Liste des références

- Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C., Blanchard, J. et Gitzhofer, F. (2009). *Steam reforming of hydrocarbonaceous fuels over a Ni-Alumina Spinel catalyst*. EP2467454 A1
- Abbas, H. F. et Wan Daud, W. M. A. (2010). Hydrogen production by methane decomposition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 35, numéro 3, p. 1160-1190.
- Achouri, I. E., Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C. et Braidly, N. (2013). Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation. *Catalysis Today*, volume 207, p. 13-20.
- Alvarez-Galvan, M. C., Navarro, R. M., Rosa, F., Briceño, Y., Gordillo Alvarez, F. et Fierro, J. L. G. (2008). Performance of La,Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 33, numéro 2, p. 652-663.
- Asencios, Y. J. O., Elias, K. F. M. et Assaf, E. M. (2014). Oxidative-reforming of model biogas over NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: The influence of the variation of support synthesis conditions. *Applied Surface Science*, volume 317, p. 350-359.
- Azad, A. et Duran, M. J. (2007). Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Rh-based formulations. *Applied Catalysis A: General*, volume 330, p. 77-88.
- Azad, A., Duran, M. J., McCoy, A. K. et Abraham, M. A. (2007). Development of ceria-supported sulfur tolerant nanocatalysts: Pd-based formulations. *Applied Catalysis A: General*, volume 332, numéro 2, p. 225-236.
- Barelli, L. et Ottaviano, A. (2014). Solid oxide fuel cell technology coupled with methane dry reforming: A viable option for high efficiency plant with reduced CO<sub>2</sub> emissions. *Energy*, volume 71, p. 118-129.
- Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, volume 212, numéro 1-2, p. 17-60.
- Bassoul, P. et Gilles, J. C. (1985). Structure and microstructure of the metastable B phase (NiAl10O16): I. Preparation and structural study by X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, volume 58, numéro 3, p. 383-388.
- Baudouin, C., His, S. et Jonchere, J. (2004-2005). Comment produire l'hydrogène? La production à partir de combustibles fossiles. *Clefs C.E.A.*, numéro 50-51, p. 31.

- Belakroum, K. (2009). Magnétisme et structure dans le système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2y}\text{Se}_4$  ( $1.00 \leq y \leq 1.30$ ) frustration et comportement verre de spin. *Docotorat en physique, Université Mentouri - Constantine, Algérie*.
- Bellido, J. D. A. et Assaf, E. M. (2008). Nickel catalysts supported on  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CaO}$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$  for the steam reforming of ethanol: Effect of the support and nickel load. *Journal of Power Sources*, volume 177, numéro 1, p. 24-32.
- Besenbacher, F., Chorkendorff, I. I., Clausen, B. S., Hammer, B., Molenbroek, A. M., Norskov, J. K. et Stensgaard, I. I. (1998). Design of a surface alloy catalyst for steam reforming. *Science (New York, N.Y.)*, volume 279, numéro 5358, p. 1913-1915.
- Boon, J., van Dijk, E., de Munck, S. et van den Brink, R. (2011). Steam reforming of commercial ultra-low sulphur diesel. *Journal of Power Sources*, volume 196, numéro 14, p. 5928-5935.
- Boukha, Z., Jiménez-González, C., de Rivas, B., González-Velasco, J. R., Gutiérrez-Ortiz, J. I. et López-Fonseca, R. (2014). Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for various methane reforming reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 158–159, p. 190-201.
- Campanati, M., Fornasari, G. et Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, volume 77, numéro 4, p. 299-314.
- Casselton, R. E. W. (1970). Low field DC conduction in yttria-stabilized zirconia. *physica status solidi (a)*, volume 2, numéro 3, p. 571-585.
- Chen, J., Wu, Q., Zhang, J. et Zhang, J. (2008). Effect of preparation methods on structure and performance of  $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$  catalysts for  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$  reforming. *Fuel*, volume 87, numéro 13–14, p. 2901-2907.
- Chen, L., Hong, Q., Lin, J. et Dautzenberg, F. M. (2007). Hydrogen production by coupled catalytic partial oxidation and steam methane reforming at elevated pressure and temperature. *Journal of Power Sources*, volume 164, numéro 2, p. 803-808.
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V. et Clarke, D. R. (2009). The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 92, numéro 9, p. 1901-1920.
- Chin, Y. (., King, D. L., Roh, H., Wang, Y. et Heald, S. M. (2006). Structure and reactivity investigations on supported bimetallic  $\text{AuNi}$  catalysts used for hydrocarbon steam reforming. *Journal of Catalysis*, volume 244, numéro 2, p. 153-162.

