



Faculté de génie

Département de génie chimique et de génie biotechnologique

NOUVELLE GÉNÉRATION DE CATALYSEURS SUPPORTÉS  
PAR VALORISATION D'UN RÉSIDU D'ENRICHISSEMENT  
(PROCÉDÉ UGS) D'UNE SCORIE DE  $\text{TiO}_2$  :  
Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane

Philosophiæ Doctor (PhD)  
Spécialité : génie chimique

Mostafa CHAMOUMI

Jury : Nicolas ABATZOGLOU (directeur)  
Maria-Cornélia ILIUTA (Co-directrice)  
Faïçal LARACHI (Co-directeur)  
Jean-Michel LAVOIE  
Eric CROISSET  
Rapporteur : Gervais SOUCY



*La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi.*

Albert Einstein

*À mon épouse,*

*À mes enfants,*

*À ceux qui m'étaient et qui me sont toujours chers.*

,

# RÉSUMÉ

La société Rio Tinto Fer et Titane (RTFT), filiale à 100 % de Rio Tinto, a développé un procédé appelé UGS (upgraded slag) afin d'enrichir sa scorie de dioxyde de titane de 80% à 94,5% massique. Ce procédé génère une quantité non négligeable de résidu d'oxydes UGS (notés dans ce projet par UGSO), envoyé directement au dépôt des résidus miniers pour finir en enfouissement. Afin d'éviter cette dernière opération, RTFT a essayé sans grand succès différentes solutions.

La composition chimique de ce déchet est considérée par le groupe de recherche développant ce projet (Université de Sherbrooke et Université Laval) comme étant à priori un support idéal pour des catalyseurs à base de nickel destinés au reformage des hydrocarbures car, de par leur nature, ils contiennent déjà les oxydes reconnus par la communauté scientifique pour leur capacité à éviter la formation de carbone, principale cause de désactivation de ces catalyseurs. En utilisant le nickel comme métal actif, un premier catalyseur, Ni-UGSO, est mis en œuvre par calcination à 900°C d'un mélange d'UGSO et d'un précurseur de nickel (du nitrate de nickel hexahydraté :  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Le mélange est préparé selon un nouveau procédé à l'état solide amélioré développé au laboratoire (demande de brevet en internationale N° PCT/CA2016/050844 déposée le 19 juillet 2016).

Dans ce travail, une première application du nouveau catalyseur Ni-UGSO à la production d'hydrogène via les procédés de reformage à sec, vaporeformage et reformage mixte du méthane ( $\text{CH}_4$ ) a été étudiée. Des conversions de  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 87% avec des rendements de 81% ont été obtenus lors du reformage à sec à 810°C après 4 h de réaction avec un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  stœchiométrique. Par vaporeformage, également avec un ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  stœchiométrique, les conversions atteignent les 98% après 4h de réaction à 900°C. Les ratios  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de 1 (reformage à sec) et de 3 (vaporeformage) indiquent que les réactions se déroulent proche de l'équilibre thermodynamique. De même, dans les deux cas de figure, les catalyseurs ont montré une stabilité exceptionnelle pendant 7 jours de réaction continue et une facilité de régénération. D'autres performances, également intéressantes, ont été obtenues par reformage mixte du  $\text{CH}_4$ . De surcroît, les différentes techniques de caractérisation n'ont détecté aucune trace de carbone dans les catalyseurs usés. Le reformage à sec du  $\text{CH}_4$  a également été simulé grâce à un modèle basé sur une cinétique de Langmuir–Hinshelwood.

**Mots-clés** : Réaction à l'état solide, résidu minier, nickel, spinelle, catalyseur, reformage (à sec, vaporeformage et mixte), support basique, promoteurs.

# REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Département de génie chimique et de génie biotechnologique au sein du laboratoire du groupe de recherches sur les technologies et procédés de conversion et procédés pharmaceutiques (GRTP-C&P), dirigé par le professeur Nicolas Abatzoglou. Je tiens à te dédier mes premiers remerciements, toi qui as bien calculé le risque de me faire confiance et de m'avoir offert la chance et l'opportunité de réaliser ces travaux de recherche et de m'épanouir tout au long de cette période. Naturellement, l'accomplissement de l'ensemble de ces résultats ne pourrait se réaliser sans ton ouverture d'esprit, ta vision et tes compétences, ton engagement ainsi que ton soutien, tes conseils et ta présence même à des heures avancées. Tu as toutes mes reconnaissances.

Mes sincères remerciements vont également à mes co-directeurs, du département de génie chimique de l'université Laval, la professeure Maria-Cornélia Iliuta et le professeur Faïçal Larachi. Leur implication était d'une importance non négligeable pour l'avancement de ces travaux.

Je remercie bien vivement les professeurs Eric Croiset du département de génie chimique de l'University of Waterloo, Gervais Soucy et Jean-Michel Lavoie qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse. Qu'ils trouvent ici l'assurance de mon respect.

Je suis très reconnaissant à Valérie Larouche, Isabelle Arseneault, Henri Gauvin, Serge Gagnon et Stéphane Guay, pour leur soutien technique. De même, que tout le personnel du centre de caractérisation des matériaux, dont Stéphane Gutierrez, Charles Bertrand, Carl Saint-Louis, Sonia Blais et Irène Kelsey ainsi qu'Alain Adnot de l'Université Laval, trouvent ici, mes chaleureuses sympathies pour les différentes caractérisations. La réalisation de ce travail est en partie leur œuvre. Un grand merci va également à Sylvie Lebrun, Louise Carbonneau, France Auclair et Louise Chapdelaine pour leur sympathie et leur disponibilité pour toutes les aides administratives

Je remercie spécialement tous mes collègues stagiaires, thésards et post docs pour la bonne ambiance qui règne au sein du laboratoire et leur esprit convivial et solidaire que j'ai apprécié pendant ces quelques années de thèse.

Ce travail ne pourrait être concrétisé sans le soutien inconditionnel de mon épouse et de mes enfants qui m'ont toujours soutenu et encouragé. Qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements et mon grand amour.

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ .....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
TABLE DES MATIÈRES.....	iii
LISTE DES FIGURES .....	v
LISTE DES TABLEAUX .....	ix
LISTE DES ACRONYMES.....	xi
LISTE DES SYMBOLES .....	xii
INTRODUCTION ET MOTIVATION .....	1
Mise en contexte et problématique.....	2
Définition du projet de recherche .....	3
Objectifs de recherche .....	5
Situation du projet de recherche .....	7
Plan de la thèse .....	9
CHAPITRE 1 ÉTAT DES CONNAISSANCES .....	10
1.1 Introduction .....	11
1.2 L'hydrogène : vecteur énergétique de l'avenir.....	13
1.2.1 Production de l'hydrogène.....	14
1.3 Production d'hydrogène à partir du gaz naturel, le méthane.....	15
1.3.1 Le gaz naturel le méthane (CH <sub>4</sub> ).....	15
1.3.2 Les procédés de reformage .....	17
Le vaporeformage (SMR).....	18
L'oxydation partielle (Partial oxidation : POX).....	19
Le reformage autotherme (ATR).....	19
Le reformage à sec (MDR).....	20
1.4 Les applications de l'hydrogène .....	21
1.5 Les catalyseurs pour le reformage .....	23
1.5.1 Nature du métal actif.....	23
1.5.2 Le nickel (Ni) comme métal actif.....	23
1.5.3 Effet de l'ajout d'un métal actif (catalyseurs bimétalliques).....	24
1.5.4 Influence du support .....	26
1.5.5 Effet de l'ajout d'un promoteur .....	29
1.5.6 Rôle de la structure cristalline .....	33
1.5.7 Rôle de la solution solide.....	40
1.5.8 Influence de la méthode de préparation du catalyseur.....	42
1.5.9 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs.....	43
1.5.10 Cinétique et mécanisme .....	47
1.5.11 Étude thermodynamique .....	55
CHAPITRE 2 PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	62
2.1 Matières premières .....	63
2.1.1 Résidu minier UGSO (UpGraded Slag Oxide).....	63
2.1.2 L'hématite nanométrique $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
2.1.3 Le nitrate de nickel hexahydraté et l'oxyde de nickel .....	65
2.1.4 Les solvants.....	65
2.2 Préparation des spinelles .....	65
2.2.1 Spinelle NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> via la réaction à l'état solide améliorée.....	67

2.2.2	Spinnelle Ni-UGSO via la réaction à l'état solide améliorée.....	68
2.3	Techniques de caractérisation .....	70
2.3.1	La Diffraction des Rayons X (DRX).....	70
2.3.2	La Microscopie Électronique à Balayage (MEB-FEG) et EDX.....	71
2.3.3	La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	71
2.3.4	L'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique (ATD-ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS) .....	71
2.3.5	Réduction en température programmées (TPR).....	71
2.3.6	Surface spécifique.....	72
2.4	Tests de reformage catalytiques .....	72
2.4.1	Réacteur de reformage à sec.....	72
2.4.2	Conditions expérimentales .....	73
2.4.3	Grandeurs caractéristiques.....	74
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....		75
3.1	Le spinelle NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	76
3.1.1	Caractérisations du spinelle NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avant tests (BT : before test).....	76
3.1.2	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> comme catalyseur de reformage à sec du méthane CH <sub>4</sub> .....	81
3.1.3	Caractérisations du spinelle NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> après test (AT : After test) .....	82
3.2	Ni-UGSO obtenu à partir du résidu minier UGSO .....	90
3.2.1	Caractérisations de Ni-UGSO avant tests (Ni-UGSO BT).....	90
3.2.2	Ni-UGSO : catalyseur pour le reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	100
	Performances catalytiques du Ni-UGSO lors du reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	100
	Stabilité du catalyseur Ni-UGSO lors du reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	102
	Caractérisation des catalyseurs Ni-UGSO après tests (Ni-UGSO AT).....	103
	Régénération des catalyseurs .....	111
	Optimisation des procédés de préparation du catalyseur et du reformage .....	113
	Influence de la teneur en phase active sur l'activité catalytique.....	113
	Modélisation cinétique du reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	117
	Effet du temps de calcination du catalyseur.....	122
	Effet de la représentativité des lots du résidu minier UGSO .....	125
3.2.3	Ni-UGSO : catalyseur pour le reformage mixte du CH <sub>4</sub> (MMR).....	128
	Performances catalytiques du Ni-UGSO lors du MMR.....	128
	Évaluation de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO par MMR.....	132
3.2.4	Ni-UGSO : catalyseur pour le vaporeformage du CH <sub>4</sub> (SMR).....	134
	Évaluation de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO par SRM. ....	134
DISCUSSIONS .....		140
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS .....		144
ANNEXE .....		148
Principe des Techniques de caractérisation.....		149
La Diffraction des Rayons X (DRX).....		149
La Microscopie Électronique à Balayage (MEB-FEG) et EDX .....		150
La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....		150
L'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique (ATD-ATG).....		151
Réduction en température programmées (TPR).....		151
Surface spécifique .....		152
LISTE DES RÉFÉRENCES .....		156

# LISTE DES FIGURES

Figure 0.1 :	Vue aérienne du parc à résidu minier à RTFT.....	4
Figure 0.2 :	Diagramme R-DT-I.....	8
Figure 1.1 :	Évolution de la prévision du prix du pétrole (Brent).....	12
Figure 1.2 :	La chaîne « hydrogène ».....	13
Figure 1.3 :	Principales origines de la production d'hydrogène.....	14
Figure 1.4 :	Énergie demandée pour l'électrolyse d'eau à pression atmosphérique.....	15
Figure 1.5 :	Les réserves de gaz naturel dans le monde.....	16
Figure 1.6 :	Structure du spinelle.....	34
Figure 1.7 :	Schéma du modèle de la réaction de CH <sub>x</sub> adsorbé sur la surface métallique de nickel avec du CO <sub>2</sub> dans le reformage à sec du CH <sub>4</sub> .....	42
Figure 1.8 :	Formation de carbone.....	44
Figure 1.9 :	Frittage des particules de la phase active.....	45
Figure 1.10 :	Frittage et transitions de phase solide-solide de la couche d'imprégnation et l'encapsulation des particules de métal actif.....	45
Figure 1.11 :	Empoisonnement de catalyseurs à base de Ni par la soufre.....	46
Figure 1.12 :	Le modèle ER : le réactif A s'adsorbe sur la surface, suivi de la réaction entre l'espèce adsorbée et le gaz B et enfin la désorption des produits.....	48
Figure 1.13 :	Le modèle LH : d'abord, les deux réactifs A et B s'adsorbent sur la surface du catalyseur suivi de la réaction entre les 2 espèces adsorbées et enfin la désorption des produits de la surface.....	52
Figure 1.14 :	Étapes élémentaires de reformage du méthane en présence d'une réaction simultanée.....	55
Figure 1.15 :	Évolutions des enthalpies libres ( $\Delta G(T)$ ) des réactions de MDR et SMR en fonction de la température.....	57
Figure 1.16 :	Conversion de CH <sub>4</sub> et de CO <sub>2</sub> et la composition des mélanges gazeux et du carbone graphitique à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de MDM.....	58
Figure 1.17 :	Ratio H <sub>2</sub> /CO à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de MDR.....	58
Figure 1.18 :	Conversion de CH <sub>4</sub> et de H <sub>2</sub> O et la composition des mélanges gazeux et du carbone graphitique à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de SMR.....	59
Figure 1.19 :	Ratio H <sub>2</sub> /CO à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de SMR.....	60
Figure 2.1 :	Aperçus de la mine Tio et du site de l'usine de Sorel-Tracy.....	63
Figure 2.2 :	Procédés de traitement du minerai ilménite à RTFT.....	64
Figure 2.3 :	UGS oxide (UGSO).....	64
Figure 2.4 :	Procédé de synthèse du spinelle nickel de ferrite NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> selon la méthode de la réaction à l'état solide améliorée.....	68
Figure 2.5 :	Procédé de synthèse du nouveau catalyseur Ni-UGSO selon la méthode de la réaction à l'état solide améliorée.....	69
Figure 2.6 :	Vue schématique du microréacteur de reformage.....	73
Figure 3.1 :	L'analyse EDX du NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> BT (before testing).....	76
Figure 3.2 :	Photo MEB du spinelle stœchiométrique NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> BT.....	77
Figure 3.3 :	Profil TPR de l'hématite pure.....	78
Figure 3.4 :	Profils TPR de l'oxyde de Nickel pur (NiO), de l'hématite pure ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) et des spinelles ferrites stœchiométrique (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	79

Figure 3.5 :	Diagrammes de DRX de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et du spinelle ferrite stœchiométrique $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ selon le nouveau procédé par réaction à l'état solide.....	81
Figure 3.6:	Reformage à sec du $\text{CH}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ et des rendements en $\text{H}_2$ et en $\text{CO}$ en fonction du temps.....	82
Figure 3.7:	DRX de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ BT et AT.....	83
Figure 3.8:	MEB du spinelle stœchiométrique après test ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ AT).....	84
Figure 3.9:	Analyse EDX du $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ AT.....	85
Figure 3.10:	ATG and ATD en fonction de la température du $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ BT.....	86
Figure 3.11:	ATG and ATD en fonction de la température du $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ AT.....	86
Figure 3.12:	Reformage à sec du $\text{CH}_4$ sur $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : évolution du ratio $\text{H}_2/\text{CO}$ et des conversions $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .....	88
Figure 3.13:	MEB de l'UGSO BT, du Ni-UGSO BT de l'UGSO BT calciné à $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ ....	91
Figure 3.14:	DRX de l'UGSO BT du Ni-UGSO B.T.....	92
Figure 3.15:	DRX de l'UGSO BT et de l'UGSO cal. BT ( $900^\circ\text{C}/12\text{h}$ ).....	94
Figure 3.16:	Profils TPR de l'UGSO BT et du Ni-UGSO B.T.....	95
Figure 3.17 :	Scans DRX du Ni-UGSO BT réduit <i>in situ</i> ( $810^\circ\text{C}$ sous un courant de $10\% \text{H}_2$ and $90\% \text{Ar}$ ).....	96
Figure 3.18 :	Comparaison des 1 <sup>er</sup> et 10 <sup>ème</sup> scans DRX du Ni-UGSO BT réduit <i>in situ</i> ( $810^\circ\text{C}$ sous un courant de $10\% \text{H}_2$ and $90\% \text{Ar}$ ).....	97
Figure 3.19:	EDX et MEB de l'UGSO BT.....	98
Figure 3.20:	EDX et MEB de Ni-UGSO BT.....	99
Figure 3.21:	XPS C1s de l'UGSO et du Ni-UGSO BT.....	99
Figure 3.22:	Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ et des rendements en $\text{H}_2$ et en $\text{CO}$ lors du reformage à sec du $\text{CH}_4$ sur $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , UGSO et Ni-UGSO.....	101
Figure 3.23:	Évolution des ratios molaire $\text{H}_2/\text{CO}$ et de conversion $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ lors du reformage $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ sur $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , UGSO et Ni-UGSO.....	102
Figure 3.24:	Étude de la stabilité du catalyseur : Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ et des rendements en $\text{H}_2$ et en $\text{CO}$ .....	103
Figure 3.25:	DRX des UGSO BT et AT.....	104
Figure 3.26:	DRX des Ni-UGSO BT et AT.....	105
Figure 3.27 :	Photos MEB de l'UGSO et du Ni-UGSO BT et AT.....	107
Figure 3.28 :	EDX de l'UGSO et du Ni-UGSO BT et AT.....	108
Figure 3.29:	XPS C1s du Ni-UGSO BT et AT (4h, 1).....	109
Figure 3.30 :	ATG-MS en fonction de la température pour Ni-UGSO AT (4h).....	110
Figure 3.31 :	ATG-MS en fonction de la température pour Ni-UGSO AT (7j).....	111
Figure 3.32:	DRX du Ni-UGSO AT (4h), AT calciné et BT.....	112
Figure 3.33:	DRX du Ni-UGSO AT (7j), AT calciné et BT.....	112
Figure 3.34:	Effet de la teneur en Ni : évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ en fonction du temps à $842^\circ\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.25$ .....	114
Figure 3.35:	Effet de la teneur en Ni : évolution de la conversion du $\text{CO}_2$ en fonction du temps à $842^\circ\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.25$ .....	115
Figure 3.36:	Effet de la teneur en Ni : évolution du ratio $\text{X-CO}_2/\text{X-CH}_4$ en fonction du temps à $842^\circ\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.25$ .....	115
Figure 3.37 :	Effet de la teneur en Ni : évolution du rendement en $\text{H}_2$ en fonction du temps à $842^\circ\text{C}$ , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.25$ .....	116
Figure 3.38:	Effet de la teneur en Ni : évolution du ratio $\text{H}_2/\text{CO}$	

	en fonction du temps à 842°C, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.25$ .....	116
Figure 3.39:	DRX des catalyseurs en fonction de la teneur en Ni.....	117
Figure 3.40 :	Évolution des conversions du $\text{CH}_4$ lors du MDR sur Ni-UGSO, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.2$ à 7200 mL/ $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ comparée à celle à l'équilibre.....	121
Figure 3.41:	Lissage Arrhenius pour la MDR sur Ni-UGSO, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.2$ à 7200 mL/ $\text{g}_{\text{cat}}$ .....	121
Figure 3.42:	Conversions des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h.....	123
Figure 3.43:	DRX des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h.....	124
Figure 3.44:	Surfaces spécifiques des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h...	124
Figure 3.45:	DRX des 2 lots d'UGSO comparés à celui du l'UGSO L1 Calciné à 900°C/12h.....	126
Figure 3.46:	DRX des catalyseurs Ni-UGSO issus des 2 lots calcinés à 900°C/1h.....	127
Figure 3.47 :	Évolution des conversions du $\text{CH}_4$ en fonction du temps : comparaison des catalyseurs Ni-UGSO-L1 et Ni-UGSO-L2.....	128
Figure 3.48 :	Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ , en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ lors reformage mixte du $\text{CH}_4$ sur Ni-UGSO.....	129
Figure 3.49 :	DRX du Ni-UGSO AT en fonction du ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ .....	130
Figure 3.50 :	MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.06$ .....	130
Figure 3.51 :	MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.14$ .....	131
Figure 3.52 :	MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.37$ .....	131
Figure 3.53 :	Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ lors de l'étude de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO au MMR.....	132
Figure 3.54:	DRX des Ni-UGSO AT usés (4h et 74h) pour le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.14$ .....	133
Figure 3.55 :	MEB-EDX du Ni-UGSO AT usé (74h) pour le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.14$ .....	133
Figure 3.56 :	Évolution de la conversion du $\text{CH}_4$ , du rendement en $\text{H}_2$ et en CO et du ratio $\text{H}_2/\text{CO}$ lors du vaporeformage du $\text{CH}_4$ sur Ni-UGSO.....	135
Figure 3.57 :	DRX du Ni-UGSO usé pendant 7j lors du SMR comparé au catalyseur frais....	136
Figure 3.58 :	MEB et EDX du Ni-UGSO frais.....	137
Figure 3.59 :	MEB et EDX du Ni-UGSO usé pendant 7j lors du SMR.....	137
Figure 3.60 :	Analyse cartographique du Ni-UGSO frais.....	138
Figure 3.61 :	Analyse cartographique du Ni-UGSO usé pendant 7j lors du SRM.....	139
Figure 3.62:	Explication mécanistique des performances catalytiques de Ni-UGSO.....	142
Figure 3.63 :	Fichier PDF n° [01-086-2267] du spinelle $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .....	149



## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 0.1 : Matières résiduelles générées aux installations de RTFT en 2014.....	4
Tableau 0.2 : Le quadrant de Pasteur (Stokes, 1997).....	8
Tableau 1.1 : Les principales réactions pour la production de gaz de synthèse.....	17
Tableau 1.3: Propriétés électriques et thermiques des spinelles.....	35
Tableau 3.1 : Surface spécifique et tailles des particules du NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (BT) et (AT).....	83
Tableau 3.2: Analyse élémentaire du résidu minier UGSO.....	90
Tableau 3.3: Surfaces BET, volumes microporeux et tailles moyennes des particules de l'UGSO BT, du Ni-UGSO BT et de l'UGSO BT calciné.....	91
Tableau 3.4 : Taille moyenne des particules de Ni-UGSO BT, Ni-UGSO AT (4h, CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =1) et Ni-UGSO AT (7j, CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> =1.6).....	106
Tableau 3.5: Surfaces BET et volumes microporeux de Ni-UGSO BT, Ni-UGSO AT (4h, CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 1) et Ni-UGSO AT (7j, CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> = 1.2).....	106
Tableau 3.6: Valeurs des Ea du MDR sur différents catalyseurs.....	122
Tableau 3.7: Analyses ICP-MS de 2 lots d'UGSO.....	125
Tableau 3.8: Composition des standards utilisés pour la calibration du chromatographe.....	155



# LISTE DES ACRONYMES

<b>Acronyme</b>	<b>Définition</b>
MDR	Methane Dry Reforming (reformage à sec du méthane)
GES	Gaz à effet de serre
MMR	Methane Mixed reforming (Reformage mixte du méthane)
PaC	Pile à combustible
POX	Partial oxidation
R-DT-I	Recherche-Développement - Technologique et Innovation
RTFT	<i>Rio Tinto Fer et Titane</i>
RWGS	Reverse Water-Gas-Shift (réaction à l'eau)
SOFC	Piles à combustible à oxyde solide
SMR	Steam Methane reforming (Vaporeformage du méthane)
UGSO	UpGraded Slag Oxide
WGS	Water-Gas-Shift (réaction à l'eau)
DRX	Diffraction des rayons X
BET	Brunauer, Emmet and Teller
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermique gravimétrique
MS	Spectroscopie de masse
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Spectrométrie à énergie dispersive à Rayons X
TPR	(Temperature Programmed Reduction) Réduction en température programmées
XPS	(X-Ray photoemission spectrometry) Spectroscopie de Photoélectrons X

# LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définition
$E_a$	Énergie d'activation (kJ/mol)
$F_{A0}$	Débit molaire de l'espèce A à l'entrée (mol/s)
$F_A$	Débit molaire de l'espèce A (mol/s)
GHSV	Vitesse spatiale horaire du gaz (mL/h.gcat)
$k_{(T)}$	Constante de vitesse de la réaction
m, n	Ordres de la réaction
P	Pression (atm)
$P_i$	Pression partielle du constituant i (atm)
$-r_{DR}$	Vitesse de la réaction de reformage à sec du CH <sub>4</sub>
S	Site actif libre
$S_{BET}$	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
T	Température du réacteur (K)
wt	Teneur massique (%)
$X_i$	Conversion du réactif i (%)
$Y_i$	Rendement en produit i (%)
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre de la réaction (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H$	Variation d'enthalpie de la réaction (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta W$	Masse (g)
$\theta_i$	Fraction de surface d'adsorption occupée par i

# INTRODUCTION ET MOTIVATION

## Mise en contexte et problématique

L'augmentation de la consommation du pétrole, principale source d'énergie fossile actuelle, utilisée en grande partie par le secteur du transport, fera en sorte que ses réserves risquent de diminuer dans le futur (MERNSC, (2011)). Ainsi, la dépendance des pays consommateurs vis-à-vis des pays producteurs ne fera que s'accroître. Par ailleurs, les transports sont considérés comme une des plus importantes sources d'émissions de gaz à effet de serre (GES) en raison de leur production de méthane (CH<sub>4</sub>) et de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), gaz dans les deux cas liés aux changements climatiques. Ces facteurs, ainsi que l'instabilité des cours du pétrole, ont influencé les politiques et par conséquent les chercheurs, à trouver de façon urgente, des sources alternatives au pétrole.

Ainsi, dans un contexte de développement durable, de nouvelles sources d'énergies renouvelables, propres ou moins polluantes (hydraulique, éolien, solaire, biomasse, les piles à combustible,...) font l'objet de plusieurs explorations.

Les piles à combustibles (PACs), entre autres, la pile à combustible à oxyde solide ("Solid Oxide Fuel Cell" ou SOFC), sont actuellement de plus en plus utilisées dans divers domaines et notamment celui du transport. Constituées de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte, la PAC se démarque par rapport à son homologue la batterie, entre autres, par la grande stabilité de ses électrodes (qui ne sont pas ici consommables), par l'utilisation directe de l'énergie produite (aucun stockage) et par une production continue d'énergie tant qu'elle est alimentée en comburant et en combustible.

Combustible des PACs, l'hydrogène est considéré actuellement comme un vecteur énergétique prometteur pour le domaine des transports malgré que son utilisation intervienne dans de nombreux procédés industriels (Pena *et al.* (1996)). Il est ainsi utilisé au cours du raffinage du pétrole lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, lors de la synthèse du méthanol ou encore pour la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch (Rostrup-Nielsen (2000)). Par ailleurs, la synthèse de l'ammoniac représente le procédé consommant le plus d'hydrogène au niveau mondial (Rostrup-Nielsen (2000)). Son application actuelle au niveau des PACs repose sur sa facilité à réagir avec l'oxygène de l'air pour produire, en plus de l'énergie souhaitée, l'eau comme produit secondaire (Pregger *et al.* (2009)).

Or, contrairement aux sources d'énergies fossiles, l'hydrogène ne se trouvant pas à l'état naturel, devra par conséquent être produit. À cet effet, de nombreux travaux de recherche sont menés pour développer des technologies plus performantes d'un point de vue économique (Zhai et al. (2011)).

Si l'électrolyse de l'eau permet de générer l'hydrogène proprement, son coût de production reste toutefois à ce jour particulièrement élevé (20\$/GJ et 0,03\$/kWh) (Bockris, (2013)).

Actuellement, la production de l'hydrogène s'effectue principalement à partir d'hydrocarbures via différentes techniques et notamment la gazéification, l'oxydation partielle et plus particulièrement le reformage des hydrocarbures en l'occurrence celui du méthane (Zhai, X. et al. (2011), Pinilla, J.L. et al. (2009)).

## **Définition du projet de recherche**

La production d'hydrogène, selon le procédé de reformage nécessite l'utilisation de catalyseurs. Certes, les catalyseurs à base de métaux de transition tel que le nickel, utilisés dans de telles réactions, sont moins chers que ceux à base de métaux nobles. Cependant, ils présentent certains inconvénients, notamment en raison de leur rapide désactivation (frittage, formation de carbone, empoisonnement au soufre) rendant limitant ainsi cette technologie. Cette désactivation représente le défi majeur relevé par la majorité des chercheurs depuis plusieurs décennies.

Afin de remédier à ces problèmes, de nombreuses études visent à développer de nouvelles formulations en faisant varier le type de métal actif, le support et/ou les compositions métalliques (bi ou multi métalliques).

Récemment, notre groupe de de recherche a développé et a breveté un nouveau catalyseur spinelle à base de Nickel-alumine supporté sur alumine et zircone stabilisé yttria ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ ). Ce catalyseur démontre d'excellentes performances catalytiques lors du reformage à sec et humide du méthane et du diesel commercial. De surcroît, aucun signe de désactivation n'a été détecté (Abatzoglou, N. (2011)).

La société Rio Tinto Fer et Titane (RTFT), filiale à 100 % de Rio Tinto, est l'un des principaux fabricants de matières premières pour l'industrie du dioxyde de titane et un chef de file mondial dans la production de fonte, d'acier et de poudres métalliques. Elle exploite depuis plusieurs

années à la mine Tio, située à 43 km au nord-est de Havre-Saint-Pierre, le plus grand gisement d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) au monde. Leader mondial de l'industrie, RTFT a développé et implanté, sur le site du complexe métallurgique de Sorel-Tracy, un procédé breveté appelé UGS (upgraded slag) afin de produire et de commercialiser une scorie de titane ayant la plus haute teneur en  $\text{TiO}_2$  (94.5%) à partir de l'Ilménite de la Côte-Nord. Ce procédé génère cependant une quantité non négligeable de résidu d'oxydes UGS (notés dans ce projet par UGSO) (Tableau 0.1), envoyé directement au dépôt des résidus miniers (P-84, Sorel Tracy) (Figure 0.1) pour finir éventuellement en enfouissement.

Tableau 0.1 : Matières résiduelles générées aux installations de RTFT en 2014  
([www.developpementdurablelertft.ca/Rapport2014/pdf/pdfDownload.php](http://www.developpementdurablelertft.ca/Rapport2014/pdf/pdfDownload.php))

Les matières résiduelles générées aux installations de RTFT en 2014	Complexe métallurgique Sorel-Tracy		Mine et terminal de Havre-Saint-Pierre	
	tonnes	% recyclés	tonnes	% recyclés
 <b>Matières résiduelles</b> (non dangereuses)	10 610	56 %	811	2 %
 <b>Matières réfractaires</b>	7 966	68 %	-	-
 <b>Matières dangereuses résiduelles</b>	599	47 %	237	73 %



Figure 0.1 : Vue aérienne du parc à résidu minier à RTFT  
[www.developpementdurablelertft.ca/Rapport2014/pdf/pdfDownload.php](http://www.developpementdurablelertft.ca/Rapport2014/pdf/pdfDownload.php)

Préoccupée par l'accumulation d'importantes quantités de ce résidu d'une part et de l'importance de son empreinte sur l'environnement d'autre part, RTFT a consacré depuis

plusieurs années des efforts concertés à sa valorisation. Parmi les efforts déployés par RTFT à cet effet, les résidus UGSO ont été testés par des recycleurs spécialisés externes comme matière de sablage (jet de sable) et comme agent de soutènement en forage pétrolier. Cependant, il s'est avéré que de telles applications ne sont pas efficaces à cause de la résistance mécanique insuffisante des particules du résidu lors des jets. De plus, des études visant à récupérer certains métaux présents dans les UGSO par voies pyro- et hydro-métallurgique n'ont pas donné de résultats probants. Les efforts consentis ainsi pendant les 20 dernières années furent sans grand succès. Éviter de déposer ces UGSO dans le parc à résidu pour des fins d'enfouissement en les valorisant devient un des défis majeurs et urgent à relever.

L'expertise des groupes de recherche de l'Université de Sherbrooke et Université Laval sur le développement de nouveaux matériaux a donc conduit à une première collaboration (Projet Équipe FRQNT 2013-2016) avec la société RTFT pour une éventuelle valorisation de ce résidu UGSO.

### **Objectifs de recherche**

Le défi à relever dans ce projet réside dans sa finalité globale : serait-il possible de répondre aux attentes de notre partenaire industriel en valorisant ce résidu minier UGSO? Les deux canevas, industriel et scientifique, devront évidemment être pris en considération (ou menés en parallèle)?

### **Objectif principal**

L'objectif principal du présent travail consiste à valoriser ce résidu minier UGSO, à valeur négative, en le transformant un catalyseur M-UGSO où M est un métal actif. Dans le cas où le métal actif est du nickel (Ni), les performances catalytiques du catalyseur Ni-UGSO seront évaluées par des réactions de reformage des hydrocarbures et en l'occurrence celle du méthane. L'analyse élémentaire de l'UGSO montre, en plus des oxydes majoritaires de magnésium (Mg), de fer (Fe) et d'aluminium (Al), l'existence d'un faible pourcentage d'autres oxydes métalliques (Ca, Mn, V, Ti, Cr, Na, Si, K). De surcroît, une étude, menée par des chercheurs de la compagnie RTFT, a montré que parmi les phases minérales majeures se trouvent de groupes de spinelles tels que la magnésioferrite  $MgFe_2O_4$  [12068-86-9] et l'hercynite  $FeAl_2O_4$  [1302-61-0]. En général, ces phases existent sous la forme d'une solution solide comme  $Mg(Fe,Al)_2O_4$  (82wt %) tandis que l'excès de Mg (9 wt %) apparaît comme du périclase libre  $MgO$  [1309-48-44]. Les

traces de chlorure de sodium et de potassium forment quant à elles un chlorure mixte ( $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.4}\text{Cl}$ ) (Guéguin et Cardarelli, 2007).

La composition chimique de ce déchet est considérée par le groupe de recherche comme étant à priori un support idéal pour des catalyseurs à base de nickel destinés au reformage des hydrocarbures. En effet, en transformant les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en spinelles correspondant  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ces derniers manifesteraient des effets synergiques et apporteraient de bonnes performances catalytiques. D'autre part, comme décrit dans la littérature, les autres oxydes constituant l'UGSO pourraient éviter la formation de carbone, principale cause de désactivation de ces catalyseurs.

### Objectifs spécifiques

De façon globale, pour concrétiser ce projet, la stratégie à adopter prendra en considération deux grands volets : 1) volet développement d'une méthode de préparation du nouveau catalyseur et 2) volet tests catalytiques de reformage. Les objectifs spécifiques en découlant sont :

#### - Volet catalyseur :

- Détermination de nouvelles techniques et/ou formulation de préparation des spinelles ( $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). Cette dernière est considérée comme une étape primordiale du projet où trouver le procédé le plus efficace et le moins coûteux constituera un défi à relever.
- Certes, le  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a montré ses preuves au laboratoire du groupe de recherches sur les technologies et procédés de conversion et procédés pharmaceutiques (GRTP-C&P) de l'Université de Sherbrooke, dirigé par le Professeur N. Abatzoglou. Est-ce que le mélange des 2 spinelles peut entraîner des effets synergiques, antagonistes (autres) ?
- La phase active du spinelle présenterait-elle une bonne dispersion dans le support (qui est un ensemble d'oxydes) lui permettant ainsi d'être plus réceptive au  $\text{CH}_4$  et de le convertir plus efficacement?
- Optimisation de la méthode de préparation du catalyseur.

- Volet tests catalytiques de reformage

- Pour des raisons de simplicité, d'économie et de faisabilité, le reformage à sec du CH<sub>4</sub>, avec un ratio stœchiométrique CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1 en présence du catalyseur fraîchement préparé, fera l'objet d'une étude préliminaire.
- L'optimisation des réactions de reformage (à sec, humide et mixte) du CH<sub>4</sub> et éventuellement d'autres hydrocarbures sera une partie non négligeable du projet.
- Le développement de modèles et de mécanismes catalytiques.

Ces résultats, jumelés avec ceux des caractérisations des catalyseurs par différentes techniques (DRX, BET, ATD-ATG couplée au MS, MEB-EDX, TPR, XPS), permettront de mieux comprendre les mécanismes de performance de ces catalyseurs.

**Originalité :**

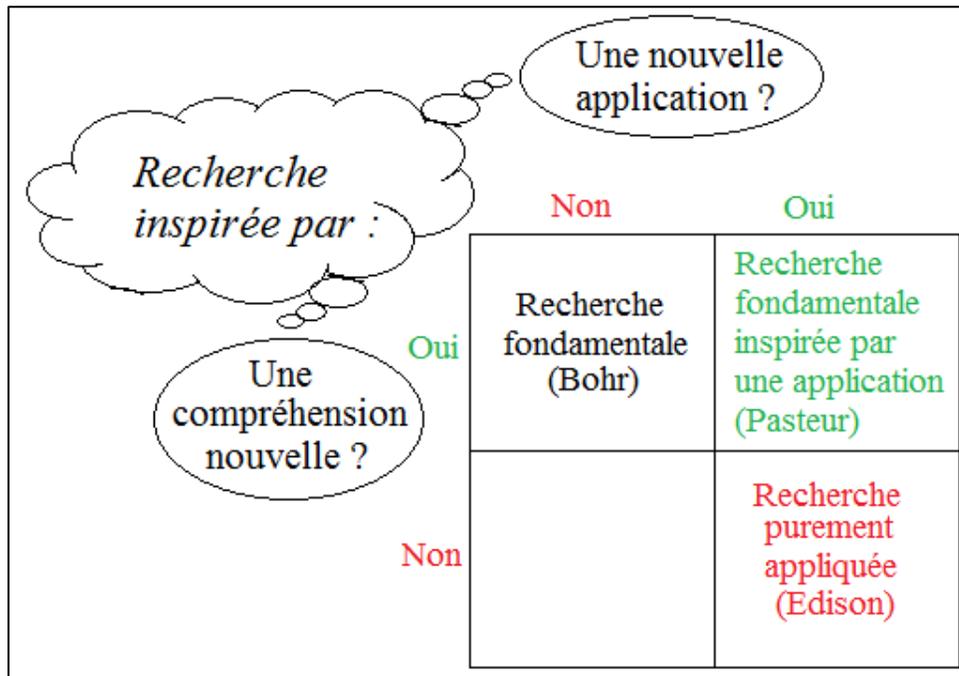
L'originalité de ce projet commence par la matière première elle-même c'est à dire si le résidu minier est considéré comme déchet pour la compagnie, il pourrait constituer une matière première importante à explorer pour le projet. Le valoriser en catalyseurs constituera donc un grand défi à relever et à réussir.

**Situation du projet de recherche**

D'après le tableau de stocks ci-dessous (Tableau 0.2), en se basant sur les dimensions compréhension et application, le projet de recherche consistera en une recherche fondamentale inspirée par une application.

Par ailleurs, vue la nature de la matière première (déchet) et la finalité du projet (nouveaux catalyseurs), le présent travail fera donc l'objet du couplage entre les trois vecteurs recherche, développement technologique et innovation (R-DT-I) comme décrit par le diagramme de Nicolas Jean (Cours EFD 911) (Figure 0.2).

Tableau 0.2 : Le quadrant de Pasteur (Stokes, 1997)



Sources : Cours EFD 911 : Gérer la recherche et l'innovation

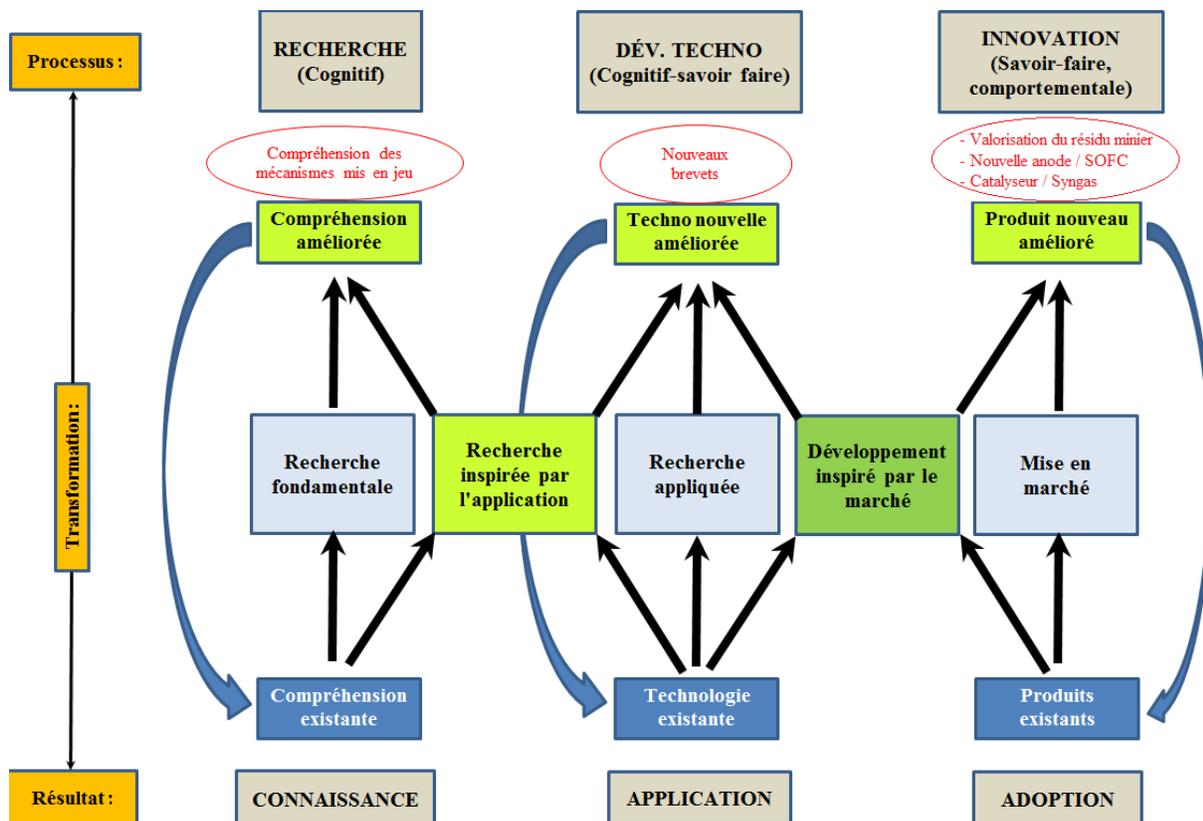
<http://openeducationresearch.org/2009/01/pasteurs-and-edisons-quadrants/>

Figure 0.2 : Diagramme R-DT-I

## **Plan de la thèse**

Pour atteindre les objectifs fixés, la démarche préconisée consistera, dans un premier temps, à apporter l'état de l'art des différents aspects du projet. Le rôle de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique, l'étude des différents types de catalyseurs et leurs applications dans les réactions de reformage du méthane et des hydrocarbures ainsi que les différentes applications de l'hydrogène en feront la majeure partie. Une attention plus particulière sera donnée à l'état d'avancement du développement des procédés permettant d'éviter la désactivation des catalyseurs à base de nickel, surtout par la formation de carbone.

Dans la partie expérimentale (deuxième chapitre), une description de la matière première utilisée dans ce travail (UGSO : résidu minier) sera donnée avant de présenter les conditions expérimentales dans lesquelles ont été préparés les spinelles  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et Ni-UGSO. L'ensemble des catalyseurs préparés seront ensuite caractérisés notamment par la diffraction de rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD et ATG) couplée à la spectroscopie de masse (MS), les analyses élémentaires via la spectroscopie atomique par plasma à couplage inductif (ICP-MS) et par "Energie Dispersive utilisant les rayons X" (EDX) couplé à la microscopie électronique à balayage (MEB), la réduction à température programmée (TPR) et par la spectroscopie de photoélectrons (XPS).

Le troisième chapitre III détaillera les résultats obtenus sur la préparation des catalyseurs ainsi que sur leurs activités, sélectivités et stabilités lors des tests catalytiques de reformage du méthane. L'étude des systèmes catalytiques après tests sera également traitée dans ce chapitre. Elle mettra en évidence l'évolution ou la relative stabilité des catalyseurs dans les différentes conditions de réactions et permettra de comparer l'influence de chacune des réactions sur l'état final des catalyseurs, ainsi que sur la formation du coke s'il est formé.

La discussion de l'ensemble de ces résultats fera également partie de ce chapitre où des propositions seront faites pour expliquer les performances des catalyseurs étudiés.

# CHAPITRE 1      ÉTAT DES CONNAISSANCES

## 1.1 Introduction

L'énergie, d'une importance cruciale dans la vie quotidienne, joue un rôle très important au développement socio-économique. L'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Les sources d'énergie peuvent être classées en énergies dites "fossiles" non renouvelables, impliquant le pétrole, le charbon et le gaz naturel, les énergies renouvelables et les énergies nucléaires. Le pétrole est la principale source d'énergie consommée par la population mondiale tandis que le charbon, le gaz naturel, le nucléaire et les énergies renouvelables constituent d'autres alternatives. En fait, plus de 80% de l'énergie utilisée proviennent de trois des combustibles fossiles : le pétrole, le charbon et le gaz naturel (Demirbas, (2009)).

Actuellement, le contexte énergétique est confronté à plusieurs défis suite à l'appauvrissement des réserves de pétrole et surtout à l'augmentation croissante de sa demande (pays émergents tels que l'Inde et la Chine) et par conséquent à la flambée de son prix ces dernières années (Figure 1.1). En effet, si le prix du pétrole s'est effondré à 45\$ en 2009, il a atteint les 109\$ quatre années après (2013) avant de chuter à 56\$ en 2015. Selon les prévisions de l'EIA, une hausse des prix du pétrole, allant jusqu'à 252\$ le baril, est prévue vers 2040 (Figure 1.1).

À ceci, doit être Ajouter le réchauffement climatique dû en grande partie à l'émission des gaz à effet de serre (GES), surtout le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ). Les combustibles provenant du pétrole et du charbon conduisent à la pollution environnementale et aux émissions de gaz à effet de serre. Environ 98% des émissions de carbone résultent de la combustion de combustibles fossiles.

Ainsi, le monde est actuellement confronté à la double crise de l'épuisement des combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement.

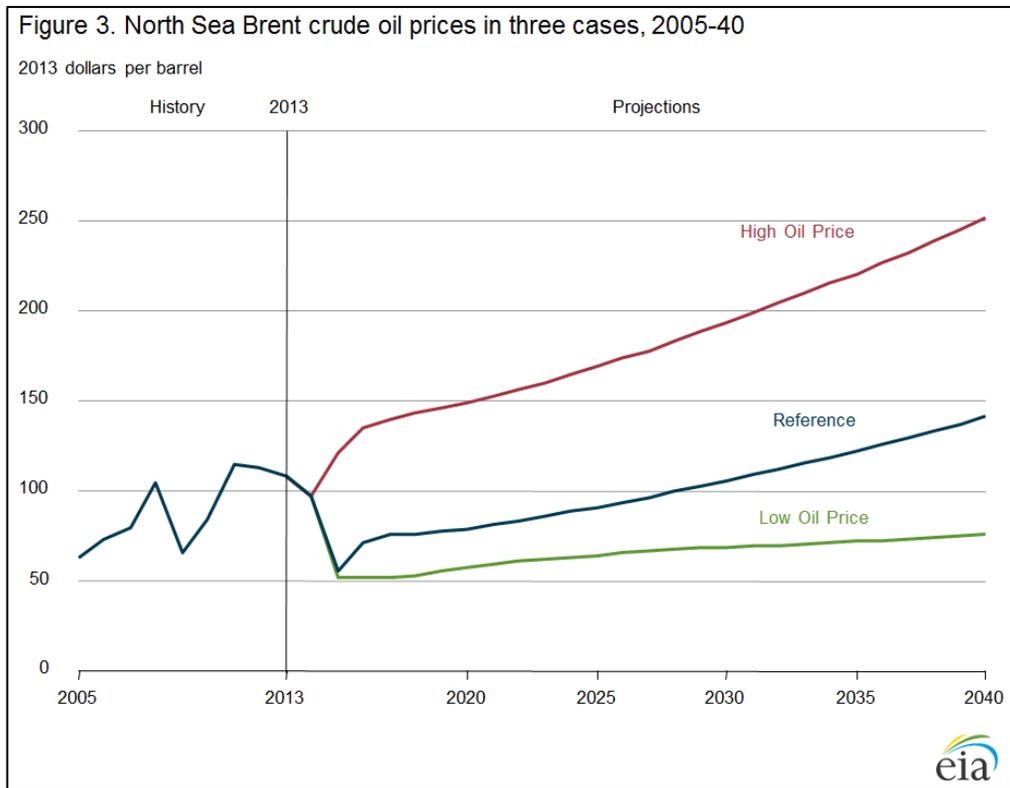


Figure 1.1 : Évolution de la prévision du prix du pétrole (Brent)

Source : [https://www.eia.gov/forecasts/aeo/section\\_prices.cfm](https://www.eia.gov/forecasts/aeo/section_prices.cfm)

Devant cette situation inquiétante, diverses actions politiques ont été menées depuis la mise en place du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Évolution du Climat (GIEC) en 1990 et du protocole de Kyoto en 1997. L'accord de la Conférence des Parties 21 (COP21) ayant eu lieu à Paris en novembre-décembre 2015, qui entrera officiellement en vigueur en 2020, comportait de sérieux écueils qui ont mené à la confection de plusieurs ébauches. L'entente a conservé l'objectif de contenir bien en-deçà de 2°C l'augmentation de la température moyenne, mais aussi de s'efforcer de limiter cette augmentation à 1.5°C, imposant de réduire drastiquement les émissions de gaz à effet de serre (GES).