- Chokkaram, S., Srinivasan, R., Milburn, D. R. et Davis, B. H. (1997). Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobalt-alumina, and alumina catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 121, numéro 2-3, p. 157-169.
- Cimino, A., Lo Jacono, M. et Schiavello, M. (1971). Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on .eta.- and .gamma.-aluminas. *The Journal of physical chemistry*, volume 75, numéro 8, p. 1044-1050.
- Contreras, J. L., Salmones, J., Colín-Luna, J. A., Nuño, L., Quintana, B., Córdova, I., Zeifert, B., Tapia, C. et Fuentes, G. A. (2014). Catalysts for H<sub>2</sub> production using the ethanol steam reforming (a review). *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 39, numéro 33, p. 18835-18853.
- Da Costa-Serra, J. F., Guil-López, R. et Chica, A. (2010). Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming. Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 35, numéro 13, p. 6709-6716.
- Debiais, L. (2008). Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui. *Mémento de l'hydrogène FICHE, vol 1, AFH2*.
- Díaz, K., García, V. et Matos, J. (2007). Activated carbon supported Ni–Ca: Influence of reaction parameters on activity and stability of catalyst on methane reformation. *Fuel*, volume 86, numéro 9, p. 1337-1344.
- Djuricic, B., Pickering, S., Glaude, P., McGarry, D. et Tambuyser, P. (1997). Thermal stability of transition phases in zirconia-doped alumina. *Journal of Materials Science*, volume 32, numéro 3, p. 589-601.
- Dong, F., Suda, A., Tanabe, T., Nagai, Y., Sobukawa, H., Shinjoh, H., Sugiura, M., Descorme, C. et Duprez, D. (2004). Characterization of the dynamic oxygen migration over Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts by <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O isotopic exchange reaction. *Catalysis Today*, volume 90, numéro 3–4, p. 223-229.
- Dow, W. et Huang, T. (1996a). Effect of chlorine on TPR and TPO behavior of an YSZ/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported copper oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, volume 141, numéro 1–2, p. 17-29.
- Dow, W. et Huang, T. (1996b). Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: II. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Catalytic Activity for CO Oxidation. *Journal of Catalysis*, volume 160, numéro 2, p. 171-182.
- Dow, W., Wang, Y. et Huang, T. (1996). Ytria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: I. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Copper Oxide Reduction. *Journal of Catalysis*, volume 160, numéro 2, p. 155-170.