Ainsi, le recours urgent à des énergies renouvelables (hydraulique, éolien, solaire, biomasse,...) s'est avéré l'une des plus importantes solutions pour la réduction des GES.

Parmi les sources d'énergie d'avenir, figure l'hydrogène. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Le choix des méthodes de production est fonction de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène.

## 1.2 L'hydrogène : vecteur énergétique de l'avenir

L'hydrogène est principalement utilisé dans la synthèse de certains produits chimiques mais plus particulièrement le méthanol, l'ammoniac ainsi que dans le procédé Fischer-Tropsch (Dong *et al.*, (2001), Lu *et al.*, (2005)).

L'hydrogène, un gaz très léger (densité =  $0.09\text{g/cm}^3$  à  $0^\circ\text{C}$ ), est le plus simple de tous les éléments gazeux et représente aussi le troisième élément le plus abondant sur notre planète. Il présente un pouvoir calorifique (120 MJ/kg) plus élevé que celui du gaz naturel (50 MJ/kg). Il est plus inflammable que le gaz naturel ou les hydrocarbures classiques et sa limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air alors qu'elle est de 5,3% pour le gaz naturel. Par ailleurs, sa flamme est quasi-invisible (Mémento de l'Hydrogène, FICHE 1.2).

L'hydrogène est un vecteur énergétique plutôt qu'une source d'énergie car il doit être produit à partir de différentes sources de matière contenant des atomes d'hydrogène tel que l'eau, les hydrocarbures fossiles ou encore la biomasse. La Figure 1.2 représente certains procédés de production d'hydrogène ainsi que quelques-unes de ses applications.

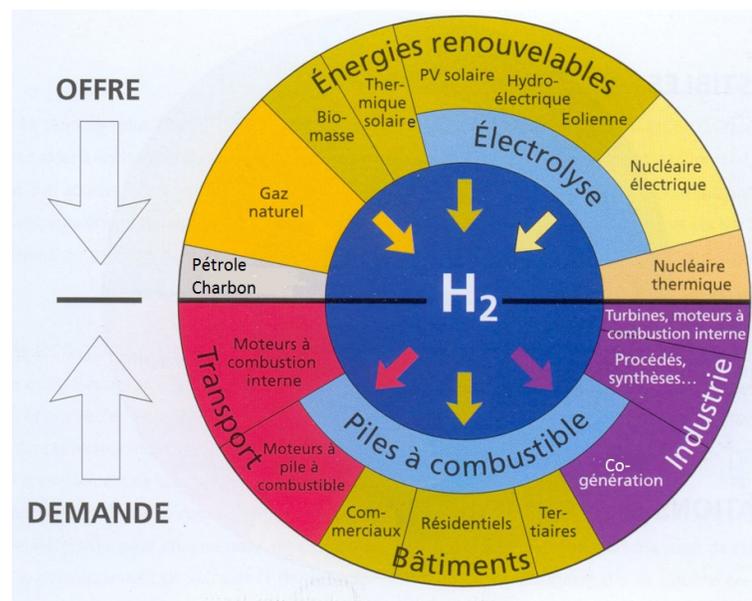


Figure 1.2 : La chaîne « hydrogène »

Source : AFHYPAC-Th. A, Mémento de l'Hydrogène, Fiche 3.2.1, mai 2013

Côté environnemental, il sert d'agent de désulfuration des hydrocarbures afin de réduire les émissions d'oxydes de soufre. De même, dans le cas des transports, il ne présente pas d'émissions de gaz à effet de serre ni de polluants car l'eau est le seul produit de son oxydation (Granovskii *et al.*, (2006)).

### 1.2.1 Production de l'hydrogène

L'hydrogène est presque inexistant à l'état naturel sous forme moléculaire mais très abondant sous forme atomique dans un grand nombre de molécules. Ainsi, pour le produire, il faut "l'extraire" directement de ces sources tel que le gaz naturel (CH<sub>4</sub>, biogaz), l'eau, les hydrocarbures,... La Figure 1.3 présente les principales sources de production d'hydrogène selon [Kothari et al., \(2008\)](#).

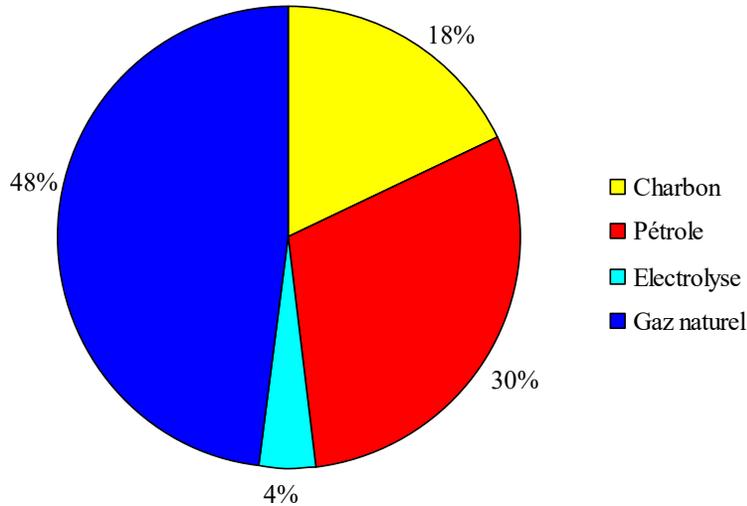


Figure 1.3 : Principales origines de la production d'hydrogène ([Kothari et al. \(2008\)](#)).

Si l'électrolyse de l'eau ne représente que 4% de la production d'hydrogène (est plus coûteuse), les hydrocarbures fossiles constituent la principale source d'hydrogène et plus particulièrement le gaz naturel (méthane). Ce dernier est converti en hydrogène grâce à des procédés de reformage économiques à grande échelle tels que le reformage à la vapeur d'eau, le reformage à sec ou l'oxydation partielle.

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau consiste à décomposer la molécule H<sub>2</sub>O en H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> selon la réaction :



[Rivera-Tinoco et al., \(2008\)](#) ont effectué une étude comparative d'électrolyse de l'eau en phase liquide et vapeur. Ils ont observé une diminution de l'énergie électrique en travaillant à haute température (phase vapeur) (Figure 1.4). Ainsi, l'électrolyse de l'eau à température ambiante (298K) demande une énergie totale de l'ordre de 285 kJ/mol, avec 17% sous forme thermique alors qu'elle est d'environ 246 kJ/mol lorsque la réaction est effectuée en phase gazeuse à 473K, (avec 10% thermique) pour atteindre 186 kJ/mol à 1073K.

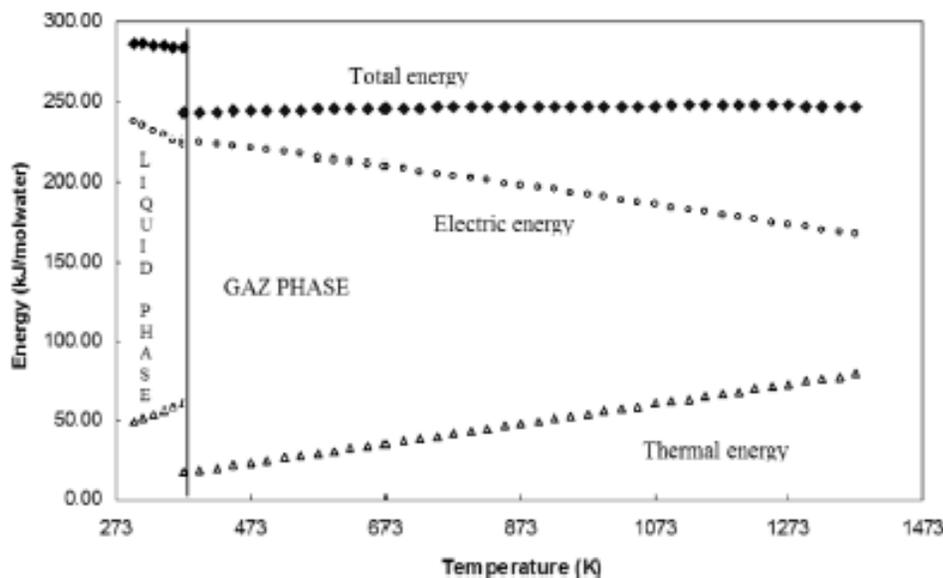


Figure 1.4 : Énergie demandée pour l'électrolyse d'eau à pression atmosphérique  
(Rivera-Tinoco *et al.*, (2008))

Certes, la production d'hydrogène réalisée par de tels procédés est "propre", cependant il reste plus coûteux que les procédés de reformage qui semblerait être la solution la plus économique actuellement. En effet, le prix de revient de l'hydrogène est de 48\$/Gj en utilisant l'électrolyse de l'eau contre 35\$/Gj par le procédé du reformage à la vapeur du CH<sub>4</sub> (Malbrunot et Bose, 2006). Ces techniques de reformage seront développées plus tard.

### 1.3 Production d'hydrogène à partir du gaz naturel, le méthane

#### 1.3.1 Le gaz naturel le méthane (CH<sub>4</sub>)

Le gaz naturel fait partie des sources énergétiques les plus abondantes (AIE, 2012). Contrairement aux réserves mondiales de pétroles prouvées, celles du gaz naturel sont en constante progression. Si le rythme de leur consommation reste constant, leur durée de vie est estimée à 60 ans environ. Or, d'après l'agence internationale de l'énergie (AIE, 2012) (Figure 1.5), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1%/an d'ici 2030. La Russie dispose des plus importantes réserves dans le monde, soit 32% au total, devant l'Iran (15%) et le Qatar (13%). 60% de ces réserves appartient à Gazprom, qui possède à lui seul 17% des réserves mondiales de gaz naturel.

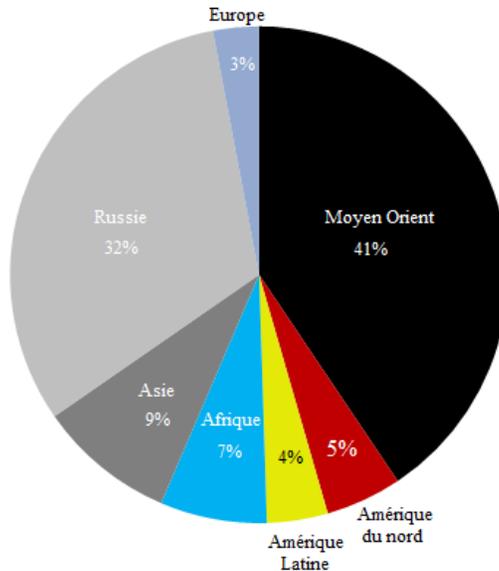


Figure 1.5 : Les réserves de gaz naturel dans le monde  
Source : Agence Internationale de l'Énergie - 2012

Quant à la production, elle est essentiellement réalisée par la Russie et les États-Unis qui totalisent 42% de la production mondiale. La majorité est utilisée pour la production d'énergie électrique. Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental.

Cependant, la difficulté de transport du gaz naturel représente un frein au développement de son commerce international. Il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé ou par méthanier après liquéfaction. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant les sites de production à ceux de réception. Le transport par méthanier nécessite la liquéfaction du gaz naturel qui est transporté en phase liquide à pression atmosphérique aux environs de  $-160^{\circ}\text{C}$ . Cette solution est préférée sur de grandes distances.

Le méthane est difficilement converti de manière directe car l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser ( $104 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $298\text{K}$ ). Toutefois, [Vedrenne et al., \(1990\)](#) ont produit de l'acétylène à partir de méthane dans une flamme  $\text{H}_2/\text{O}_2$  selon le procédé Gaz de France.

Actuellement, la voie la plus prometteuse économiquement pour la conversion du méthane consiste à en faire la valorisation en gaz de synthèse (Syngas :  $H_2 + CO$ ) (York *et al.*, 2003) lequel est transformé en différents produits tels que le méthanol, les alcools supérieurs, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les hydrocarbures. Cette dernière réaction a pris de l'importance suivant les travaux de Franz Fischer et Hans Tropsch qui consistent à hydrogéner le monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base de fer, de nickel ou de cobalt, à pression atmosphérique et à des températures entre 180 et 250°C.

Les techniques utilisées pour la production d'hydrogène à partir du méthane sont : le reformage (à sec, à la vapeur d'eau ou autotherme) et l'oxydation partielle (Liu *et al.*, (2001), Murcia *et al.*, (2001)). Cependant, avant toute opération, le méthane doit être désulfuré afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs à base de nickel (très utilisés en reformage) et leur désactivation. A l'échelle industrielle, un certain nombre de procédés sont disponibles pour l'élimination du soufre. Dans les réactions de reformage, des lits chauds ou froids d'oxyde de zinc sont généralement employés à cet effet. Le  $H_2S$  réagit irréversiblement avec le  $ZnO$  pour avoir le  $ZnS$  solide et l'eau. La réaction complète est la suivante :



### 1.3.2 Les procédés de reformage

Le gaz de synthèse peut être produit selon différentes voies résumées dans le Tableau 1.1 (Rostrup-Nielsen *et al.*, (2002)).

Tableau 1.1 : Les principales réactions pour la production de gaz de synthèse

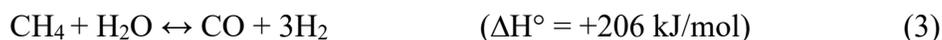
Procédé	$\Delta H^0_{298}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
<b>Reformage à la vapeur (Steam Methane Reforming: SMR)</b>	
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206
$C_nH_m + nH_2O \leftrightarrow nCO + (n+1/2m)H_2$	1175 (n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41
<b>Reformage à sec (au CO<sub>2</sub>) (Methane Dry Reforming: MDR)</b>	
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247
<b>Reformage autotherme (AutoThermal Reforming – ATR)</b>	
$CH_4 + 3/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2O$	- 520

$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 41
<b>Oxydation partielle (Partial Oxidation : POX)</b>	
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	- 38

### Le vaporeformage (SMR)

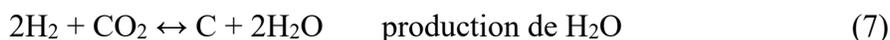
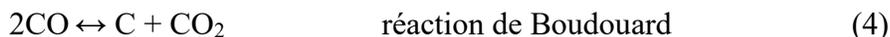
Le procédé le plus répandu à l'échelle industrielle et le mieux maîtrisé pour la production d'hydrogène en gaz de synthèse est le SMR (Basile *et al.*, (2001a)).

La réaction de SMR (réaction endothermique) est exprimée par l'équation (3). Elle consiste à faire réagir le méthane ( $\text{CH}_4$ ) avec de la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), en présence d'un catalyseur, permettant de produire de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ).



La stœchiométrie de cette réaction montre un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 3.

Des réactions secondaires de dépôt de carbone peuvent également avoir lieu telles que :



Afin de minimiser la formation de carbone, un excès d'eau permet de déplacer l'équation (6) vers la formation de gaz de synthèse. En effet, en faisant réagir le CO avec  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction de gaz à l'eau (Water-Gas-Shift WGS) (8), le CO se transforme en  $\text{CO}_2$  produisant ainsi davantage d'hydrogène.



La réaction globale sera donc (réaction 9) :

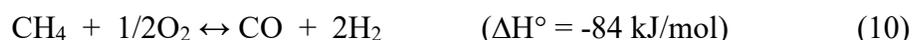


La réaction de MSR étant une réaction très endothermique, cette dernière nécessite des conditions de températures assez élevées ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) afin de favoriser la formation d' $\text{H}_2$  par rapport au CO et au  $\text{CO}_2$ . Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées industriellement (Levent *et al.*, (2003), Iulianelli *et al.*, (2010)).

Ce procédé, malgré son importance sur le plan industriel, présente l'inconvénient majeur d'être énergivore suite à l'utilisation d'un excès d'eau.

### **L'oxydation partielle (Partial oxidation : POX)**

Dans l'oxydation partielle, le méthane réagit directement avec l'oxygène ou l'air pour former, en une étape, du CO et H<sub>2</sub> selon la réaction (10).



Contrairement au SMR, le POX du méthane est très exothermique et ainsi, la chaleur dégagée par la réaction peut être valorisée pour le chauffage du carburant.

Divers travaux avaient pour objet l'étude du POX du méthane ([Dong et al., \(2001\)](#), [Basile et al., \(2001.b\)](#), [Lu et al., \(2005\)](#)). Selon [Dong et al., \(2001\)](#) et [Lu et al., \(2005\)](#), un ratio H<sub>2</sub>/CO=2 présente une stœchiométrie parfaite pour le procédé Fischer-Tropsch. En revanche, [De Groot et al., \(1996\)](#), en effectuant l'oxydation partielle du méthane dans un réacteur à lit fixe adiabatique, avec le Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur, indiquent que le ratio H<sub>2</sub>/CO à la sortie du réacteur pourra être ajusté en ajoutant du dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau au mélange O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à l'entrée du réacteur. Par ailleurs, cette réaction se trouve en compétition avec celle de l'oxydation totale du CH<sub>4</sub> (11), qui elle est encore plus exothermique (( $\Delta H^\circ = -811 \text{ kJ/mol}$ )).



### **Le reformage autotherme (ATR)**

L'ATR représente une combinaison du POX et du SR; comme le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle étant exothermique, la chaleur dégagée serait utilisée par le vaporeformage qui elle est endothermique. Si le procédé ne demande pas d'apport de chaleur, des pressions élevées (40 – 50 bar) sont nécessaires ([Courty et al., \(1987\)](#)). Le ratio H<sub>2</sub>/CO produit peut varier de 2.3 à 3.5 selon le ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et la pression partielle de ces gaz ([Dissanayake et al., \(1991\)](#), [Rostrop-Nielson \(1993 a\)](#)).

Plusieurs carburants ont été utilisés en reformage autotherme c'est à dire le gaz naturel, le méthanol ou les hydrocarbures. L'introduction de la vapeur d'eau permet d'ajuster le rapport H<sub>2</sub>/CO à la stœchiométrie nécessaire à la synthèse Fischer-Tropsch ([Lu et al. \(2005\)](#)). [Hoang et al. \(2004\)](#), en déterminant les performances d'un reformeur pour la production du gaz de synthèse (en particulier l'hydrogène) à partir de gaz naturel, ont montré que ces performances

dépendent des rapports molaires Air/Fuel (A/F) et H<sub>2</sub>O/Fuel (W/F). Une conversion de méthane presque complète (98%) a été obtenue avec des ratios A/F = 3.5, W/F = 1 et une GHSV = 20000 h<sup>-1</sup>.

Halabi *et al.* (2008) ont étudié la réaction de combustion du méthane dans un réacteur à lit fixe à 500°C, sous 1.5 bar avec un ratio molaire vapeur d'eau/carbone (S/C) de 4.5 à 6 et un ratio molaire d'oxygène/carbone (O/C) de 0.45 à 0.55. Ils ont obtenu une conversion de l'ordre de 93% et une pureté en hydrogène de 73%. Il est à noter que de l'oxygène pur a été utilisé pour les voies d'oxydation partielle plutôt que l'air.

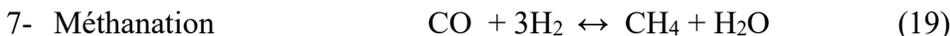
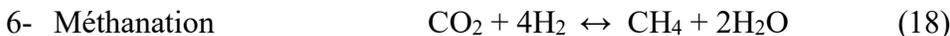
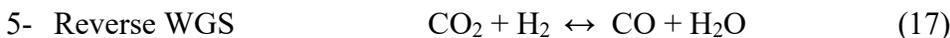
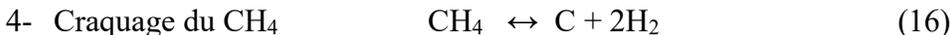
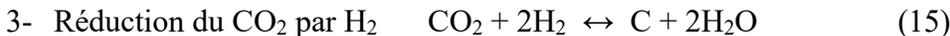
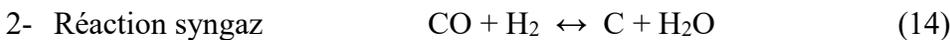
### Le reformage à sec (MDR)

Le reformage du méthane en présence du dioxyde de carbone (reformage à sec ou methane dry reforming, MDR), afin de produire les gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) (12), a reçu une attention remarquable ces dernières années (Haag *et al.* (2007), Ernst *et al.* (2007)).



En effet, cette réaction représente une alternative au phénomène de réchauffement climatique car ces deux réactifs sont les deux principaux GES (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) (Haag *et al.* (2007)). Grâce à son faible ratio H<sub>2</sub>/CO de 1, le DRM est souhaitable pour la synthèse de Fischer-Tropsch où le gaz de synthèse pourra être utilisé dans des procédés tel que l'hydroformylation ou les réactions de carbonylation (Dissanayake *et al.*, (1991)).

Le MDR peut également être accompagné de plusieurs réactions secondaires :



- La réaction de MDR (réaction 12) est fortement endothermique : de faibles pressions ou des températures élevées favorisent cette réaction (Wang *et al.*, (1996)),

- la formation de dépôt de carbone selon la réaction de Boudouard (réaction 13) ou la réaction de craquage du méthane (réaction 16) s'effectue entre 557 et 700°C (Wang *et al.*, (1996)),
- une température élevée supérieure à 820°C rend impossible la réaction de Reverse Water-Gas-Shift (RWGS) (réaction 13) (Wang *et al.*, (1996)),
- pour des températures supérieures à 450°C, la méthanation deviendra thermodynamiquement impossible (réactions 18 et 19).
- la réaction de Boudouard (réaction 13) et les réactions de réduction (réactions 14 et 15) deviendront également thermodynamiquement impossibles au-dessus de 550°C (Haag *et al.*, (2007)).

Oklany *et al.*, (1998) montrent que, même si des températures élevées devraient être utilisées pour atteindre une conversion importante du méthane lors MDR, ces limitations peuvent être éliminées en utilisant des réacteurs membranaires permettant ainsi d'atteindre une conversion élevée du méthane à basse température. En effet, ces réacteurs favorisent le déplacement de l'équilibre par l'enlèvement sélectif de l'hydrogène du milieu réactionnel (Yu *et al.*, (2007)). Actuellement, plusieurs travaux de recherche ont montré des résultats prometteurs pour de telle réaction (Vernon *et al.*, (1992)) sans pour autant atteindre le stade industriel. Cependant, si jusqu'à présent, la production industrielle d'hydrogène s'effectue essentiellement par reformage à la vapeur du méthane, Tullo (2016) a publié récemment que la compagnie Linde a inauguré, en octobre 2015, une unité pilote proche de Munich pour produire à l'échelle industrielle de l'hydrogène via MDR en présence de 2 catalyseurs développés à l'échelle laboratoire.

## 1.4 Les applications de l'hydrogène

Au cours de la dernière décennie, les recherches sont orientées vers l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie pour des prototypes de véhicules à hydrogène et des générateurs d'électricité stationnaires (Hammerschlag *et al.*, (2005)). L'hydrogène et son corollaire, la pile à combustible, ont donc été promus depuis quelques années au rang d'alternative énergétique, constituant un axe de recherche extrêmement important (Yao *et al.*, (2004)). En fait, l'hydrogène pourrait trouver des applications significatives dans le secteur de transport et de la production d'électricité (Nirmal *et al.*, (2010)). En raison de son rendement élevé, la pile à combustible est souvent considérée comme l'un des principaux gestionnaires de l'hydrogène (La Licata *et al.*, (2011)). Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) (Stevens *et al.*, 2000), fonctionnant à

l'hydrogène et au monoxyde de carbone, peuvent être alimentées continuellement en gaz de synthèse en installant *in situ* une unité de reformage.

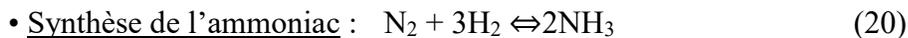
L'hydrogène a été largement utilisé pour différentes applications telle que dans le domaine de l'industrie chimique et pétrochimique ou dans le procédé Fischer-Tropsch (Dong *et al.*, (2001), Lu *et al.*, (2005)).

Selon des statistiques (Mémento de l'Hydrogène, FICHE 1.3, 2016), environ :

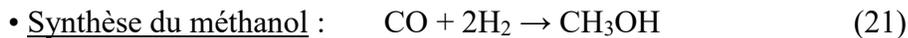
- 38% de la demande mondiale en hydrogène est destinée à la production de l'ammoniac, matière première importante dans l'industrie des engrais.
- 44% de la production d'hydrogène sont utilisés dans les raffineries.
- 8% sont utilisés pour la production d'autres produits chimiques.
- 10% sont utilisés dans diverses industries : espace, industrie alimentaire, verre, etc).

### ***Industrie chimique***

Dans l'industrie chimique, l'hydrogène est principalement consommé par les procédés suivants:



La réaction consomme environ 55% de l'hydrogène produit.



Elle utilise un mélange gazeux dont les proportions (en % vol.) se situent dans les fourchettes suivantes : CO: 2-25% ; CO<sub>2</sub> : 5-9 % ; H<sub>2</sub>: 68-70 %.

• Synthèse OXO (Hydroformylation): ce procédé, ne consommant environ que 3% d'hydrogène, permet la production d'aldéhydes à partir d'alcènes en présence de gaz de synthèse.

### ***Raffinage de pétrole***

• Hydrodésulfuration: c'est un traitement catalytique en présence d'hydrogène de coupes pétrolières allant des distillats légers aux gazoles. Le soufre est éliminé sous forme de sulfure d'hydrogène. Cette opération consomme, par tonne de coupe traitée, de 0,5 à 10kg d'hydrogène de pureté moyenne comprise entre 70 et 80 %.

• Hydrogénation des hydrocarbures: elle est utilisée pour les coupes issues d'un craquage, elle consomme de 5 à 8kg d'H<sub>2</sub> / t de coupes de craquage.

- Hydrocraquage de distillats: c'est un craquage catalytique sous forte pression d'hydrogène, il consomme énormément d'hydrogène dont la pureté doit être supérieure à 95 %.

#### ***Utilisations chimique et thermique spéciales***

- L'industrie alimentaire : elle utilise l'hydrogène pour transformer des huiles et des graisses comestibles et des composés insaturés indésirables.
- La pétrochimie et la chimie fine : elles consomment l'hydrogène dans un grand nombre de synthèses parmi lesquelles les réactions de déshydrogénations du benzène en cyclohexane, du toluène en méthyl benzène, du nitrobenzène en aniline.
- Les carburants: On distingue deux types de propulsions utilisant l'hydrogène: les moteurs à combustion à hydrogène et la propulsion par des piles à combustibles ([Orecchini et al., \(2006\)](#), [Martin et al. \(2009\)](#)).

## **1.5 Les catalyseurs pour le reformage**

### **1.5.1 Nature du métal actif**

Les métaux de transition du groupe VIII<sub>B</sub> (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) furent les phases actives les plus utilisées pour les réactions de reformage du méthane à cause de leur résistance à la formation de carbone. Les métaux les plus couramment utilisés dans la littérature ont été classés par [Trimm et al., \(2001\)](#) et [Rezaei et al., \(2006\)](#) selon un ordre d'activité décroissante : Ru ≈ Rh > Ni > Ir > Pt ≈ Pd >> Co ≈ Fe.

Parmi les catalyseurs à base de ces éléments, ceux au Rh présentent des performances catalytiques intéressantes avec un faible dépôt de carbone ([Ashcroft et al., \(1991\)](#), [Tsang et al., \(1995\)](#)). Toutefois, malgré que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour les réactions de reformage des hydrocarbures et une meilleure résistance à la formation de coke (principal désactivant des catalyseurs), l'utilisation de ces métaux reste limitée en raison de leur prix élevé. Ainsi, grâce à son activité comparable à celle des métaux nobles et de son prix relativement bas, le Nickel reste le catalyseur le plus utilisé dans les réactions de reformage des hydrocarbures.

### **1.5.2 Le nickel (Ni) comme métal actif**

Le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est sa rapide désactivation essentiellement expliquée par deux principaux phénomènes : le frittage et le dépôt de carbone. Ainsi, de nombreux travaux ont été consacrés à la recherche de combinaisons entre le métal actif, support

et promoteur afin de limiter cette désactivation dans les réactions de reformage (Bangala *et al.*, (1998), Shan *et al.*, (2006), Ohi *et al.*, (2006)). La dispersion du nickel et la surface spécifique du catalyseur dépendent de la quantité de nickel déposé sur le support. Cependant, cette dispersion peut être diminuée par l'agrégation des particules de nickel pendant la réaction (Alzamora *et al.*, (1981)), ce qui entraîne une diminution des performances catalytiques pour des conditions opératoires fixées.

Le catalyseur de structure perovskite tri-métallique La-Ni-Fe, développé par Provendier *et al.* (2001), selon la méthode sol-gel, présente une forte activité en MSR et entraîne une faible formation de carbone pour un ratio  $H_2O/CH_4=1$ . En revanche, lorsque ce ratio triple, le catalyseur devient moins actif et moins sélectif en CO, avec formation importante de  $CO_2$ . Le rapport  $H_2O/CH_4=3$  favorise une oxydation partielle du nickel de surface en NiO. Ainsi, la concentration en sites actifs devient plus faible induisant une baisse d'activité.

### 1.5.3 Effet de l'ajout d'un métal actif (catalyseurs bimétalliques)

En plus de la modification des supports pour améliorer la stabilité du catalyseur au Ni pour le MDR, différents métaux actifs tels que Co, Fe ou des métaux nobles tel que le Rh, Ru, Pt, Ir et Pd (Ferreira-Aparicio *et al.* (1998), Chen *et al.* (2014)) sont ajoutés en petites quantités au métal actif de base, créant ainsi des catalyseurs bimétalliques entraînant des améliorations par rapport aux dépôts inhibiteurs de carbone.

#### Catalyseurs à base de Ni-Co

Le cobalt est considéré comme élément approprié pour les catalyseurs bimétalliques en raison de ses points de fusion et de vaporisation élevés par comparaison avec le Ni et également pour son faible prix par rapport aux métaux nobles.

Al Fatesh *et al.*, (2015) montre que l'interaction des catalyseurs bimétalliques Ni-Co peut fournir une activité plus élevée et entraîne la formation de moins carbone. L'addition de Co à NiO-MgO permet d'avoir une autre solution solide NiO-CoO-MgO ayant une activité et une sélectivité élevées lors du MSR avec élimination du carbone (Choudhary *et al.*, (1998)). Lors du reformage du méthane par oxydation partielle (Koh *et al.*, (2007)) ou à sec (Zhang *et al.*, (2007), Li *et al.*, (2010 a)), des résultats similaires démontrent également que l'activité et la stabilité du catalyseur peuvent être améliorées par formation d'un alliage bimétallique homogène (Ni-Co) donnant ainsi de meilleurs résultats que les catalyseurs monométalliques correspondants.

Zhang *et al.*, (2008) ont montré que la variation de la dispersion du métal et la taille des particules de métal sur le support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  entraîne une activité améliorée du catalyseur bimétallique Ni-Co ainsi que la suppression du coke. La caractérisation des échantillons de catalyseur avec des teneurs massiques en Ni et en Co comprises entre 1.83 et 14.5% et entre 2.76 et 12.9 % respectivement (TEM, XRD,  $\text{H}_2\text{-TPR}$ , TG / DTG-TPO,  $\text{N}_2$ -physiosorption et chimisorption de CO) ont indiqué que le catalyseur avec une faible teneur en Ni-Co (1.83 à 3.61.% pour Ni et 2.76 à 4.53% pour le Co) présente une plus grande surface spécifique, de plus petites tailles de particules métalliques et une meilleure dispersion des métaux. Ce catalyseur a donné ainsi les meilleures performances catalytiques.

Un catalyseur bimétallique Co-Ni/ $\text{TiO}_2$  a montré des activités très stables (Takanabe *et al.*, (2005)). Une faible substitution du Co par du Ni (10% molaire) a considérablement amélioré l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur lors du MDR. En effet, le catalyseur initial au cobalt monométallique Co/ $\text{TiO}_2$  a été rapidement désactivé en raison de l'oxydation du métal pendant la réaction de reformage. Le système bimétallique Co-Ni a amélioré la résistance du catalyseur à l'oxydation par formation de titanate conduisant la réactivité vers la décomposition du méthane fournissant ainsi une atmosphère plus réductrice au-dessus du catalyseur. Avec un excès de Ni (> 80% molaire), le catalyseur a montré une activité plus élevée pour la décomposition du méthane et pour le reformage, mais a aussi causé plus de formation de carbone. Il a été conclu que, avec un ajustement approprié du rapport Co/Ni, le catalyseur assure un équilibre optimal entre les réactions de MDR et sa désactivation. L'utilisation du  $\text{MgO-ZrO}_2$  (Fan *et al.*, (2010)) comme support aux catalyseurs bimétalliques Ni-Co conduit à une conversion  $\text{CH}_4$  de 80% pour le catalyseur Ni-Co/ $\text{MgO-ZrO}_2$  par comparaison aux catalyseurs monométalliques à basse de Nickel Ni/ $\text{MgO-ZrO}_2$  et Co/ $\text{MgO-ZrO}_2$  qui montrent des conversions de  $\text{CH}_4$  de 70% et de 71% respectivement.

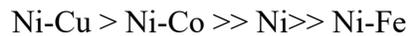
Ces résultats montrent l'avantage d'utiliser un catalyseur bimétallique et sont attribués à une meilleure dispersion des métaux, à la faible taille des particules et à l'effet de synergie entre le Ni et le Co. Choi *et al.* (1998), en ajoutant un métal M (M = Co, Mo, Mn, Cu) au catalyseur industriel Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  à 650°C, ont constaté que les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  varient selon l'ordre suivant : Ni-Co (57.5%) > Ni-Cu (55.1%) > Ni (54.5%) > Ni-Mn (44.2%) > Ni-Mo (35.0%).

### Catalyseurs à base de Ni-Fe

Le Fe n'est pas commercialement utilisé comme catalyseur de reformage à cause de sa faible réactivité. Cependant, il a été démontré que, conjointement avec des catalyseurs de type perovskite, le Fe peut contribuer à la stabilité du Ni (Andrew *et al.* (2003)) à cause de ses points de fusion et de vaporisation élevés comme dans le cas du Co.

(Wang *et al.* (1996)) ont expliqué l'étude de l'effet Fe par rapport au mécanisme thermodynamique et cinétique des dépôts de carbone sur les catalyseurs selon l'ordre suivant de dépôt de carbone Fe << Co << Ni.

L'étude du MDR, à P atm sur des catalyseurs de type Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-M/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Cu et Fe), a montré que l'activité varie sensiblement avec le ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (Gerrero-Ruiz *et al.* (1993)). L'activité des catalyseurs décroît selon le sens suivant :



### 1.5.4 Influence du support

L'utilisation de support a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques des catalyseurs de nickel telles que la surface spécifique, la dispersion et la stabilité.

Pour les catalyseurs supportés, la phase active devrait être dispersée optimalement dans le support. Ainsi, au cours d'une réaction catalytique, la combinaison phase active – support est d'une extrême importance. Le rôle primordial d'un support est qu'il doit présenter, en plus d'une bonne stabilité thermique et une résistance mécanique, une acidité faible afin d'éviter surtout le dépôt de carbone qui entraînent une désactivation du catalyseur (Ruckenstein *et al.*, (1995), Marino *et al.*, (1998), Frusteri *et al.*, (2004), Fatsikostas *et al.*, (2004), Sun *et al.*, (2005), Vizcaino *et al.*, (2007)).

Trimm *et al.*, (1980) ont dressé un classement de certains supports comme suit:

- ordre de stabilité thermique décroissante : ThO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> > CrO<sub>2</sub> > CaO, MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub>.
- ordre décroissant d'acidité : SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>-MgO > SiO<sub>2</sub> >>  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub> > CaO, MgO.

Il ressort de cette étude préliminaire que le support doit être basique ou faiblement acide (Kus *et al.* (2003)), et qu'une forte interaction entre les particules métalliques et le support doit exister

(Barbero *et al.*, (2003)). Le MgO, CaO et CeO<sub>2</sub> se classent parmi les meilleurs supports pour éviter la formation de carbone. Yamazaki *et al.*, (1992) ont indiqué dans leur étude du MDR sur le catalyseur Ni/MgO-CaO, que le dépôt de carbone peut être évité en utilisant des oxydes métalliques ayant une basicité de Lewis comme support.

### Supports basiques

Afin de comprendre le mécanisme impliquant la basicité du support d'un catalyseur, diverses interprétations ont été proposées dans la littérature. Cornu *et al.*, (2012) ont montré, par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), l'existence de fortes interactions acido-basique de type Lewis entre le CO<sub>2</sub> et la surface du Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>. De même, plusieurs travaux indiquent que la présence de sites basiques (O<sup>2-</sup>) renforcera la chimisorption de CO<sub>2</sub> (donc réduction de la concentration des centres acides de Lewis) et empêchera la formation du coke, ce qui réduit considérablement le dépôt du carbone de surface (Horiuchi *et al.*, (1998), Martinez *et al.*, (2004), Xu *et al.*, (2013)). Ceci pourrait être interprété par la réduction de la réaction de Boudouard en déplaçant l'équilibre vers le CO ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). Son *et al.*, (2014) ont signalé que, avec sa capacité de stockage d'oxygène, le MgO peut enlever le carbone formé sur la surface d'un catalyseur par son oxydation avec de l'oxygène libéré.

### Oxydes mixtes

Cai *et al.*, (2008) ont étudié les supports d'alumine ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par rapport au catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le catalyseur à base de Ni avec le support ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s'est avéré un catalyseur présentant de meilleurs résultats avec une conversion du méthane de 85% à 750°C en plus de présenter une très forte stabilité au niveau du catalyseur.

La cérine ou oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>), grâce à son couple redox Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, est capable de capter et de donner facilement l'oxygène (Yuan *et al.*, (2009)). De même, en cas de déficit en oxygène telle que l'oxydation du monoxyde de carbone ou des particules carbonées, elle est capable de leur fournir de l'oxygène. Une fois réduite, la cérine pourra être facilement réoxydée en présence d'un excès d'oxygène pour retourner à son état oxydé (CeO<sub>2</sub>). (Schmieg *et al.*, (1995)). En catalyse hétérogène, la cérine permet une bonne dispersion de la phase active grâce à la forte interaction entre le cérium et le métal déposé évitant ainsi son frittage lors du SRM (Srinivas *et al.*, (2003), Biswas *et al.*, (2008)).

À titre d'exemple, l'étude menée par [Mosqueda \*et al.\*, \(2009\)](#) sur un catalyseur à base de gadolinium dopé par la cérine, entre 750°C et 900°C et à un ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> variant entre 0.1 et 1 montre que grâce à la propriété redox de la cérine, le catalyseur présente une bonne activité catalytique pour le SMR malgré les conditions déficientes en eau.

L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est souvent utilisée comme support à cause de sa stabilité thermique. Cette importante caractéristique empêche l'altération du catalyseur lors d'une élévation brutale de la température. De plus, elle possède une aire spécifique importante lui permettant une bonne dispersion des composants actifs du catalyseur. Elle présente également une grande surface de contact catalyseur/gaz ainsi qu'une capacité accrue d'absorption d'eau. [Duprez \(1997\)](#) a montré que l'alumine est un support hydrophile présentant une mobilité des fonctions hydroxyles OH à partir de 400°C. Pour ces raisons, l'alumine est un support privilégié dans la réaction du reformage.

Les oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont aussi été utilisés comme support en catalyse. Ils permettent d'obtenir des catalyseurs plus performants et plus stables dans la réaction du SRM ([Srisiriwat \*et al.\*, \(2009\)](#), [Abbasia \*et al.\*, \(2011\)](#)).

[Craciun \*et al.\*, \(2002\)](#) ont constaté que l'ajout de cérium au système Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a un effet bénéfique vis-à-vis de la désactivation du système dans la réaction de SMR. L'activité catalytique la plus élevée du système est corrélée à la présence d'une teneur de 10% (en masse) en CeO<sub>2</sub>.

[Dong \*et al.\*, \(2002\)](#) ont effectué l'oxydation du méthane en présence d'eau et d'oxygène catalysée par Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, à 750°C avec un ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> égal à 1 et un ratio O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> compris entre 0 et 0,5. Les auteurs mentionnent que la présence du cérium permet une meilleure dispersion des particules de nickel que sur la zircone seule. Le support mixte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> modifie ainsi l'environnement chimique du métal et active les molécules de H<sub>2</sub>O et d'O<sub>2</sub>, facilitant ainsi l'élimination des dépôts carbonés.

[Laosiripojana \*et al.\*, \(2006\)](#) ont effectué des réactions SR de l'éthane et du propane en utilisant une composition de 10/14/86% (en masse) de Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus, à haute température (700-900°C), ont montré une bonne efficacité du catalyseur pour la production d'hydrogène avec formation de CO. Les auteurs mentionnent que la présence de cérium améliore non seulement l'activité du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en augmentant la dispersion et la

réductibilité des particules du nickel, mais il diminue également le degré de déposition du carbone issu des réactions de décompositions des hydrocarbures (cas du méthane :  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) et la réaction de Boudouard ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ) sur la surface du catalyseur.

Cependant, le support mixte  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  présente plusieurs inconvénients tels qu'une faible surface spécifique et un coût élevé. Ceci est susceptible de le rendre non pratique en termes de stabilité et de coût de revient (Srisiriwat *et al.*, (2009)).

### 1.5.5 Effet de l'ajout d'un promoteur

Les promoteurs sont des substances non actives utilisées afin d'améliorer les performances catalytiques du catalyseur (Xu *et al.*, (1999)). Les promoteurs améliorent la dispersion du métal actif dans le support (Leendert Bezemer *et al.*, (2006)) par l'existence d'une forte interaction métal-support donnant ainsi des catalyseurs plus basiques.

L'interaction métal-promoteur joue deux rôles essentiels : (a) améliorer la dispersion métallique pour bloquer les sites sur la surface métallique qui est associée à la nucléation de carbone et à sa croissance. Le promoteur conserve la taille des particules métalliques faibles lors de la réduction et du reformage, et (b) permet la gazéification du coke formé.

Afin de cerner le maximum de composants minoritaires de la matière première utilisée dans ce travail (résidu minier UGSO), une synthèse de certains travaux de recherche est présentée ci-dessous.

#### **Argent, Bore (Ag, B)**

Parizotto *et al.*, (2007) ont préparé des catalyseurs  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modifiés par ajout d'Ag. Les catalyseurs contenant une teneur massique d'Ag  $>0.3\%$ , ont montré une résistance élevée au coke. Jeong *et al.*, (2010) ont étudié l'effet de l'ajout de l'Ag et du Ni au spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pour le SR du n-butane. L'addition d'Ag entraîne une réactivité élevée du reformage comparée à celle du catalyseur conventionnel  $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . De même, l'Ag permet une bonne réduction du dépôt de carbone et améliore également la sélectivité en hydrogène par élimination de la formation composés en  $\text{C}_2$ . Des travaux ont montré que l'Ag permet de modifier le type de coke formé sur la surface métallique du carbone récalcitrant (whisker/encapsulant) aux espèces carbonées amorphes gazéifiables (Yu *et al.*, (2015)).

En se basant sur des calculs du premier principe, [Xu et al., \(2009\)](#) ont proposé qu'une faible quantité de bore puisse renforcer et accroître la stabilité des catalyseurs à base de nickel. Puisque le bore et le carbone présentent des préférences de chimisorption similaires sur le Ni, une faible quantité de bore pourrait bloquer sélectivement les sites de liaisons les plus stables. Ainsi, en bloquant dans un premier temps les sites les plus actifs par du bore, cela permettra de réduire potentiellement le dépôt de coke.

### **Baryum, Calcium et Magnésium (Ba, Ca, Mg)**

[Alipour et al., \(2014\)](#) ont étudié l'effet de l'ajout de médiateurs alcalino-terreux (MgO, CaO et BaO) sur le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le MDR. Les résultats de la catalyse montrent que l'addition des alcalino-terreux (MgO, CaO et BaO) a amélioré l'activité catalytique et l'activité la plus élevée a été observée pour le MgO. L'analyse par TPO révèle, d'une part, que l'addition de médiateurs a diminué la quantité de coke déposée et que d'autre part, le MgO manifeste le plus d'effet pour la suppression de la formation de carbone. En plus de son caractère basique, le Ni/MgO présente une grande stabilité et résistance à la formation de carbone. Ces propriétés ont été attribuées à la formation d'une solution solide entre NiO et MgO qui pourrait supprimer la dismutation de CO ([Ruckenstein et al., \(1995\)](#)).

### **Cobalt, Cérium, Potassium, Zirconium (Co, Ce, K, Zr)**

L'effet de l'addition du Cobalt (Co) au système catalytique à base de nickel sur support ZrO<sub>2</sub> a fait également l'objet de plusieurs études. [Gonzalez-de la Cruz et al., \(2012\)](#) ont indiqué que les catalyseurs bimétalliques Co-Ni montrent une meilleure activité et stabilité que le système avec le nickel seul. Les auteurs ont proposé que la présence de sites de nickel adjacents à ceux du cobalt semble empêcher le dépôt de carbone sur les sites de cobalt et ainsi éviter la désactivation du cobalt au cours du MDR. Cette activité plus élevée des sites de cobalt, dans le système bimétallique, a permis de produire plus d'hydrogène, en maintenant les atomes de nickel complètement réduits dans les conditions réactionnelles. [Zapata et al., \(2010\)](#) ont étudié l'effet promoteur du Ca, K et Ce sur l'activité du catalyseur Ni/SiO<sub>2</sub> pour la réaction de décomposition du méthane. Les auteurs rapportent que le Ce augmente significativement la conversion du méthane et améliore la stabilité. Quant aux catalyseurs dopés par le K et le Ca, ils sont moins actifs et moins stables que le Ni/SiO<sub>2</sub>. [Al-Fatesh et al., \(2011 a\)](#) ont étudié l'effet de l'ajout de Zirconium au système catalytique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. À 800°C et pour un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1.3, le

catalyseur (1%Ni + 0,15% Zr avec 80%  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 20% de support de TiO<sub>2</sub>), a donné de meilleures conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (97 et 89,5%, respectivement). Le Zr a donné une meilleure stabilité et une faible formation de carbone.

### **Fer, Manganèse, Molybdène (Fe, Mn, Mo)**

Une variété de mélanges d'oxydes de Ni-Fe (dérivés de Ni-Fe d'hydrotalcite) a été rapportée par [Abello \*et al.\*, \(2013\)](#). Ils ont observé un rôle positif du fer sur les catalyseurs à base de nickel en termes de renforcement de l'activité catalytique, d'amélioration de la dispersion du nickel et de la faible déposition du carbone lors du SR de l'éthanol.

Le catalyseur Ni-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisant Mn comme promoteur a été utilisé pour le MDR par [Fakeeha \*et al.\*, \(2014\)](#). Les résultats obtenus, par optimisation du promoteur, ont révélé que l'addition de 0.5% wt de Mn améliore les performances catalytiques et conduit à une stabilité élevée des catalyseurs bimétalliques. De telles performances ont été également couronnées par une meilleure élimination du coke par rapport au catalyseur sans Mn.

L'addition du Mo aux catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet un transfert d'électron des espèces MoOx au Ni, conduisant ainsi à une augmentation de la densité électronique du métal Ni et par conséquent son activité catalytique pour le SMR ([Maluf \*et al.\*, \(2009\)](#))

### **Silicium, Titane, (Si, Ti)**

Le MDR a été étudié sur des catalyseurs à bases de Ni sur différents supports. Les activités spécifiques ont été classées selon l'ordre suivant : Ni/TiO<sub>2</sub> > Ni/C > Ni/SiO<sub>2</sub> > Ni/MgO. Le TiO<sub>2</sub> semble être un meilleur support que le CeO<sub>2</sub> ou l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ([Bradford \*et al.\*, \(1996\)](#)). [Vijay \*et al.\*, \(2014\)](#) ont également montré qu'une forte dispersion de nickel sur le TiO<sub>2</sub> permet d'avoir des conversions en méthane de 86% et 92% à 700°C respectivement en reformage à sec et à la vapeur sans aucune déposition appréciable de carbone.

### **Cuivre, Étain, Gadolinium, Vanadium (Cu, Sn, Gd, V)**

Concernant le cuivre (Cu), plusieurs études dont celle rapportée par [Rogatis \*et al.\*, \(2008\)](#) indique que son introduction dans la formulation du catalyseur permet également de supprimer la déposition du coke et le frittage de la phase active au cours des reformages à sec/vapeur des hydrocarbures

[Nikolla \*et al.\*, \(2006\)](#) ont largement étudié des catalyseurs à base de Ni et d'alliage Sn-Ni pour le reformage à la vapeur des hydrocarbures (méthane, propane et isooctane). En utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), les calculs sur les catalyseurs à base de Ni et d'alliage Sn-Ni sur un support zircone stabilisé yttria (YSZ), ont montré que l'alliage Sn-Ni a été identifié comme un catalyseur potentiel tolérant pour le carbone lors du reformage. Les calculs DFT ont montré que l'énergie de formation de l'alliage Sn-Ni est inférieure à celle correspondant à des phases pures de Sn et Ni. Les auteurs suggèrent, par conséquent, que la formation de la surface de l'alliage Sn-Ni est thermodynamiquement favorable. Il a été déduit que Sn pourrait remplacer des atomes de Ni sur les sites "étape bord" (step-edge sites), qui repoussent efficacement les atomes de carbone à partir des sites "étape" (step sites) de faible coordination. Ce résultat indique que les atomes de Sn réduisent la tendance de l'alliage de surface à former le coke.

[Wang \*et al.\*, \(2011\)](#) ont mené une étude de l'effet des certains promoteurs ou supports ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) sur le catalyseur Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour différentes réactions de reformage du  $\text{CH}_4$  (DR, SR et POX). Des analyses par spectroscopie Raman indiquent que l'addition de lanthanide peut réduire le degré de graphitisation du carbone déposé sur le nickel. Cependant, les analyses par TPO ont permis de mettre en évidence que parmi les systèmes étudiés, le système GdNi- $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède la meilleure résistance au coke.

Le MDR a été également effectué sur des catalyseurs Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopés par du Vanadium (V) ([Valentini \*et al.\*, \(2003\)](#)). Il a été montré que la quantité de carbone formé est fonction de taux de Vanadium introduit. Ceci a été attribué aux changements structuraux du nickel métallique sur le support alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apportés par le vanadium. En effet, les différentes analyses montrent un résultat intéressant indiquant que le dopage au vanadium empêche la formation de la phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et par conséquent une augmentation de la décomposition du  $\text{CH}_4$  en présence de Vanadium.

Il ressort de l'ensemble de cette étude que, à l'exception de certains métaux et surtout le vanadium, la présence d'autres métaux (qui seront considérés comme promoteurs) dans le résidu minier UGSO n'a aucun effet négatif. Ces impuretés apporteraient par contre des effets synergiques par la formation d'un alliage bimétallique superficiel tels que Ni-Ag, Ni-Sn, Ni-Cu,

Ni-Co, etc, et pour l'amélioration de l'activité et de la stabilité du catalyseur ainsi que l'élimination ou la minimisation de dépôt de carbone ou de frittage.

L'ensemble de ces travaux montre bien les efforts de recherche menés visant au développement d'un catalyseur bon marché, efficace et stable. Cependant, les problèmes majeurs posés par les catalyseurs supportés, et en particulier à base de nickel, sont les phénomènes de frittage de l'espèce active et de formation de carbone, qui désactivent rapidement le catalyseur. Le frittage de l'espèce active correspond à la migration et à l'agglomération des particules métalliques en agrégats, phénomène entraînant la formation des particules de grandes tailles avec diminution de la dispersion de l'espèce active et donc une perte de l'activité catalytique.

Afin de surmonter davantage cet obstacle de désactivation, il fallait augmenter la dispersion de l'espèce active au sein du catalyseur par son insertion dans une structure cristalline.

### 1.5.6 Rôle de la structure cristalline

Dans la même optique de remédier à la désactivation des catalyseurs à bases de nickel, l'étude de l'effet de l'insertion du Ni dans une structure cristalline a été exploitée. En effet, afin d'augmenter la dispersion de l'espèce active au sein d'un catalyseur, le métal actif a fait l'objet de son insertion dans une structure bien définie telle que la structure pyrochlore  $A_2B_2O_7$  (Jones *et al.*, (1991)), hydrotalcite  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A_{x/n}^{n-}) \cdot mH_2O$  (Arpentinier *et al.*, (2005)), pérovskite  $ABO_3$  (Bedel *et al.*, (2003)), spinelle  $AB_2O_4$  (Han *et al.*, (2004)) ou hexaaluminates substitués  $M_I M_{II} Al_{11} O_{19}$  (Xu *et al.*, (2000)) ( $M_I$  peut être un cation de valence +1, +2 ou +3 et  $M_{II}$  peut être un métal du groupe VIII).

L'insertion d'un métal actif dans de telles structures lui permet, d'une part, de se répartir de manière assez homogène dans cette dernière créant ainsi un phénomène de dilution. Le métal actif se trouvant en interaction forte avec la structure, devient moins mobile que dans le cas d'un support classique. Par ailleurs, la structure constitue un réservoir pour le métal actif qui peut s'activer progressivement *in situ* donnant ainsi des sites métalliques bien dispersés. L'ensemble de ces caractéristiques permettent donc de limiter la formation de gros agrégats du métal actif et par conséquent de diminuer la formation de carbone.

### La structure spinelle

La structure spinelle, issue du minéral du même nom ( $MgAl_2O_4$ ), a été déterminée pour la première fois par [Bragg \(1915\)](#) et [Nishikawa \(1915\)](#). La formule générale de la structure du spinelle est  $AB_2X_4$  (A et B sont des cations d'éléments de transition ou alcalin et X un anion). Les anions X ( $O^{2-}$ ) forment un réseau cubique à faces centrées, définissant des sites cationiques tétraédriques A et octaédriques B (Figure 1.6). Le cation A peut être de valence +2, +4, +6 et B de valence +3, +2, +1 ([Roelofsen et al., \(1992\)](#))

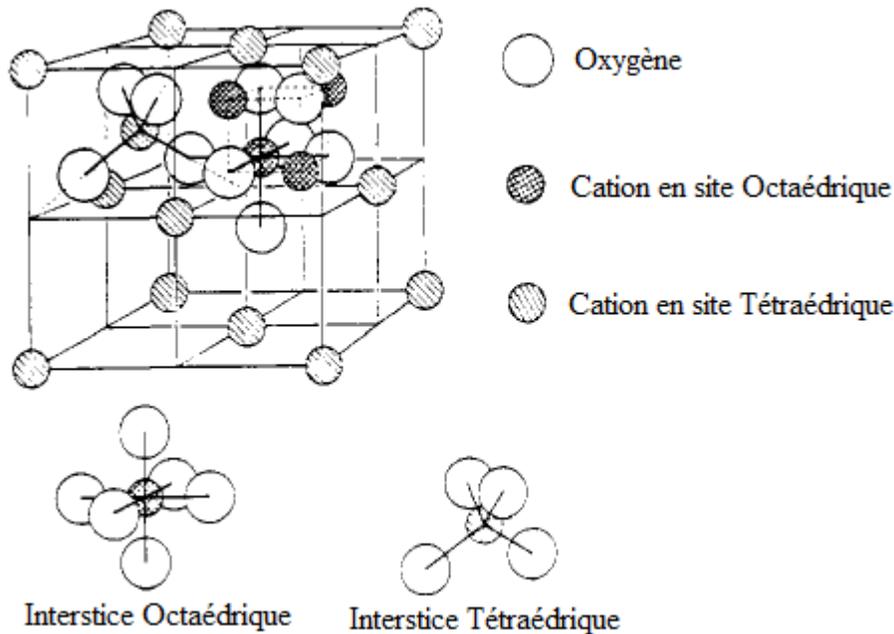


Figure 1.6 : Structure du spinelle ([Grimes et al., \(1989\)](#))

Dans le cas où les tétraèdres sont occupés par la moitié des ions trivalents et les octaèdres par l'autre moitié des mêmes ions trivalents et par les ions divalents, le spinelle est un spinelle inverse ([Verwey et al., \(1947\)](#), [Sickafus et al., \(1999\)](#)).

### Les spinelles et les piles SOFC

Plusieurs types de spinelles ont été étudiés par [Petric et al., \(2007\)](#) pour leurs propriétés électriques, thermiques et leurs stabilités thermodynamiques. Le tableau 1.3 présente une synthèse de ce travail. Ce tableau montre que, à part le  $ZnFe_2O_4$ , les spinelles ferrites présentent les coefficients de dilatation les plus élevés par rapport aux autres spinelles. Par rapport à l'étude effectuée par [Singhal et al., \(2003\)](#), le coefficient de dilatation thermique de ces spinelles ferrites

(11-13 ppm/K) est du même ordre de grandeur que celui de l'électrolyte YSZ (10,5 ppm/K), de l'anode (12,3 ppm/K) et de la cathode (11-13 ppm/K).

Tableau 1.3: Propriétés électriques et thermiques des spinelles (Petric *et al.*, (2007)).

	Mg	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Al	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<b>NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	-30,1	-2,7	-25,9	-16	-3,9	-37,9
	9	7,9	8,7	8,1	-	8,7
	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	0,05	10 <sup>-6</sup>
Cr	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	-50,2	-	-41,8	-12,6	-13,3	-53,6
	7,2	7,2	7,5	7,3	-	7,1
	0,02	0,2	7,4	0,73	0,4	0,01
Mn	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CoMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	-	11,6	-28,1	-	-	-
	8,7	8,8	7	8,5	7,6	-
	0,17	0,10	6,4	1,4	53,2	-
Fe	<b>MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	-3,1	19,7	-23,2	-20,7	-8,9	-9,3
	12,3	12,5	12,1	10,8	11,2	7
	0,08	8	0,93	0,26	9,1	0,07
Co		MnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
		-30,3	-			
		9,7	9,3			
		60	6,7			

\* Spinelle : AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

\* ΔG<sup>0</sup> (KJ/mol) à partir d'oxydes stable à P<sub>O<sub>2</sub></sub>=1 atm et 800°C

\* α (ppm/K)

\* σ (S/cm) sous air à 800°C

### Les spinelles Aluminates

Les spinelles aluminates nanoparticulaires MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Ni, Zn, Mn, Co ou Mg) suscitent un grand intérêt pour les chercheurs à cause de leur résistance mécanique élevée, leur grande stabilité thermique, leur hydrophobie et de leur faible acidité de surface (Zawadzki *et al.*, (2000)).

#### Le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Les spinelles aluminates de nickel NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'un des matériaux développés au laboratoire GRTP-CP, est un spinelle inverse dans lequel huit unités de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entrent dans une cellule unitaire de la structure du spinelle (Stella *et al.*, (2010)). La moitié des ions aluminium rempli préférentiellement les sites tétraédriques A et l'autre moitié occupe les sites octaédriques B :

$(Al^{3+})_A[Ni^{2+}Al^{3+}]_BO_4^{2-}$ ). Ce matériau a fait l'objet de plusieurs applications en tant que matériaux magnétiques, pigments, catalyseurs et matériaux réfractaires (Kim *et al.*, (2006)).

Il est connu que l'aluminate de nickel peut être formé au cours de l'étape de calcination du catalyseur sur support d'alumine. (Arnoldy *et al.*, (1985), Chen *et al.*, (1994)) rapportent, lors de leurs travaux sur l'effet des interactions du système Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, formé pendant la préparation du catalyseur, peut nettement réduire le dépôt de carbone dans la réaction de MDR.

Bhattacharyya *et al.*, (1994) ont comparé l'activité catalytique de deux catalyseurs (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour le MDR. Ils ont montré que le catalyseur NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente de faibles conversions (maximum : CH<sub>4</sub> (30%) et CO<sub>2</sub> (11%)) et se désactive très rapidement (le test a été arrêté après 30h de réaction). Cependant, après 100 heures de réaction, le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente des conversions en CH<sub>4</sub> de 86% et en CO<sub>2</sub> de 47% sans qu'aucune désactivation du catalyseur n'ait été observée. Par ailleurs, les analyses par DRX du catalyseur usé montrent, en plus du spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la présence du Ni métallique (Ni<sup>0</sup>) et de l'alumine ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Sahli *et al.*, (2006) et Salhi *et al.*, (2011) ont obtenu, lors d'essais en SMR en utilisant le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stœchiométrique, une conversion élevée en CH<sub>4</sub>, des sélectivités élevées en CO et en H<sub>2</sub> et une faible formation de carbone. Ceci a été interprété par la présence de nickel à l'intérieur de la structure spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conduisant à une stabilité élevée et à une forte dispersion des particules métalliques. Ces conditions empêchent ou limitent la croissance des particules de nickel expliquant ainsi la faible formation de carbone.

Notre groupe de recherche a rapporté que le catalyseur nickel-alumine, supporté sur alumine et yttria stabilisé avec zircone (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ) (Fauteux-Lefebvre *et al.*, (2010), (2011), Achouri *et al.*, (2013)), préparé par imprégnation humide, montre une conversion élevée du diesel et une résistance notable à l'empoisonnement par rapport au catalyseur traditionnel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ. Ce catalyseur reste stable pendant plus de 14h de tests pour un ratio molaire H<sub>2</sub>O/C aussi faible que 1,9 sans dépôt important de carbone. Bien que le catalyseur soit extrêmement efficace pour le SR du diesel et du biodiesel, des questions demeurent concernant les interactions possibles entre le métal et le soutien actif.

[Achouri \*et al.\*, \(2013\)](#), ont mené récemment une étude comparative de l'activité catalytique des catalyseurs Ni/Al supportés sur alumine, préparés par imprégnation et coprécipitation, lors du SR du diesel. Si, les deux méthodes de préparation ont donné lieu à des catalyseurs présentant une phase métastable supportée sur alumine ( $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ ) le catalyseur imprégné a montré que, dans les conditions opératoires de reformage, la phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  se forme de plus en plus aux dépens de celle métastable. Par ailleurs, bien que le procédé de co-précipitation ait fourni un catalyseur plus homogène avec une surface spécifique supérieure à la méthode d'imprégnation, le catalyseur obtenu par imprégnation présentait une performance catalytique et une stabilité au cours du temps plus élevées. Ce résultat est conforme à celui obtenu par [Fauteux-Lefebvre \*et al.\*, \(2011\)](#) qui ont démontré l'efficacité de cette phase spinelle, supporté sur alumine et stabilisé YSZ, notamment son activité catalytique élevée et sa résistance à la formation de carbone.

[Huang \*et al.\*, \(2009\)](#) ont étudié l'effet de l'ajout de fer au catalyseur spinelle à base de nickel sur le reformage autothermal de l'éthanol. Des mélanges de spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{FeAl}_2\text{O}_4$  ont été formés. Il a été montré que l'ajout de 10% en masse de fer au catalyseur nickel permet une conversion de l'éthanol de 98,43% et une sélectivité en hydrogène de 108,71% à 600°C, qui est supérieure à celle du catalyseur Ni conventionnelle dont la sélectivité en hydrogène est de 47,44%. Cependant, avec une teneur élevée en fer, l'excès de  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  dans le mélange entraîne un gain de production de d'acétaldéhyde accompagné d'une perte de l'activité de transformation de l'acétaldéhyde en composés à 1C et en  $\text{H}_2$ . Par conséquent, la haute performance catalytique ne peut être réalisée qu'à basse température avec l'effet synergique appropriée par les cristaux mixtes  $\text{NiAl}_2\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$ .

#### **Le spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$**

Grâce à son point de fusion élevé, à sa bonne résistance aux chocs thermiques, à sa résistance mécanique élevée à des températures élevées, et son inertie chimique,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est devenu un matériau intéressant dans différents domaines d'applications ([Salmones \*et al.\*, \(2000\)](#), [Smith \*et al.\*, \(2005\)](#)). Son utilisation comme catalyseur ou support de catalyseur a eu un intérêt dans les domaines de la catalyse environnementale, le traitement du pétrole et en chimie fine ([Guihaume \*et al.\*, \(1994\)](#), [Sehested \*et al.\*, \(2001\)](#)). En raison de sa faible acidité, le spinelle a été largement

utilisé comme support de catalyseur pour la vaporeformage catalytique afin d'étudier sa résistance au frittage (Sehested, (2003), Mazzoni *et al.*, (2003)).

Un catalyseur commercial contenant 12-14% de Ni supporté sur le spinelle  $MgAl_2O_4$  (Fabriqué par Topsoe) a été étudié par Gadalla *et al.*, (1988) pour le reformage à sec du méthane à  $940^\circ C$  et à des ratios  $CH_4/CO_2$  de 2.38/1 et de 3.55/1. NiO,  $MgAl_2O_4$  et  $\alpha-Al_2O_3$  sont les principales phases constituant le catalyseur (DRX du catalyseur avant test). Dès le début de la réaction, la conversion du méthane est de 70% dans les deux cas pour atteindre, après 24h de réaction, 85% pour le ratio 2.38 et 88% pour le ratio 3.55. Après les tests, les pics de l'alumine ont presque disparu, celui du nickel a diminué en intensité et les pics du  $MgAl_2O_4$  sont décalés vers des valeurs élevées de  $2\theta$  et augmentent en intensité. Ces résultats ont été interprétés par le fait que l'alumine résiduelle (excès) réagit avec le nickel pour former le spinelle  $NiAl_2O_4$ . Celui-ci étant soluble dans le  $MgAl_2O_4$ , les deux spinelles forment ainsi une seule phase.

Guo *et al.*, (2004) ont employé  $MgAl_2O_4$  comme support pour un catalyseur à base de Ni pour le MDR. 5% de Ni/ $MgAl_2O_4$  présente une activité catalytique élevée avec une excellente stabilité pendant 55 heures sans désactivation. La faible acidité de  $MgAl_2O_4$  (comparée à  $\gamma-Al_2O_3$ ) et la bonne interaction entre le Ni et  $MgAl_2O_4$  (une bonne dispersion du Ni) ont été interprétées comme étant responsables de leur activité élevée et leur résistance au frittage et au dépôt de carbone.

Djaidja *et al.*, (2006) ont montré que l'utilisation de spinelle  $NiAl_2O_4$  ou  $MgAl_2O_4$  permet une augmentation de l'activité et de la résistance à la désactivation lors du SMR ou du MDR.

### Les spinelles ferrites

Les spinelles ferrites, de formule générale  $MF_2O_4$  (M = Ni, Zn, Mn, Co ou Mg), sont des matériaux magnétiques importants en raison de leurs propriétés magnétiques et électriques intéressantes conjuguées avec des stabilités thermiques et chimiques (Hankare *et al.*, (2009)). Ils trouvent leurs applications dans différents domaines tels que l'industrie électronique, les micro-ondes, les systèmes de stockage de l'information et les matériaux constituant les anodes (Zawadzki *et al.*, (2000), Kim *et al.*, (2006), Stella *et al.*, (2010)).

Ces dernières années, diverses études se sont penchées sur le développement de catalyseurs à bases de fer pour le reformage d'hydrocarbures plus lourds tel que le goudron issu de la gazéification des biomasses (Polychronopoulou *et al.*, (2004) et (2006), Virginie *et al.*, (2012), Savaramini *et al.*, (2012)). L'un de leurs principaux avantages par rapport aux catalyseurs à base de nickel est qu'ils sont moins chers (abondants) et leur élimination n'est pas toxique (Azhar Uddin *et al.*, (2008), Guan *et al.*, (2012)).

#### **Le spinelle MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

La ferrite de magnésium MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est l'un des ferrites les plus importants. Il possède de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une perméabilité magnétique élevée et une activité catalytique élevée (Fei *et al.*, (2003), Feng *et al.*, (2008)).

Virginie, (2012) a étudié la réaction de reformage catalytique du toluène et du 1-méthyl-naphtalène comme composés modèles des goudrons (mélange d'hydrocarbures polycycliques) formés lors de la gazéification de la biomasse sur l'olivine naturelle (Mg<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> contenant des teneurs variées en fer. Différentes phases sont présentes lors des ajouts du Fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spinelle MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>2+</sup> de la structure de l'olivine). Le système Fe/olivine optimisé a montré une grande activité en vaporeformage des deux molécules modèles avec une excellente stabilité dans le temps.

#### **Le spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est un spinelle inverse où les ions Fe<sup>3+</sup> sont répartis entre les sites tétraédrique A et octaédrique B tandis que les ions Ni<sup>2+</sup> sont situés dans les sites octaédriques B (Wells, (1962)). L'influence de la méthode de préparation du spinelle nickel ferrite sur leurs propriétés structurales et catalytiques a fait l'objet de diverses études (Kundu *et al.*, (2008), Benrabaa, R. *et al.*, (2010), Shih *et al.*, (2011), Marinca *et al.*, (2011), Zhang *et al.*, (2012), Tan *et al.*, (2013)). Benrabaa *et al.*, (2012) ont étudié l'évaluation des propriétés catalytiques des spinelles NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour le MDR. Les résultats obtenus montrent de faibles conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>.

Muroyama *et al.*, (2010) ont comparé les performances catalytiques de reformage de l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 3H<sub>2</sub>O → 2CO<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>) à 550°C en présence de spinelles à base de Nickel NiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B= Al, Fe et Mn), synthétisés par la méthode de complexe d'acide citrique (Tanaka. *et al.*, (2005)). Le nickel supporté sur de l'alumine, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et préparé par imprégnation, a été utilisé comme référence. Avant les tests de reformage, aucun traitement de réduction n'a été appliqué

aux catalyseurs de type spinelle, tandis que le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été réduit à 600°C pendant 2h dans le réacteur à lit fixe. Le débit du gaz réactif, composé de 10% d'éthanol, 60% H<sub>2</sub>O et 30% N<sub>2</sub>, est de 50 ml/min avec un ratio vapeur/carbone (S/C) = 3.0 et une vitesse spatiale de 6000 L kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>).

- Pour le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la sélectivité élevée en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> montre que les sites acides de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorisent la déshydratation de l'éthanol. La présence de ces sites acides favorise également le dépôt de carbone et par conséquent la diminution de l'activité du catalyseur.

- Par ailleurs, une conversion complète de l'éthanol a été observée en présence des différents spinelles NiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (B= Al, Fe et Mn) à 550°C. Cependant, les produits de reformage sont différents en fonction de la nature du métal du site B.

\* Le catalyseur NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a montré une sélectivité relativement élevée pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Ainsi, sur ce catalyseur, se déroulent préférentiellement les réactions de déshydratation et de déshydrogénation. Concernant la sélectivité en CO<sub>2</sub>, elle diminuait rapidement après le début de la réaction, suivie par une diminution de la conversion de l'éthanol. Cette dégradation a été attribuée à un dépôt de carbone résultant de la réaction de déshydratation.

\* En présence des catalyseurs NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, une sélectivité élevée a été observée pour l'acétaldéhyde CH<sub>3</sub>CHO indiquant que l'éthanol a été converti via la réaction de déshydrogénation. Il a également été noté que le catalyseur NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentait peu de variation en conversion de l'éthanol, en rendement en H<sub>2</sub> et en sélectivité.

Au point de vue stabilité de la structure cristalline, les analyses par DRX montrent que, si le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est resté inchangé après le test de stabilité, les auteurs indiquent que les structures spinelles des catalyseurs NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été décomposées en nickel métallique Ni et en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO respectivement. Il a également été noté que la formation de l'oxyde de manganèse MnO, à caractère basique, a permis la réduction de la formation de dépôt de coke sur le nickel.

### 1.5.7 Rôle de la solution solide

Des solutions solides de type AO-BO ont également été utilisées en tant que catalyseurs de reformage afin d'éviter la formation de carbone. A et B sont des éléments ayant les mêmes degrés d'oxydation et des rayons très proches (Shamsi *et al.*, (2004)). Dans le cas de l'utilisation

de supports basiques tel MgO pour les catalyseurs à base de nickel, les deux oxydes MgO et NiO formeront une solution solide car les deux cations ont des rayons ioniques similaires (Mg=0,65Å et Ni=0,68 Å), le même degré d'oxydation (+2) et la même structure cristalline (NaCl) pour leur oxyde.

Des interprétations visant l'absence de formation du carbone ou de son extrême minimisation par l'existence de telle solution solide ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. L'étude menée par [Gadalla \*et al.\*, \(1989\)](#), sur le MDR du le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-NiO-Ni, montre que la solution solide formée de NiO-MgO entraîne une stabilisation des petits cristallites de Ni et augmente ainsi la durée de vie du catalyseur en diminuant la formation du carbone. La solution solide NiO-MgO pourrait également supprimer la dismutation de CO et ainsi faire résister le catalyseur à la formation du carbone selon [Ruckenstein \*et al.\*, \(1995\)](#). Le vaporeformage du toluène a été étudié en présence d'un catalyseur à base de Ni imprégné dans l'olivine (39%Ni/(Mg<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) ([Swierczynski, \(2004\)](#)). Les résultats obtenus montrent que, pour des températures supérieures à 650°C, le catalyseur Ni/olivine permet l'obtention d'une conversion totale du toluène avec une formation négligeable de carbone. Les auteurs ont attribué cette résistance à la formation de carbone par, non seulement à l'existence d'alliage Ni-Fe, mais également à la présence de solution solide NiO-MgO.

Il est à noter que la résistance à la formation du C peut être également attribuée à la présence d'une solution solide spinelle MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En effet, tel que décrit précédemment, [Djaidja \*et al.\*, \(2006\)](#) ont montré que, dans le cas des catalyseurs Ni-Mg/Al, la formation des spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de leur solution solide renforcent l'interaction entre le Ni et Mg-Al et augmente ainsi à la fois l'activité et la résistance à la désactivation du catalyseur dans la réaction du MDR. La formation de carbone au cours de la réaction de MDR (via la décomposition du CH<sub>4</sub> et la dismutation du CO) a été étudiée sur une solution solide Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O et sur les catalyseurs supportés 3% mol Ni/MgO et NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% mol) ([Tomishige \*et al.\*, \(1999\)](#)). Il a été montré, par des essais de TPR au CO<sub>2</sub> que, la solution solide Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O est plus active pour la dissociation du CO<sub>2</sub> que le catalyseur 3% mol Ni/MgO. De même, par rapport aux deux autres catalyseurs, Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O a montré une résistance élevée à la formation de carbone. Cette résistance et inhibition à la formation de carbone sur Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O a été interprété par

l'activation du  $\text{CO}_2$  à l'interface entre les petites particules de nickel et la surface de support, tel qu'illustré par le schéma de la Figure 1.7 ci-dessous.

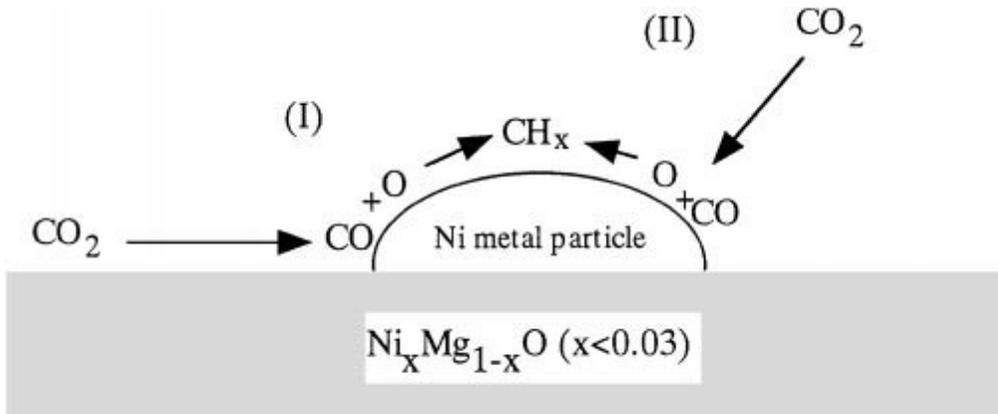


Figure 1.7 : Schéma du modèle de la réaction de  $\text{CH}_x$  adsorbé sur la surface métallique de nickel avec du  $\text{CO}_2$  dans le reformage à sec du  $\text{CH}_4$  (Tomishige *et al.*, (1999))

En effet, les auteurs considèrent que, dans le cas du  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ , il y a d'abord formation des espèces de carbone actives ( $\text{CH}_x$ ) à la surface des particules du nickel métal via l'activation du  $\text{CH}_4$ . Le  $\text{CO}_2$  peut être absorbé sur le Ni ou sur la surface du support. Il est connu que le  $\text{CO}_2$  peut être absorbé sur le nickel métallique à partir de la phase gaz et se dissocier en oxygène et en CO (partie II du schéma, principale voie pour les grosses particules de Ni). Le  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ , étant basique en surface, interagit fortement avec le  $\text{CO}_2$  (comme le  $\text{MgO}$ ). Il peut ainsi être activé facilement à l'interface entre le Ni réduit et la surface de la solution solide (partie I du schéma, la principale voie pour les petites particules de Ni).

### 1.5.8 Influence de la méthode de préparation du catalyseur

Les performances des catalyseurs dépendent, entre autres, de la qualité de leur préparation. Celle-ci doit donc tenir compte de la nature du support, du précurseur (métal actif) ainsi que des conditions menées lors de différents traitements afin d'obtenir de nombreux sites actifs hautement dispersés conditionnant l'activité du catalyseur. Les méthodes chimiques utilisées sont la Co-précipitation (Shishido *et al.*, (2006)), l'imprégnation (Calvino-Castilda *et al.*, (2006)), l'échange ionique (Jiang, (2006)), le sol-gel (Chen *et al.*, (2005)) et la microémulsion (Capek, (2004)). La Co précipitation et l'imprégnation sont toutefois les deux méthodes les plus développées pour la préparation des catalyseurs supportés. Potdar *et al.*, (2002) montrent que, par rapport au catalyseur  $\text{Ni/Ce-ZrO}_2$  préparé par imprégnation, celui obtenu par co-précipitation permet l'obtention d'une conversion de  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 97% pendant 100h et

sans aucun dépôt de carbone lors du MDR. Ce résultat est interprété par la forte interaction existant entre le support  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  et les nanocristaux de  $NiO_x$ . Cette activité supérieure des catalyseurs co-précipités a été également observée par [Osaki \*et al.\*, \(1998\)](#) sur un catalyseur  $NiO-Al_2O_3$  et par [Tomiyama \*et al.\*, \(2003\)](#) en présence du catalyseur  $Ni/SiO_2$ .

[Benrabaa \*et al.\* \(2012\)](#) ont préparé des oxydes type-spinelle  $NiFe_2O_4$  selon deux techniques : coprécipitation (CP) et hydrothermale (HT). Les auteurs obtiennent une phase spinelle pure  $NiFe_2O_4$  avec le procédé HT avec une taille de cristallites ne dépassant pas 10 nm. Cependant, pour les échantillons CP en présence d'ammonium, un mélange de phases ( $NiFe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3$ ) est observé. L'évaluation des propriétés catalytiques des spinelles  $NiFe_2O_4$  a été effectuée via la réaction de MDR ( $CH_4/CO_2=2$ ,  $800^\circ C$ ). De faibles conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  ont été obtenues. Ainsi, pour le spinelle obtenu par HT, le maximum de conversion obtenu était de 14% pour le méthane et de 33% pour le  $CO_2$  avec un ratio  $H_2/CO$  de 0.13. La conversion élevée du  $CO_2$  par rapport à celui du  $CH_4$  et la faible valeur du rapport  $H_2/CO$  révèle la forte contribution de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) et d'autres réactions qui consomment de l'hydrogène, comme l'hydrogénation du CO et du  $CO_2$  en méthane. Si la pré-réduction du catalyseur n'a permis d'augmenter ces conversions, elle a, par contre, diminué le phénomène de désactivation du catalyseur. En effet, en absence de la réduction préalable du catalyseur, la perte en conversion du  $CH_4$  est de 32.5%. Cette perte n'est que de 13.3% en utilisant le catalyseur pré réduit. Les auteurs interprètent ce résultat par la formation de l'alliage  $\gamma-Ni_2Fe_3$  lors de l'étude de réductibilité par de l'hydrogène. Le Nickel, étant fortement dispersé dans cet alliage, permet ainsi une diminution ou une absence de dépôt de carbone au cours de la réaction. Il est à noter qu'en ajoutant un support silice par le procédé sol-gel, [Benrabaa \*et al.\* \(2015\)](#) ont démontré que le catalyseur  $NiFe_2O_4$  est moins sujet à la cokéfaction que lorsqu'il est supporté sur silice ( $NiFe_2O_4/SiO_2$ ).

### 1.5.9 Les phénomènes de désactivation des catalyseurs

Lors de cette thèse, la désactivation des catalyseurs a été mentionnée à plusieurs reprises. En effet, elle représente l'une des principales préoccupations des différents travaux de recherche et qui a fait l'objet de plusieurs études. Cette partie fera l'objet d'une synthèse des trois principales causes de désactivation des catalyseurs à base de nickel.

### Le dépôt de carbone

Lors des réactions de reformage, du carbone peut être déposé sur le catalyseur bloquant ainsi ses sites actifs. Tel que présenté plus haut, les principales réactions engendrant le dépôt de carbone (Figure 1.8) sont :



La déposition du coke dépend de plusieurs facteurs, notamment de la nature et de la surface du catalyseur et des conditions opératoires (Hepola *et al.*, (1997)).

Généralement, les carbones rencontrés sont de type graphitique, pyrolytique et encapsulé (Rostrup-Nielsen, (1984), Sehested, (2006)). Si le carbone pyrolytique est produit lors de la pyrolyse des hydrocarbures (vers 600°C), le carbone graphitique se forme à des températures plus basses (environ 450°C). Quant au carbone encapsulé, il se forme au cours des réactions de polymérisation des hydrocarbures (vers 500°C) (Gould, 2007).

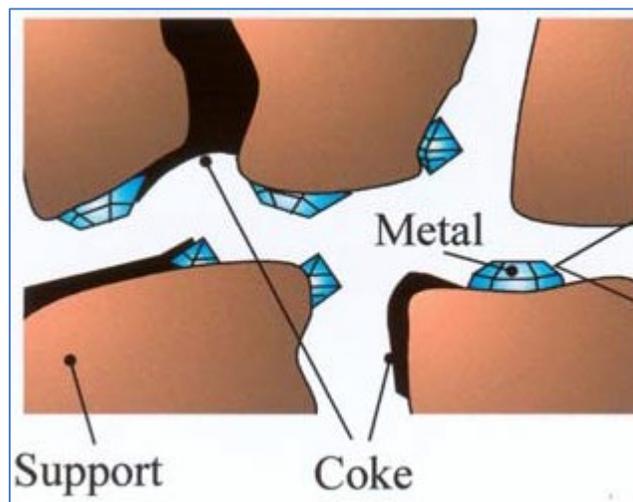


Figure 1.8 : Formation de carbone (Lassi, 2003)

## Le frittage

Le frittage est défini comme étant une augmentation de la taille des petites particules (Figure 1.9) entraînant une réduction de l'énergie de surface totale (Lassi, 2003).

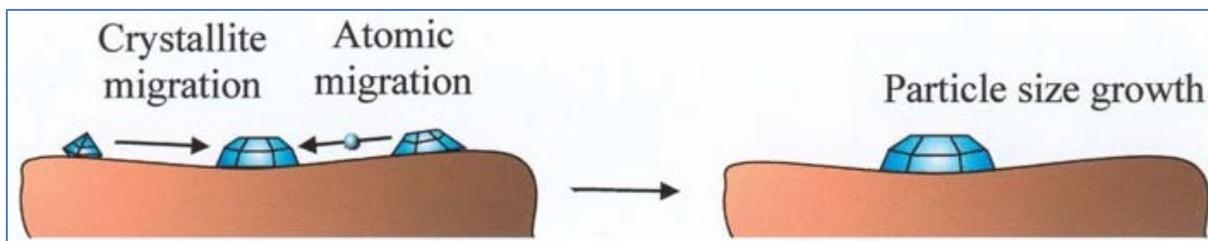


Figure 1.9 : Frittage des particules de la phase active (Lassi, 2003)

Comme les réactions catalytiques de reformage se font à hautes températures, cet effet thermique pourrait causer une agglomération des particules métalliques réduisant ainsi le nombre des sites actifs (Sehested, (2003), Hansen *et al.*, 2013).

Le frittage pourrait se manifester également par les transitions de phase solide-solide se produisant à des températures très élevées et conduisant à la transformation d'une phase cristalline à une autre (Figure 1.10) (Lassi, 2003). C'est le cas, par exemple de l'oxyde d'aluminium qui présente de nombreuses phases allant de la phase poreuse  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à la non poreuse  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qui est la phase alumine la plus stable.

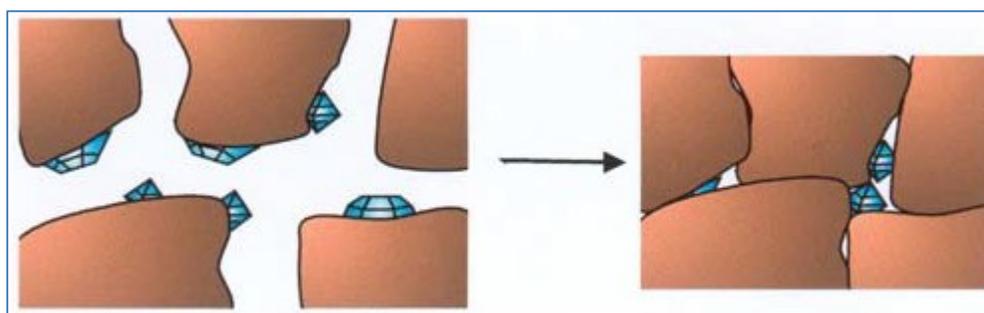


Figure 1.10 : Frittage et transitions de phase solide-solide de la couche d'imprégnation et l'encapsulation des particules de métal actif (Lassi, 2003)

## L'empoisonnement

Pour les catalyseurs à base de nickel, le soufre constitue le principal souci de l'empoisonnement. Tel qu'indiqué à la Figure 1.11, même à faible concentration, la forte chimisorption du soufre par rapport au nickel (formation de fortes liaisons Ni-S) entraîne une désactivation significative du catalyseur selon la réaction :

$$\text{H}_2\text{S} + \text{surface Ni} \leftrightarrow \text{Surface Ni-S} + \text{H}_2$$

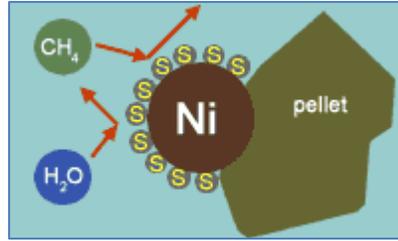
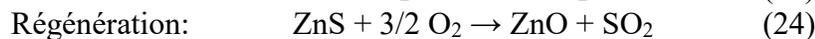


Figure 1.11 : Empoisonnement de catalyseurs à base de Ni par le soufre  
<http://resources.schoolscience.co.uk/JohnsonMatthey/page21.htm>

Cette réaction étant exothermique, l'empoisonnement sera donc favorisé par des températures plus basses. Hepola *et al.*, (1997) indiquent que, pour des températures supérieures à 900°C, la quantité de soufre adsorbé forme une monocouche irréversible sur la surface des catalyseurs. Pour des températures inférieures à 900°C, une multicouche de soufre se compose. Il a été également rapporté qu'un catalyseur au nickel empoisonné n'a pas d'activité en dessous de 700°C. Donc, des températures plus élevées augmentent non seulement les taux de réaction, mais aussi la diminution de l'adsorption de soufre. Il est à noter que des pressions plus basses (pression atmosphérique) seraient préférables pour éviter l'empoisonnement au soufre.

Par ailleurs, la désulfuration en amont des réactions catalysées par le nickel est recommandée. Le procédé couramment utilisé est la conversion du H<sub>2</sub>S en sulfures métalliques consiste à additionner du ZnO qui est le matériau d'adsorption de soufre universel dans les unités de désulfuration (Aasberg-Peterson *et al.*, (2011)); ce dernier est par la suite régénéré par une simple oxydation.

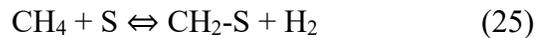


En décrivant les quatre défis d'un catalyseur à base de nickel (activité, empoisonnement, dépôt de carbone et frittage), Sehested (2006) montre que la surface stoechiométrique entre le soufre et le nickel correspond à un ratio S/Ni d'environ 0.5, soit une absorption de 440 ppm de S (en poids) par m<sup>2</sup> et par gramme de nickel.

### 1.5.10 Cinétique et mécanisme

Si les réactions de reformage du méthane ont été largement étudiées, leurs cinétiques ne sont pas encore clairement établies car les étapes élémentaires du mécanisme restent mal définies.

[Bodrov \*et al.\*, \(1964\)](#) furent parmi les pionniers à proposer un mécanisme de DRM comportant les étapes suivantes, où S correspond à un site d'adsorption :



En fait, la première étape constitue l'étape cinétiquement déterminante de la réaction soit l'adsorption déshydrogénante de  $\text{CH}_4$  sur des sites actifs avec formation des espèces adsorbées  $\text{CH}_2\text{-S}$  et de  $\text{H}_2$  gazeux. La deuxième et la troisième étape conduisent à la formation de  $\text{H}_2\text{O}$  suivant la réaction de conversion inverse de gaz à l'eau (RWGS) où une espèce oxygène adsorbée, issue de l'adsorption dissociative de  $\text{CO}_2$ , se combine à  $\text{H}_2$  gazeux pour donner une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$ . Quant aux deux dernières étapes, elles correspondent à la réaction de surface des espèces  $\text{CH}_2$  avec  $\text{H}_2\text{O}$  et à la désorption des produits.

En général, il existe différents modèles pour décrire la cinétique de réaction à travers différents mécanismes dont les trois principaux seront présentés dans ce travail.

## Modélisation cinétique

### Le modèle de la loi de puissance

Le modèle de loi de puissance est utilisé pour ajuster les données expérimentales. Le principal avantage des modèles en loi de puissance est la simplicité dans l'application et l'estimation des paramètres tels que l'ordre de réaction ([Chunyang \*et al.\*, \(2003\)](#)). Les modèles en loi de puissance calculent la vitesse pour la réaction de reformage au  $\text{CO}_2$  (B) du  $\text{CH}_4$  (A) sous la forme de:

$$-r_{DR} = k_{(T)} P_A^m C P_B^n \quad (\text{Éq.1})$$

Avec  $k_{(T)}$  est la constante de vitesse qui obéit à la loi d'Arrhenius :  $k_{(T)} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ , m et n sont les ordres partiels des pressions partielles respectifs du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$ . [Bradford \*et al.\*, \(1999 b\)](#) ont utilisé ce modèle cinétique comme une explication aux résultats expérimentaux du

reformage à sec sur métal noble supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Ce modèle a permis d'expliquer la nécessité de travailler à de faibles conversions par rapport à la conversion à l'équilibre afin d'obtenir une donnée cinétique précise. Cependant, [Lyer et al. \(2003\)](#) ont montré que l'application de ce modèle pour prédire et évaluer la cinétique de MDR sur un catalyseur à base de cobalt était insuffisante et incapable d'incorporer tous les détails mécanistiques impliqués dans le système réactionnel.

Vue l'insuffisance de ce modèle à expliquer de manière adéquate les différentes étapes de réaction mécanistes qui ont lieu sur la surface du catalyseur, la majorité des travaux de recherche se base sur les modèles d'Eley Rideal et de Langmuir Hinshelwood, qui seront détaillés un peu plus dans ce travail.

## Les modèles mécanistiques

### Le modèle d'Eley Rideal

Pour la détermination de la vitesse cinétique, le modèle considère que seul l'un des gaz s'adsorbe sur la surface (réactif A) (Figure 1.12). La réaction a lieu au contact de la molécule A chimisorbée et d'une molécule B gazeuse non adsorbée.

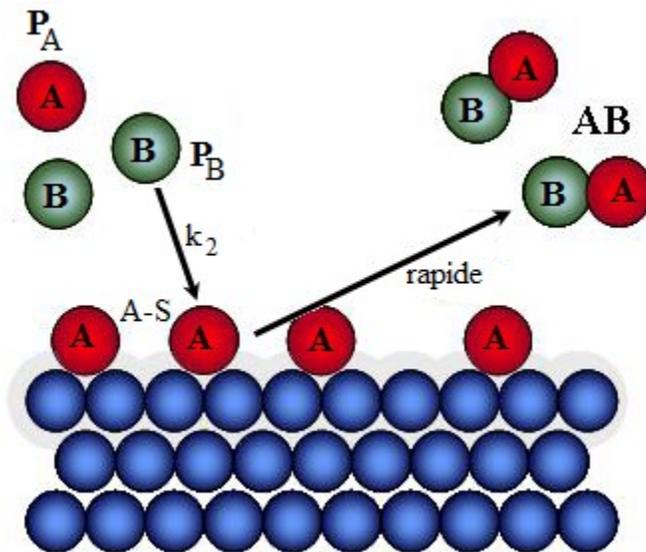


Figure 1.12 : Le modèle ER : le réactif A s'adsorbe sur la surface, suivi de la réaction entre l'espèce adsorbée et le gaz B et enfin la désorption des produits

L'étape limitante correspond à l'étape la plus lente de la réaction entre les espèces adsorbées A et le réactif à l'état gazeux B conduisant directement aux produits. La vitesse de la réaction du MDR est exprimée par :

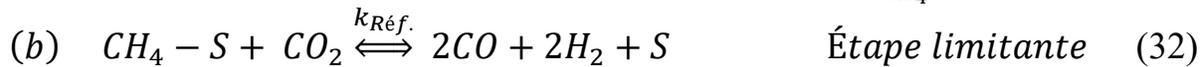
Réaction principale, de référence :



$$r_{Réf.} = k_{Réf.} \left( P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{Réf.}} \right) \quad (\acute{E}q.2)$$

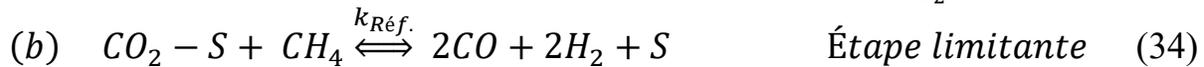
Les deux réactifs peuvent théoriquement être des espèces adsorbées c'est à dire réaction entre le CO<sub>2</sub> gazeux et le CH<sub>4</sub> adsorbé ou le CH<sub>4</sub> gazeux réagit avec le CO<sub>2</sub> adsorbé, ainsi les deux modèles peuvent être considérés :

**Eley-Rideal\_Modèle I (ER I) :**



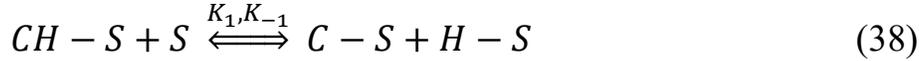
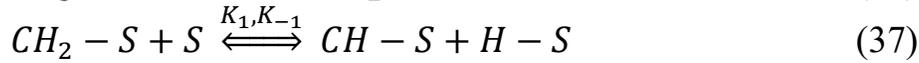
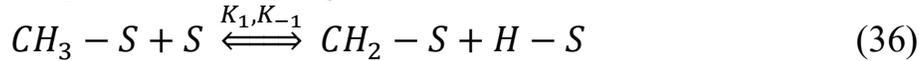
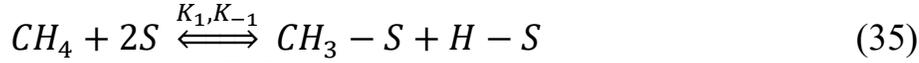
$$r_{Réf.} = \frac{k_{Réf.} K_{CH_4} \left( P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{Réf.}} \right)}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4}} \quad (\acute{E}q.4)$$

**Eley-Rideal\_Modèle II (ER II) :**

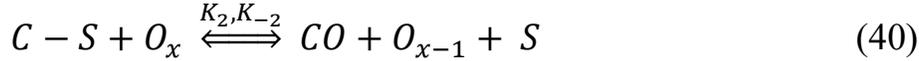
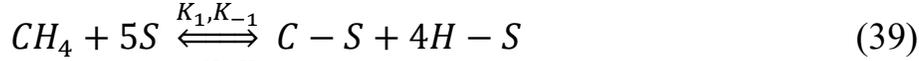


$$r_{Réf.} = \frac{k_{Réf.} K_{CO_2} \left( P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_{Réf.}} \right)}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (\acute{E}q.6)$$

[Akpan et al. \(2007\)](#) ont étudié la réaction de MDR sur le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Le modèle ER a été pris comme base pour développer le modèle cinétique prédisant le mieux les vitesses expérimentales. L'étape limitante fut supposée étant celle correspondant à l'adsorption dissociative du CH<sub>4</sub>. Le modèle ainsi obtenu était en accord avec les données expérimentales. Les auteurs ont ainsi proposé le mécanisme réactionnel comme suit:



La combinaison de ces quatre étapes donne l'étape (39) :



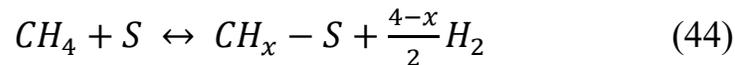
où S et  $O_x$  représentent respectivement des sites actifs libres et des oxygènes du réseau de  $Ce_{0.6}Zr_{0.4}O_2$  sur leur surface d'appui.