- Dumesic, J. A., Huber, G. W. et Boudartl, M. (2008). Principles of Heterogeneous Catalysis. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, volume 1, p. 1.
- Elsherif, M., Manan, Z. A. et Kamsah, M. Z. (2015). State-of-the-art of hydrogen management in refinery and industrial process plants. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, volume 24, p. 346-356.
- Erhan Aksoylu, A. et İlsenÖnsan, Z. (1997). Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, volume 164, numéro 1-2, p. 1-11.
- Fauteux-Lefebvre, C. (2010). Développement d'un catalyseur nickel-alumine efficace pour le reformage de diesel à la vapeur d'eau et étude du système réactionnel. *Maitrise en génie chimique, Université de Sherbrooke*.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Blanchard, J. et Gitzhofer, F. (2009). Steam reforming of hexadecane over a Ni-alumina spinel catalyst. *8<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering: Incorporating the 59<sup>th</sup> Canadian Chemical Engineering Conference and the 24<sup>th</sup> Interamerican Congress of Chemical Engineering*.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Blanchard, J. et Gitzhofer, F. (2010). Steam reforming of liquid hydrocarbons over a nickel-alumina spinel catalyst. *Journal of Power Sources*, volume 195, numéro 10, p. 3275-3283.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Braidy, N. et Achouri, I. E. (2011). Diesel steam reforming with a nickel-alumina spinel catalyst for solid oxide fuel cell application. *Journal of Power Sources*, volume 196, numéro 18, p. 7673-7680.
- Fogler, H. S. (2005). *Element of chemical reaction engineering*, Fourth edition. Prentice Hall, 1080 p.
- Foletto, E. L., Alves, R. W. et Jahn, S. L. (2006). Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) for methane reforming. *Journal of Power Sources*, volume 161, numéro 1, p. 531-534.
- Gangadharan, P., Kanchi, K. C. et Lou, H. H. (2012). Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. *Chemical Engineering Research and Design*, volume 90, numéro 11, p. 1956-1968.
- García-Vargas, J. M., Valverde, J. L., Dorado, F. et Sánchez, P. (2014). Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, volume 395, p. 108-116.
- Gremillard, L. (2009). Biocéramiques: des monolithes aux composites. Mechanics. *Thèse de doctorat. INSA de Lyon; Université Claude Bernard-Lyon I*.

- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D. et Zheng, X. (2004). Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, volume 273, numéro 1–2, p. 75-82.
- Hansen, T. W., Delariva, A. T., Challa, S. R. et Datye, A. K. (2013). Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or ostwald ripening? *Accounts of Chemical Research*, volume 46, numéro 8, p. 1720-1730.
- Huang, G., Liaw, B., Jhang, C. et Chen, Y. (2009). Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, volume 358, numéro 1, p. 7-12.
- Hull, S. et Trawczyński, J. (2014). Steam reforming of ethanol on zinc containing catalysts with spinel structure. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 39, numéro 9, p. 4259-4265.
- I. S. Metcalfe, S. Sundaresan (1988). Oxygen transfer between metals and oxygen-ion conducting supports. *AIChE Journal*, volume 34, p. 195-208.
- Inokawa, H., Nishimoto, S., Kameshima, Y. et Miyake, M. (2011). Promotion of H<sub>2</sub> production from ethanol steam reforming by zeolite basicity. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 36, numéro 23, p. 15195-15202.
- Iriondo, A., Cambra, J. F., Güemez, M. B., Barrio, V. L., Requies, J., Sánchez-Sánchez, M. C. et Navarro, R. M. (2012). Effect of ZrO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to produce H<sub>2</sub> from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 37, numéro 8, p. 7084-7093.
- Jacobson, A. J. (2010). Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, volume 22, numéro 3, p. 660-674.
- Jiao, Y., Su, H., Hou, W. et Liao, Z. (2012). Optimization of refinery hydrogen network based on chance constrained programming. *Chemical Engineering Research and Design*, volume 90, numéro 10, p. 1553-1567.
- Kathiraser, Y., Thitsartarn, W., Sutthiumporn, K. et Kawi, S. (2013). Inverse NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> on LaAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Unique catalytic structure for stable CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Journal of Physical Chemistry C*, volume 117, numéro 16, p. 8120-8130.
- Kikuchi, E., Tanaka, S., Yamazaki, Y. et Morita, Y. (1974). Steam reforming of hydrocarbons on noble metal catalysts: 1. The catalytic activity in methane-steam reaction. *Bull Jpn Pet Inst*, volume 16, numéro 2, p. 95-98.
- Kim, D. H., Kang, J. S., Lee, Y. J., Park, N. K., Kim, Y. C., Hong, S. I. et Moon, D. J. (2008). Steam reforming of n-hexadecane over noble metal-modified Ni-based catalysts. *Catalysis Today*, volume 136, numéro 3–4, p. 228-234.