Les réactions 39-42, basées sur la formulation d'Eley-Rideal (ER), sont utilisées dans le calcul du mécanisme basé sur les expressions de vitesse pour le MDR. Les quatre expressions de la vitesse représentent quatre potentielles étapes limitantes. L'eau étant un sous-produit, l'équation de sa formation (43) n'a pas été prise en considération en tant qu'étape limitante. Dans ce mécanisme, une étape de réaction (39) est la combinaison de l'adsorption de  $CH_4$  et de sa dissociation en un fragment  $CH_x$ . La réaction de la 2<sup>ème</sup> étape (40) est l'interaction du carbone solide avec l'oxygène du réseau du support  $CeO_2$ - $ZrO_2$  ( $O_x$ ). La troisième étape de la réaction (41) consiste en l'oxydation du site réduite ( $O_{x-1}$ ) par le  $CO_2$ . La quatrième étape de réaction (42) fait intervenir une réaction de surface où deux atomes d'hydrogène adsorbés réagissent pour produire de l' $H_2$ . Les auteurs ont par la suite développé quatre équations de vitesse (modèles cinétiques dérivés) en considérant les étapes (39) à (43) pour les mécanismes dans lesquels les étapes de réactions limitantes sont supposés être: l'adsorption et/ou la dissociation de  $CH_4$  (Modèle n°1), la réaction de surface du carbone solide avec l'oxygène du réseau (Modèle n°2), la réaction de surface du site réduit avec du  $CO_2$  (Modèle n° 3) et la réaction de surface de deux atomes d'hydrogène adsorbés (Modèle n ° 4) (Akpan *et al.*, (2007)).

Sur la base de leurs calculs, [Akpan \*et al.\*, \(2007\)](#) suggèrent que la dissociation de CH<sub>4</sub> soit l'étape limitante du fait que l'énergie d'activation (E<sub>a</sub>) calculée pour la dissociation de CH<sub>4</sub> est du même ordre de grandeur que celle rapportée par des études antérieures utilisant le modèle Langmuir-Hinshelwood ([Rostrup-Nielsen \*et al.\*, \(1993 b\)](#)).

[Becerra \*et al.\*, \(2003\)](#) ont fait une étude cinétique de la réaction de MDR sur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ont constaté que leur cinétique de réaction est en accord avec le modèle ER:

Le modèle suppose que le CH<sub>4</sub> est adsorbé de façon non dissociative sur la surface du catalyseur dans un équilibre d'adsorption et que l'étape déterminante correspond à la réaction entre l'espèce adsorbée avec du CO<sub>2</sub> à partir de la phase gazeuse, conduisant directement à des produits similaires à ceux obtenus par [Akpan \*et al.\*, \(2007\)](#).



Ici, la phase gazeuse de CO<sub>2</sub> était supposée réagir directement avec les espèces méthyle adsorbées pour former du gaz de synthèse. Les auteurs dérivent leurs équations cinétiques sur la base du mécanisme ci-dessus, de sorte que la vitesse de réaction 1,  $r_1$  fait référence à l'étape de reformage et la vitesse de réaction 2,  $r_2$  comme indiqué ci-dessous se réfère à la réaction RWGS qui a été considérée comme une réaction indépendante.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CH_4} (P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K_1})}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4})} \quad (\text{Éq.7})$$

$$r_2 = k_2 (P_{CO_2} P_{H_2} - \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_2}) \quad (\text{Éq.8})$$

Les valeurs des énergies d'activation E<sub>a</sub> obtenues pour les réactions de reformage et RWGS étaient 107 et 64,8 kJ/mol, respectivement. Leurs résultats semblent concorder à certaines des valeurs du modèle de LHHW disponibles dans la littérature. Toutefois, les études ayant communiqué des données pour les modèles ER sont rares.

Le modèle de type Eley-Rideal est en bon accord avec les observations expérimentales, cependant, il présente une couverture relativement faible par la littérature publiée.

### Le modèle Langmuir Hinshelwood–Hougen Watson Model (LHHW, LH)

Les modèles de LHHW pour les réactions de MDR ont reçu une plus grande attention de la littérature en raison de la conformité des techniques mécanistes et expérimentales proposées (Gokon *et al.*, (2009), Kathiraser *et al.*, (2015)). Dans ce mécanisme réactionnel, les deux réactifs sont d'abord adsorbés sur la surface du catalyseur avant que la réaction entre eux n'ait lieu (Figure 1.13). La diffusion de surface facilite l'interaction entre les molécules adsorbées, après quoi les produits de la réaction se désorbent de la surface.

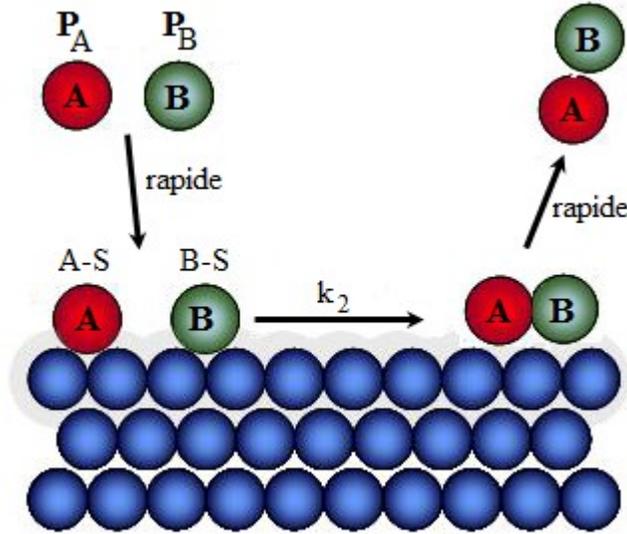
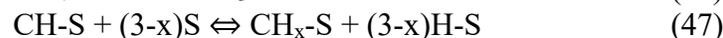


Figure 1.13 : Le modèle LH : d'abord, les deux réactifs A et B s'adsorbent sur la surface du catalyseur suivi de la réaction entre les 2 espèces adsorbées et enfin la désorption des produits de la surface

La réactivité est plus élevée quand une quantité stœchiométrique de réactifs est adsorbée sur la surface et les deux réactifs sont complètement dispersés sur la surface. Les réactions catalytiques du MDR sont supposées ou prétendues suivre le mécanisme de LH et l'équation générale de la vitesse de réaction est (Kathiraser *et al.*, (2015)).

$$r_{LH} = k \frac{K_1 P_1 K_2 P_2}{(1 + K_1 P_1 + K_2 P_2)} \quad (\text{Éq.9})$$

Rostrup-Nielson *et al.*, (1993 b) présente un mécanisme ressemblant à celui de Bodrov mais faisant intervenir d'autres intermédiaires réactionnels :



Ainsi, la première étape consiste en la décomposition de CH<sub>4</sub> dans le métal pour donner des espèces CH<sub>x</sub> et de l'hydrogène adsorbé. La deuxième séquence conduit à la formation de l'eau et de l'oxygène adsorbé. En fonction du type de catalyseur, la dissociation de CO<sub>2</sub> est activée par des atomes d'hydrogène de surface, elle conduit à la formation de groupements hydroxyles adsorbés, précurseurs de H<sub>2</sub>O (Van Santen *et al.*, (1995)). La dernière séquence correspond à la formation du gaz de synthèse. En effet, les atomes d'oxygène adsorbés réagissent avec les espèces CH<sub>x</sub> de surface pour former du CO et de l'hydrogène adsorbé qui se transforme ensuite en hydrogène gazeux.

Gokon *et al.*, (2009) ont vérifié la conformité de quatre différentes modélisations cinétiques : (i) la LH, (ii) la loi de puissance basique, (iii) ER et (iv) les mécanismes par étapes pour le MDR sur Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à des températures de 973 à 1073K et une pression de 1 bar. Il a été conclu que le modèle de LH a fourni la meilleure prédiction des vitesses expérimentales de reformage et était basée sur l'hypothèse selon laquelle les deux espèces réactives (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) sont adsorbées sur les sites actifs du catalyseur à l'équilibre thermodynamique et réagissent associativement sur le site actif du catalyseur pour former H<sub>2</sub> et CO. L'équation de vitesse pour le MDR a été déterminé comme suit:

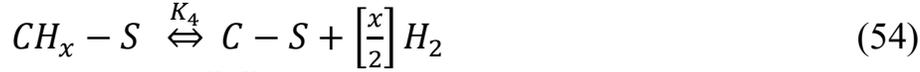
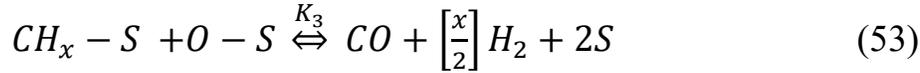
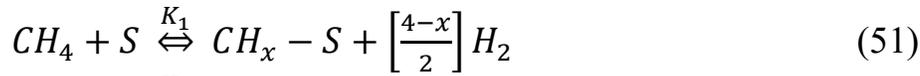
$$r = k \frac{K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \quad (\text{Éq. 10})$$

K<sub>CH<sub>4</sub></sub> et K<sub>CO<sub>2</sub></sub> représentent les constantes d'équilibre d'adsorption respectives du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, et k la constante de vitesse de la réaction de MDR.

Lyer *et al.* (2003) ont décrit la cinétique d'un catalyseur à base de Co, en utilisant le modèle cinétique de la LH sur la base d'un mécanisme réactionnel simplifié impliqué dans la réaction MDR:

- a. Dissociation/activation de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>.
- b. Adsorption des espèces élémentaires et intermédiaires C, H et O sur les sites actifs.
- c. La formation d'espèces de produits par une réaction de surface.
- d. Désorption des espèces de produits, à savoir, CO, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le mécanisme proposé a intégré le dépôt de carbone ainsi que l'élimination du carbone dans le système réactionnel (Lyer *et al.* (2003)):



Le paramètre  $x$  a été évalué à 2 pour la simplicité et afin de simplifier la modélisation mathématique. Les première et deuxième étapes (51 et 52) ont été supposées être en équilibre. La troisième étape (53) est lente et irréversible et la quatrième étape (54) est supposée être en équilibre. La réaction entre l'oxygène adsorbé et  $H_2$  gazeux pour produire de l'eau (55) est supposée être réversible, mais pas en équilibre (pour cette étude). La dernière étape (56) signifie l'élimination du carbone accumulé dans le système réactionnel. Des expressions des vitesses de formation des produits à partir des mécanismes réactionnels ci-dessus ont été décrites (Lyer et al. (2003)).

D'autres études ont permis de montrer que dans la réaction de MDR, le  $CH_4$  devait d'abord se décomposer en hydrogène et en carbone à la surface du métal (Kroll et al., (1996), Schuurman et al., (1997)). Les différences apparaissent dans les étapes ultérieures destinées à débarrasser le métal du carbone déposé. Les métaux, comme le nickel, stockent l'oxygène issu du  $CO_2$  qui se recombine lentement avec le carbone déposé pour former du  $CO$ , suivant le schéma réactionnel (Kroll et al., (1996)).



Wei et al., (2004) ont trouvé que l'activité entre 600-700°C dépend seulement de la pression partielle du méthane. Ils ont montré que la vitesse de la réaction de reformage du méthane, est seulement limitée par l'étape d'activation de la liaison C-H (l'étape limitante correspond à l'activation initiale d'une liaison C-H du méthane). Elle n'est pas affectée par la nature ou la concentration des co-réactifs ( $CO_2$  ou  $H_2O$ ). Ils ont proposé un schéma des étapes élémentaires

prises en jeu, dans ces réactions de reformage à sec ou humide du méthane, sur des catalyseurs à base de nickel (Figure 1.14).

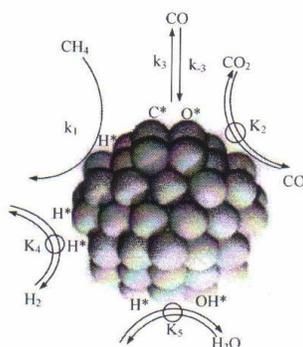


Figure 1.14 : Étapes élémentaires de reformage du méthane en présence d'une réaction simultanée

### 1.5.11 Étude thermodynamique

Un catalyseur n'ayant un effet qu'au niveau de la cinétique de la réaction, ne permet en aucun cas de modifier sa thermodynamique. Les principales données thermodynamiques qui interviennent sont l'enthalpie  $\Delta H$  et l'enthalpie libre  $\Delta G$ . Ce dernier se rapporte à la différence de stabilité thermodynamique entre les réactifs et les produits d'une réaction, alors que l'enthalpie  $\Delta H$  correspond à la différence énergétique (généralement un échange de chaleur) entre les réactifs et les produits d'une réaction.

La faisabilité thermodynamique d'une réaction à pression constante est effectuée à partir de l'enthalpie libre de la réaction à la température considérée par la relation suivante :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K(T) \quad (\text{Éq.11})$$

Dans cette expression,  $\Delta_r G_T$  est l'enthalpie libre de la réaction dans le sens direct à la température  $T$  et  $\Delta_r G_T^0$  est l'enthalpie libre de la réaction à la température de référence  $T^0$ .  $K(T)$  est la constante d'équilibre de la réaction, fonction de la température, qui est définie par la relation suivante :

$$K(T) = \frac{\prod_{j=\text{produits}} (P_j)^{\beta_j}}{\prod_{i=\text{réactifs}} (P_i)^{\alpha_i}} \quad (\text{Éq.12})$$

La variation d'enthalpie libre standard ( $\Delta_r G_T^\circ$ ) qui accompagne une réaction décrit le critère de son évolution. La formation des produits de la réaction sera d'autant plus favorisée que la

variation d'enthalpie libre qui l'accompagne sera plus négative. La minimisation de l'enthalpie libre totale du système peut être décrite par :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_{(T)} = 0$$

Lorsque  $\Delta_r G_T$  est nulle, le système est à l'équilibre et il est défini par :

$$\ln K_{(T)} = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \quad (\text{Éq.13})$$

### Thermodynamique des réactions de MDR et de SMR

La conversion du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  ainsi que la composition des produits à l'équilibre thermodynamique, sous une pression de 1 atm et pour un ratio molaire  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ , ont été calculées en utilisant le logiciel FactSage 7.0. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 1.15 à 1.19.

Pour la réaction du MDR ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ), la variation de l'enthalpie libre en fonction de la température sera exprimée par la relation :

$$\Delta G(T)_{\text{DRM}} \text{ (kJ/mol)} = -0.2835T + 259.56 \quad (\text{Éq.14})$$

Il en est de même pour la variation de l'enthalpie libre en fonction de la température de la réaction du SMR ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ) qui prendra la forme :

$$\Delta G(T)_{\text{SRM}} \text{ (kJ/mol)} = -0.2517T + 224.3 \quad (\text{Éq.15})$$

La Figure 1.15 représente les évolutions des enthalpies libres des réactions  $\Delta G(T)$  en fonction de la température.

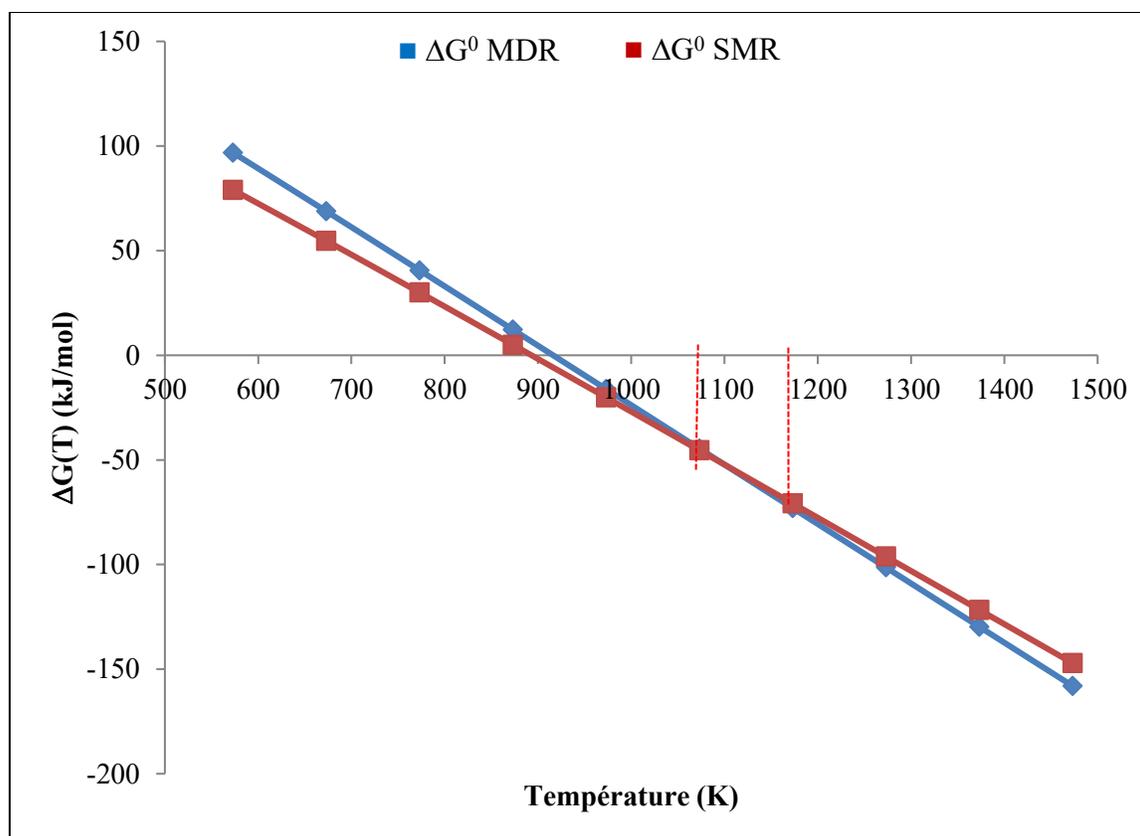


Figure 1.15: Évolutions des enthalpies libres ( $\Delta G(T)$ ) des réactions de MDR et SMR en fonction de la température

Les évolutions de  $\Delta G(T)$  indiquent que la réaction de MDR est possible à partir de 643°C et celle du SMR à partir de 618°C (soit  $\Delta G \leq 0$ ).

Il est à noter que, dans toute la gamme de température étudiée, le MDR et le SMR présentent des valeurs d'enthalpies  $\Delta H(T)$  positives. Ceci indique que de telles réactions sont endothermiques : un apport externe de chaleur est donc nécessaire pour l'établissement de cette réaction.

Les conversions du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}_2$  ainsi que les compositions des mélanges gazeux ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ ) et du carbone C graphitique, calculées à l'équilibre thermodynamique entre 700 et 1000°C, sont données dans la Figure 1.16 pour la réaction de MDR. La Figure 1.17 montre l'évolution du ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  à l'équilibre thermodynamique pour le MDR. Les valeurs indiquées correspondent à la composition molaire du mélange obtenu à partir d'une mole de  $\text{CH}_4$  et d'une mole de  $\text{CO}_2$ .

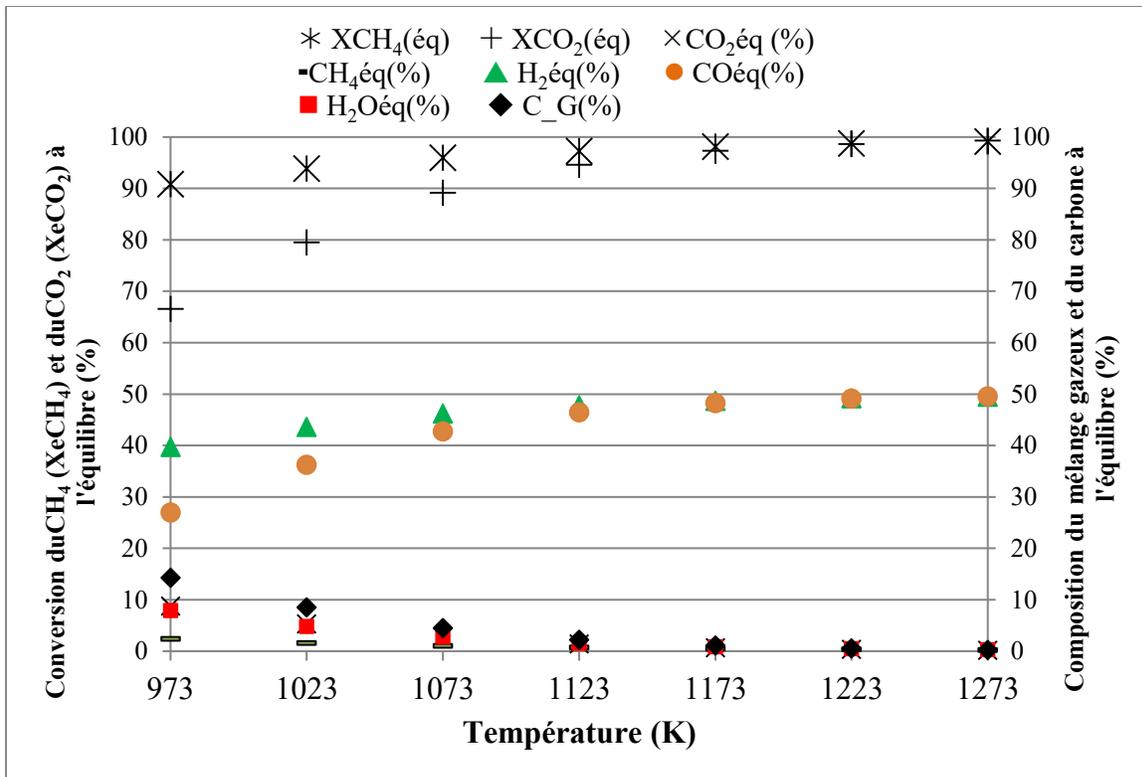


Figure 1.16: Conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  et composition des mélanges gazeux et du carbone graphitique à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de MDR

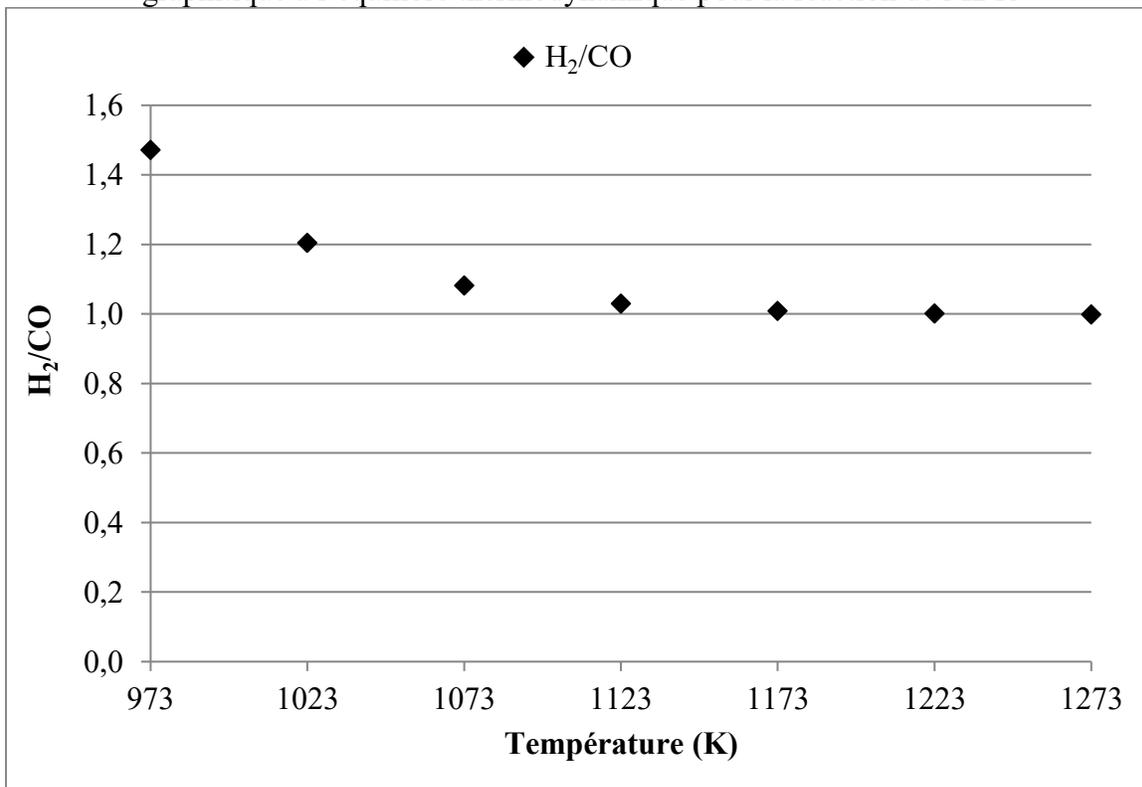


Figure 1.17: Ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de MDR

A l'équilibre thermodynamique, à partir de 850°C, la réaction de MDR montre un rapport  $H_2/CO = 1$  et des conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  de l'ordre de 97 et 95%. Cependant, ce n'est qu'à partir de 950°C qu'il n'y a plus de formation du carbone.

Pour la réaction du SMR, les conversions du  $CH_4$  et du  $H_2O$  ainsi que les compositions des mélanges gazeux ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $H_2O$ ) et du carbone C graphitique, calculées à l'équilibre thermodynamique entre 700 et 1000°C, sont données dans la Figure 1.18. La Figure 1.19 montre l'évolution du ratio  $H_2/CO$  à l'équilibre thermodynamique pour le SMR. Les valeurs indiquées correspondent à la composition molaire du mélange obtenu à partir d'une mole de  $CH_4$  et d'une mole de  $H_2O$ .

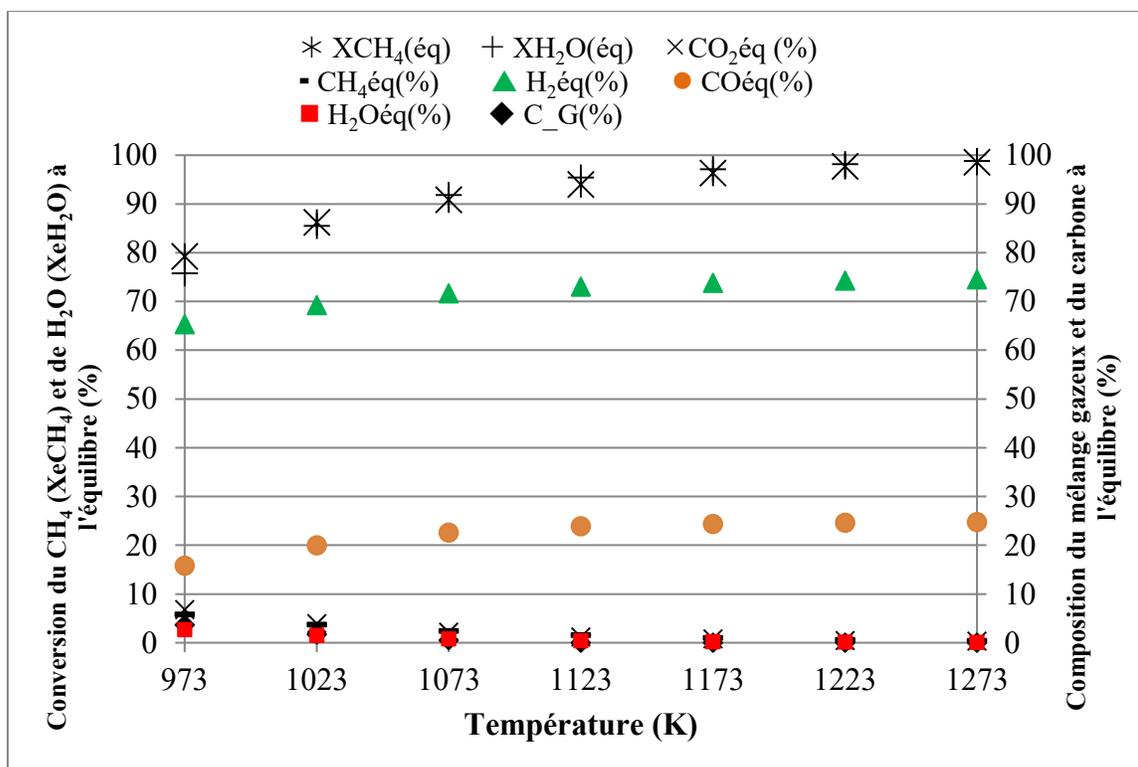


Figure 1.18: Conversion de  $CH_4$  et de  $H_2O$  et la composition des mélanges gazeux et du carbone graphitique à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de SMR

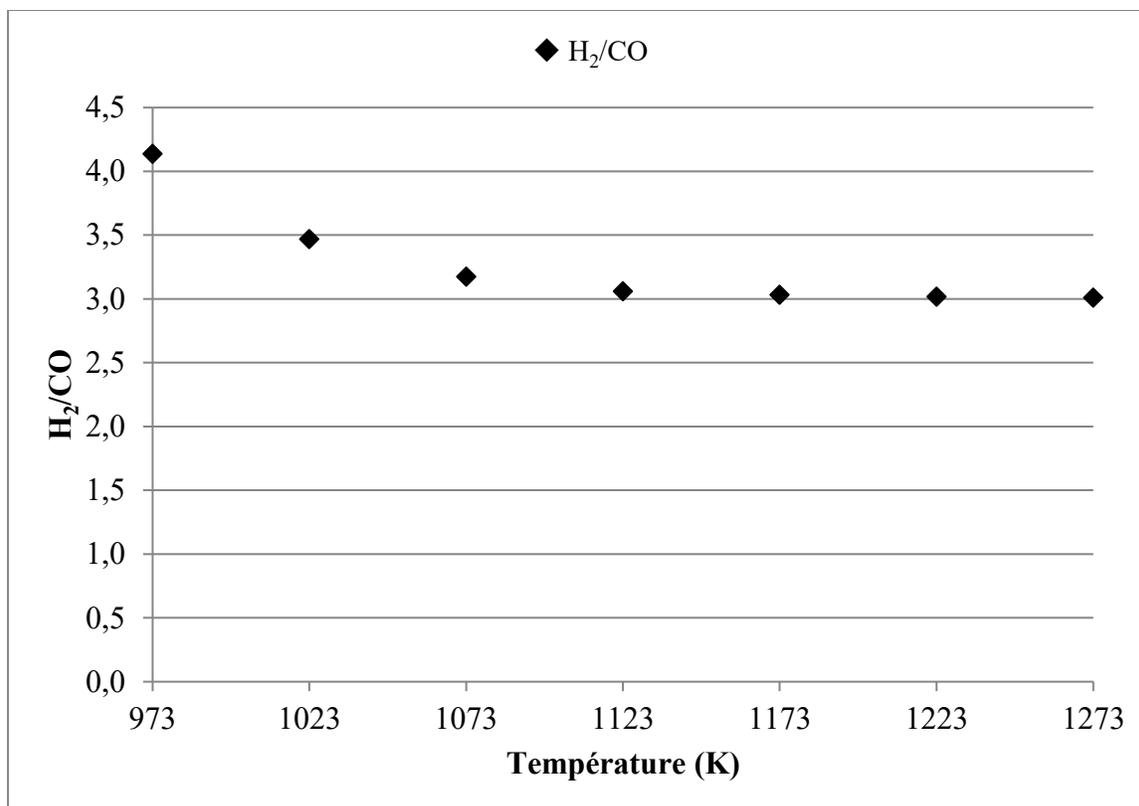


Figure 1.19: Ratio  $H_2/CO$  à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de SMR

A l'équilibre thermodynamique, à partir de  $850^\circ C$ , la réaction de SMR montre un rapport  $H_2/CO = 3$  et des conversions de  $CH_4$  et de  $H_2O$  de l'ordre de 94 et 95%. Il est à noter qu'à partir de cette température ( $850^\circ C$ ), le carbone ne se forme plus.

En prenant en considération l'ensemble de ces données, il serait donc plus raisonnable d'étudier les performances catalytiques de notre catalyseur dans la gamme de température où les réactions sont considérées comme complètes ( $800 - 900^\circ C$ ).

### Conclusion

Cette revue de littérature couvre en grande partie les différents paramètres employés pour les catalyseurs de reformage. Il ressort de cette étude que plusieurs travaux de recherche ont été dédiés au développement de nouvelles formulations afin d'éviter la désactivation des catalyseurs à basse de nickel. Les points les plus saillants à cet effet concernent l'étude de l'interaction entre le métal actif Ni et le support et le promoteur. De même, l'effet de l'ajout d'un second métal au nickel, le rôle des supports basiques, la dispersion du nickel sur le support ou son insertion dans

des structures (spinnelle, pérovskite et d'autres), la formation de solutions solides, a fait l'objet de plusieurs investigations.

Ainsi, l'ajout d'un deuxième métal actif au Ni (bimétallique), montre que l'activité et la stabilité du catalyseur peuvent être améliorées par formation d'un alliage bimétallique homogène (cas du Ni-Co) donnant ainsi de meilleurs résultats que les catalyseurs monométalliques correspondants (Zhang *et al.*, (2008), Fan *et al.*, (2010)). L'utilisation de support a pour effet d'améliorer stabilité thermique, la surface spécifique et la dispersion. Il a été démontré que des supports à caractère basique tel que MgO ou CaO permettent d'éviter la formation de carbone. En effet, la présence de sites basiques ( $O^{2-}$ ) renforcera la chimisorption de  $CO_2$  (donc réduction de la concentration des centres acides de Lewis) et empêchera la formation du coke, ce qui réduit considérablement le dépôt du carbone de surface (Cornu *et al.*, (2012), Xu *et al.*, (2013)). Ceci a été interprété par la réduction de la réaction de Boudouard en déplaçant l'équilibre vers le CO ( $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ ). L'ajout au Ni d'oxydes mixtes ( $ZrO_2-Al_2O_3$ ,  $CeO_2-Al_2O_3$ , ...) (Cai *et al.*, (2008), Abbasia *et al.*, (2011)) ainsi que des promoteurs (K, Na, Ca, Co, Ce, ...) (Gonzalez-de-laCruz *et al.*, (2012), Alipour *et al.*, (2014), Yu *et al.*, (2015)) a également montré des résultats satisfaisants quant à l'empêchement ou à la minimisation de formation de carbone. L'étude de l'effet de l'insertion du Ni dans une structure cristalline (pérovskite  $ABO_3$ , spinnelle  $AB_2O_4$ , ...) a été exploitée. Les différentes études ont montré que l'utilisation de telles structures, et plus particulièrement les spinelles, permet une augmentation de l'activité et de la résistance à la désactivation lors du SMR ou du MDR (Fauteux-Lefebvre *et al.*, (2010) et (2011), Salhi *et al.*, (2011), Achouri *et al.*, (2013)).

Dans le cas de l'utilisation de supports basiques tel MgO pour les catalyseurs à base de nickel, les deux oxydes MgO et NiO formeront une solution solide car les deux cations ont des rayons ioniques similaires ( $Mg=0,65\text{\AA}$  et  $Ni=0,68\text{\AA}$ ), le même degré d'oxydation (+2) et la même structure cristalline (NaCl) pour leur oxyde (Shamsi *et al.*, (2004)). Les différentes études indiquent que, en raison de la forte interaction entre le  $Ni^0$  et le MgO, la coalescence ou l'agrégation de Ni, qui stimule la formation de carbone, est inhibée. Cette forte interaction entre le  $Ni^0$  et le MgO pourrait également affaiblir le caractère donneur du Ni, ce qui empêche ainsi la dismutation de CO (Gadalla *et al.*, (1989), Tomishige *et al.*, (1999), Djaidja *et al.*, (2006)).

## CHAPITRE 2      PARTIE EXPÉRIMENTALE

## 2.1 Matières premières

### 2.1.1 Résidu minier UGSO (UpGraded Slag Oxide)

La société Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) est une filiale à 100 % de Rio Tinto. Au Lac Tio, à l'est du Québec (Figure 2.1), elle extrait à ciel ouvert, depuis 1950, du minerai d'ilménite rocheuse (oxyde mixte de formule  $TiO_2 \cdot FeO$ ) contenant une teneur massique en  $TiO_2$  comprise entre 35 et 65%. C'est le plus grand dépôt d'ilménite massive au monde. Le minerai est transporté par rail jusqu'au port du Havre-Saint-Pierre puis en bateau sur le Saint-Laurent jusqu'à l'usine métallurgique de Sorel-Tracy.



Mine Tio (Source : RTFT)

Figure 2.1 : Aperçus de la mine Tio et du site de l'usine de Sorel-Tracy  
Source: Rio Tinto Fer et Titane

Le minerai est par la suite traité à la fonderie dans le but de produire deux produits connexes : du dioxyde de titane pour l'industrie des pigments et du fer à haut degré de pureté pour les fonderies à travers le monde (Figure 2.2).

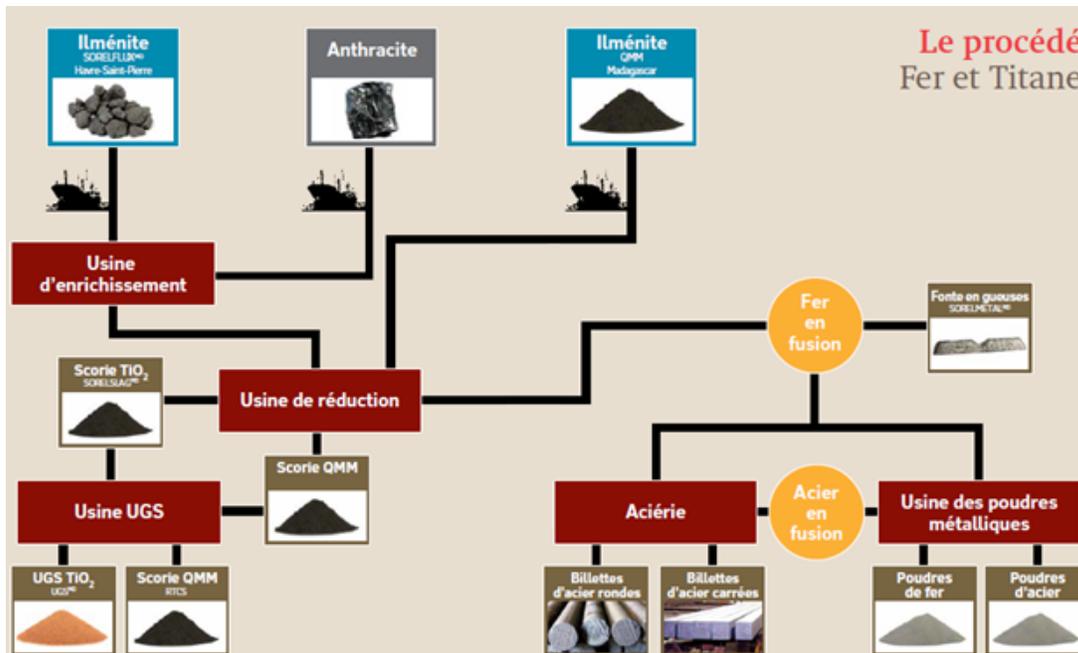


Figure 2.2: Procédés de traitement du minerai ilménite à RTFT

Source: Rio Tinto Fer et Titane

([http://www.riotinto.com/documents/ReportsPublications/RTFT\\_SD09\\_fr.pdf](http://www.riotinto.com/documents/ReportsPublications/RTFT_SD09_fr.pdf))

Leader mondial de l'industrie, RTFT a développé et implanté sur le site du complexe métallurgique de Sorel-Tracy un procédé breveté appelé UGS (UpGraded Slag) afin de produire, à partir de l'Ilménite de la Côte-Nord, une scorie de titane ayant la teneur en TiO<sub>2</sub> (94.5%) la plus haute sur le marché. Ce procédé génère cependant une importante quantité (30 à 60kt/an) de résidu d'oxydes UGS (notés dans ce projet par UGSO), envoyé directement au dépôt des résidus miniers (P-84, Sorel-Tracy) pour finir en enfouissement. Ce résidu ultime est constitué de fines billes de taille moyenne comprise entre 500 and 1000  $\mu\text{m}$  (Figure 2.3).



Figure 2.3: UGS oxide (UGSO)

Elles sont composées principalement d'oxydes métalliques (fer, magnésium et aluminium) et forment actuellement environ 20 % de la totalité des résidus miniers envoyés au dépôt de résidus miniers (Ville de Sorel-Tracy, Québec).

### 2.1.2 L'hématite nanométrique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Afin de valider le nouveau procédé de préparation des spinelles, une étude de faisabilité en produisant un spinelle ferrite de nickel pur été effectuée à partir de l'hématite pure. Celle-ci est supposée être l'un des principaux constituants de l'UGSO. L'hématite utilisée est une poudre nanométrique pure commerciale de nanofer Nanocat (Nanocat®Ultrafine iron oxide, 4nm).

### 2.1.3 Le nitrate de nickel hexahydraté et l'oxyde de nickel

Le nitrate de nickel hexahydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%), utilisé comme précurseur de préparation de spinelles, est un produit pur commercial (Alfa Aesar). L'oxyde de nickel NiO est également une poudre pure nano 637 130-25g (taille des particules < 50 nm, 99.8%, traces de métaux) (Aldrich).

### 2.1.4 Les solvants

Les solvants utilisés sont essentiellement l'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) ou l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Si l'acétone est de grade laboratoire (ACP Chemicals), l'eau utilisée est celle de la ville de Sherbrooke.

## 2.2 Préparation des spinelles

Les propriétés des spinelles dépendent des conditions de leur préparation. Si la préparation des spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est une expertise du groupe du laboratoire, celle du  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  était à développer. Ainsi, afin d'obtenir le spinelle ferrite nanométrique  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , différents procédés chimique et physique reconnus comme étant performants ont été développés et notamment la co-précipitation (Yang *et al.*, (2005), Sivakumar. *et al.*, (2011), Benrabaa *et al.*, (2012)), la méthode sol-gel (Duque *et al.*, (2007), Ahmed *et al.*, (2011)) et l'hydrothermale (Kiwamu *et al.* (2006), Benrabaa *et al.*, (2012)). En plus de ces techniques chimique et physique, la méthode de synthèse mécano-chimique, telle que la réaction à l'état solide en précurseurs durant le broyage, fut une voie testée pour produire des nanocristaux de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Kundu *et al.*, (2008), Arani *et al.*, (2010), Marinca *et al.*, (2011), Zhang *et al.*, (2012)).

Par exemple, dans l'étude menée par Kundu *et al.*, (2008), aux matières de départ transférées dans un mortier, est ajouté de l'acétone. L'ensemble est mélangé pendant 2 à 3h et les poudres

obtenues sont calcinés sous air pendant 2 heures à 800°C, puis pressées en pastilles et frittées à 1000°C pendant 2h.

[Marinca et al., \(2011\)](#) ont préparé des nanocristaux de spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  et d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ratio molaire 1:1) dans un broyeur à haute énergie (400-800rpm). Il a été montré que la cuisson sous vide à 350°C, après le broyage, a amélioré la réaction à l'état solide. Le spinelle ferrite de nickel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a été récupéré après 16h de broyage même s'il avait commencé à se former après 4h de broyage.

L'étude menée par [Tan et al., \(2013\)](#), intitulé "Facile Synthesis of Inverse Spinel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals and their Superparamagnetic Properties", est présentée comme la méthode la plus simple pour préparer le  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Cependant, une telle synthèse est réalisée en 6 étapes. Un mélange équimolaire de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.269g/gNi) dans 0-2 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  est placé au-dessus d'un pré mélange de  $\text{KOH}$  et  $\text{KNO}_3$  (à un rapport massique d'environ 64/36). Ensuite, ce mélange est totalement fondu après 30 minutes environ dans un four préchauffé à 235°C. Les réactifs fondus sont mélangés uniformément en agitant le récipient couvert. Après un certain temps de réaction allant entre 12 et 48 heures, le récipient est retiré et refroidi jusqu'à la température ambiante. Le produit  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  est recueilli par centrifugation suivie d'un lavage à l'eau déminéralisée et à l'éthanol.

Après avoir examiné toutes les connaissances disponibles dans la littérature sur la préparation de ferrites spinelles  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , il est clair que quelle que soit la méthode utilisée, l'étape limitante de formation du spinelle est la réaction à l'état solide-solide entre les oxydes de Ni et Fe ( $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Ainsi, indépendamment de la méthode utilisée et des divers réactifs et autres ingrédients (par exemple,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KNO}_3$ , EDTA,  $\text{NaCl}$ , l'acétone, l'acide citrique, l'éthanol), cette réaction de spinellisation se produit principalement lors de la dernière étape de calcination.

Une telle analyse conduit à l'hypothèse selon laquelle un mélange simple et intime entre le précurseur de Ni et l'hématite au cours de l'étape de calcination serait suffisant pour générer des spinelles ferrites.

Dans le présent travail, un spinelle ferrite de nickel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) a été synthétisé grâce à une réaction à l'état solide améliorée impliquant une méthode simple, efficace, avec une faible énergie de broyage donnant un produit à faible coût.

### 2.2.1 Spinelle $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ via la réaction à l'état solide améliorée

Dans un premier temps, 3 ml d'acténone ou d'eau sont ajoutés aux particules nanométriques de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  afin de les imbiber pour une éventuelle agglomération. Une quantité stœchiométrique de Ni dans le spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (0.25-0.26 g/g), via le précurseur  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , est ensuite ajoutée à l'hématite séchée. Une homogénéisation simple et douce du mélange dans un mortier, à température ambiante pour un minimum de 2 min et un maximum de 10 min, est suffisante pour générer un mélange homogène. Le produit ainsi préparé est séché à  $105^\circ\text{C}$  toute la nuit avant d'être calciné à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12h. Suite à ce traitement thermique, une légère désagglomération due à la calcination a été effectuée avant le tamisage permettant la récupération des fractions correspondant à  $53\mu\text{m}$  (le plus petit tamis) qui seront utilisées pour les tests catalytiques. La Figure 2.4 présente le protocole de la synthèse simple et rapide du  $26\text{Ni}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Cette formulation sera notée, dans ce qui suit, par le spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Il est à important de noter que selon ce procédé amélioré, l'étape de préparation de la réaction à l'état solide ne dépasse pas 10 minutes ([Chamoumi et Abatzoglou, \(2016\)](#)).

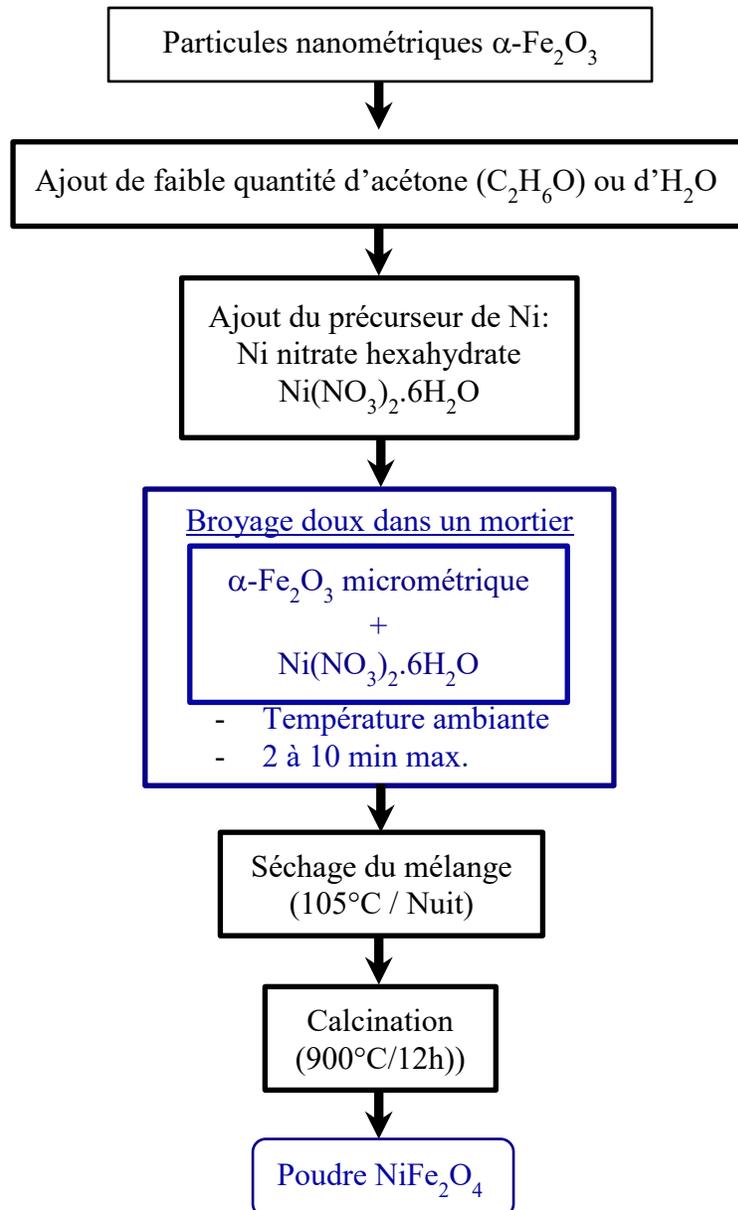


Figure 2.4 : Procédé de synthèse du spinelle nickel de ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la méthode de la réaction à l'état solide améliorée

### 2.2.2 Spinelle Ni-UGSO via la réaction à l'état solide améliorée

Le résidu UGSO, étant constitué de petites billes agglomérées (de quelques millimètres), est d'abord broyé dans un mortier puis tamisé pour récupérer la fraction à 53µm (le plus petit tamis). Le spinelle préparé, Ni-UGSO, contient une quantité de nickel correspondant au pourcentage stœchiométrique en masse du nickel dans NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et dans NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il a été préparé selon la même procédure que le NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Abatzoglou et Chamoumi, (2016); Chamoumi et Abatzoglou, (2016)) à l'exception de l'agglomération du départ qui n'a pas eu lieu car l'UGSO n'est pas nanométrique.