- Koo, K. Y., Park, M. G., Jung, U. H., Kim, S. H. et Yoon, W. L. (2014). Diesel pre-reforming over highly dispersed nano-sized Ni catalysts supported on MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxides. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 39, numéro 21, p. 10941-10950.
- Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., Charojrochkul, S. et Assabumrungrat, S. (2014). Development of Ni–Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: Effects of catalyst support and co-fed reactants on tar conversion characteristics. *Fuel Processing Technology*, volume 127, p. 26-32.
- Lassi, U. (2003). Deactivation correlation of Pd/Rh three-way catalysts designed for Euro IV emission limits. *Thèse de doctorat; University of Oulu*.
- LeValley, T. L., Richard, A. R. et Fan, M. (2014). The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 39, numéro 30, p. 16983-17000.
- Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F. et Reser, M. K. (1969). *Phase diagrams for ceramists 1969 Supplement*. American Ceramic Society, Ohio.
- Levin, I. et Brandon, D. (1998). Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 81, numéro 8, p. 1995.
- Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T. et Takehira, K. (2007). Self-activation and self-regenerative activity of trace Rh-doped Ni/Mg(Al)O catalysts in steam reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, volume 332, numéro 1, p. 98-109.
- Li, G., Hu, L. et Hill, J. M. (2006). Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. *Applied Catalysis A: General*, volume 301, numéro 1, p. 16-24.
- Li, H. et Wang, J. (2004). Study on CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalysts prepared via a direct sol–gel process. *Chemical Engineering Science*, volume 59, numéro 22-23, p. 4861-4867.
- Liu, S., Chen, D., Zhang, K., Li, J. et Zhao, N. (2008). Production of hydrogen by ethanol steam reforming over catalysts from reverse microemulsion-derived nanocompounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 33, numéro 14, p. 3736-3747.
- Llorca, J., Dalmon, J., Ramírez de la Piscina, P. et Homs, N. (2003). In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, volume 243, numéro 2, p. 261-269.

- López-Fonseca, R., Jiménez-González, C., de Rivas, B. et Gutiérrez-Ortiz, J. I. (2012). Partial oxidation of methane to syngas on bulk NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst: Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, volume 437–438, p. 53-62.
- Malbrunot, P. et Darkrim-Lamari, F. (2006). Combustible Hydrogène. *Techniques de l'ingénieur*. Génie énergétique, numéro BE8565.
- Marban, G. et Valdes-Solas, T. (2007). Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 32, numéro 12, p. 1625-1637.
- Medvedowsky, A., Laval, G. et Castillon, P. (2010). *La connaissance peut-elle favoriser une croissance qui tienne compte des limites des ressources naturelles*. 3 p.
- Menon, P. G. (1990). Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types. *Journal of Molecular Catalysis*, volume 59, numéro 2, p. 207-220.
- Moura, J. S., Souza, M. O. G., Bellido, J. D. A., Assaf, E. M., Opportus, M., Reyes, P. et Rangel, M. d. C. (2012). Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt-based catalysts: Effect of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 37, numéro 4, p. 3213-3224.
- Nagaoka, K., Seshan, K., Lercher, J. A. et Aika, K. (2000). Activation mechanism of methane-derived coke (CH<sub>x</sub>) by CO<sub>2</sub> during dry reforming of methane - Comparison for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Letters*, volume 70, numéro 3-4, p. 109-116.
- Nam, J. W., Chae, H., Lee, S. H., Jung, H. et Lee, K. (1998). Methane Dry Reforming over Well-dispersed Ni Catalyst Prepared from Perovskite-type Mixed Oxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 119, p. 843-848.
- Noh, J. S. et Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of colloid and interface science*, volume 130, numéro 1, p. 157-164.
- Osaki, T. et Mori, T. (2009). Characterization of nickel–alumina aerogels with high thermal stability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 355, numéro 31-33, p. 1590-1596.
- Pacheco, M., Sira, J. et Kopasz, J. (2003). Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: isooctane reforming. *Applied Catalysis A: General*, volume 250, numéro 1, p. 161-175.
- Perego, C. et Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, volume 34, numéro 3-4, p. 281-305.