Le précurseur,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , est ajouté puis mélangé au résidu UGSO micrométrique avec 3 mL d'acétone (ou de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Un simple broyage du mélange dans un mortier, à température ambiante, est effectué pour un minimum de 2 min et un maximum de 10 min. Le produit ainsi préparé est séché à  $105^\circ\text{C}$  pendant toute la nuit avant d'être calciné à  $900^\circ\text{C}$  pendant 12h. Suite à ce traitement thermique, une légère désagglomération due à la calcination a été effectuée avant le tamisage permettant de récupérer les fractions correspondant à  $53\mu\text{m}$  (le plus petit tamis) qui seront utilisées pour les tests catalytiques. La Figure 2.5 présente le protocole de la synthèse simple et rapide du Ni-UGSO (Abatzoglou et Chamoumi, (2016) ; Chamoumi *et al.*, (2017)).



Figure 2.5 : Procédé de synthèse du nouveau catalyseur Ni-UGSO selon la méthode de la réaction à l'état solide améliorée

## 2.3 Techniques de caractérisation

Les solides ont été analysés par différentes techniques de caractérisation :

- Diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les phases cristallines.
- Microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) à haute résolution couplé à la spectrométrie à énergie dispersive à Rayons X (EDX) pour évaluer la morphologie, entreprendre une cartographie élémentaire et déterminer l'analyse élémentaire des matériaux.
- Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS) afin d'analyser la chimie de surface du catalyseur avant et après les tests de reformages. Elle peut mesurer la composition élémentaire et l'état chimique des éléments à la surface du matériau.
- Spectroscopie atomique par plasma à couplage inductif (ICP) pour déterminer la composition élémentaire de l'UGSO.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à un spectromètre de masse (MS) sous air pour déterminer la présence du dépôt de carbone.
- L'analyse Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour comparer les surfaces spécifiques des catalyseurs frais et usés.
- La réduction à température programmée (TPR) pour déterminer la stabilité thermique du catalyseur sous des conditions réductrices.

Les informations tirées de la caractérisation des matériaux serviront d'aides pour la compréhension et la comparaison des performances catalytiques dans les réactions de reformage.

Ci-dessous, seront présentés les appareillages et les méthodologies utilisés telles que les principes de telles techniques sont présentés dans l'annexe.

### 2.3.1 La Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre Philips X'pert PRO de PANalytical. L'appareil a été opéré dans la configuration Bragg-Brentano avec un détecteur Pixcel-1D équipé d'un logiciel d'analyse de collecteurs de données. Ce diffractomètre est équipé d'une source au cuivre et d'un détecteur muni d'un filtre de Nickel ne laissant pas passer les rayonnements  $K\alpha$  du Cu ( $1,5418\text{\AA}$ ) produits à 40 kV et 50 mA. Les anti-dispersions ont été fixées à  $1/2$  et les fentes divergentes à  $1/4$ . L'analyse est effectuée sur une gamme  $2\theta$  allant de  $15$  à  $80^\circ$ , avec un pas de  $0.05^\circ$  et un temps de mesure de 700 secondes par pas. Le temps global de l'analyse est de 59 minutes. L'analyse des résultats a été effectuée à l'aide du

logiciel d'analyse de collecteurs de données et la recherche de base de données avec le logiciel MDI JADE.

### **2.3.2 La Microscopie Électronique à Balayage (MEB-FEG) et EDX**

Les solides ont été examinés morphologiquement avec un MEB à effet de champs (FEG : Field Emission Gun) de type Hitachi S-4700, équipé d'un EDX (X-Max 80, Oxford Instruments). Les échantillons à analyser sont déposés sur un support en silice après leur dispersion dans l'éthanol. La taille des particules est déterminée par l'analyse d'image des micrographes MEB en utilisant le logiciel Quartz imaging PCI 7 (Quartz Imaging Corporation).

### **2.3.3 La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)**

Dans ce travail, les analyses de surface ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD. La ligne monochromatique  $AlK\alpha$  (1486,6 eV) est utilisée pour l'excitation avec une puissance appliquée de 225W. L'analyseur a été utilisé dans un mode d'énergie de passe constant ( $E_{pass} = 160$  eV pour un scan général et  $E_{pass} = 20$  eV pour les scans haute résolution). L'instrument de mesure a été calibré pour donner une énergie de liaison ( $E_L$ , BL pour binding energy) de 83,96 eV pour la ligne Au  $4f_{7/2}$  de l'or métallique. La dispersion du spectromètre a été ajustée pour donner une  $E_L$  de 93,62 eV pour le Cu  $2p_{3/2}$  ligne de cuivre métallique.

### **2.3.4 L'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique (ATD-ATG) couplée à la spectrométrie de masse (MS)**

Les analyses ATG-ATD ont été effectuées avec l'appareil Setaram Setsys 24 couplé à un MS Pfeiffer ThermoStar sous un flux de 20% d' $O_2$  et 80% d'Ar à des températures entre 20 et 900°C avec une rampe de 10°C / min.

### **2.3.5 Réduction en température programmées (TPR)**

Les analyses TPR ont été réalisées sur un appareil Chemisorb 2750 (Micromeritics), équipé d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) permettant de détecter et de quantifier la quantité d'hydrogène, d'un système de gaz dont le débit est contrôlé par un rotamètre. Le chauffage est assuré par un four muni d'un thermocouple. Cet appareil permet également de réaliser des mesures d'Oxydation en Température Programmée (TPO), de Désorption en Température Programmée (DTP) et des mesures de surface spécifique par la méthode BET en régime dynamique.

Suite à la calibration de la consommation d'hydrogène, l'échantillon (20-30 mg) est déposé sur un lit de laine de quartz placé dans un réacteur formé de quartz en "U" de 6 mm de diamètre interne. Dans un premier temps, afin d'activer le solide par élimination de l'eau physisorbée et les impuretés déposées à la surface, l'échantillon subit un traitement préalable consistant à le placer sous un flux d'argon à 40 mL/min et chauffé à 300°C avec une montée en température de 10°C. Après refroidissement à température ambiante avec une rampe de 90°C /min sous 40 mL/min d'Ar, le catalyseur est soumis à une montée en température de 2°C /min jusqu'à 1000°C sous un flux de gaz réactif composé de 10% en volume d'hydrogène (H<sub>2</sub>) dans l'Argon (Ar) à un débit de 40 mL/min. Afin de protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction, celle-ci est piégée dans un cold trap dewar contenant du 2-propanol dans de la glace carbonique. La variation du flux d'hydrogène est suivie à l'aide d'un cathétomètre. L'aire des pics, proportionnelle à la consommation d'hydrogène, est fournie par le logiciel ChemiSoft TPx.

### 2.3.6 Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée en utilisant la méthode multipoints Brunauer, Emmet and Teller (BET). Les surfaces spécifiques des échantillons ont été mesurées par physisorption d'azote après un dégazage à 110°C pendant 18h en utilisant un "Accelerated Surface Area and Porosimetry System" (ASAP 2020 V4.01).

## 2.4 Tests de reformage catalytiques

Afin de prouver son efficacité catalytique, le Ni-UGSO a été utilisé comme catalyseur pour la production de gaz de synthèse via les réactions de reformage du méthane (à sec, humide et mixte).

### 2.4.1 Réacteur de reformage à sec

Le montage catalytique, schématisé dans la Figure 2.2, comporte :

- un réacteur tubulaire à lit fixe en quartz,
- un four avec programmeurs de températures,
- des bouteilles : CH<sub>4</sub> (99%), CO<sub>2</sub> (99%) et d'Ar (99%),
- trois débitmètres massiques de type AALBORG pour les gaz CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et l'Ar,
- un piège à eau,
- un débitmètre à bulles
- un bulleur : réservoir d'eau

### 2.4.2 Conditions expérimentales

Les réactions de reformage ont été effectuées à pression atmosphérique dans un microréacteur différentiel à lit fixe utilisant entre 0.3 g et 0.5 g de résidu minier UGSO ou de catalyseurs Ni-UGSO ou  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  préparés tel que décrit précédemment. Le lit fixe du microréacteur tubulaire est un tube quartz d'environ 25 cm de longueur avec un diamètre interne de 15 mm. La masse catalytique, déposée au bout du réacteur entre deux copaux de laine de quartz servant de support, est placée dans le four de manière à pouvoir être idéalement dans la zone où le gradient de température du four est maximal.

Les débits des réactifs, à savoir le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (0-20ml/min) et le méthane  $\text{CH}_4$  (0-20ml/min), peuvent être ajustés grâce à des contrôleurs de flux massique de type AALBORG (Modèle GFC17). Les débits des réactifs et des produits de la réaction sont également mesurés, grâce au débitmètre à bulles. Les effluents sont analysés par chromatographie en phase gazeuse en ligne.

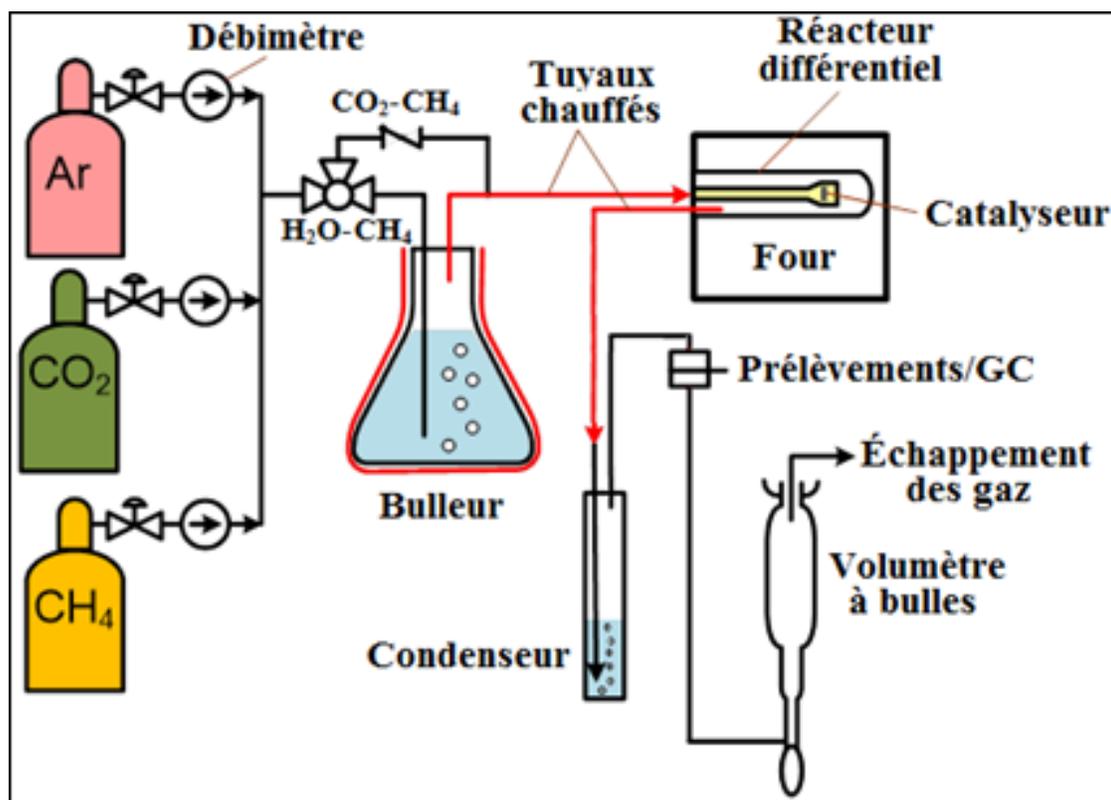


Figure 2.6 : Vue schématique du microréacteur de reformage

### 2.4.3 Grandeurs caractéristiques

#### Conversions

Les conversions en méthane ( $X_{CH_4}$ ) et en dioxyde de carbone ( $X_{CO_2}$ ), sont définies respectivement par :

$$X_i(\%) = \frac{F_{i,e} - F_{i,s}}{F_{i,e}} \times 100 \quad (\text{Éq.16})$$

Dans ces relations, utilisées dans les conditions standards ( $T^0$ ,  $P^0$ ),  $F_{i,e}$  et  $F_{i,s}$  désignent respectivement les débits molaires du gaz  $i$  ( $CH_4$  ou  $CO_2$  ou  $H_2O$ ) à l'entrée et à la sortie du réacteur. Les conversions sont déterminées aisément à l'aide de l'analyse chromatographique qui fournit directement la composition du gaz de sortie en fraction molaire.

#### Rendements

Les rendements en hydrogène  $Y_{H_2}$  et en monoxyde de carbone  $Y_{CO}$  sont déterminés par les relations :

$$Y_{H_2}(\%) = \frac{F_{H_2}}{2 \times F_{CH_4,e}} \times 100 \quad (\text{Éq.17})$$

$$Y_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4,in} + F_{CO_2,in}} \times 100 \quad (\text{Éq.18})'$$

## CHAPITRE 3      RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1 Le spinelle $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

#### 3.1.1 Caractérisations du spinelle $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ avant tests (BT : before test)

##### Microscopie Électronique à Balayage / EDX

La composition qualitative du produit a été évaluée par des mesures EDX (Figure 3.1). Le pic de carbone observé est attribué au dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  atmosphérique absorbé ou adsorbé.

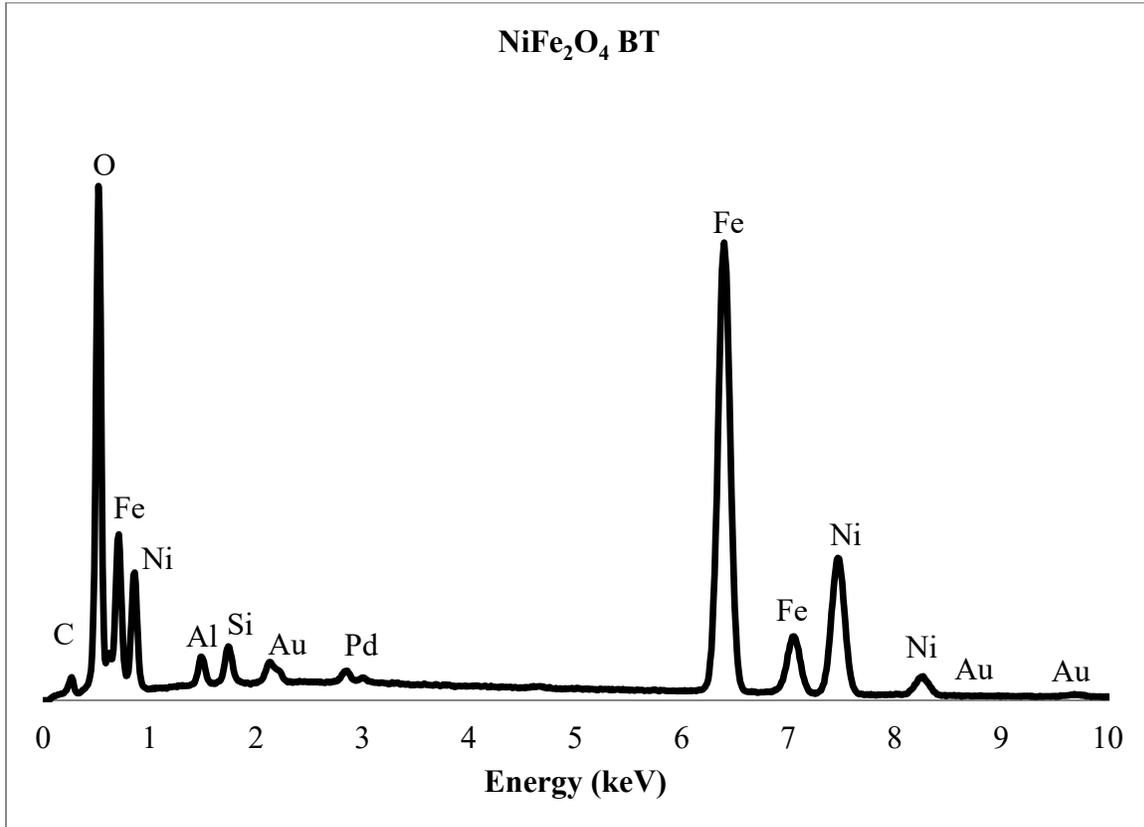


Figure 3.1: L'analyse EDX du  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  BT (before testing)

La photo MEB de la Figure 3.2 montre la morphologie de la poudre de spinelle ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . L'échantillon présente des agrégats de petites particules lamellaires avec une taille moyenne d'environ 411 nm.

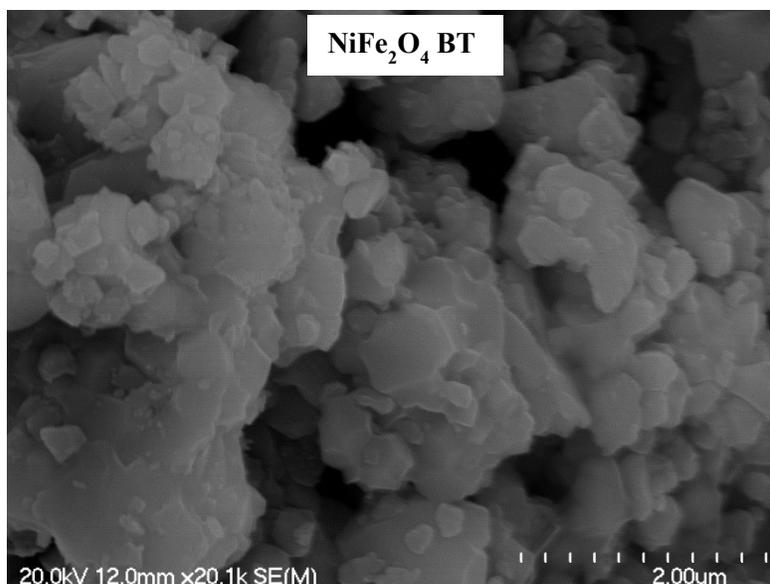


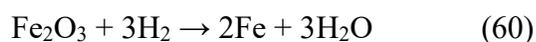
Figure 3.2: Photo MEB du spinelle stœchiométrique  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  BT

### Réduction en température programmée (TPR)

L'objectif de ces analyses TPR est de déterminer les domaines de température de réduction du spinelle. Ces analyses ont été effectuées, avec une montée en température de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .

#### $\text{H}_2$ -TPR du $\text{Fe}_2\text{O}_3$

La réduction de l'hématite par l'hydrogène se déroule selon l'équation suivante :



La Figure 3.3 montre les profils TPR de l'hématite pure.

Dans les conditions d'analyse utilisées, l'allure de la courbe montre que la réduction de l'hématite passe par trois transitions de phase correspondant aux pics dont les maxima de températures correspondent à  $400$ ,  $555$  et  $660^\circ\text{C}$ . En comparaison avec les différentes données de la littérature ([Munteanu et al., \(1997\)](#), [Neri et al., \(1999\)](#)), le premier signal à  $400^\circ\text{C}$  peut être attribué à la réduction de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Si le second pic plus large, avec un maximum à  $555^\circ\text{C}$ , correspondait à la transformation de la magnétite en wustite ( $\text{FeO}$ ), le troisième signal (max.  $660^\circ\text{C}$ ) serait attribué à la réduction de  $\text{FeO}$  en fer métallique ( $\text{Fe}$ ).

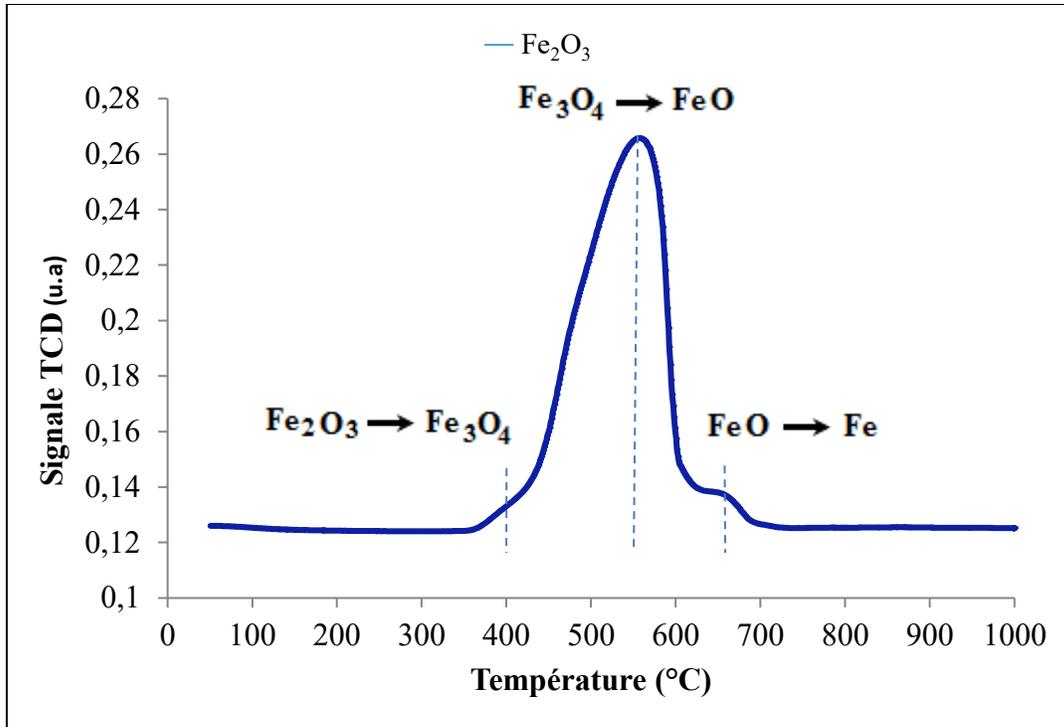


Figure 3.3 : Profil TPR de l'hématite pure

Par ailleurs, il est connu que la position des maxima de température peut varier d'un échantillon à un autre en fonction de la taille des particules et de la montée en température. Ainsi, le profil de TRP d'une hématite pure (10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) montre que les trois transitions décrites précédemment présentent des pics avec des maxima respectifs à 302, 354 et  $475^\circ\text{C}$  (Webb et al., (2003)). D'autres travaux indiquent que la réduction de l'hématite se fait seulement en 2 étapes. C'est le cas par exemple de Gonzalez et al., (1986) qui attribuent le pic à  $510^\circ\text{C}$  à la formation de la magnétite et celui à  $770^\circ\text{C}$  à la réduction de cette dernière en fer métallique. La même séquence ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ ) a été notée par Magnacca et al., (2003) où les pics présentent des maxima respectifs à 400 et  $700^\circ\text{C}$  lors de la réduction de l'hématite par un flux de 40 mL d'une mixture 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  avec une montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### ***H<sub>2</sub>-TPR du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

Le profil TPR des spinelles préparés selon la méthode améliorée à l'état solide à partir de l'hématite est présenté dans la Figure 3.4.

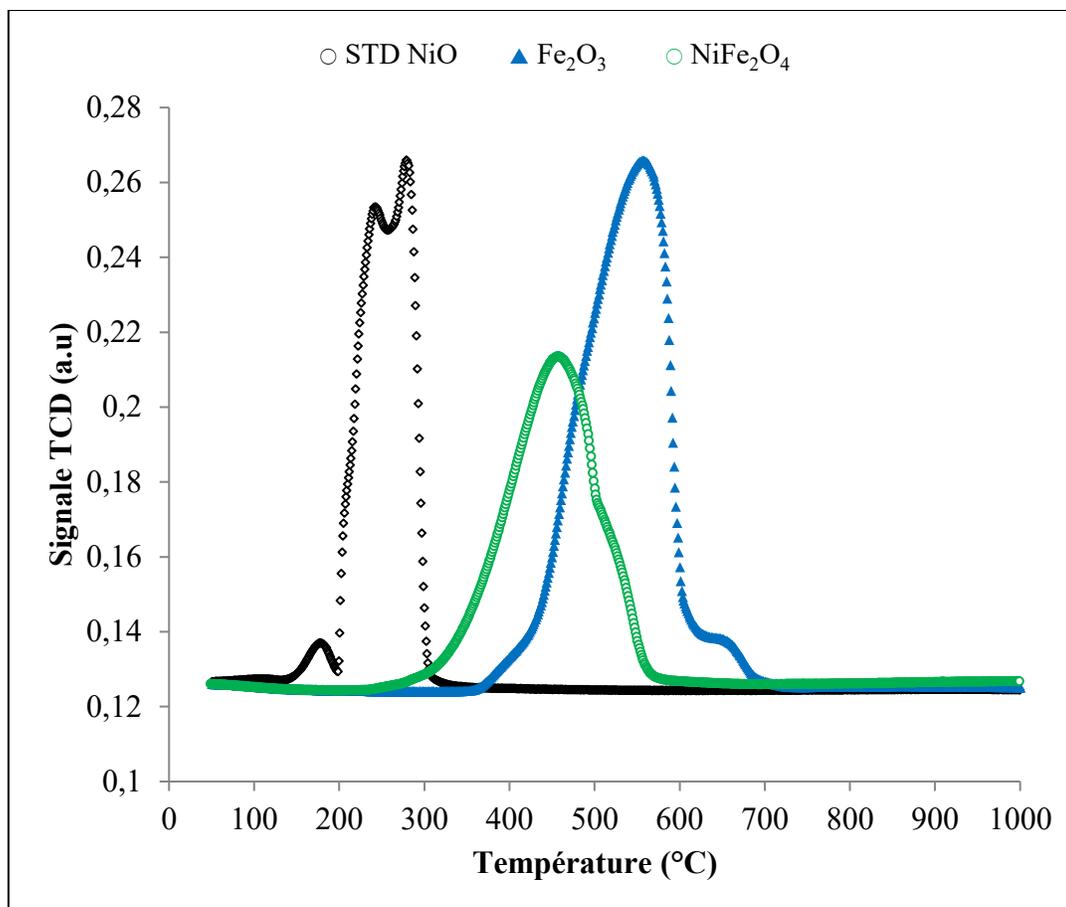


Figure 3.4 : Profils TPR de l'oxyde de Nickel pur (NiO), de l'hématite pure ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et du spinelle ferrite stœchiométrique (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Ce profil TPR montre que :

- Comparé à l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la réduction du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> montre un déplacement du maximum vers des températures plus faibles (100°C plus basses).
- Le spinelle stœchiométrique (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) présente un large signal dont le maximum de température est situé à 460°C avec un épaulement entre 510 et 540°C.
- Le standard NiO pur montre que la réduction de Ni<sup>2+</sup> en nickel métallique (Ni<sup>0</sup>) se produit à 200-300°C.

De plus, il est difficile d'interpréter le pic à 460°C et l'épaulement à 510-540°C tout en attribuant précisément la réduction à chaque espèce. Des études ont été menées pour comprendre le processus de réduction NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ainsi, [Benrabaa et al., \(2013\)](#) ont préparé le spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon trois méthodes : la coprécipitation (CP), la synthèse hydrothermale (HT) et le processus sol-gel (SG). Les profils TPR ont été étudiés de la température ambiante à 1000°C avec une

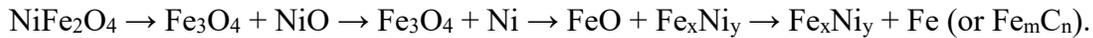
rampe de 2°C/min sous un flux gazeux contenant 5% v/v H<sub>2</sub> dans 95% d'Ar. Les auteurs montrent que, dans de telles conditions, la réduction du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> s'effectue selon les étapes suivantes :



Magnacca *et al.*, (2003) ont rapporté que la réduction du fer a lieu dans l'ordre suivant :



Dans la Figure 3.4, le premier pic à 460°C peut être attribué à la réduction des deux espèces Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en Ni<sup>0</sup> et FeO respectivement. Cependant, l'épaule à 510-540°C pourrait être assigné à l'étape de réduction finale donnant l'espèce métallique Fe<sup>0</sup> (del Acro *et al.*, (1999), Magnacca *et al.*, (2003)). Zhang *et al.*, (2013) ont suggéré que, dans le processus de réduction de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il y a d'abord formation du produit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> suivi de la réduction de NiO. À haute température, les mêmes auteurs suggèrent la voie de réduction suivant :



### Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure 3.5 présente le motif DRX du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> stœchiométrique avant le test catalytique comparé à sa matière première (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Le spectre du spinelle montre la disparition complète des raies caractéristiques de l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [(1 1 3), (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (0 2 4), (1 1 6), (2 1 4) et (3 0 0)] et l'apparition de celles du spinelle ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [(1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) et (4 4 0)]. En se basant sur le fichier PDF n° [01-086-2267] (voir Figure 3.58 en annexe), tous les pics de diffraction pourraient être attribués respectivement aux réflexions de spinelle de structure cubique avec le groupe d'espace Fd3m. Des résultats similaires ont été obtenus par les diverses études de préparation du spinelle ferrite (Benrabaa *et al.* (2012)).

Ces résultats confirment que la synthèse du spinelle ferrite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> selon la méthode améliorée de la réaction à l'état solide, consistant à un très simple et doux mélange à température ambiante, est faisable et complète après un très bref broyage (2-10 min) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et la calcination du mélange intime à 900°C pendant 12h.

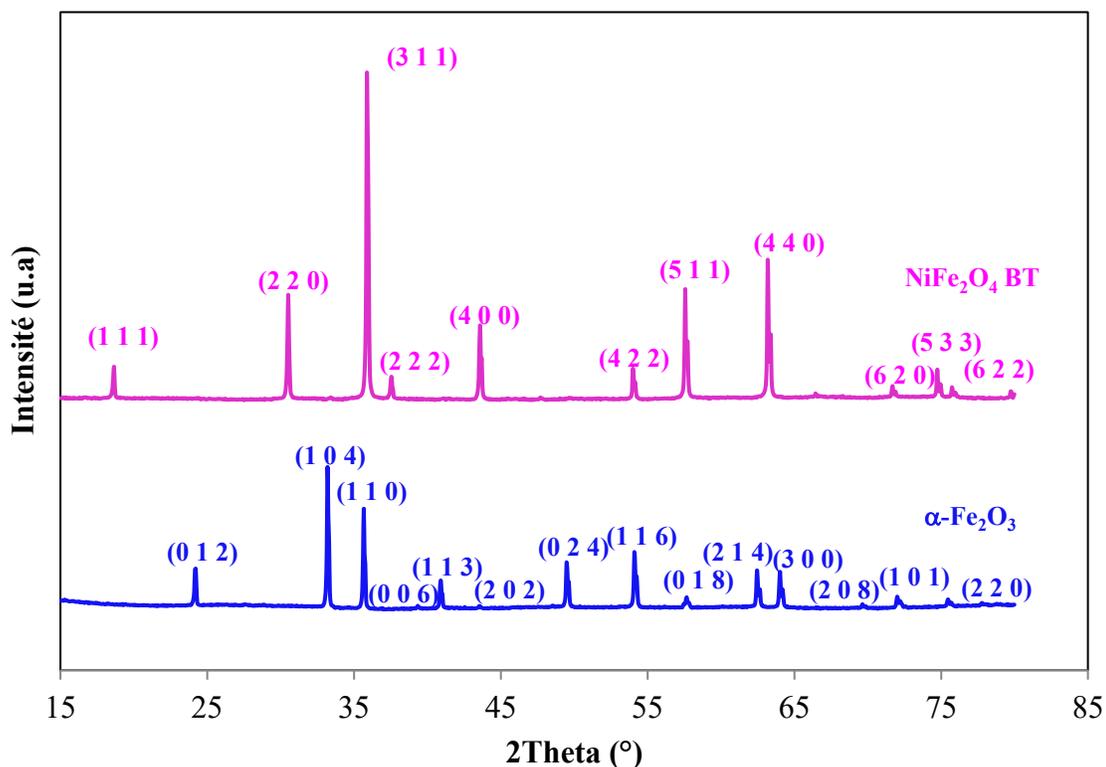


Figure 3.5 : Diagrammes de DRX de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et du spinelle ferrite stœchiométrique  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  selon le nouveau procédé par réaction à l'état solide.

### 3.1.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ comme catalyseur de reformage à sec du méthane $\text{CH}_4$

La réaction de reformage à sec du méthane a été effectuée en présence de 0.3g de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  à  $810^\circ\text{C}$  pendant 4h avec ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 1. Les résultats, présentés dans la Figure 3.6, montrent que la conversion du  $\text{CH}_4$  atteint un maximum de 39% après 30 min de réaction avant de décroître par la suite à 25% pour les 3h suivantes. Ceci correspond à une désactivation du catalyseur de 36% après 3h de réaction. La même tendance décroissante est également observée pour les rendements en  $\text{CO}$  et en  $\text{H}_2$  qui passe de 33% et de 16% après 1h de réaction à 23 et 8% après 4h respectivement.

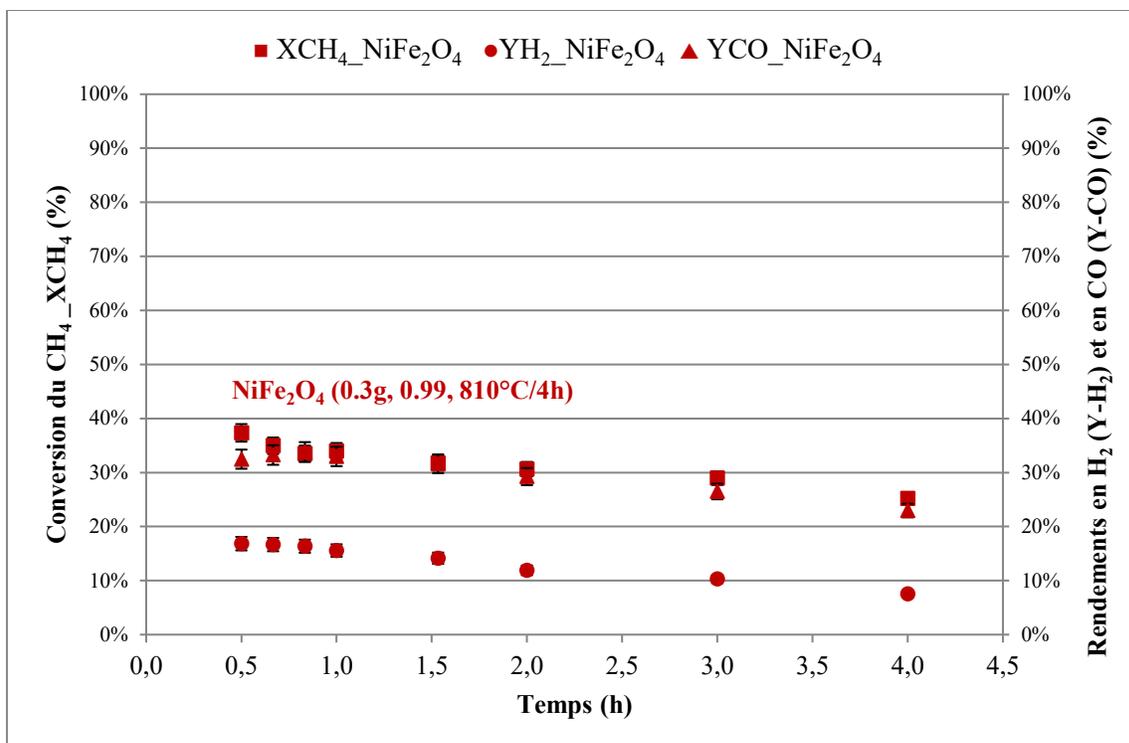


Figure 3.6: Reformage à sec du CH<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> et des rendements en H<sub>2</sub> et en CO en fonction du temps

### 3.1.3 Caractérisations du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après test (AT : After test)

#### Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Figure 3.7 illustre le spectre DRX du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT et NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT. Ce dernier montre un changement de structure attribuable aux réactions de réduction *in situ*. À côté des pics restants du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, apparaissent les pics caractéristiques de l'alliage fer-nickel Ni-Fe à  $2\theta = 43,9, 51,1$  et  $75^\circ$ ; ce qui est entièrement compatible avec les résultats obtenus par [Benrabaa et al., \(2012\)](#).

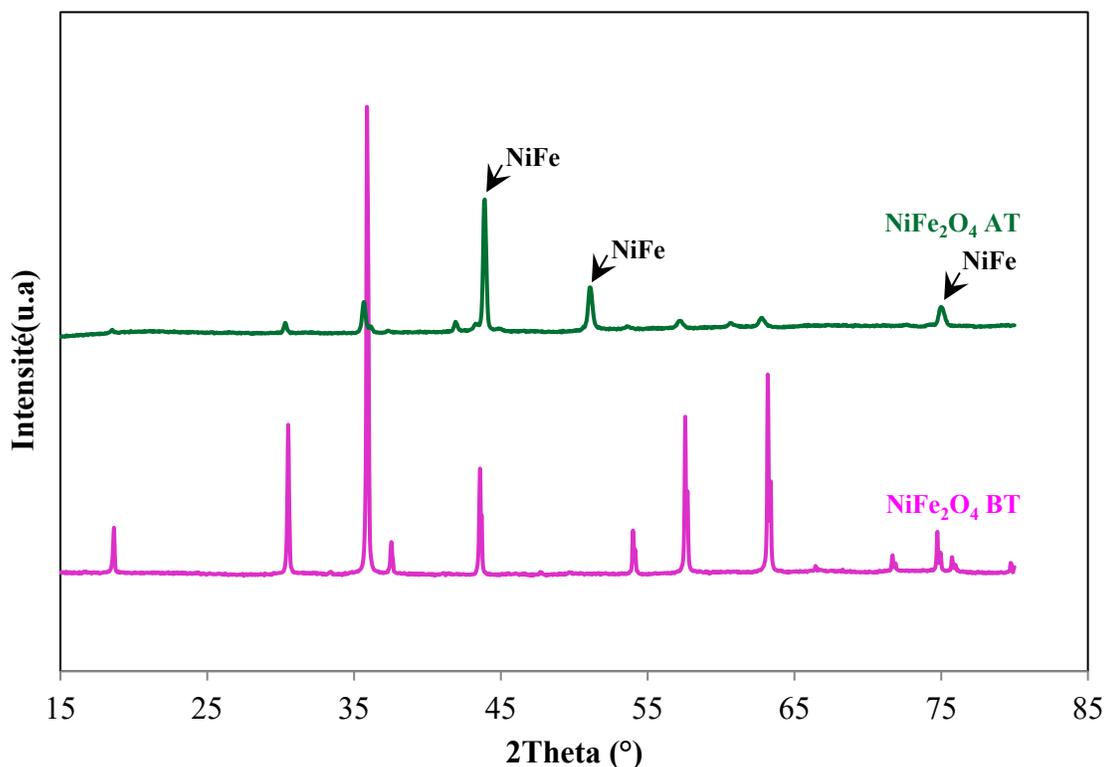


Figure 3.7: DRX de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT et AT

### Surface spécifique (BET) et taille des particules

Le catalyseur usé (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT) montre une augmentation de la taille des particules et une diminution de sa surface spécifique (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Surface spécifique et tailles des particules du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> frais (BT) et usé (AT)

Composant	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> BT	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AT
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	1.14 ± 0.14	0.28
Taille des particules (nm)	411 ± 143	886 ± 274

### Microscopie électronique à balayage / EDX

La Figure 3.8 présente l'image MEB du spinelle stœchiométrique NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après un test de reformage à sec du CH<sub>4</sub> (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT). Le micrographe ne montre pas de changement morphologique majeur durant l'utilisation du matériau à cette réaction.

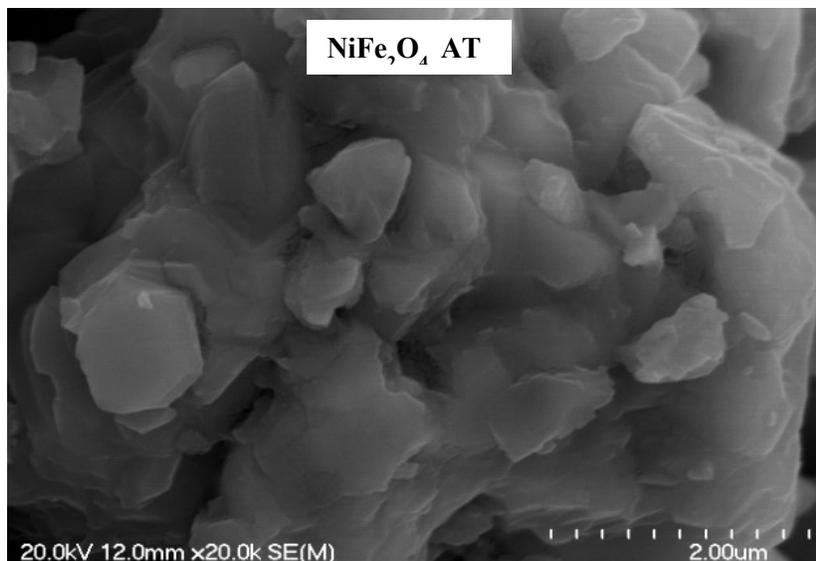


Figure 3.8: MEB du spinelle stœchiométrique après test (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT)

Bien que la morphologie lamellaire reste la même, certains coalescence ou agglomération des particules pourraient justifier l'augmentation apparente de la taille moyenne des plaquettes d'environ 890 nm (Tableau 3.1). Cependant, aucun filament de carbones ou autres types de carbone n'ont été observés. Par ailleurs, il est à noter que les pics de carbone observés dans les EDS du spinelle avant test de reformage NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT (Figure 3.1) et celui après test NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT (Figure 3.9) ont la même taille et sont attribués à l'absorption/adsorption du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Ceci est confirmé par analyse thermogravimétrique ci-dessous (Figure 3.10 et 3.11).

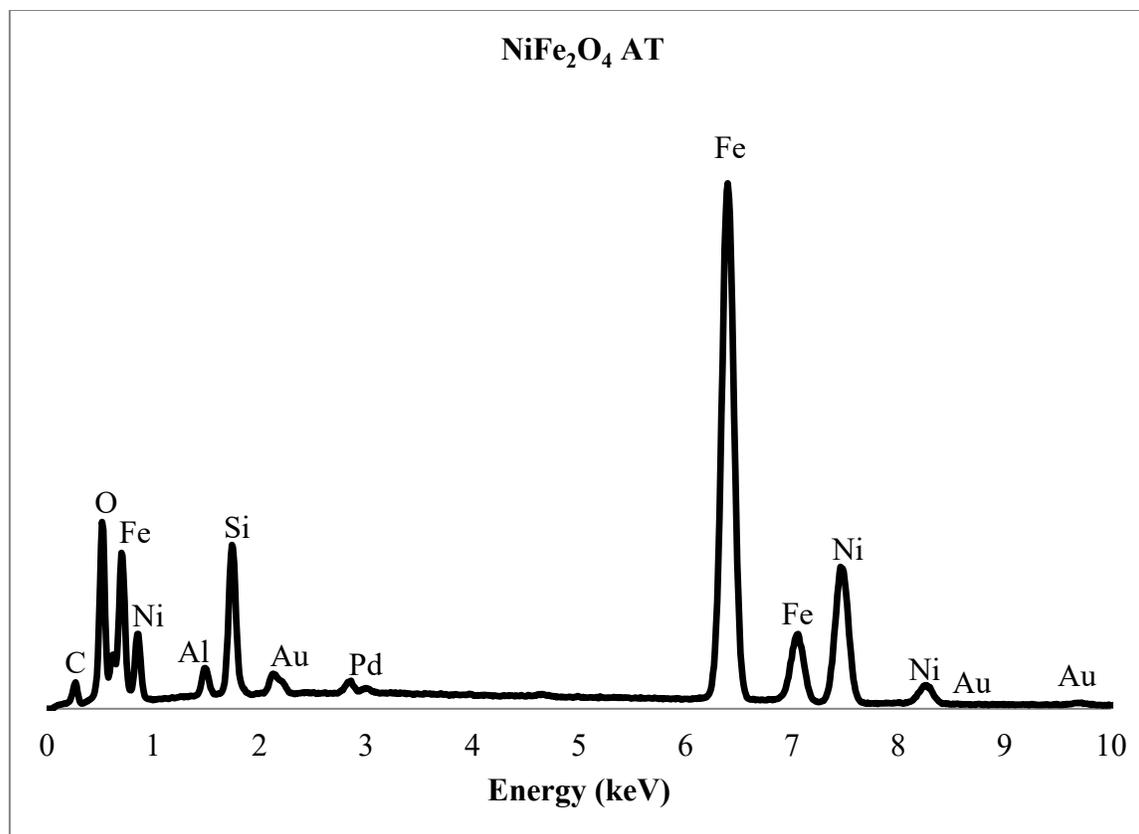
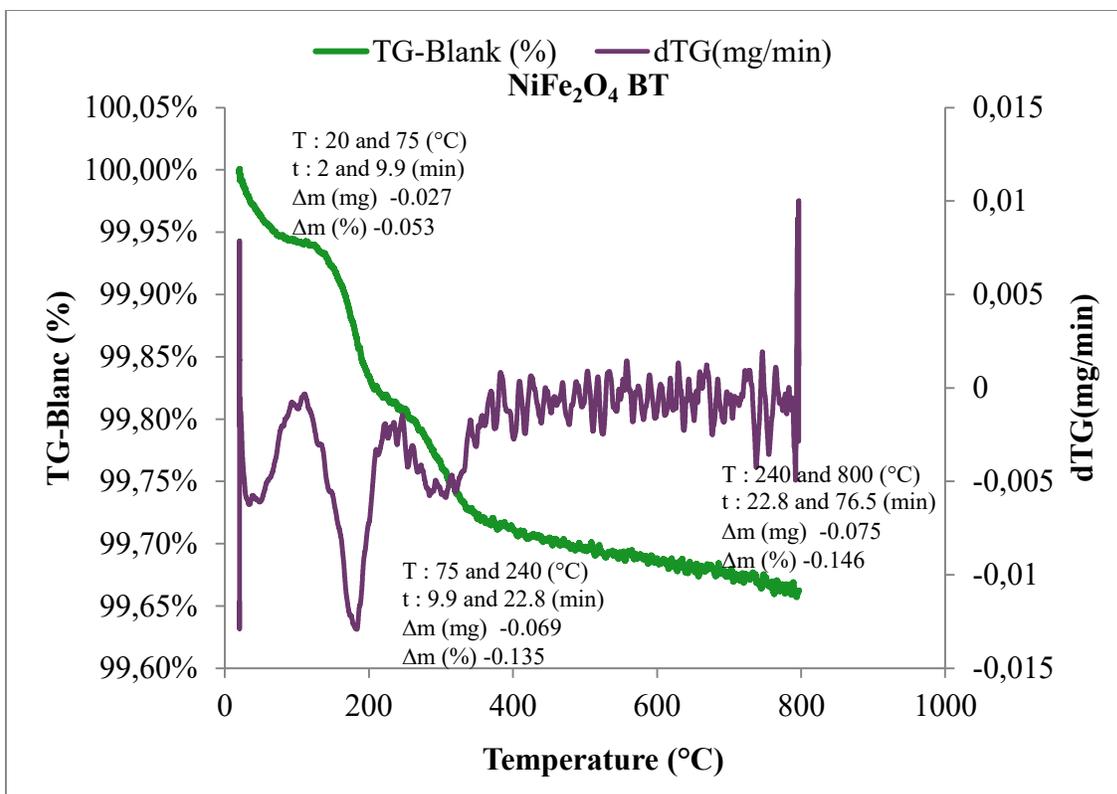
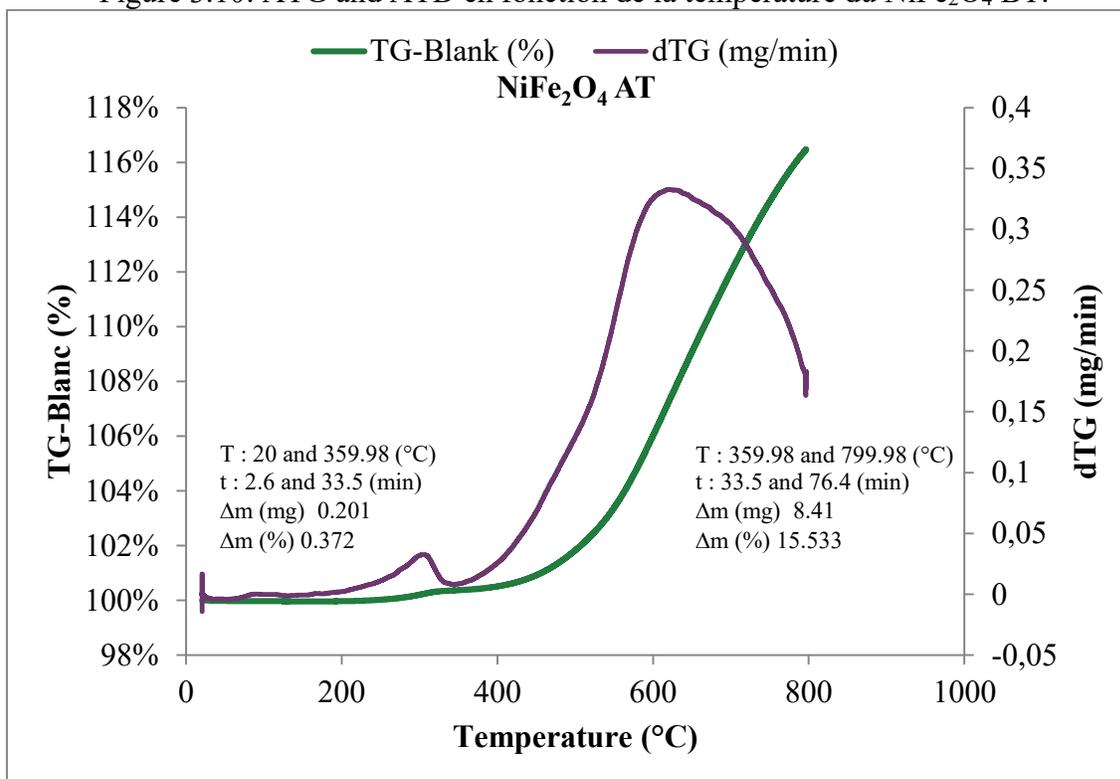


Figure 3.9: Analyse EDX du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT

### Analyses thermogravimétriques

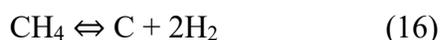
Les Figure 3.10 et 3.11 montrent respectivement l'ATG du catalyseur avant test (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT) et après test (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT). Le catalyseur frais (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT) a une perte de masse approximativement de 0.19% entre 20 et 240°C et de 0.15% entre 240 et 800°C. Le premier stade pourrait correspondre à la perte d'eau et la seconde au CO<sub>2</sub> adsorbé à la surface du catalyseur. Le catalyseur utilisé (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT) montre, quant à lui, une augmentation de la masse de l'ordre de 0.4% entre 20 et 360°C et de 15.5% entre 360 et 800°C. Ces augmentations de masse pourraient correspondre aux réactions d'oxydation de manière à former les différents oxydes réduits au cours du reformage. Ce résultat confirme, de pair avec ceux obtenus par MEB et EDX, l'absence totale de tout type de dépôt de carbone.

Figure 3.10: ATG and ATD en fonction de la température du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> BT.Figure 3.11: ATG and ATD en fonction de la température du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT.

Le reformage du CH<sub>4</sub> par CO<sub>2</sub> (12) est une réaction endothermique favorisée par des températures élevées et de faibles pressions.



Dans les conditions de reformage stœchiométrique du CH<sub>4</sub> par CO<sub>2</sub>, les réactions inverse de gaz à l'eau (reverse water-gas shift (RWGS)) (17), de dépôt de carbone (13 : réaction de Boudouard) et du craquage du CH<sub>4</sub> (16) peuvent se produire en tant que réactions secondaires (Haghighi et al., (2007)).



À des températures inférieures à 800°C, la RWGS (17) peut avoir lieu (Wang et al., (1996), Ross, (2005)). Contrairement au dépôt de carbone formé selon la réaction de Boudouard à des températures inférieures à 700°C et à un ratio de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio 1:1, la gazéification du carbone par du CO<sub>2</sub> (13') se produit à haute température. Toutefois, le dépôt de carbone à température élevées ne peut se produire que par décomposition du CH<sub>4</sub> (16) (Wang et al., (1996), Ross, (2005)). Thermodynamiquement, en considérant un ratio stœchiométrie de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, des températures supérieures à 800°C sont nécessaires pour obtenir des conversions acceptables (Haghighi et al., (2007)).

Les performances catalytiques obtenues avec NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilisé dans ce travail sont plus faibles par rapport à ceux obtenus avec le spinelle d'aluminiumate NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Wang et al., (1996), Abatzoglou et al., (2011), Fauteux-Lefebvre et al., (2011)). En fait, le NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par imprégnation humide montre une activité catalytique élevée pour le reformage à sec et à la vapeur du diesel avec une résistance significative à l'empoisonnement par rapport aux catalyseurs commerciaux Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commerciaux (Abatzoglou et al., (2011), Fauteux-Lefebvre et al., (2011)). Le catalyseur est stable pendant plus de 14h de réaction pour un ratio molaire eau/carbone (H<sub>2</sub>O/C) aussi bas que 1.9 sans dépôt significatif de carbone.

Les performances catalytiques de notre spinelle ferrite sont également plus faibles que celles obtenues par NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparé par la méthode sol-gel (SG) et pré réduit à l'H<sub>2</sub> (Benrabaa et al. (2013)). Cependant, quand le catalyseur ne subit pas de traitement de réduction préalable, le

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilisé dans ce travail manifeste de meilleures activités que les catalyseurs nanométriques (Benrabaa *et al.*, (2012)). En effet, ces derniers auteurs montrent qu'après 1h à 800°C et pour un ratio CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> de 2, le maximum de conversion obtenu avec NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, préparé par la technique hydrothermal (HT), est de 14% pour le CH<sub>4</sub> et 33% pour le CO<sub>2</sub> avec un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO à la sortie de 0.11. Par ailleurs, bien que la réduction du Ni, avant l'utilisation du spinelle comme catalyseur de reformage diminue sa désactivation, l'efficacité catalytique (exprimée par la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>) diminue. Ainsi, la diminution de la conversion de CH<sub>4</sub> est de 32.5% avant prétraitement et de 13.3% après prétraitement.

La conversion élevée du CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub> ainsi que le faible ratio H<sub>2</sub>/CO (Figure 3.12) révèlent une contribution du RWGS (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ⇌ CO+H<sub>2</sub>O) (Al-Fatesh *et al.*, (2011 b)). Ceci peut être dû à la présence du fer, suite à la réduction *in situ* de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui est reconnu comme catalyseur de la RWGS (Wang *et al.*, (2014)).

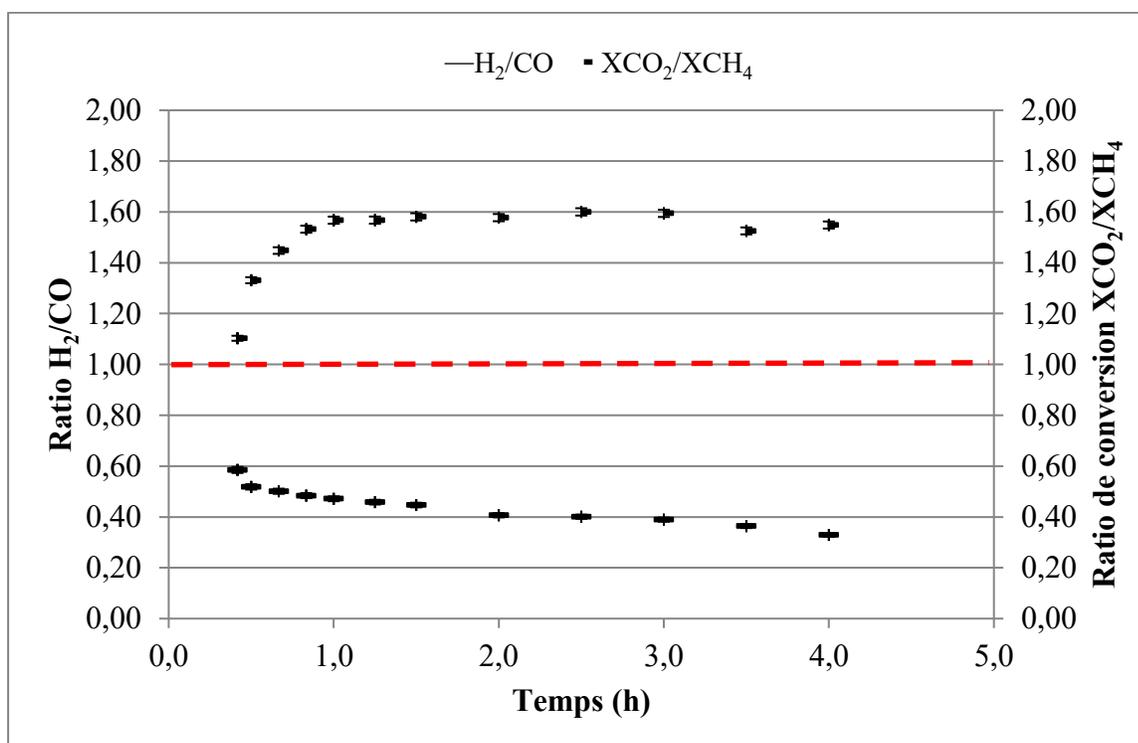
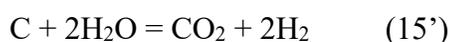
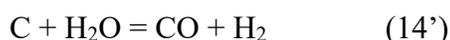


Figure 3.12: Reformage à sec du CH<sub>4</sub> sur NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: évolution du ratio H<sub>2</sub>/CO et des conversions XCO<sub>2</sub>/XCH<sub>4</sub>

L'H<sub>2</sub> produit permet probablement la réduction de Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en Ni et en Fe et la formation de particules d'alliage  $\gamma$ -NiFe comme l'illustre le spectre DRX du NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT (Après Test) (Figure 3.7).

Cet alliage, dans lequel le Ni est fortement dispersé, conduit également à une diminution du dépôt de carbone solide à la surface du catalyseur, tel que rapporté par [Benrabaa et al., \(\(2012\), \(2013\)\)](#). Or, il se pourrait qu'il y ait formation de carbone pendant la réaction. Sa non détection pourrait être expliquée par sa gazéification simultanée par le CO<sub>2</sub> (réaction 4) et/ou par H<sub>2</sub>O produite par la réaction RWGS (14' et 15'), tel que rapporté par [Wang et al., \(1996\)](#).



L'augmentation de la taille des particules et la diminution de la surface spécifique de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT (Tableau 3.1) et sa forme morphologique (Figure 3.8) peuvent être expliquées par le phénomène de frittage. Par conséquent, la diminution de la performance catalytique avec le temps pourrait être probablement due au frittage.

L'ensemble de ces résultats indique que NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> agit comme un catalyseur ayant une faible activité pour le reformage à sec du CH<sub>4</sub>. Sa désactivation peut être attribuée au phénomène de frittage et non au dépôt de carbone tel que démontré par les différentes techniques d'analyse. En effet, comme décrit précédemment, dans les conditions expérimentales du présent travail, la réaction RWGS favorise la formation de groupements hydroxyles qui serait bénéfique à la diminution de la formation de carbone ([Rahemi et al., \(2013\)](#), [Morlanes, \(2013\)](#)).

## Conclusion

Le spinelle ferrite de nickel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été synthétisé avec succès selon un procédé amélioré de la méthode de la réaction à l'état solide. Le protocole se base sur un processus simple, consistant en un mélange intime entre l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O comme précurseur de Ni. Le tout passe par un broyage rapide et doux pendant une courte période (2-10 min) et une étape de calcination à 900°C pendant 12h.

La réaction à l'état solide améliorée présente plusieurs avantages : aucun solvant organique ou autres produits chimiques ne doivent être utilisés, une faible consommation d'énergie, un rendement élevé et une sélectivité en spinelle, peu ou pas de pollution, et une réaction technologiquement simple.

Le reformage à sec du CH<sub>4</sub> a servi d'étude préliminaire pour évaluer l'activité catalytique du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ainsi préparé. Les performances catalytiques sont meilleurs que ceux avec de tels types de spinelles nanométriques rapportés dans la littérature (Benrabaa *et al.*, ((2012), (2013))). Bien que les performances ne soient pas suffisantes pour une utilisation commerciale éventuelle de ce spinelle dans les procédés de reformage, ce travail apportera plus de lumière dans la compréhension scientifique de ces structures agissant comme catalyseurs. L'étude sera par conséquent à la base de la prochaine investigation visant le résidu minier à valeur négative.

## 3.2 Ni-UGSO obtenu à partir du résidu minier UGSO

### 3.2.1 Caractérisations de Ni-UGSO avant tests (Ni-UGSO BT)

#### Analyse élémentaires par ICP

L'analyse élémentaire par ICP (Tableau 3.2) montre que le résidu minier UGSO est constitué essentiellement d'oxydes métalliques (Fe, Al et Mg) et également de faibles pourcentages d'autres oxydes métalliques (Ca, Mn, V, Ti, Cr, Na, Si, K, P, Zr et Zn).

Tableau 3.2: Analyse élémentaire du résidu minier UGSO

Composant	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
(wt%)	44.7	29.0	10.1	1.5	1.3	1.6	1.0
Composant	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO
(wt%)	0.74	0.23	0.18	0.03	0.02	0.02	0.01

Guéguin *et al.*, (2007) ont noté que l'UGSO peut contenir des phases spinelles (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) coexistant comme une solution solide de Mg(FeAl)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec un excès de MgO.

Par ailleurs, même si les composants du résidu minier UGSO peuvent ne pas être catalytiquement actifs par eux-mêmes, ils peuvent néanmoins être de bons supports pour les catalyseurs à base de nickel. Selon les travaux précédents sur le NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il a été considéré que la spinélisation avec le Ni est une bonne stratégie pour produire un catalyseur de reformage robuste et actif. En présence de Ni, les oxydes d'Al et de Fe formeront des spinelles qui sont censés présenter des effets synergiques (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiO → NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiO → NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), tandis que la basicité des oxydes de magnésium, de calcium et de manganèse combinée avec l'effet de la solution solide NiO-MgO et des éléments promoteurs en trace sont des acteurs clés dans la prévention de la formation de carbone.

### MEB, surfaces spécifiques, volumes microporeux et tailles des particules

Le Ni-UGSO présente une morphologie identique à celle de l'UGSO BT (lamellaire) (Figure 3.13) avec une légère augmentation de la taille des particules (142 nm pour l'UGSO BT et 168 nm pour le Ni-UGSO) malgré une diminution d'un facteur de 6 de la surface spécifique (38 m<sup>2</sup>/g pour l'UGSO BT par rapport à 4 m<sup>2</sup>/g pour le Ni-UGSO) (Tableau 3.3). Des analyses statistiques effectuées avec le logiciel RSudio donnent des p-values de 0.014 (<0.05, soit un niveau de confiance de 95%) confirmant que l'augmentation de la taille après l'addition de nickel est statistiquement significative. Cependant, la plus grosse part de l'augmentation de la taille des particules est surtout due aux effets de la calcination. En effet, l'UGSO BT calciné à 900°C pendant 12h (conditions de calcination actuelle du catalyseur) voit sa taille presque doublée (de 142 à 278 nm). Ceci est confirmé la photo MEB montrant une certaine coalescence des particules. Par ailleurs, cet effet de coalescence non observé dans le Ni-UGSO dû à la présence du Ni lors du traitement thermique, pourrait expliquer les différences entre les tailles des particules de l'UGSO calciné et le Ni-UGSO pour des surfaces spécifiques équivalentes.

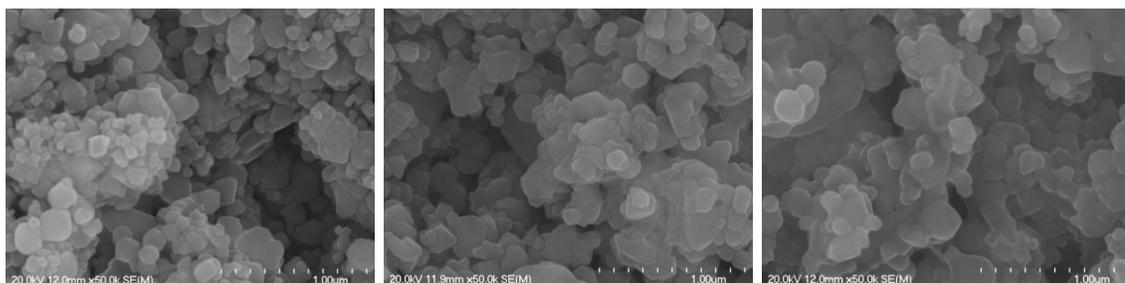


Figure 3.13: MEB de l'UGSO BT, du Ni-UGSO BT de l'UGSO BT calciné à 900°C/12h

Tableau 3.3 : Surfaces BET, volumes microporeux et tailles moyennes des particules de l'UGSO BT, du Ni-UGSO BT et de l'UGSO calciné BT

	UGSO BT	Ni-UGSO BT	UGSO calciné BT (900°C/12h)
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	37.81 ± 2.10	3.94 ± 0.26	6.16
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.078 ± 0.001	0.019 ± 0.002	0.032
<b>Taille moyenne des particules (nm)</b>	142 ± 54	168 ± 59	278 ± 70

### Diffraction des Rayons X

La figure 3.14 illustre le motif DRX du nouveau catalyseur avant le test catalytique (Ni-UGSO-BT) comparé au résidu d'oxyde de matériau (tamisé) tel que reçu (UGSO-BT).

Les phases les plus probables (FOM (Figures du Mérite)  $\leq 10$ ), l'UGSO BT est constitué essentiellement de phases spinelles  $MgFe_2O_4$ ,  $MgFeAlO_4$ ,  $Fe_3O_4$  et  $AlFe_2O_4$  et de l'oxyde de magnésium  $MgO$  (periclase). Le peroxyde de magnésium  $MgO_2$ , composé instable, est également présente dans le résidu. Ces résultats correspondent bien à ceux obtenus par RTFT qui montrent que parmi les phases minérales majeures existantes se trouvent des groupes de spinelles tels que la magnésioferrite  $MgFe_2O_4$  [12068-86-9] et l'hercynite  $FeAl_2O_4$  [1302-61-0]. En général, ces phases existent sous la forme d'une solution solide comme  $Mg(Fe,Al)_2O_4$  (82 wt %) tandis que l'excès de Mg (9 wt%) apparaît comme du périclase libre  $MgO$  [1309-48-44] (Guéguin et Cardarelli, 2007)

L'analyse du DRX de Ni-UGSO BT montre les phases spinelles initiales et l'apparition de nouvelles phases spinelles à bases de Ni telles que  $NiFe_2O_4$  et  $FeNiAlO_4$  dont les pics coïncident avec ceux de l'UGSO BT. Si les pics représentatifs du peroxyde de magnésium  $MgO_2$  ( $2\theta = 38.04, 50.87, 58.63$  et  $68.30^\circ$ ) disparaissent, il y a cependant apparition de nouveaux pics à  $2\theta = 37.31, 43,30, 63,40$  et  $79,11^\circ$  qui correspondraient au  $NiO$ , au  $MgO$  et à la solution solide  $NiO-MgO$  (Zanganeh *et al.*, (2014)).

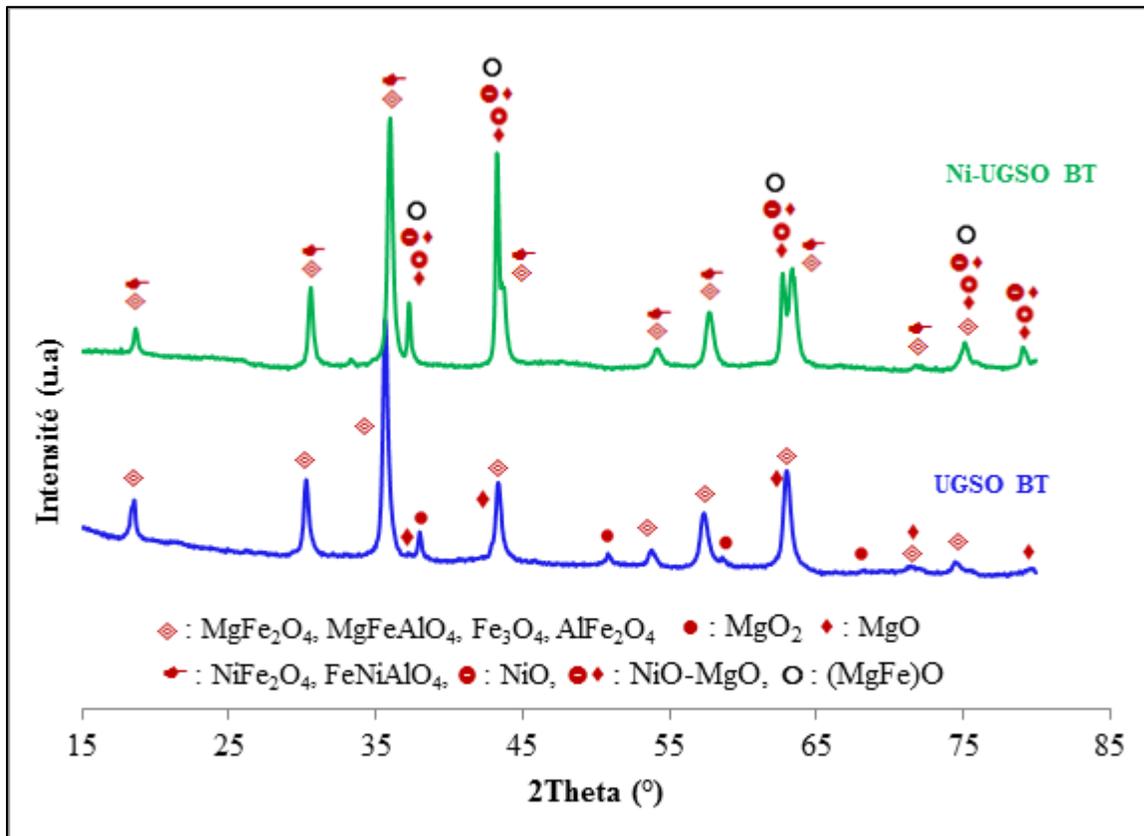
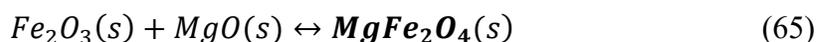
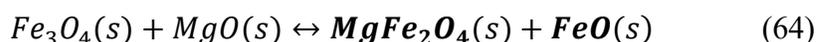


Figure 3.14: DRX de l'UGSO BT et du Ni-UGSO B.T

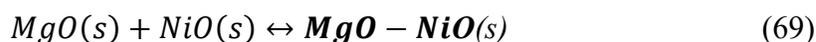
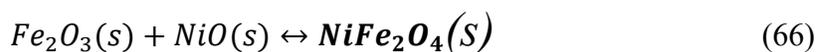
Par ailleurs, il est à remarquer que, en raison de son instabilité, la disparition de la brucite est due essentiellement à la calcination. Ceci est bien illustré par le DRX du résidu UGSO ayant subi juste une calcination à 900°C/12h (UGSO Cal. BT) (Figure 3.15). De même, si au cours de la calcination, les phases spinelles initiales restent inchangées, il y a par contre apparition de nouvelles phases correspondant aux oxydes FeO et (MgFe)O.

La disparition du peroxyde de magnésium MgO<sub>2</sub> et l'apparition de ces différentes phases ainsi que l'augmentation éventuelle de MgO dans la préparation de Ni-UGSO à 900° C pourraient être expliquées par l'ensemble des réactions suivantes:

UGSO BT → UGSO Cal



UGSO BT → Ni-UGSO



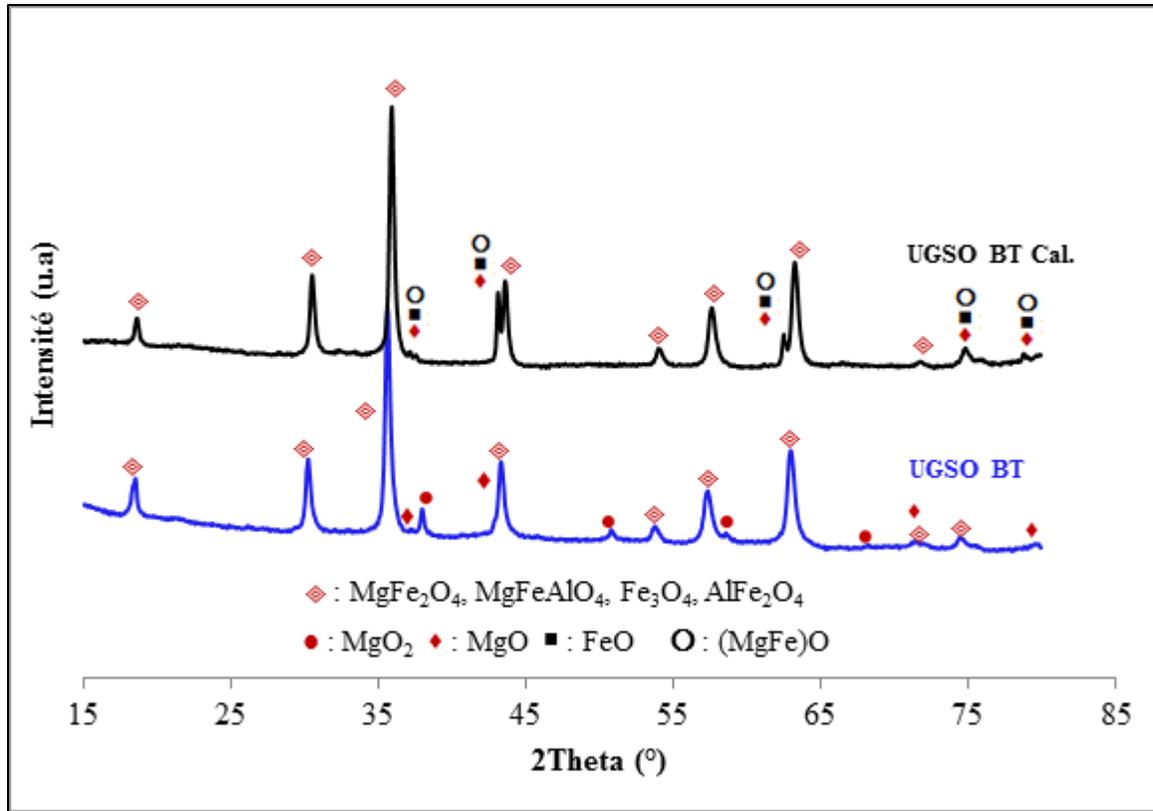


Figure 3.15: DRX de l'UGSO BT et de l'UGSO cal. BT (900°C/12h)

### Réduction en température programmée (T.P.R.)

La Figure 3.16 représente le profil de TPR de de l'UGSO BT et du Ni-UGSO BT préparé selon le protocole amélioré (Chamoumi *et al.*, (2017)).

Le profil de la TPR de l'UGSO passe par trois phases ayant des températures maxima de 480, 610 et 698°C. Puisque l'UGSO BT est composé de spinelles à base de M, Fe et Al, seul le Fe peut être réduit dans les conditions de TPR. Ainsi, le  $\text{Fe}^{3+}$  présent dans les spinelles  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{MgFeAlO}_4$  ( $\text{MgO} \cdot \text{FeAlO}_3$ ) et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), peut être réduit en  $\text{Fe}^{2+}$  qui sera à son tour réduit en fer métallique  $\text{Fe}^0$ .

Comme décrit nous l'avons décrit plus haut ( $\text{H}_2$ -TPR du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le premier pic à 480°C pourrait être attribué à la réduction de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Le second pic large, avec un maximum à 610°C, correspondrait à la conversion de la magnétite en wustite ( $\text{FeO}$ ), et le troisième signal (maximum 698°C) pourrait être attribué à la réduction du  $\text{FeO}$  en fer métallique ( $\text{Fe}^0$ ).

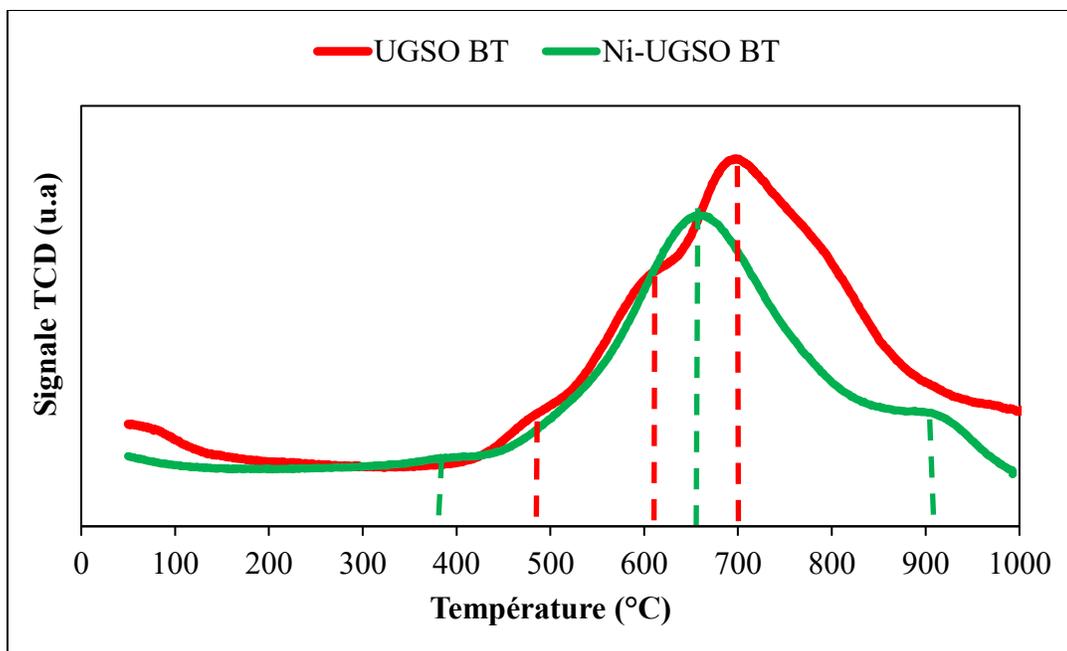


Figure 3.16 : Profils TPR de l'UGSO BT et du Ni-UGSO B.T

Le profil de la TPR du Ni-UGSO montre un déplacement vers les faibles températures du pic principal de 698°C à 658°C et le pic de 480 à 395°C. Le second pic à 610°C disparaît alors qu'un nouveau pic à 910°C est apparu.

Afin d'interpréter le profil TPR du Ni-UGSO BT, l'évolution de la structure du catalyseur a été étudiée par une analyse DRX *in situ* à 810°C sous un courant de 10% H<sub>2</sub> and 90% Ar (Figure 3.17). 30 scans ont été obtenus à intervalle de 5 minutes. Puisque les 20 derniers scans sont similaires au 10ème, la figure ci-dessous montre les 10 premiers scans représentatifs.

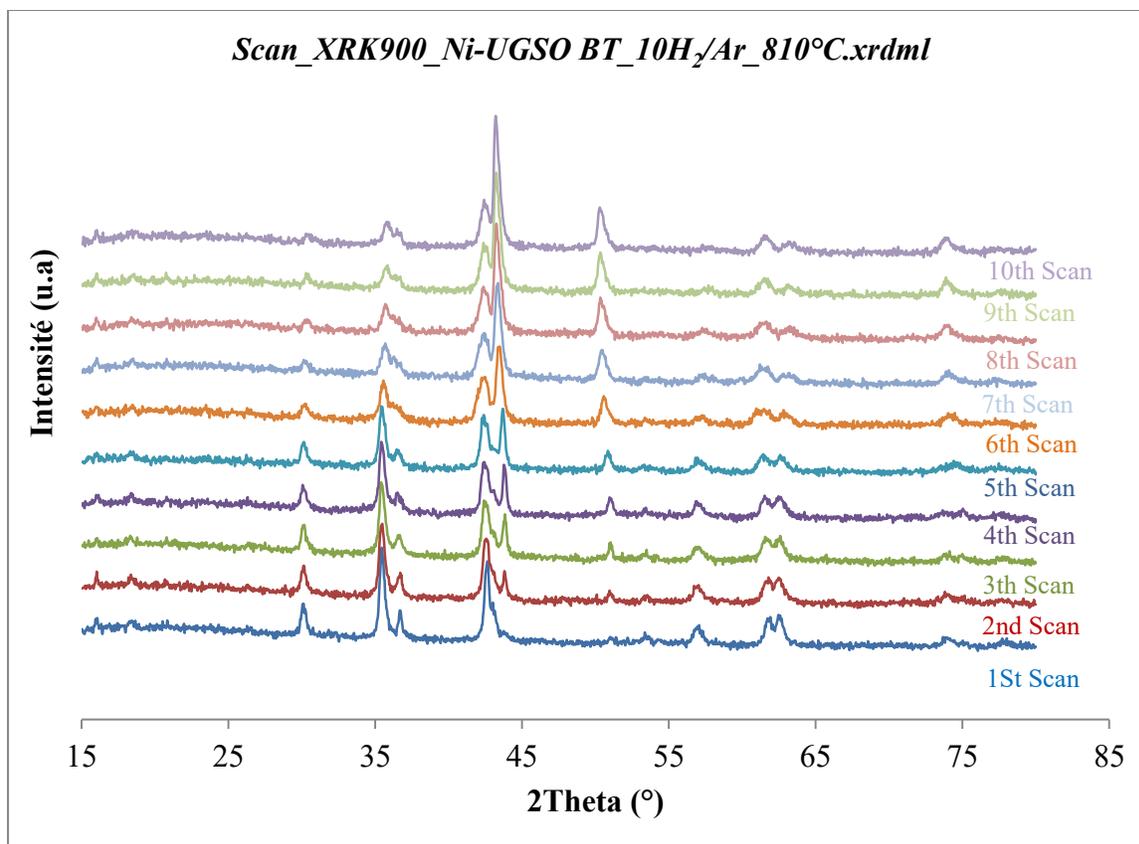


Figure 3.17 scans DRX du Ni-UGSO BT réduit *in situ*  
(810°C sous un courant de 10% H<sub>2</sub> and 90% Ar)

Une analyse comparative entre le 1<sup>er</sup> et le 10<sup>ème</sup> motif (Figure 3.18) montre que la réduction du Ni-UGSO conduit principalement à la formation de Ni et de Fe métalliques et leurs oxydes ainsi qu'à des alliages NiFe.

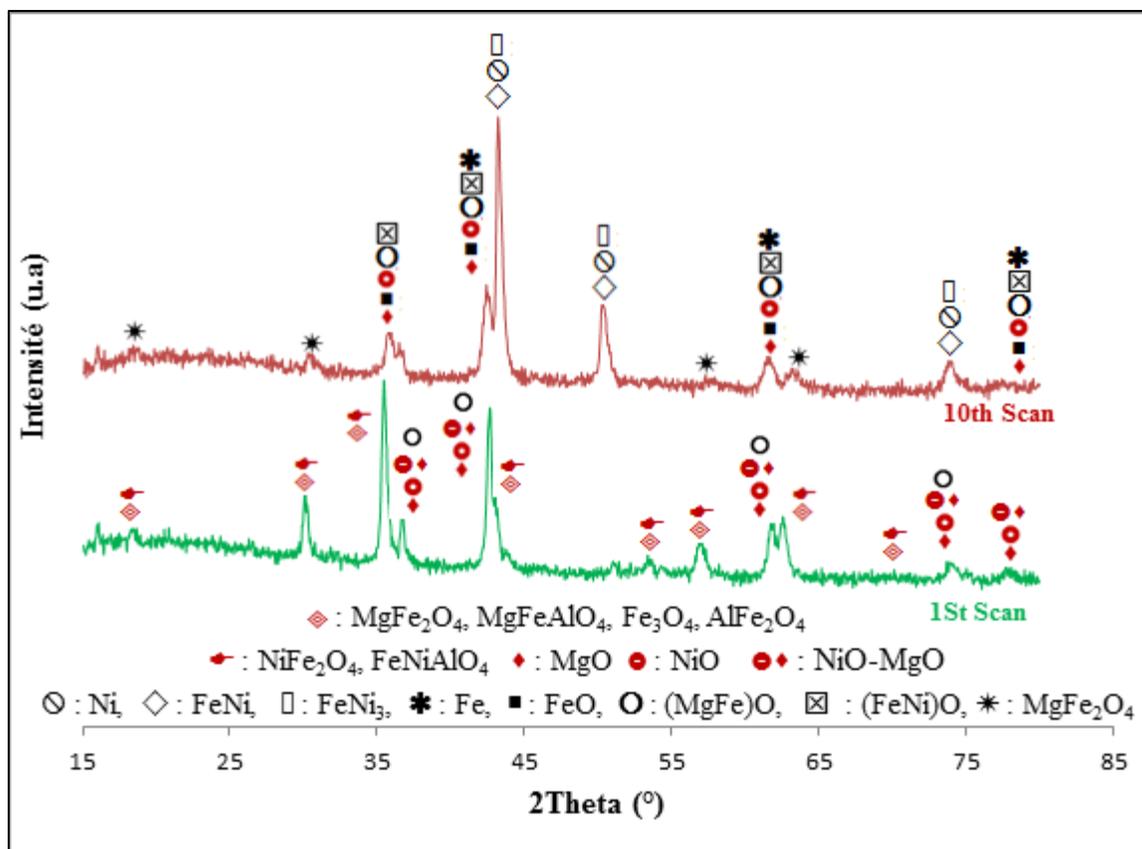


Figure 3.18 : Comparaison des 1<sup>er</sup> et 10<sup>ème</sup> scans DRX du Ni-UGSO BT réduit *in situ* (810°C sous un courant de 10% H<sub>2</sub> and 90% Ar)

Ainsi, le pic à 395°C du TPR de Ni-UGSO BT peut être attribué à la réduction des NiO interagissant faiblement avec la structure des spinelles du Ni-UGSO et/ou interagissant faiblement avec la structure MgO en Ni métallique (Ni<sup>0</sup>). Le pic à 658°C peut être assigné à la réduction des deux espèces Fe<sup>3+</sup> en FeO et en Fe<sup>0</sup> (comme décrit ci-dessus pour UGSO BT) et Ni<sup>2+</sup> to Ni<sup>0</sup>. (voir l'interprétation donnée dans la partie H<sub>2</sub>-TPR du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à la section 3.1.1).

Quant au nouveau pic à 910°C, [Guo et al., \(2004\)](#), en étudiant les catalyseurs Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ont attribué le pic apparaissant autour de 800°C à la réduction des NiO en forte interaction avec le MgO ou ayant une forte interaction avec le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui pourrait augmenter la dispersion du Ni dans le système Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Des études ont établi la miscibilité totale de NiO et MgO du fait de leurs structures cristallines similaires et de l'équivalence de leurs rayons ioniques (0.72 Å Mg<sup>2+</sup>; 0.69 Å Ni<sup>2+</sup>). Ils peuvent ainsi former des solutions solides selon un

mécanisme de substitution dans le réseau cristallin qui conduit à un système mélangé de façon homogène à une température élevée (Tang *et al.*, (1998)).

### EDX et XPS

La composition qualitative des produits a été évaluée par les analyses EDX (Figure 3.19 et 3.20). L'EDX de l'UGSO montrent les principaux éléments analysés par ICP (Fe, Mg, Al, Mn, V, Ti) avec une détection prévue de Ni dans le cas de Ni-UGSO. Par ailleurs, dans les deux cas de figure, il y a apparition d'un pic de carbone malgré que les clichés MEB ne montrent aucun type de carbone. Cependant, l'analyse XPS du Ni-UGSO et du résidu UGSO (Figure 3.21) montrent les mêmes pics de carbone C1s. Ceux-ci ont été attribués au CO<sub>2</sub> atmosphérique absorbé ou adsorbé, aux carbonates CaCO<sub>3</sub> ainsi qu'aux traces de charbon restant utilisé au cours de l'étape de réduction du procédé UGS à RTFT.

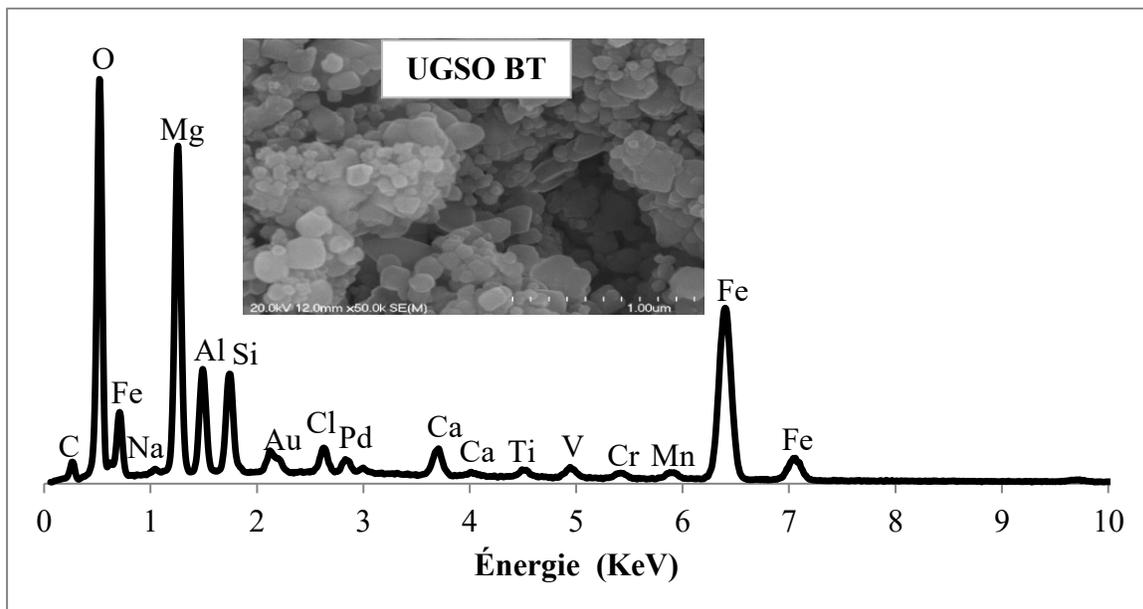


Figure 3.19: EDX et MEB de l'UGSO BT

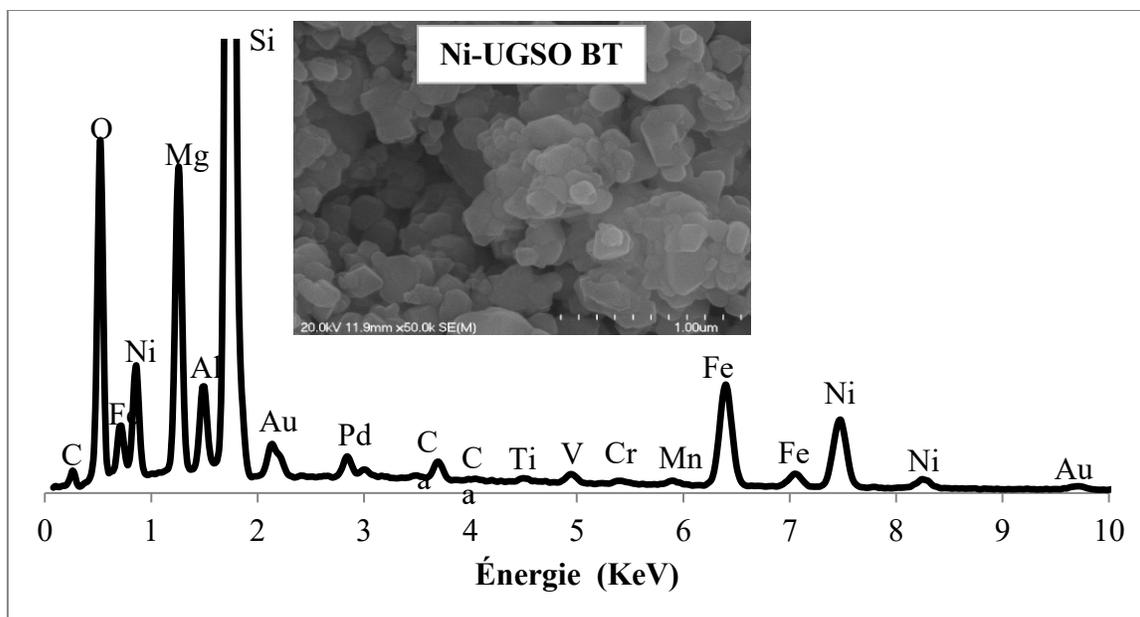


Figure 3.20: EDX et MEB de Ni-UGSO BT

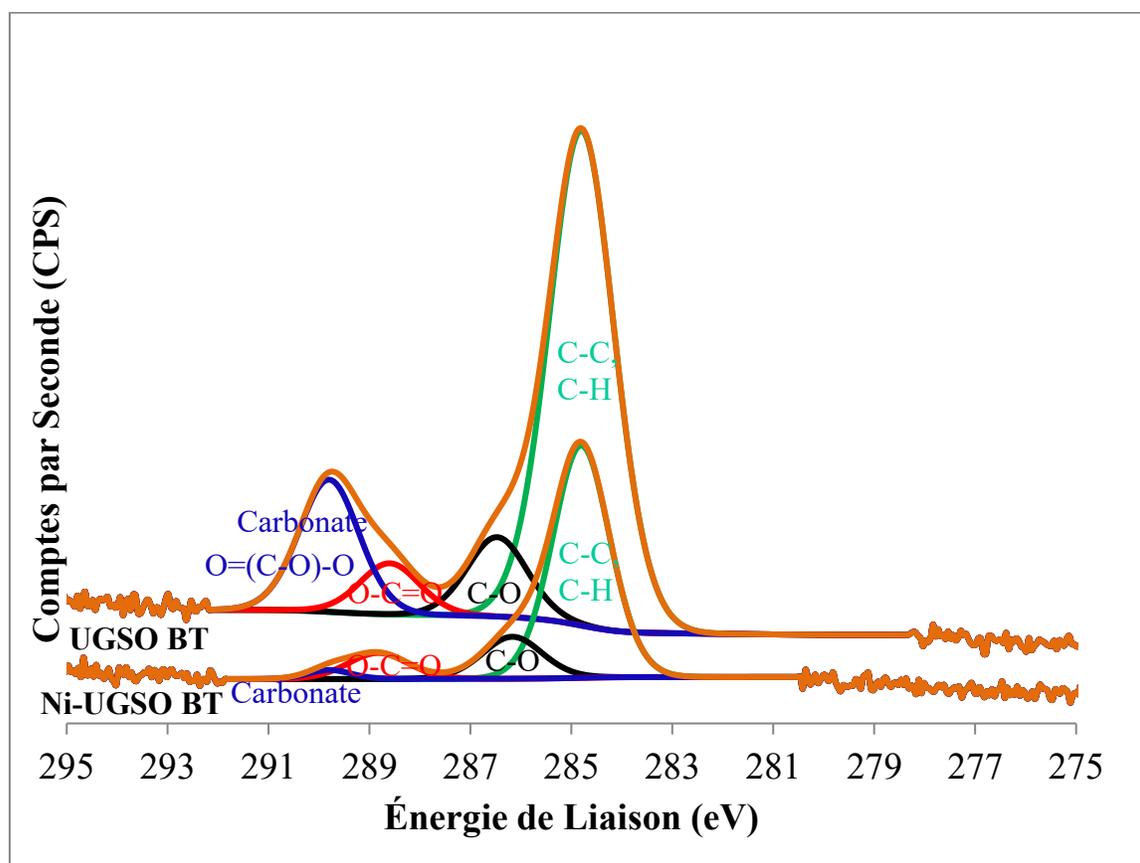


Figure 3.21: XPS C1s de l'UGSO et du Ni-UGSO BT.