- Perepezko, J. H. (2004). Nucleation-controlled reactions and metastable structures. *Progress in Materials Science*, volume 49, numéro 3-4, p. 263-284.
- Pham-Huu, C., Vieira, R., Louis, B., Carvalho, A., Amadou, J., Dintzer, T. et Ledoux, M. J. (2006). About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, volume 240, numéro 2, p. 194-202.
- Pitz, W. J. et Mueller, C. J. (2011). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, volume 37, numéro 3, p. 330-350.
- Pompeo, F., Nichio, N. N., Souza, M. M. V. M., Cesar, D. V., Ferretti, O. A. et Schmal, M. (2007). Study of Ni and Pt catalysts supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> applied in methane reforming with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, volume 316, numéro 2, p. 175-183.
- Ramachandran, R. et Menon, R. K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 23, numéro 7, p. 593-598.
- Regalbuto, J, Ed. (2007). *Catalyst preparation: science and engineering*. CRC Press, 297-318 p.
- Richardson, J. T., Garratt, M. et Hung, J. K. (2003). Carbon dioxide reforming with Rh and Pt–Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. *Applied Catalysis A: General*, volume 255, numéro 1, p. 69-82.
- Rifkin, J. (2005). *Cosmopolitiques 9: Cette énergie qui nous manque. Note de lecture par Isabelle Agier-Cabanes, Apogée.*
- Rinaldi, A., Abdullah, N., Ali, M., Furche, A., Hamid, S. B. A., Su, D. S. et Schlögl, R. (2009). Controlling the yield and structure of carbon nanofibers grown on a nickel/activated carbon catalyst. *Carbon*, volume 47, numéro 13, p. 3023-3033.
- Rivas, M. E., Fierro, J. L. G., Guil-López, R., Peña, M. A., La Parola, V. et Goldwasser, M. R. (2008). Preparation and characterization of nickel-based mixed-oxides and their performance for catalytic methane decomposition. *Catalysis Today*, volume 133-135, p. 367-373.
- Nielsen, J. R. et Bak Hansen, J. (1993). CO<sub>2</sub> reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, volume 144, p. 38-49.
- Rostrup-Nielsen, J. R. (1984). *Catalytic Steam Reforming*. Springer-Verlag, 3-9 p.
- Rostrup-Nielsen, J. R., Christensen, T. S. et Dybkjaer, I. (1998). Steam reforming of liquid hydrocarbons. *Studies in Surface Science and Catalysis*, volume 113, p. 81-95.



- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J. (2001). Whisker carbon revisited. Dans J.J. Spivey, G. W. R. a. B. H. D., *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, p. 1-12.
- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J. et Nørskov, J. K. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. Dans *Advances in Catalysis*. Academic Press, p. 65-139.
- Salhi, N., Boulahouache, A., Petit, C., Kiennemann, A. et Rabia, C. (2011). Steam reforming of methane to syngas over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 36, numéro 17, p. 11433-11439.
- Sanchez, C., Livage, J., Henry, M. et Babonneau, F. (1988). Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 100, numéro 1-3, p. 65-76.
- Sánchez-Sánchez, M. C., Navarro, R. M. et Fierro, J. L. G. (2007). Ethanol steam reforming over Ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of lanthanum loading. *Catalysis Today*, volume 129, numéro 3–4, p. 336-345.
- Scherer, G. W. (1988). Aging and drying of gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, volume 100, numéro 1-3, p. 77-92.
- Schubert, M. M., Hackenberg, S., van Veen, A. C., Muhler, M., Plzak, V. et Behm, R. J. (2001). CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, volume 197, numéro 1, p. 113-122.
- Sehested, J. (2006). Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today; Frontiers in Catalysis: A Molecular View of Industrial Catalysis*, volume 111, numéro 1, p. 103-110.
- Sehested, J., Gelten, J. A. P., Remediakis, I. N., Bengaard, H. et Nørskov, J. K. (2004). Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. *Journal of Catalysis*, volume 223, numéro 2, p. 432-443.
- Seo, J. G., Youn, M. H., Jung, J. C., Cho, K. M., Park, S. et Song, I. K. (2008). Preparation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts and their application to hydrogen production by steam reforming of LNG: Effect of ZrO<sub>2</sub> content grafted on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Today*, volume 138, numéro 3-4, p. 130-134.
- Seo, J. G., Youn, M. H., Chung, J. S. et Song, I. K. (2010a). Effect of calcination temperature of mesoporous nickel–alumina catalysts on their catalytic performance in hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, volume 16, numéro 5, p. 795-799.