### 3.2.2 Ni-UGSO : catalyseur pour le reformage à sec du CH<sub>4</sub>

#### Performances catalytiques du Ni-UGSO lors du reformage à sec du CH<sub>4</sub>

Les réactions de reformage à sec du méthane ont été effectuées en présence de 0.3 g de solide à 810°C pendant 4h avec ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> de 1 (débit total de 15mL/min). Le Ni-UGSO ainsi préparé a été utilisé en tant que catalyseur pour le reformage à sec du méthane et comparé au résidu minier brut UGSO et au spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure 3.22).

Les premiers résultats montrent que :

- Comme décrit dans la récente publication ([Chamoumi et Abatzoglou, 2016](#)), et qui a fait l'objet de la précédente partie, la conversion du CH<sub>4</sub> sur le catalyseur spinelle ferrite de nickel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> atteint un maximum de 39% après 30 min de réaction avant de décroître par la suite à 25% pour les 3h suivantes. Ceci correspond à une désactivation du catalyseur de 36% après 3h de réaction. La même tendance décroissante est également observée pour les rendements en CO et en H<sub>2</sub> qui passent de 33% et de 16% après 1h de réaction à 23 et 8% après 4h respectivement.
- Dans le cas du résidu minier brut UGSO, le maximum de conversion obtenue est de 30% après 30 min de réaction. Au cours des 3 prochaines heures et demie, la conversion du CH<sub>4</sub> diminue continuellement pour atteindre 18%. La même tendance décroissante est observée pour les rendements en CO et en H<sub>2</sub> de 28 et 11% (30 min) à 16 et 4% (4h). Comme prévu, l'activité catalytique est faible et elle est attribuée à l'absence d'un métal actif de reformage tel que le Ni ([Djaidja et al., \(2006\)](#)).
- Avec l'utilisation du nouveau catalyseur Ni-UGSO, dans les mêmes conditions expérimentales, la conversion du CH<sub>4</sub> atteint rapidement 87% et reste stable pendant les 4h de réaction. La même tendance est observée pour les rendements en CO et en H<sub>2</sub> qui reste stable autour de 84 et 70% respectivement.

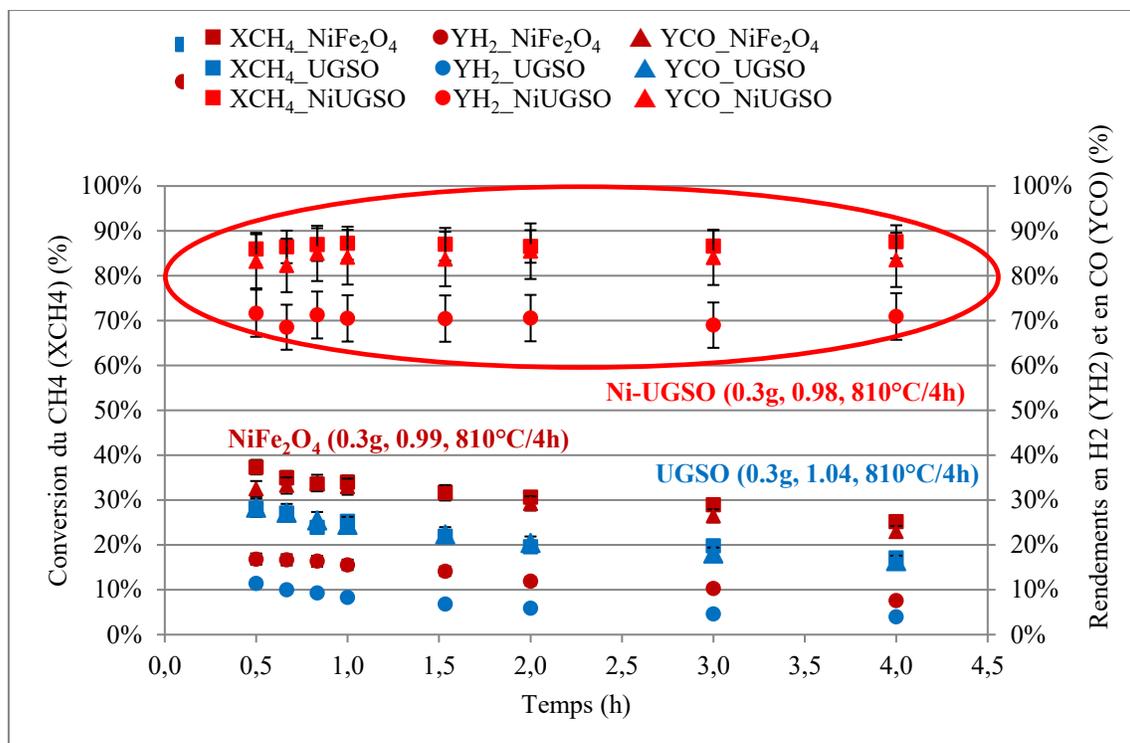


Figure 3.22: Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> et des rendements en H<sub>2</sub> et en CO lors du reformage à sec du CH<sub>4</sub> sur NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, UGSO et Ni-UGSO

Il est à noter que, dans les deux séries de reformage utilisant respectivement l'UGSO et le spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la conversion du CO<sub>2</sub> est plus élevée que celle du CH<sub>4</sub> (Figure 3.23). Ces résultats indiquent la présence de la réaction endothermique inverse du gaz à l'eau (RWGS, réaction 3) qui est connu pour être catalysée par le Fe. De plus, la conversion élevée du CO<sub>2</sub> est également responsable du faible ratio molaire H<sub>2</sub>/CO observé (Al-Fatesh *et al.*, (2011 b)).

Néanmoins, en présence du nouveau catalyseur Ni-UGSO, les ratios de conversion (XCO<sub>2</sub>/XCH<sub>4</sub>) et molaire (H<sub>2</sub>/CO) sont proches de l'unité, indiquant que la réaction de reformage à sec du méthane se produit de façon stœchiométrique et elle est proche de l'équilibre thermodynamique tel que représenté sur les Figures 1.18 et 1.19 et ce sans aucun dépôt de carbone mesuré. Il est à remarquer que ces ratios, restant stables le long du test, sont en accord avec d'autres travaux montrant l'effet positif des supports à caractère basique afin d'assurer un ratio molaire H<sub>2</sub>/CO élevé et très stable, même à des températures de réaction relativement faibles (Abdollahifar *et al.*, (2014)).

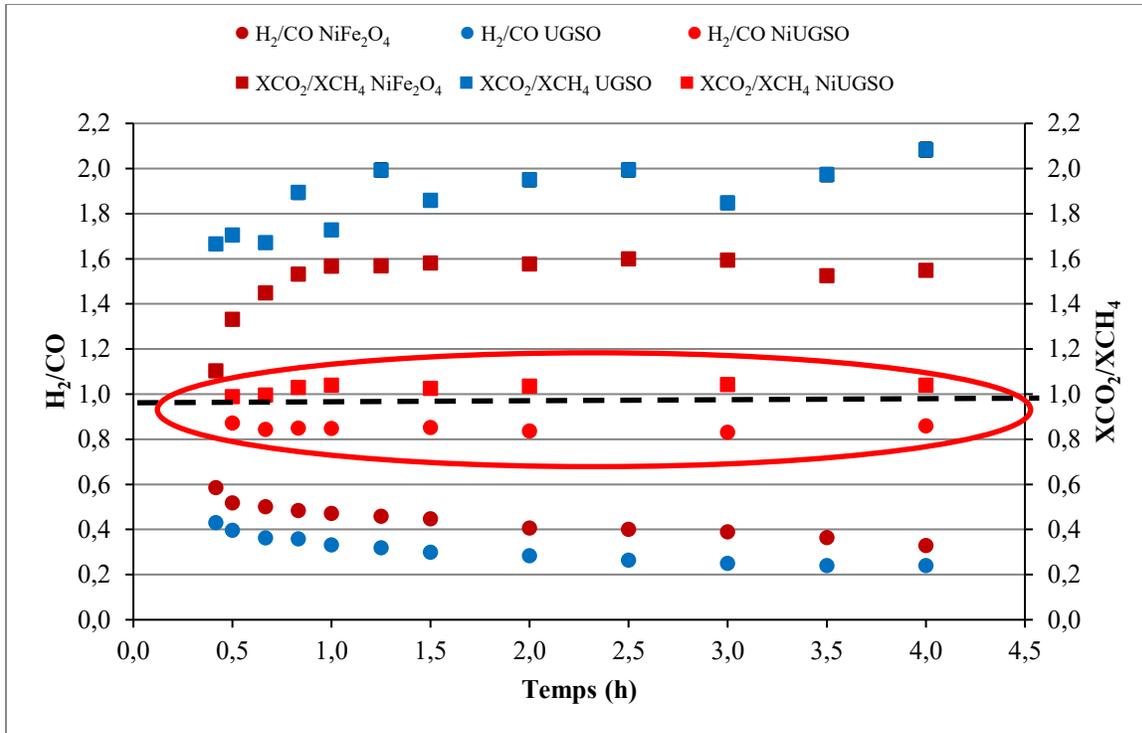


Figure 3.23: Évolution des ratios molaire H<sub>2</sub>/CO et de conversion CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> lors du reformage CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> sur NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, UGSO et Ni-UGSO (Cercles rouges à gauche et les carrés à droite dans l'axe Y)

### Stabilité du catalyseur Ni-UGSO lors du reformage à sec du CH<sub>4</sub>

Le catalyseur Ni-UGSO a fait également l'objet d'une évaluation de sa stabilité à long terme lors du reformage à sec du méthane. Cette étude a été réalisée sur 0.3g de Ni-UGSO avec des ratios molaires CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.6 et 1.2 à 810°C (Figure 3.24).

Dans le cas où CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.6, le catalyseur Ni-UGSO montre une perte d'activité plus prononcée pendant les trois premiers jours (-16% de conversion du CH<sub>4</sub> et -19% en rendement d'H<sub>2</sub> et -15% en rendement en CO) pour se stabiliser à une moyenne de -1.5% pour la conversion du CH<sub>4</sub> et pour le rendement en H<sub>2</sub> et de -1.2% pour le rendement en CO par jour pendant les 4 derniers jours.

Pour le CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.2, la perte d'activité du Ni-UGSO est aux alentours de 5% de conversion de CH<sub>4</sub> pendant toute la durée du test (7j).

Il est à rappeler que, pour le ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.6, la réaction Reverse water Gas Shift (RWGS) est non négligeable.

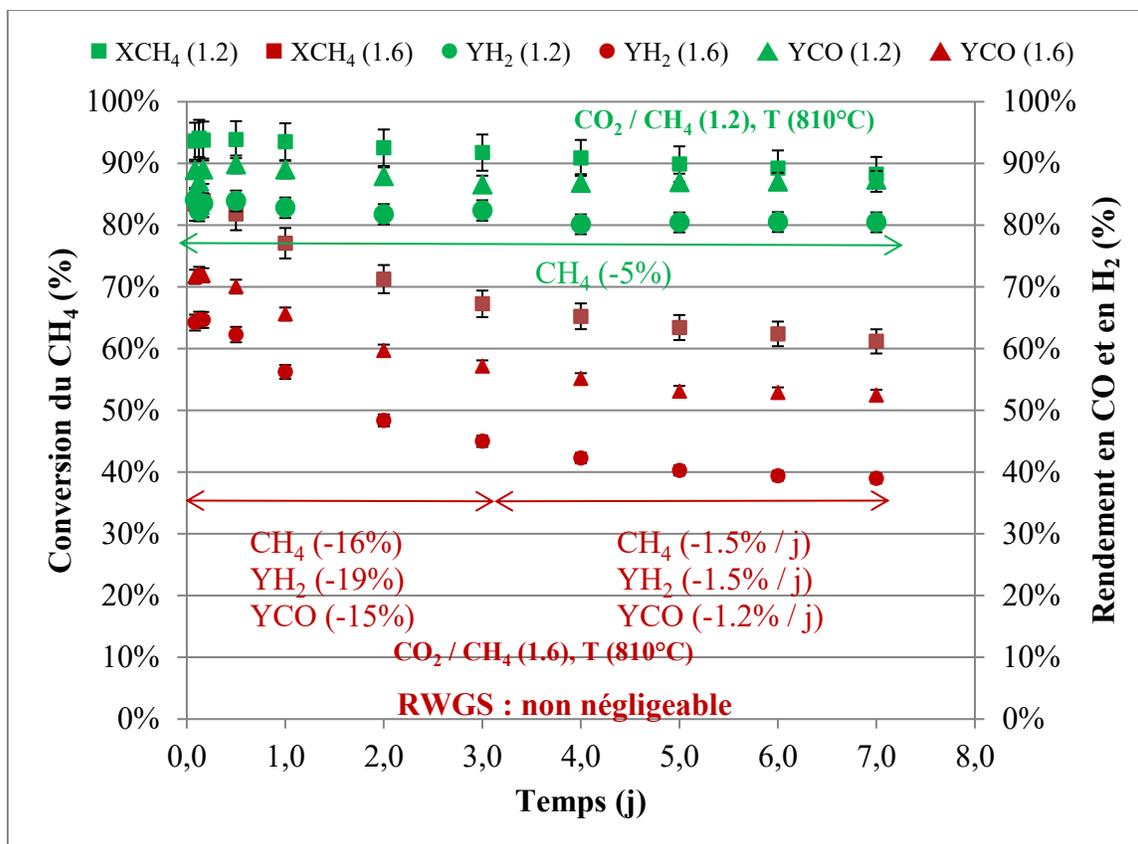


Figure 3.24: Étude de la stabilité du catalyseur : Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> et des rendements en H<sub>2</sub> et en CO (Pour CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.6, Dte = 21 mL/min et GHSV(STP) = 4100 mL/h.gcat et pour CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.2, Dte = 17 mL/min, GHSV(STP) = 3400 mL/h.gcat)

### Caractérisation des catalyseurs Ni-UGSO après tests (Ni-UGSO AT)

#### Diffraction des Rayons X (DRX)

Les Figure 3.25 et Figure 3.26 illustrent les spectres DRX avant (B.T) et après tests (A.T) de l'UGSO et du Ni-UGSO respectivement. L'UGSO AT fait apparaître essentiellement des raies spécifiques du Fe métallique (Fe<sup>0</sup>), des alliages FeAl et des oxydes de magnésium et de fer (MgO, FeO et (MgFe)O) avec une diminution importante des phases spinelles initiales existants dans l'échantillon avant test (UGSO BT) (apparition des seuls petits pics de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

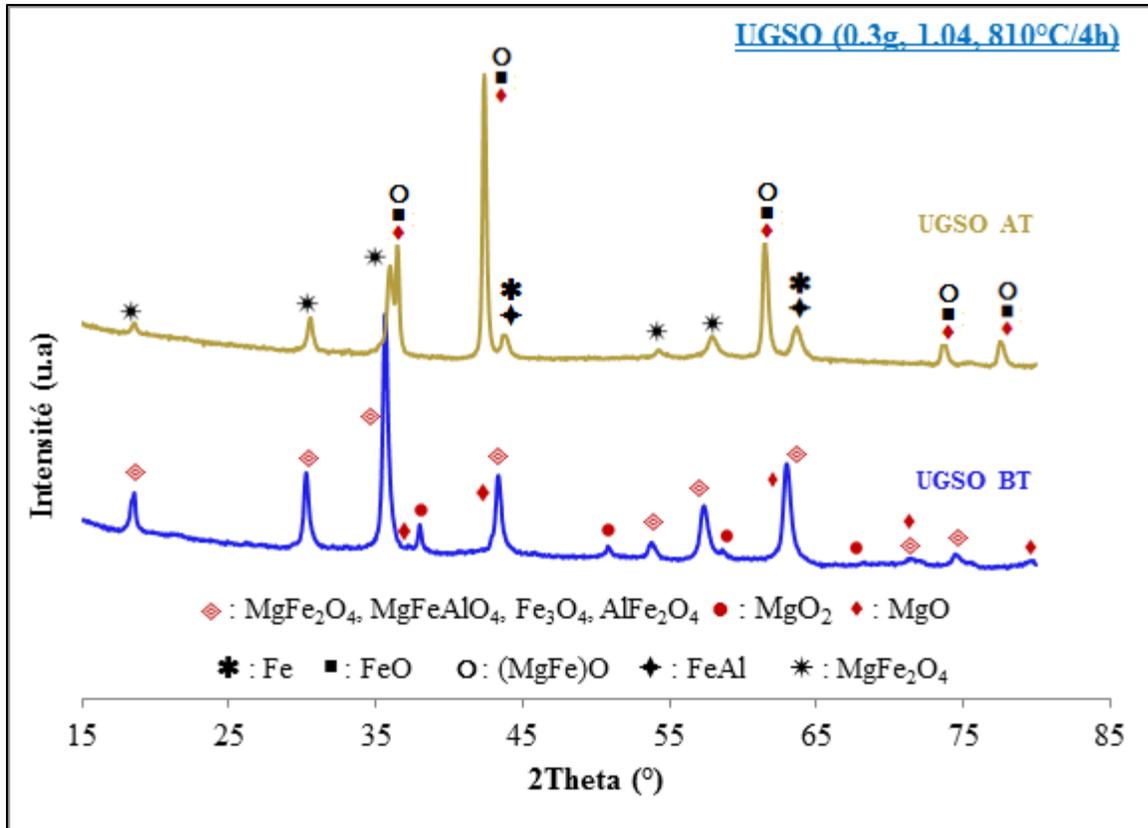


Figure 3.25: DRX des UGSO BT et AT

Le même phénomène est observé pour le catalyseur Ni-UGSO (Figure 3.26) avec apparition de nouveaux pics caractéristiques des oxydes de fer ((FeO), (MfFe)O) du Nickel métallique ( $Ni^0$ ), du Fe métallique ( $Fe^0$ ) et de certains alliages tels que FeNi, FeNi<sub>3</sub> et (FeNi)O. Il a été démontré, lors du précédent travail de reformage à sec du méthane sur le NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Chamoumi et Nicolas, (2016)), que l'environnement réducteur du reformage conduit à la réduction du spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en composés FeO, NiO ainsi qu'en espèces métalliques Fe et Ni ainsi qu'en certains alliages tels que le FeNi, FeNi<sub>3</sub> et le Fe<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>.

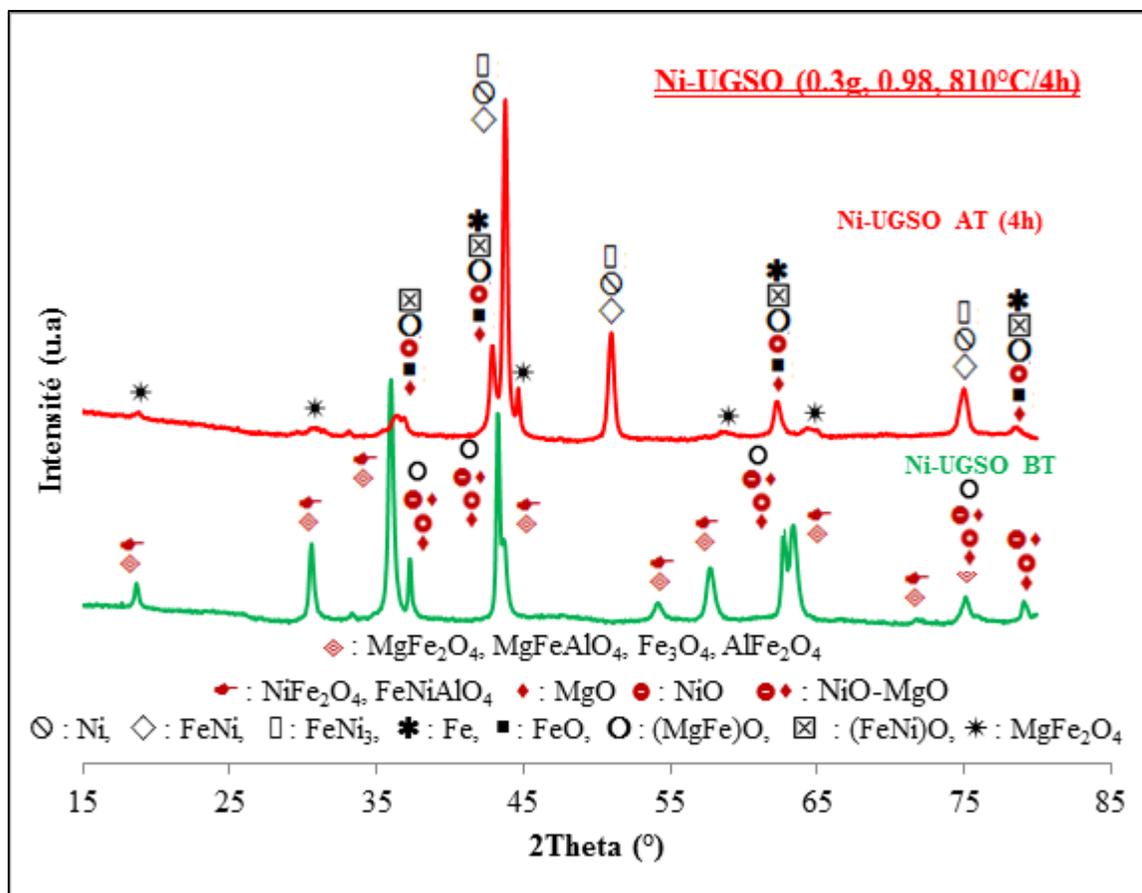


Figure 3.26: DRX des Ni-UGSO BT et AT

### Microscopie Électronique à Balayage - EDX

La Figure 3.27 montre les photos MEB de l'UGSO et du Ni-UGSO BT et AT. Ces clichés ne montrent pas de grands changements morphologiques avant et après tests à l'exception de celui du traitement pendant 7 jours qui montrent une certaine coalescence ou agglomération de ces particules. Par ailleurs, bien que la morphologie lamellaire du Ni-UGSO AT reste la même que celle du Ni-UGSO BT, la coalescence ou l'agglomération des particules peut justifier l'augmentation apparente de la taille moyenne des particules d'environ 180 nm et 235 nm respectivement après 4 h et 7 jours de reformage (Tableau 3.4). Cependant, les valeurs  $p$ , obtenues par comparaison des tailles moyennes des particules en utilisant le test statistique via le logiciel RSudio, sont de 0.17 et 0.0005 respectivement pour Ni-UGSO BT/Ni-UGSO AT (4h, 1) et Ni-UGSO BT/Ni-UGSO AT (7j, 1.6). Ainsi, l'hypothèse que les deux moyennes sont égales ne peut être rejetée dans le premier cas et est rejeté dans le second.

Tableau 3.4 : Taille moyenne des particules de Ni-UGSO BT, Ni-UGSO AT (4h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1) et Ni-UGSO AT (7j, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.6)

	Ni-UGSO BT	Ni-UGSO AT (4h, 1)	Ni-UGSO AT (7j, 1.6)
<b>Taille moy. Particules (nm)</b>	168 ± 59	179 ± 72	235 ± 121

En ce qui concerne la surface spécifique, le tableau 3.5 résume les résultats de l'analyse BET des catalyseurs utilisés. Il est à remarquer que la surface spécifique ne change pas de façon appréciable au cours des essais de reformage. Une augmentation est discernable au début des essais, probablement en raison de la réduction de spinelles avec production simultanée de particules métalliques nanométriques de Ni (*Achouri et al., (2013)*), puis elle diminue de nouveau en raison d'un frittage lent.

Tableau 3.5 : Surfaces BET et volumes microporeux de Ni-UGSO BT, Ni-UGSO AT (4h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1) et Ni-UGSO AT (7j, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.2)

	Ni-UGSO BT	Ni-UGSO AT (4h, 1)	Ni-UGSO AT (4j, 1.2)
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	3.9 ± 0.3	6.7	3.4
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.019 ± 0.002	0.038	0.021

Par ailleurs, aucun filament ni autres types de carbone n'ont été observés après les tests de reformage ni sur le résidu minier UGSO ni sur le nouveau catalyseur Ni-UGSO. Dans les analyses EDX (Figure 3.28), le pic de carbone observé dans Ni-UGSO AT est le même que celui dans Ni-UGSO BT et dans UGSO BT. De même les analyses XPS de Ni-UGSO AT (Figure 3.29) présentent également les mêmes pics de carbone C1s que ceux du Ni-UGSO BT et de l'UGSO BT. Comme présentés auparavant, ces pics de carbone correspondraient au CO<sub>2</sub> atmosphérique absorbé ou adsorbé, aux carbonates CaCO<sub>3</sub> ainsi qu'aux traces de charbon restant utilisé au cours de l'étape de réduction du procédé UGS à RTFT.

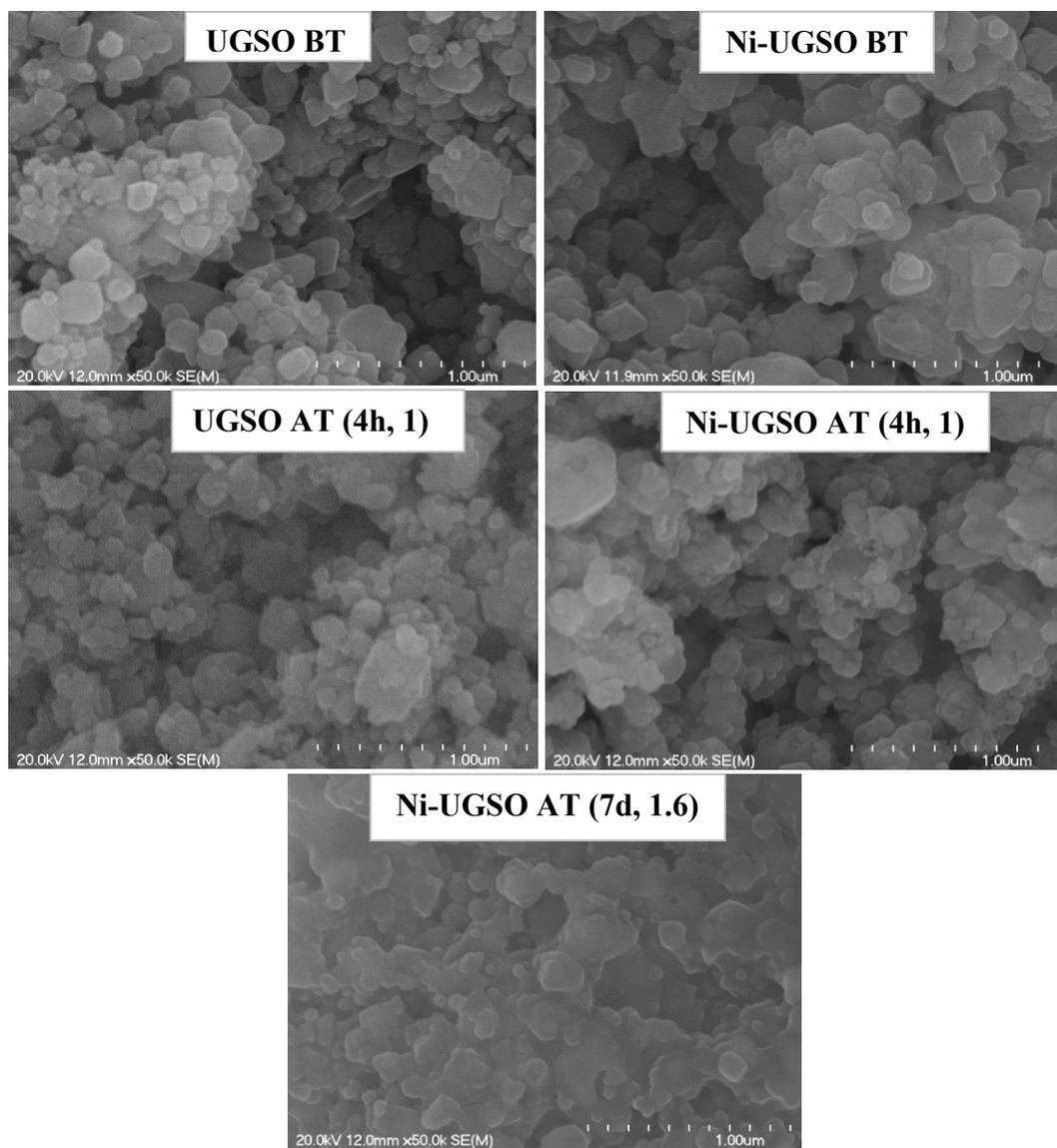


Figure 3.27 : Photos MEB de l'UGSO et du Ni-UGSO BT et AT

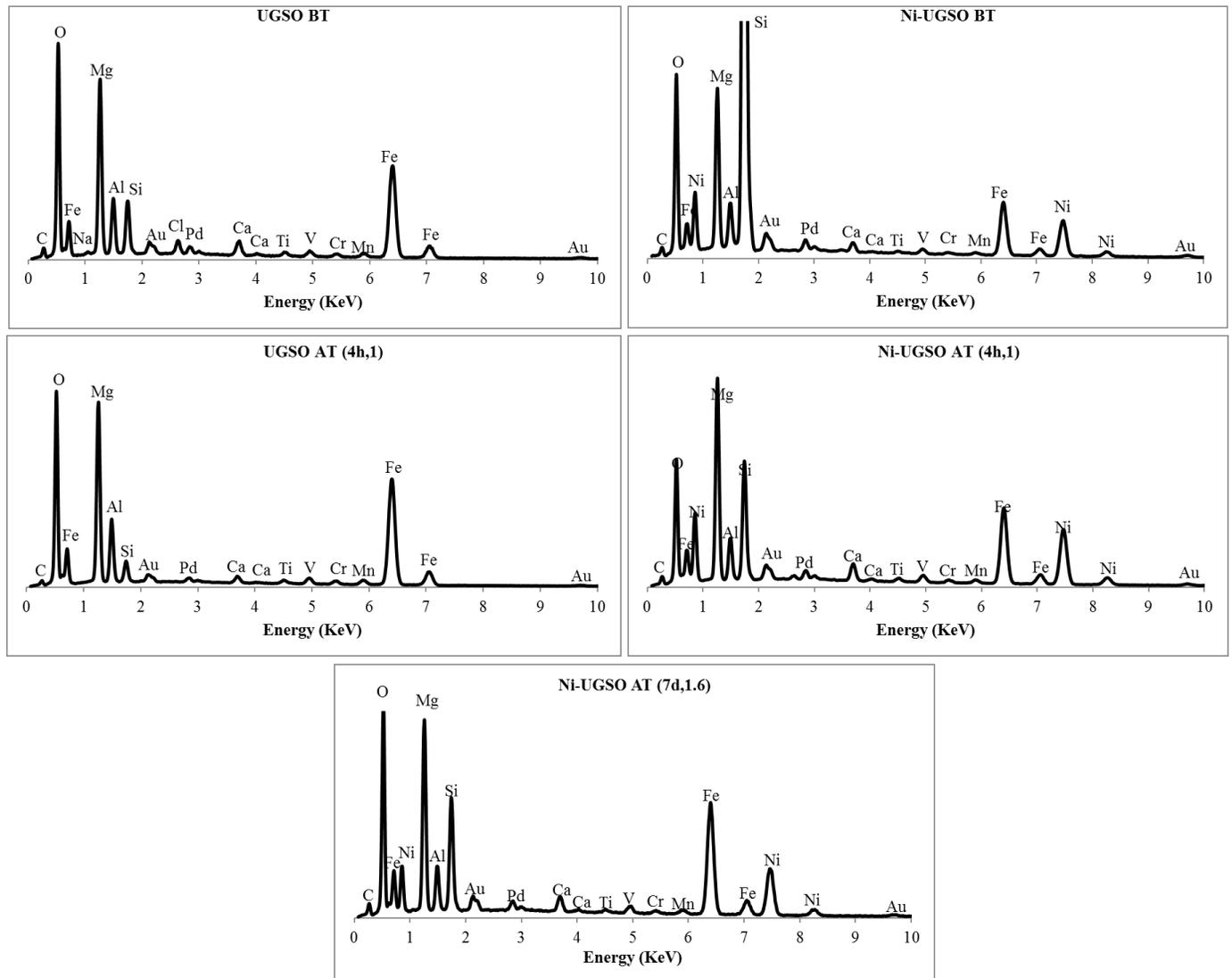


Figure 3.28 : EDX de l'UGSO et du Ni-UGSO BT et AT

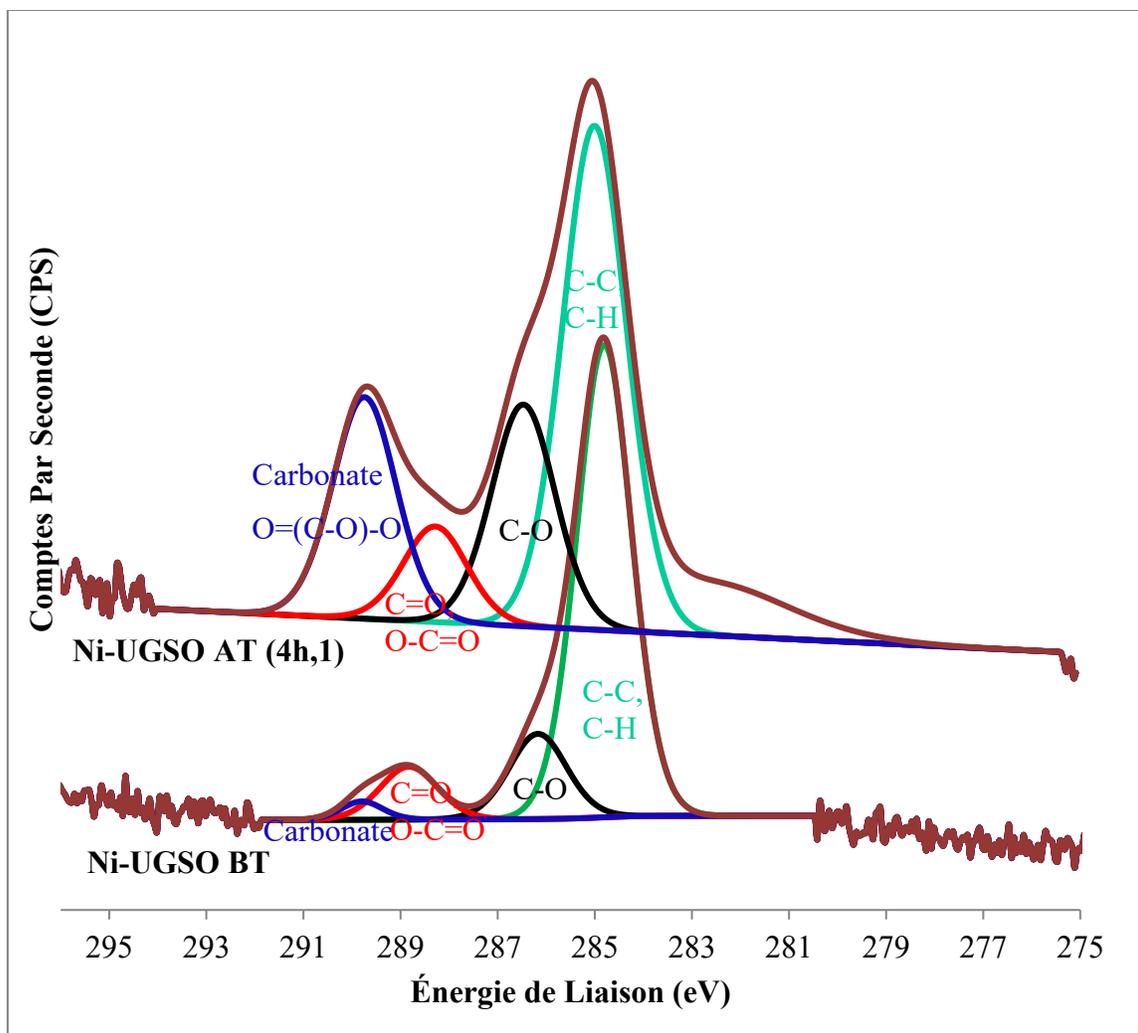


Figure 3.29: XPS C1s du Ni-UGSO BT et AT (4h, 1)

#### ATG-MS (Oxydation contrôlée)

La Figure 3.30 et la Figure 3.31 montrent respectivement les ATG-MS des catalyseurs après 4 h (Ni-UGSO AT, 4h) et après 7 jours de reformage à sec du  $\text{CH}_4$  (Ni-UGSO AT, 7j).

Les deux catalyseurs usés après 4h (Ni-UGSO AT (4h)) ou après 7 jours (Ni-UGSO AT (7j)) ont montré, entre 25 et 900°C, une augmentation de masse d'environ 15%. Ces augmentations de poids pourraient correspondre à des réactions d'oxydation, formant ainsi les différents oxydes réduits au cours du reformage.

Les analyse par MS des gaz de sortie montrent trois signaux de  $\text{CO}_2$  (oxydation du carbone) pour Ni-UGSO AT (4h) à 270, 480 et 670°C et deux signaux de  $\text{CO}_2$  pour Ni-UGSO AT (7j) à 270 et 670°C. La perte de masse associée à ces pics est tellement petite pour être détectée par simple Analyse thermogravimétrique. Si l'on fait l'hypothèse que la petite déviation relative

dans le plateau de la courbe sigmoïdale TG (courbe bleue de la Figure 3.30) est due à la perte de carbone (voir les lignes rouges en horizontales parallèles), la perte de masse ainsi calculée est de 0.14% (650-730°C) ou 0.17% (650-890°C). De surcroît, le fait que cette perte semble plus faible après 7j (Figure 3.31) qu'après 4h, c'est une indication claire que ces traces de carbone ne représentent pas une augmentation en fonction du temps et, par conséquent, elle ne peut être une indication statistiquement significative du phénomène de déposition de carbone.

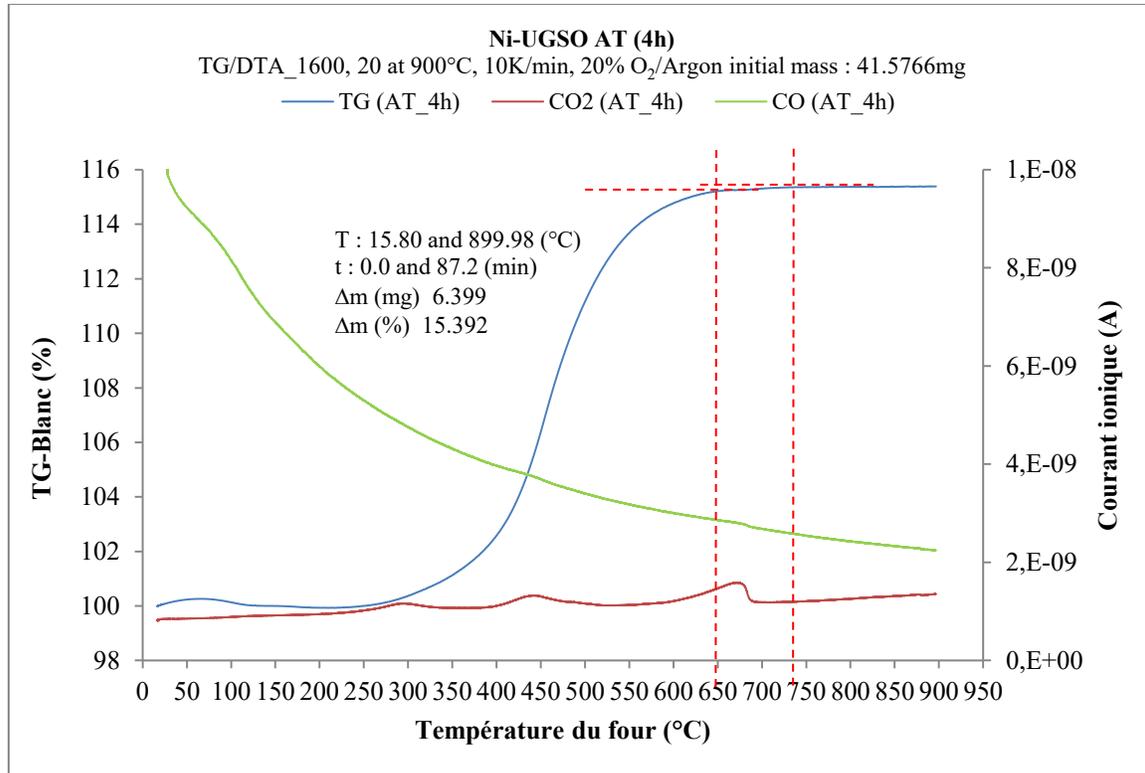


Figure 3.30: ATG-MS en fonction de la température pour Ni-UGSO AT (4h).

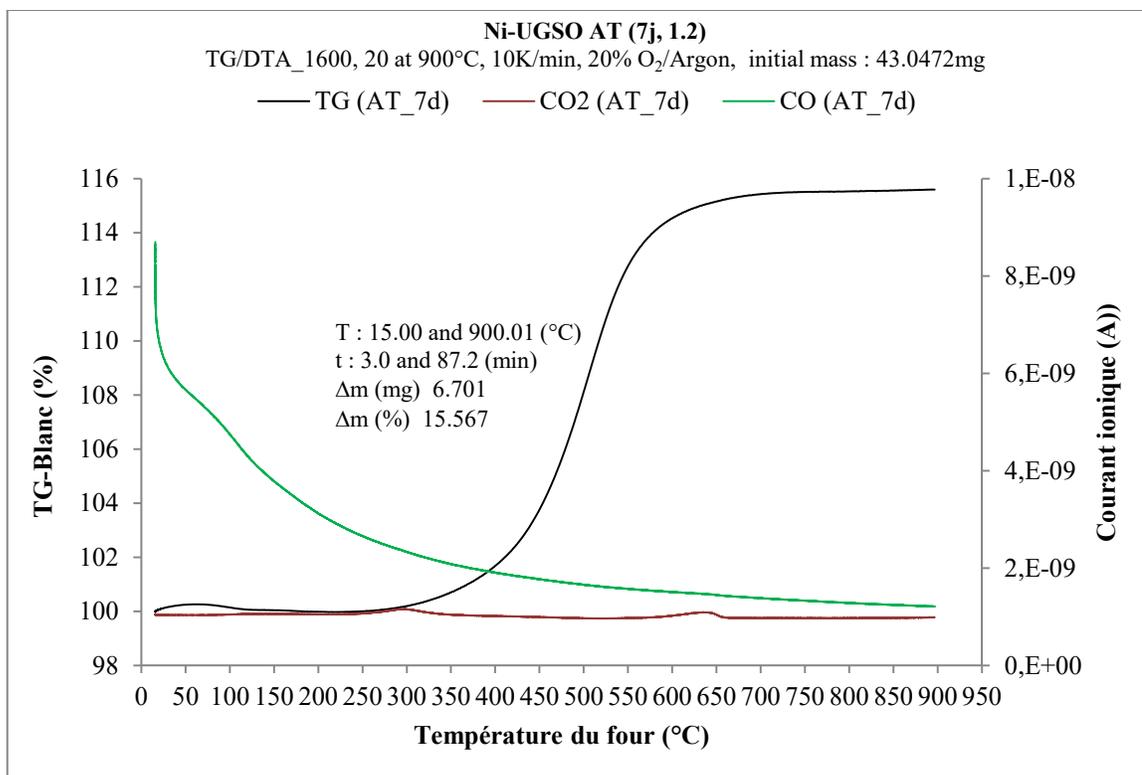


Figure 3.31: ATG-MS en fonction de la température pour Ni-UGSO AT (7j).

### Régénération des catalyseurs

Contrairement aux spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  qui sont stables dans les conditions de reformage, les spinelles constituant l'UGSO et le Ni-UGSO ont manifesté un changement de leurs structures suite à leurs réductions *in situ*. Or, malgré ces phénomènes de réduction, le catalyseur Ni-UGSO reste quand même actif. Serait-il alors possible de restituer les structures des catalyseurs ? Pour ce faire, les catalyseurs usés ont été calcinés à 900°C sous air atmosphérique pendant 12h (mêmes conditions que la spinellisation).

Les Figure 3.32 et Figure 3.33 montrent respectivement les spectres DRX des catalyseurs usés (AT) et régénérés (AT Cal.) comparé au Ni-UGSO BT. La Figure 3.32 présente le diffractogramme du catalyseur Ni-UGSO utilisé pendant 4h de reformage à sec du  $\text{CH}_4$ , tandis que la Figure 3.33 présente celui utilisé pendant 7 jours.

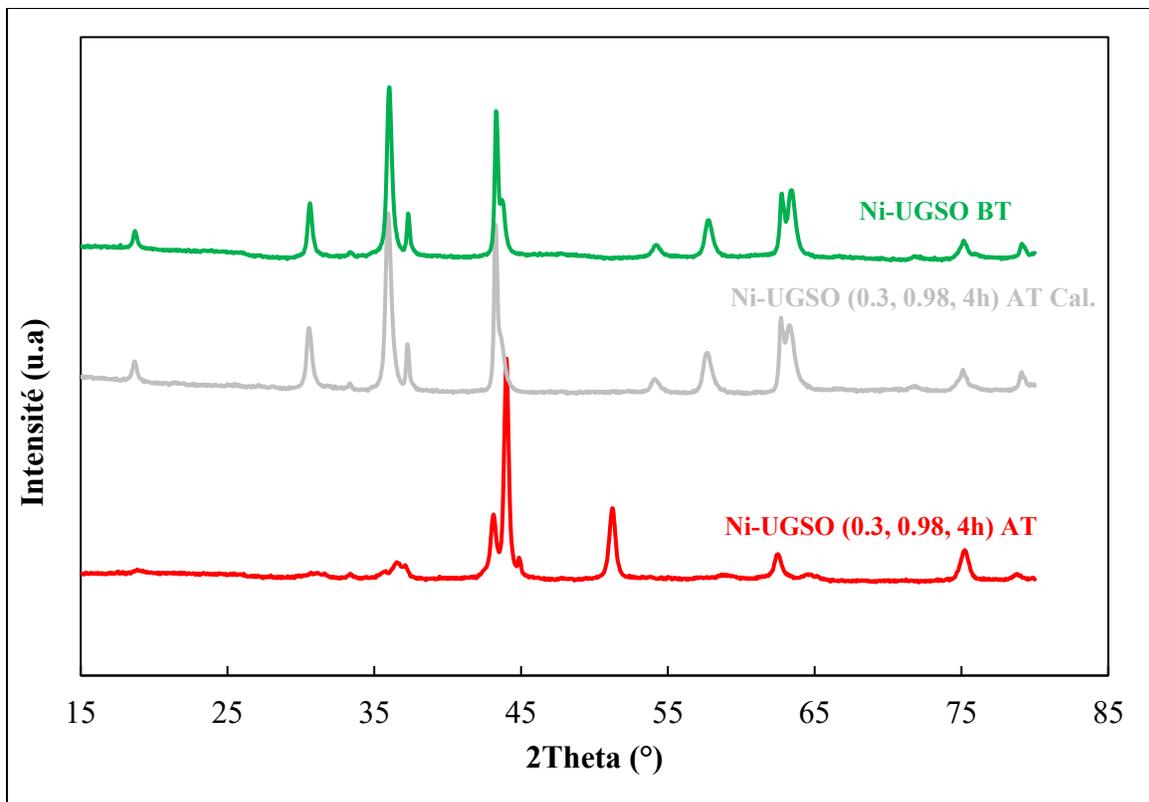


Figure 3.32: DRX du Ni-UGSO AT (4h), AT calciné et BT

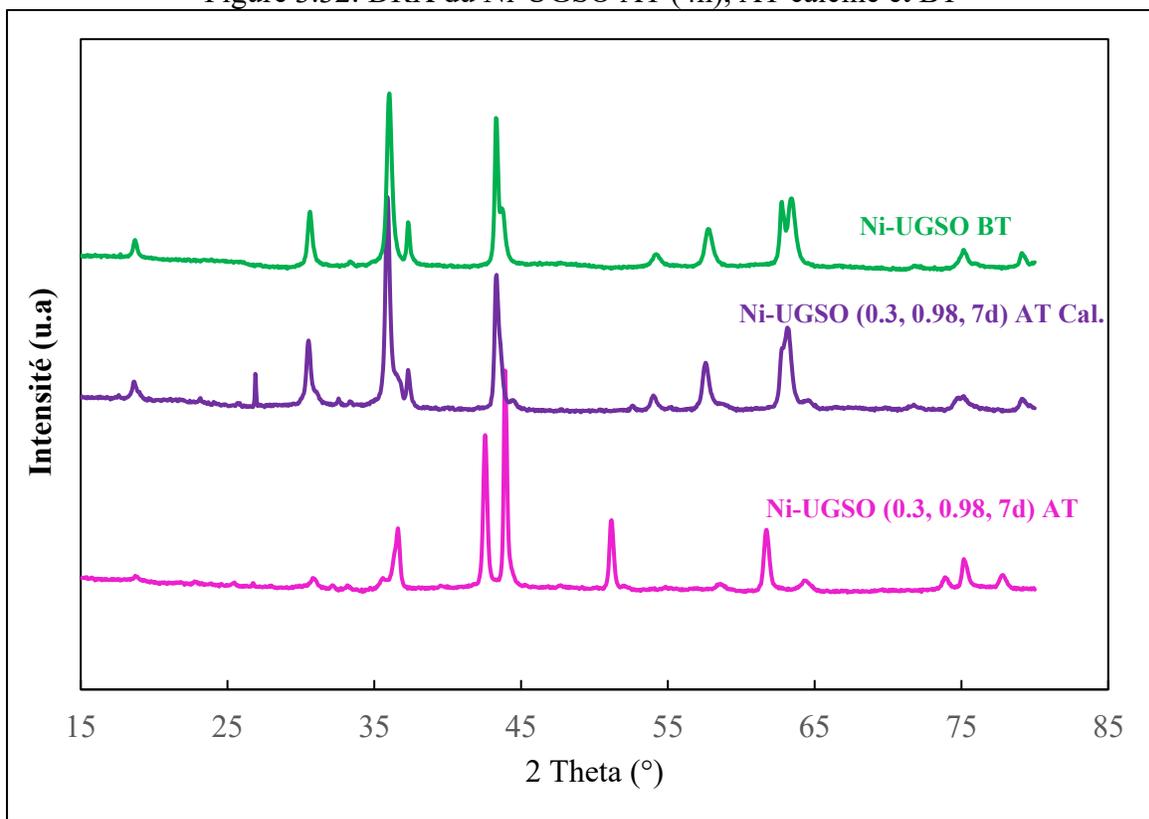


Figure 3.33: DRX du Ni-UGSO AT (7j), AT calciné et BT

Ces résultats montrent que la calcination sous air atmosphérique du catalyseur usé Ni-UGSO restaure significativement les caractéristiques qui rappellent le spectre de diffraction des rayons X du catalyseur frais. Cela conduit à l'observation que la plupart des phases cristallines présentes dans le catalyseur frais et perdues ou transformées pendant les essais de reformage à sec sont susceptibles d'être régénérées.