- Seo, J. G., Youn, M. H., Jung, J. C. et Song, I. K. (2010b). Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel–alumina aerogel catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 35, numéro 13, p. 6738-6746.
- Seo, J. G., Youn, M. H. et Song, I. K. (2009). Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous alumina prepared by a non-ionic surfactant-templating method. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 34, numéro 4, p. 1809-1817.
- Sickafus, K. E., Wills, J. M. et Grimes, N. W. (1999). Structure of Spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, volume 82, numéro 12, p. 3279-3292.
- Silver, R. G., Hou, C. J. et Ekerdt, J. G. (1989). The role of lattice anion vacancies in the activation of CO and as the catalytic site for methanol synthesis over zirconium dioxide and yttria-doped zirconium dioxide. *Journal of Catalysis*, volume 118, numéro 2, p. 400-416.
- Soliman, M. A., Adris, A. M., Al-Ubaid, A. S. et El-Nashaie, S. S. E. H. (1992). Intrinsic kinetics of nickel/calcium aluminate catalyst for methane steam reforming. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, volume 55, numéro 2, p. 131-138.
- Spieker, W. A. et Regalbuto, J. R. (2001). A fundamental model of platinum impregnation onto alumina. *Chemical Engineering Science*, volume 56, numéro 11, p. 3491-3504.
- Stevens, P., Novel-Cattin, F., Hammou, A., Cassir, M. et Lamy, C. (2000). Piles à combustible - Principe des piles à combustible. *Technique de l'ingénieur*,
- Stortelder, J. K. (2005). *Ionic Conductivity in Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films grown by Pulsed Laser Deposition*.
- Thormann, J., Pfeifer, P., Schubert, K. et Kunz, U. (2008). Reforming of diesel fuel in a micro reactor for APU systems. *Chemical Engineering Journal*, volume 135, numéro Supplement 1, p. S74-S81.
- Tigreat, D. (2008). Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés. *Rapport d'investigation en 2008*.
- Wang, H., Ye, J. L., Liu, Y., Li, Y. D. et Qin, Y. N. (2007). Steam reforming of ethanol over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  catalysts prepared by different methods. *Catalysis Today*, volume 129, numéro 3–4, p. 305-312.
- Wang, W. et Wang, Y. (2009). Dry reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 34, numéro 13, p. 5382-5389.

- Whittington, B. et Ilievski, D. (2004). Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. *Chemical Engineering Journal*, volume 98, numéro 1–2, p. 89-97.
- Xu, L., Mi, W. et Su, Q. (2011). Hydrogen production through diesel steam reforming over rare-earth promoted Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, volume 20, numéro 3, p. 287-293.
- Xu, X., Li, P. et Shen, Y. (2013). Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review. *Applied Energy*, volume 108, p. 202-217.
- Yang, H., Lee, M., Hwang, H., Moon, J. et Chung, D. (2014). Study of cerium-promoted rhodium alumina catalyst as a steam reforming catalyst for treatment of spent solvents. *Journal of Rare Earths*, volume 32, numéro 9, p. 831-836.
- Youn, M. H., Seo, J. G., Jung, J. C., Park, S. et Song, I. K. (2009). Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalyst supported on mesoporous yttria-stabilized zirconia. *International Journal of Hydrogen Energy*, volume 34, numéro 13, p. 5390-5397.