### **Optimisation des procédés de préparation du catalyseur et du reformage**

Dans le cadre de ce travail, l'optimisation des conditions opératoires des procédés de préparation du nouveau catalyseur afin d'améliorer ses performances en termes d'activité, sélectivité et stabilité lors de sa première application au reformage du méthane, tout en prenant en considération le coût, est primordiale. Les principaux paramètres envisagés concernent l'influence de:

- La nature du précurseur du métal actif.
- La teneur de la phase active.
- La nature du solvant dans la préparation du mélange UGSO et précurseur
- Le temps du mélange UGSO et précurseur
- La température de calcination
- Le temps de calcination
- La représentativité des lots de résidu minier UGSO
- La granulométrie
- La température sur la cinétique de réaction de reformage
- La vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV)
- La nature de l'hydrocarbure (HC)
- Ratio  $\text{CO}_2/\text{HC}$  pour le reformage à sec
- Ration  $\text{H}_2\text{O}/\text{HC}$  pour le vaporeformage
- Ratio  $\text{O}_2/\text{HC}$  pour l'oxydation partielle de l'HC.

À l'état actuel de l'avancement des travaux, seuls les effets du temps de calcination du catalyseur, de la teneur de la phase active ainsi que celui de la température de la réaction seront présentés.

#### **Influence de la teneur en phase active sur l'activité catalytique**

L'objectif de cette étude est d'optimiser la teneur de la phase active (Ni) nécessaire pour mener la réaction de reformage à sec du méthane tout en obtenant une conversion convenable.

Pour cette étude, cinq teneurs en nickel ont été choisis : 3, 6, 9, 10 et 13% en masse du catalyseur.

La réaction de reformage à sec du méthane est réalisée à 842°C, avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  fixé à 1.25 et une vitesse GHSV de 3500 mL/h.gcat.

Les Figure 3.34, 3.35 et 3.36 représentent les évolutions respectives des conversions du CH<sub>4</sub>, du CO<sub>2</sub> et des ratios de ces conversions ( $X\text{-CO}_2/X\text{-CH}_4$ ). Dans les Figures Figure 3.37 et 3.38 sont présentés respectivement les évolutions du rendement en H<sub>2</sub> et du ratio H<sub>2</sub>/CO le long des tests de reformage.

À 3% Ni, le catalyseur présente l'activité catalytique la plus faible par rapport aux autres car les conversions en CH<sub>4</sub> et en CO<sub>2</sub> ne dépassent pas 50 et 60% et il en est de même pour le rendement en H<sub>2</sub> qui est de l'ordre de 65%. Les meilleures performances sont obtenues avec le catalyseur à 10% Ni qui sont équivalentes à celles du catalyseur à 13% Ni. Les données obtenues des ratios H<sub>2</sub>/CO (0.5) et des conversions  $X\text{-CO}_2/X\text{-CH}_4$  (1.3) indiquent l'intervention non négligeable de la réaction de RWGS. Cependant, ces deux ratios tendent vers les valeurs thermodynamiques ( $H_2/CO = 1$ ,  $CO_2/X\text{-CH}_4 = 1$ ) au fur et à mesure que la teneur en Ni augmente.

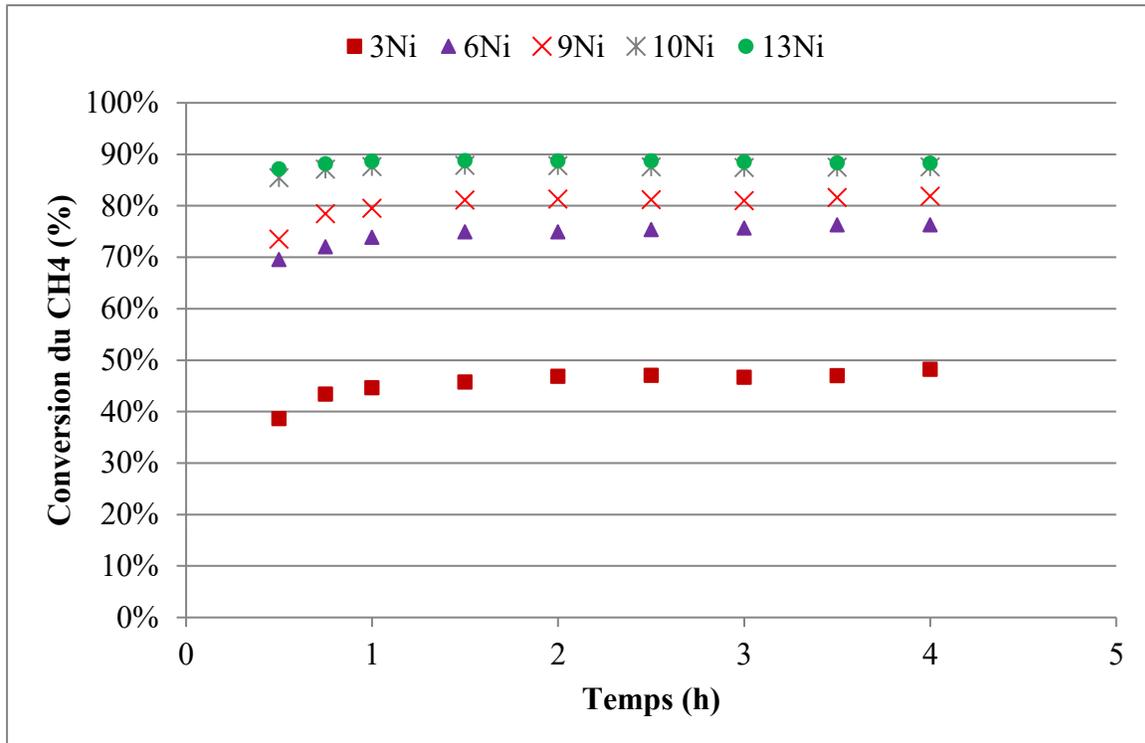


Figure 3.34: Effet de la teneur en Ni : évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> en fonction du temps à 842°C,  $CO_2/CH_4 = 1.25$

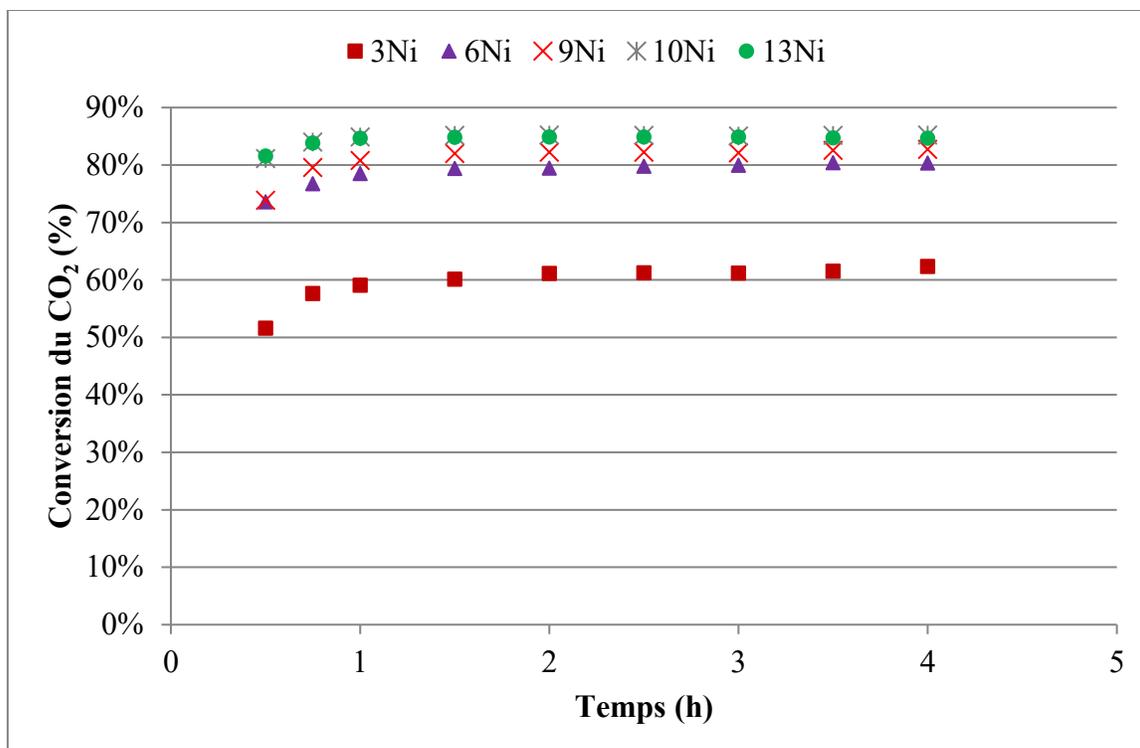


Figure 3.35: Effet de la teneur en Ni : évolution de la conversion du CO<sub>2</sub> en fonction du temps à 842°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.25

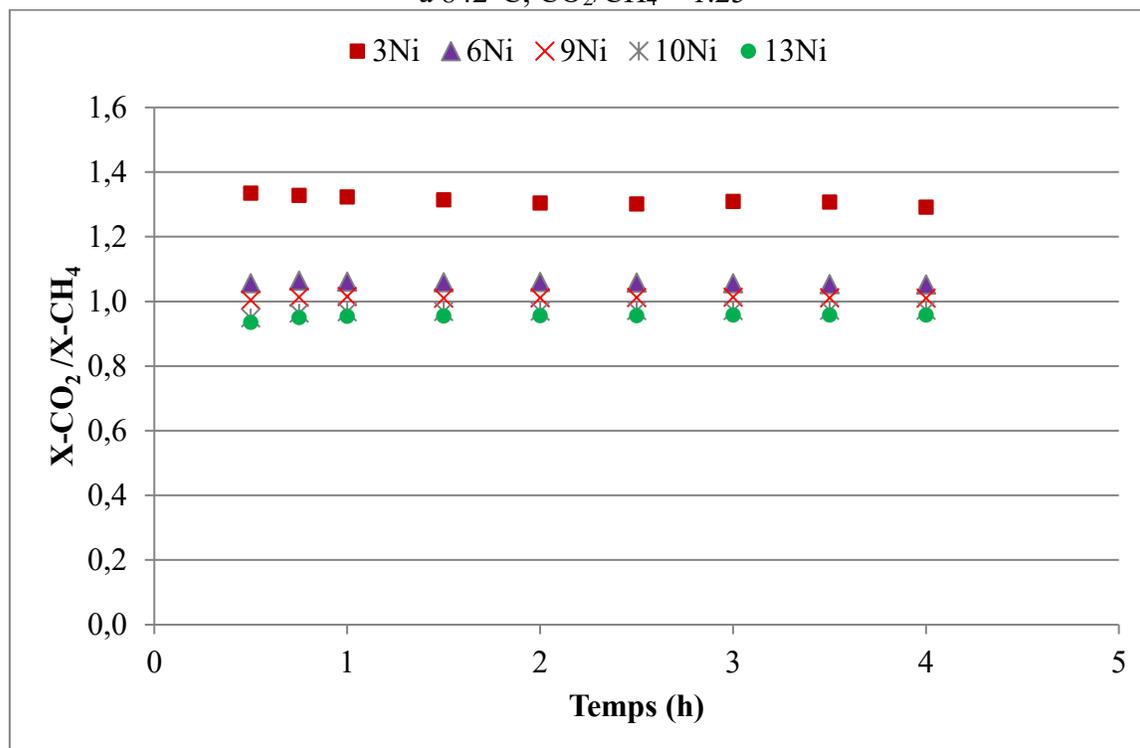


Figure 3.36: Effet de la teneur en Ni : évolution du ratio X-CO<sub>2</sub>/X-CH<sub>4</sub> en fonction du temps à 842°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.25

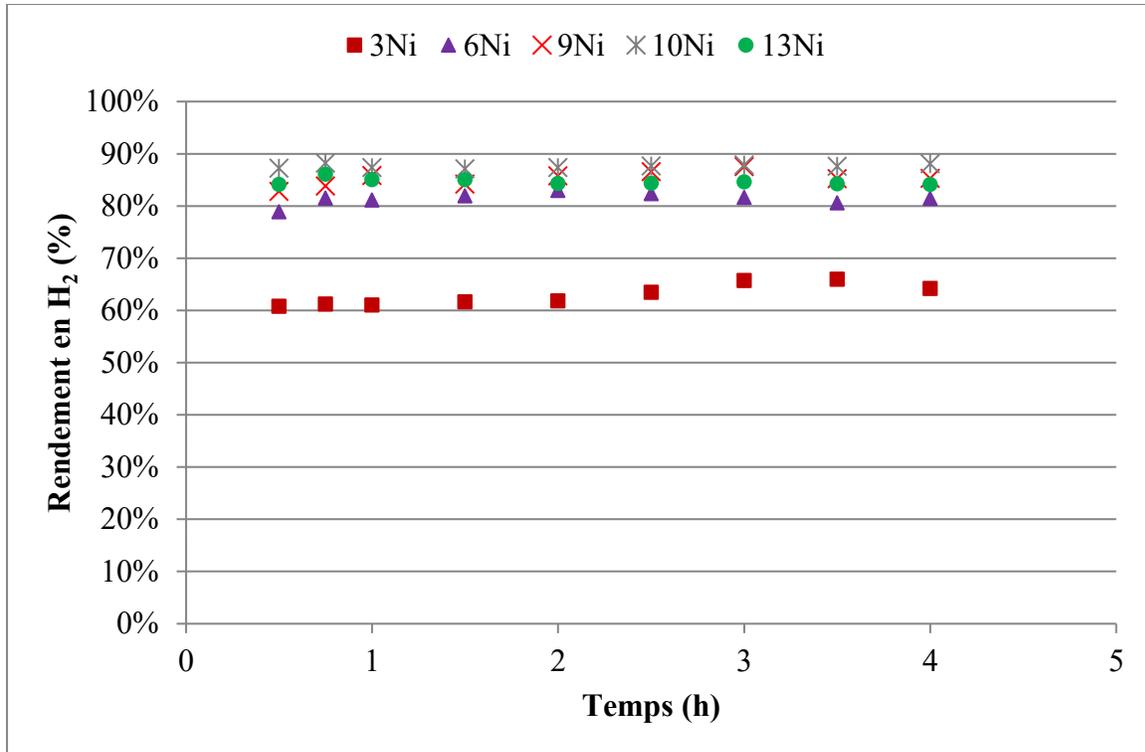


Figure 3.37 : Effet de la teneur en Ni : évolution du rendement en H<sub>2</sub> en fonction du temps à 842°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.25

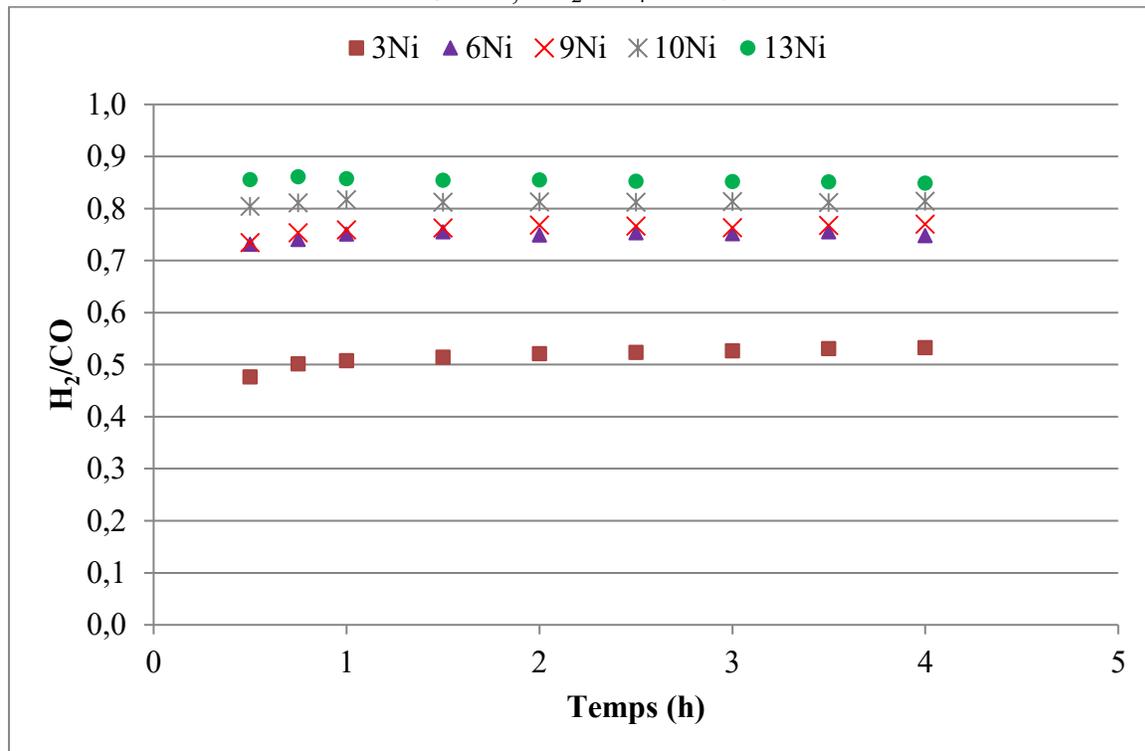


Figure 3.38: Effet de la teneur en Ni : évolution du ratio H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps à 842°C, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.25

Ces résultats corroborent avec ceux obtenus des DRX des catalyseurs correspondants (Figure 3.39) où l'intensité des pics attribués aux différentes espèces d'oxydes de Ni (spinelles  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeNiAlO}_4$  et solution solide  $\text{NiO-MgO}$ ) est fonction de la teneur en Ni. La suite des travaux sera effectuée avec le catalyseur à 13%Ni.

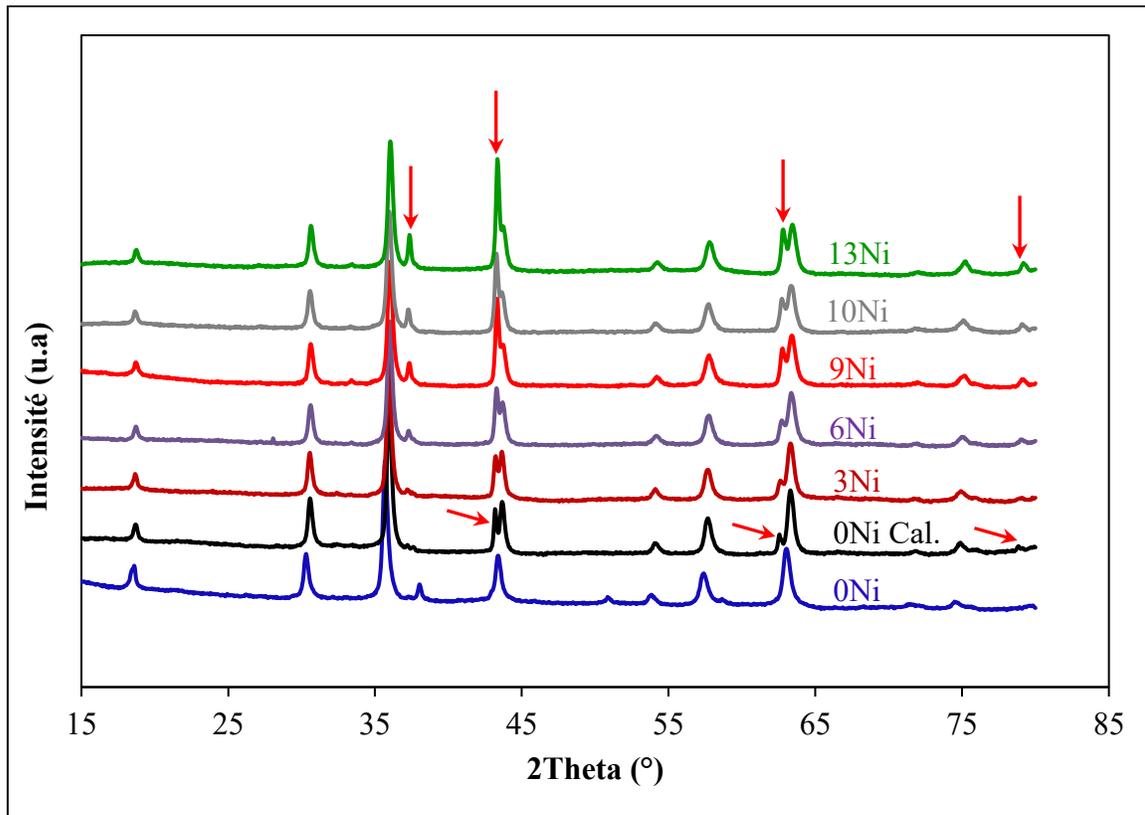
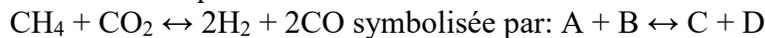


Figure 3.39: DRX des catalyseurs en fonction de la teneur en Ni

### Modélisation cinétique du reformage à sec du $\text{CH}_4$

Soit la réaction stœchiométrique de DRM :



L'équation générale du bilan de matière est donnée par l'équation (Éq.19) :

$$In - Out + \text{Génération} = \text{Accumulation}$$

$$F_{A0} - F_A + \int r'_A dW = \frac{dN_A}{dt} \quad (\text{Éq.19})$$

Le catalyseur est dispersé entre deux couches de laine de quartz. Dans ces conditions, il a été supposé que chaque variable (Température, concentration, activité catalytique, taux de réaction) est la même en tout point à l'intérieur du réacteur. Elles sont également les mêmes à la sortie du réacteur. Le mélange gazeux étant considéré comme parfait et le réacteur est assimilé à un

réacteur complètement agité (CSTR : Continuous Stirred Tank Reactor). Dans ces conditions, le taux de génération sera le produit de la masse du catalyseur ( $\Delta W$ ) par la vitesse de réaction du réactif A :

$$\int^{r'} r'_A dW = r'_A \times \Delta W$$

En considérant que le CSTR opère en régime stationnaire (les conditions restent inchangées pendant toute la durée de la réaction), aucune accumulation ne s'effectuera dans le réacteur, ainsi :

$$\frac{dN_A}{dt} = 0$$

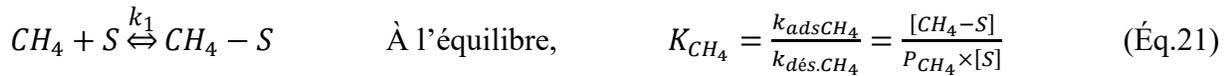
L'équation générale du bilan de matière sera :  $F_{A0} - F_A + r'_A \times \Delta W = 0$

En faisant intervenir la conversion du  $CH_4$  (A) (réactif limitant) ( $F_{A0} - F_A = X_A F_{A0}$ ), l'équation du design du réacteur CSTR considéré sera donc :

$$-r'_{CH_4} = \frac{X_{CH_4} \times F_{CH_{40}}}{\Delta W}$$

$$-r'_{CH_4} \left( \frac{mol}{g_{cat} \cdot sec} \right) = \frac{X_{CH_4} \times F_{CH_{40}} \left( \frac{mL}{min} \right)}{\Delta W (g)} \times \frac{1}{1000} \left( \frac{L}{mL} \right) \times \frac{1}{60} \left( \frac{min}{sec} \right) \times \frac{1}{22.4} \left( \frac{L}{mol} \right) \quad (\text{Éq.20})$$

D'autre part, afin de déterminer un modèle cinétique adéquat, une étude plus approfondie serait nécessaire. À l'état actuel de ce travail, le modèle de Langmuir Hinshelwood a été appliqué. Ci-dessous, sont présentées les réactions du mécanisme réactionnel proposé:



Avec :

[S] : Nombre de sites d'adsorption inoccupé

[ $CH_4 - S$ ] : Nombre de sites d'adsorption occupé par le réactif  $CH_4$

[ $CO_2 - S$ ] : Nombre de sites d'adsorption occupé par le réactif  $CO_2$

La vitesse de réaction, déterminée à partir de l'éq.23, aura comme expression :

$$-r'_{CH_4} = k' \times [CH_4 - S] \times [CO_2 - S] \quad (\text{Éq.24})$$

L'étape de désorption est supposée rapide car une fois les espèces intermédiaires et les produits sont formés, ils réagiraient rapidement et quittent la surface du catalyseur. Il n'y aura donc pas d'autres sites occupés et le nombre de site d'absorption total (occupé et vide)  $[S]_0$  est égal à :

$$[S]_0 = [S] + [CH_4 - S] + [CO_2 - S] \quad (\text{Éq.25})$$

$$[S]_0 = [S] + K_{CH_4} \times P_{CH_4} \times [S] + K_{CO_2} \times P_{CO_2} \times [S]$$

$$[S]_0 = [S] \times [1 + K_{CH_4} \times P_{CH_4} + K_{CO_2} \times P_{CO_2}]$$

$$[S] = \frac{[S]_0}{1 + K_{CH_4} \times P_{CH_4} + K_{CO_2} \times P_{CO_2}}$$

$$[CH_4 - S] = K_{CH_4} \times P_{CH_4} \times [S] = K_{CH_4} \times P_{CH_4} \times \frac{[S]_0}{1 + K_{CH_4} \times P_{CH_4} + K_{CO_2} \times P_{CO_2}}$$

$$[CO_2 - S] = K_{CO_2} \times P_{CO_2} \times [S] = K_{CO_2} \times P_{CO_2} \times \frac{[S]_0}{1 + K_{CH_4} \times P_{CH_4} + K_{CO_2} \times P_{CO_2}}$$

$$-r'_{CH_4} = k' \times [CH_4 - S] \times [CO_2 - S]$$

$$-r'_{CH_4} = k' \times K_{CH_4} \times P_{CH_4} \times K_{CO_2} \times P_{CO_2} \times [CO_2 - S]$$

$$-r'_{CH_4} = k' \times [S]_0^2 \times \frac{K_{CH_4} \times P_{CH_4} \times K_{CO_2} \times P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2}$$

Le modèle cinétique considéré a pour expression :

$$-r'_{CH_4} = k \frac{K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \quad (\text{Éq.26})$$

$K_{CH_4}$  et  $K_{CO_2}$  représentent respectivement les constantes d'équilibre d'adsorption de  $CH_4$  et de  $CO_2$  et  $k$  la constante de vitesse de la réaction du DRM.

La combinaison des équations (Éq.20) et (Éq.26), avec :

$$P_{CH_4} = C_{CH_4} \times RT \times (1 - X_{CH_4}),$$

$$P_{CO_2} = C_{CO_2} \times RT \times (\theta_{CO_2} - X_{CH_4}) \text{ et } \theta_{CO_2} = \frac{F_{CO_2_0}}{F_{CH_4_0}},$$

permet d'exprimer la constante de vitesse de la réaction du DRM  $k(T)$  en fonction de la conversion :

$$k = \frac{F_{CH_4_0}}{\Delta W} * X_{CH_4} * \frac{(1 + K_{CH_4} * C_{CH_4_0} * RT(1 - X_{CH_4}) + K_{CO_2} * C_{CH_4_0} * RT(\theta_{CO_2} - X_{CH_4}))^2}{(T)^2 K_{CH_4} K_{CO_2} * (C_{CH_4_0})^2 R^2 * (1 - X_{CH_4})(\theta_{CO_2} - X_{CH_4})} \quad (\text{Éq.27})$$

Les constantes d'équilibre d'adsorption de  $CH_4$  et de  $CO_2$ ,  $K_{CH_4}$  et  $K_{CO_2}$  aux températures étudiées sont déterminées à partir des données de [Wang et al., \(1999 b\)](#).

La variation du taux de réaction de  $CH_4$  a été étudié dans l'intervalle de température 760-820°C en présence de 0.15g de Ni-UGSO avec un ratio  $CO_2/CH_4$  de 1.2 sous un GHSV de 7200 mL/g<sub>cat</sub>.h..

L'évolution des conversions en fonction de la température est présentée dans la Figure 3.40. L'énergie d'activation apparente de  $CH_4$  sur le catalyseur Ni-UGSO a été déterminée en utilisant l'équation d'Arrhenius (Éq.28) en traçant  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 3.41.

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Éq.28})$$

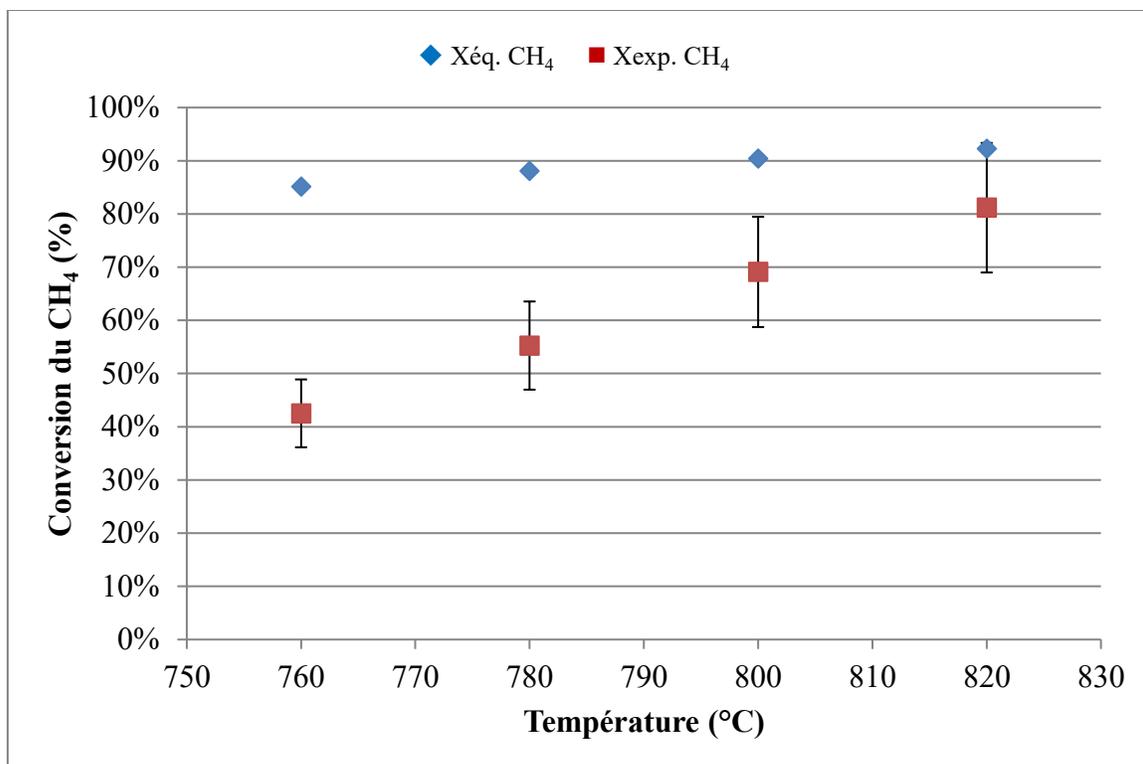


Figure 3.40 : Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> lors du DRM sur Ni-UGSO, CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> = 1.2 à 7200 mL/g<sub>cat</sub>.h, comparée à celle à l'équilibre

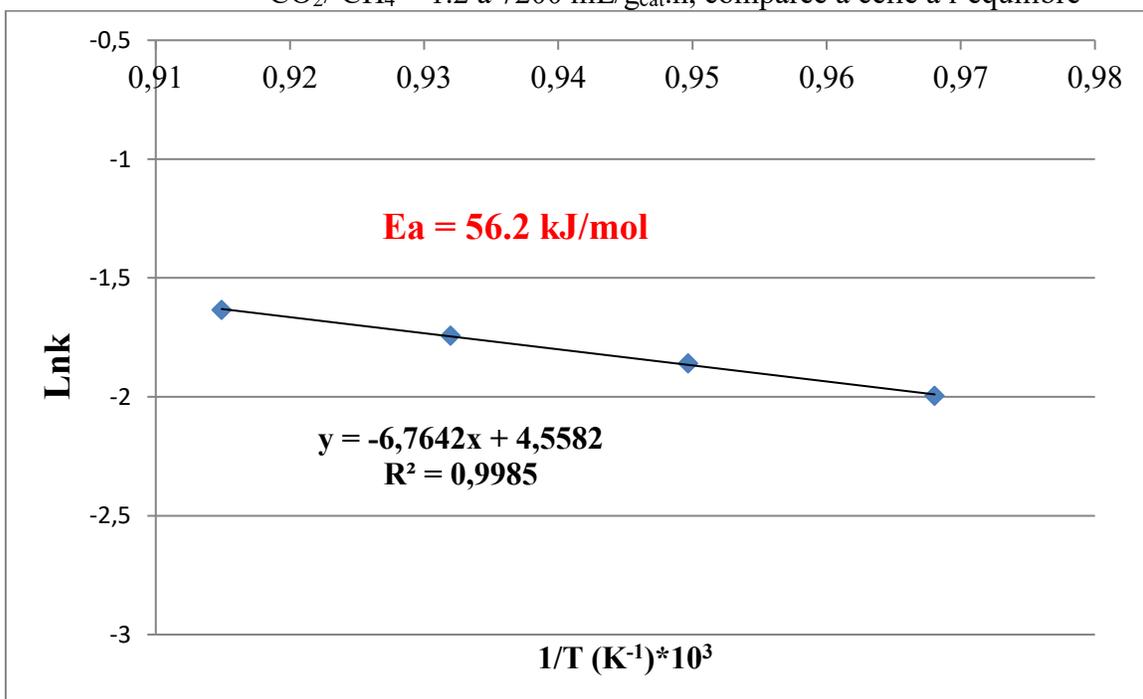


Figure 3.41: Lissage Arrhenius pour le MDR sur Ni-UGSO  
CO<sub>2</sub>/ CH<sub>4</sub> = 1.2 à 7200 mL/g<sub>cat</sub>.h

L'énergie d'activation apparente, déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius (Figure 3.39), est égale à  $E_a = 56.2$  kJ/mol ( $R^2 = 0.99$ ). Cette valeur ne montre pas un contrôle diffusionnel mais, elle est inférieure à celles reportées pour les catalyseurs à base de métaux nobles, qui se trouvent dans la gamme de 66.14 - 97.12 kJ/mol (Erdohelyi *et al.*, (1993)) et entre 76.19 et 107.58 kJ/mol (Brandford et Vannice (1999b)). Le Tableau 3.6 montre une comparaison des énergies d'activation du MDR rapportées dans d'autres études utilisant des catalyseurs à base de Ni. On y observe une différence en  $E_a$  entre celle obtenue avec le catalyseur Ni-UGSO et celles rapportées par les autres auteurs. Cette différence pourrait être attribuée au rôle positif des phases présentes (spinelles, solutions solides), les promoteurs ainsi que la bonne dispersion du Ni dans ces phases.

Tableau 3.6 : Valeurs des  $E_a$  du MDR sur différents catalyseurs

Catalyseur (T (K))	$E_a$ (kJ/mol)	Référence
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (673–773 K)	70.6	Aparicio <i>et al.</i> (1998)
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (773–973 K)	50.9	Wang <i>et al.</i> (1999)
Ni/MgO (673–823 K)	92.1	Bradford <i>et al.</i> (1996)
Ni/CaO– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (893–963 K)	106.7	Lemonidou <i>et al.</i> (2002)
Ni–Co/Al–Mg–O	69.4	Zhang <i>et al.</i> (2009)

Par ailleurs, une étude menée par Oemar *et al.*, (2016) sur le MDR sur un catalyseur à base de Ni supporté sur un polymère SBA-15 et ayant le La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme promoteur montre des énergies d'activations de 43 kJ mol<sup>-1</sup> avec 1% et de 58 kJ mol<sup>-1</sup> avec 0% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Effet du temps de calcination du catalyseur

Trois catalyseurs ont été obtenus par calcination à 900°C pendant 1h, 3h et 12h. Cependant, avant leur calcination, ils ont été préparés selon le même procédé de la réaction à l'état solide amélioré décrit précédemment. L'étude des performances catalytiques de ces trois solides est effectuée sur 0.3g de catalyseur Ni-UGSO à 840°C avec un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1.2. Les résultats obtenus, présentés dans la Figure 3.42, montrent que les performances du catalyseur calciné à 900°C sont similaires à ceux du catalyseur traité pendant 12h à la même température. Par ailleurs, le catalyseur ayant subi 1h de traitement thermique à 900°C donne les meilleures performances. Donc 1h de calcination serait suffisant pour obtenir un catalyseur donnant des conversions de CH<sub>4</sub> dépassant les 95%.

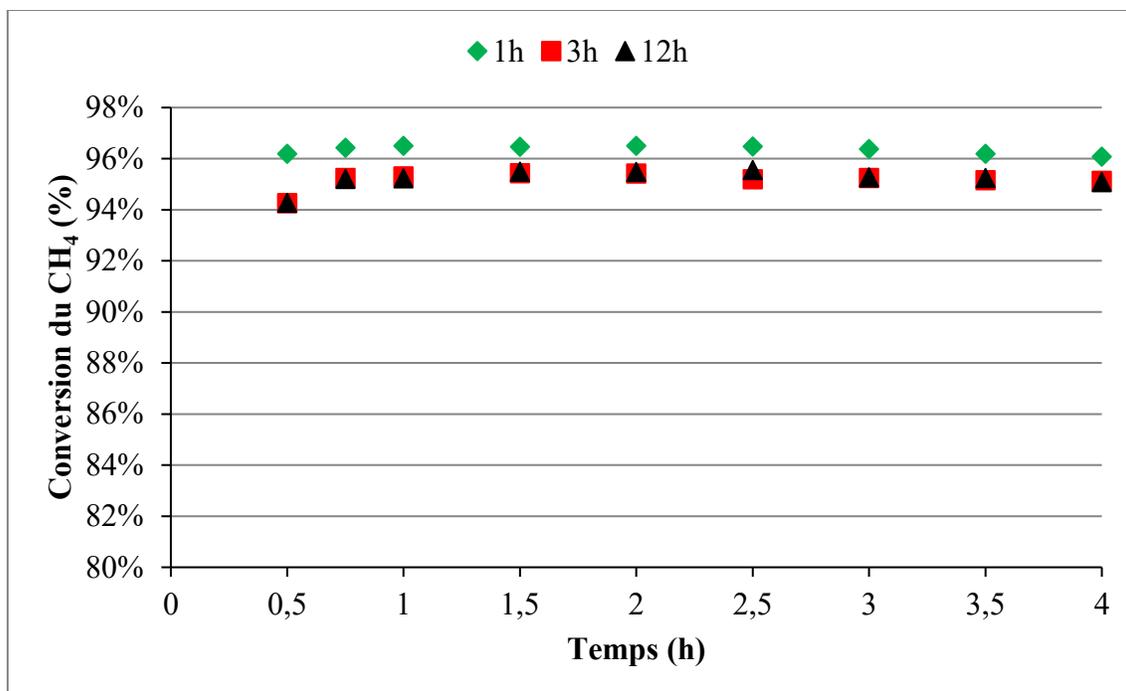


Figure 3.42: Conversions des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h.

L'examen des DRX de ces catalyseurs (Figure 3.43) indique que plus le temps de calcination augmente plus les pics à  $2\theta = 43^\circ$  et  $63^\circ$  (2 des 4 pics représentatifs du catalyseur) deviennent aigus et apparents. Ces indications ainsi que celles des surfaces spécifiques présentées dans la Figure 3.44 vont dans le même sens confirmant ainsi l'effet de l'exposition prolongée du catalyseur au traitement thermique sur la taille des particules. Les meilleures performances obtenues par le catalyseur calciné pendant 1h sont donc reliées à sa surface spécifique plus élevée par rapport aux deux autres. Le tout résulte en une économie non négligeable lors de la fabrication du catalyseur.

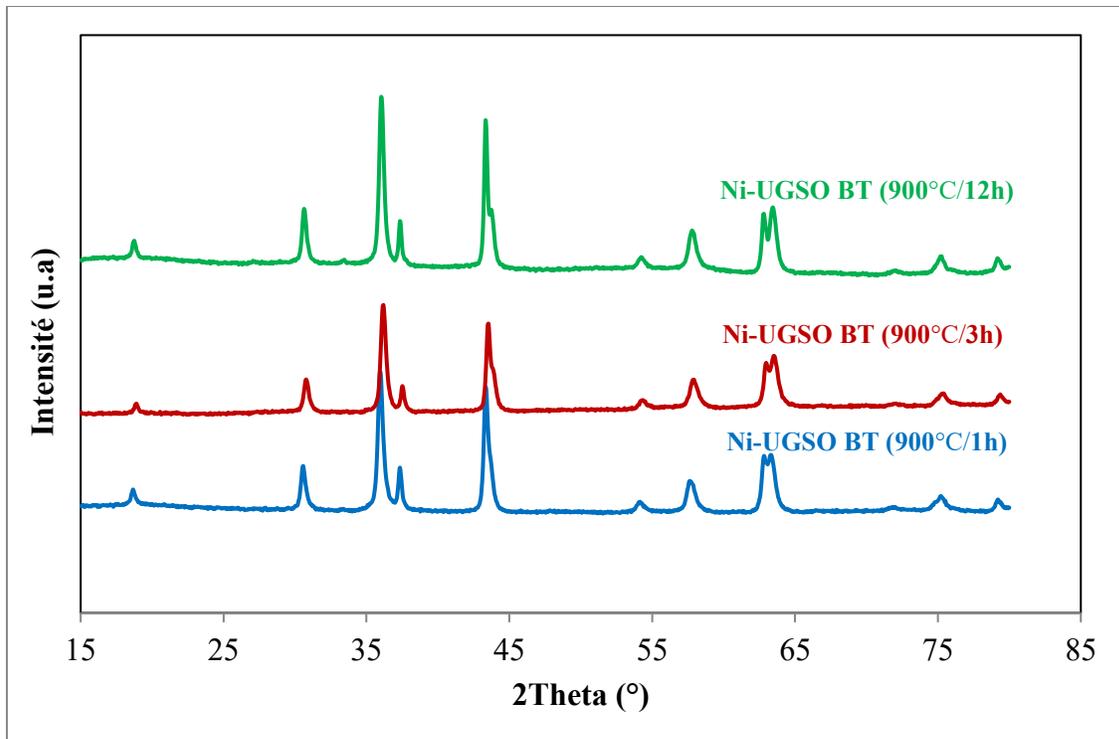


Figure 3.43: DRX des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h.

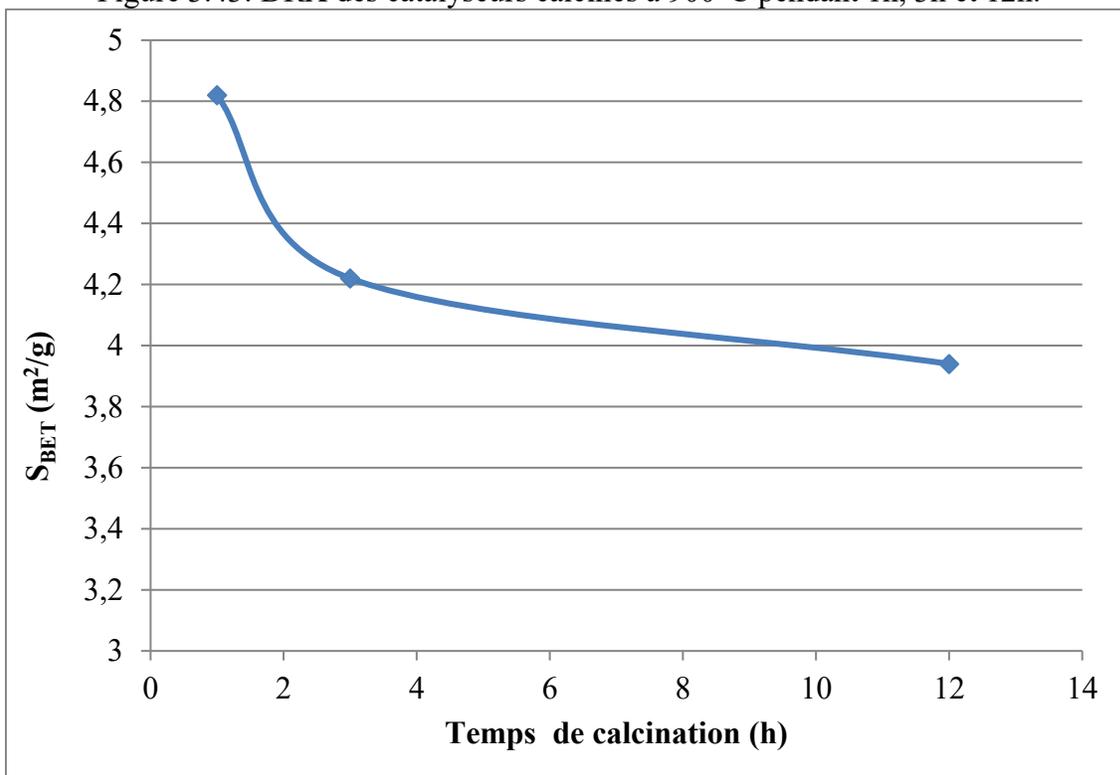


Figure 3.44: Surfaces spécifiques des catalyseurs calcinés à 900°C pendant 1h, 3h et 12h.

### Effet de la représentativité des lots du résidu minier UGSO

Dans l'éventuelle variation de la composition des constituants du résidu minier UGSO en fonction du temps, un deuxième lot d'UGSO, reçu en mai 2016 et noté UGSO-L2, a été comparé au 1er lot UGSO (reçu en septembre 2013) qui a été utilisé dans les travaux présentés dans ce mémoire et qui sera nommé dans cette partie UGSO-L1.

Comme indiqué dans le Tableau 3.7, l'analyse par ICP-MS montre clairement que les éléments constituant le résidu restent inchangés malgré la variation de leurs teneurs.

Tableau 3.7: Étude comparative des constituants de 2 lots d'UGSO (ICP-MS en wt (%))

	Fe	Mg	Al <sub>3</sub>	Ca	Mn	V <sub>5</sub>	Ti <sub>2</sub>	Cr	Zn
<b>UGSO-L1</b>	31.11	17.98	5.23	1.28	1.68	1.46	0.49	0.47	0.01
<b>UGSO-L2</b>	34.04	21.09	6.84	1.58	1.82	1.71	0.52	0.56	0.01
<b>Écart (%)</b>	9.44%	17.32%	30.70%	24.13%	8.24%	16.74%	5.38%	18.50%	0.00%

Les motifs DRX (Figure 3.45) montrent que, si la structure du lot 2 d'UGSO (UGSO-L2) montre une structure différente par rapport à celle du 1<sup>er</sup> lot (UGSO-L1), elle est cependant identique à celle du premier lot calciné à 900°C/12h (UGSO-L1\_Cal.). Ceci laisse supposer que le deuxième lot avait possiblement subi une calcination supplémentaire avant sa récupération pour disposition; ce qui pourrait expliquer éventuellement la variation de la composition observée (Tableau 3.7).

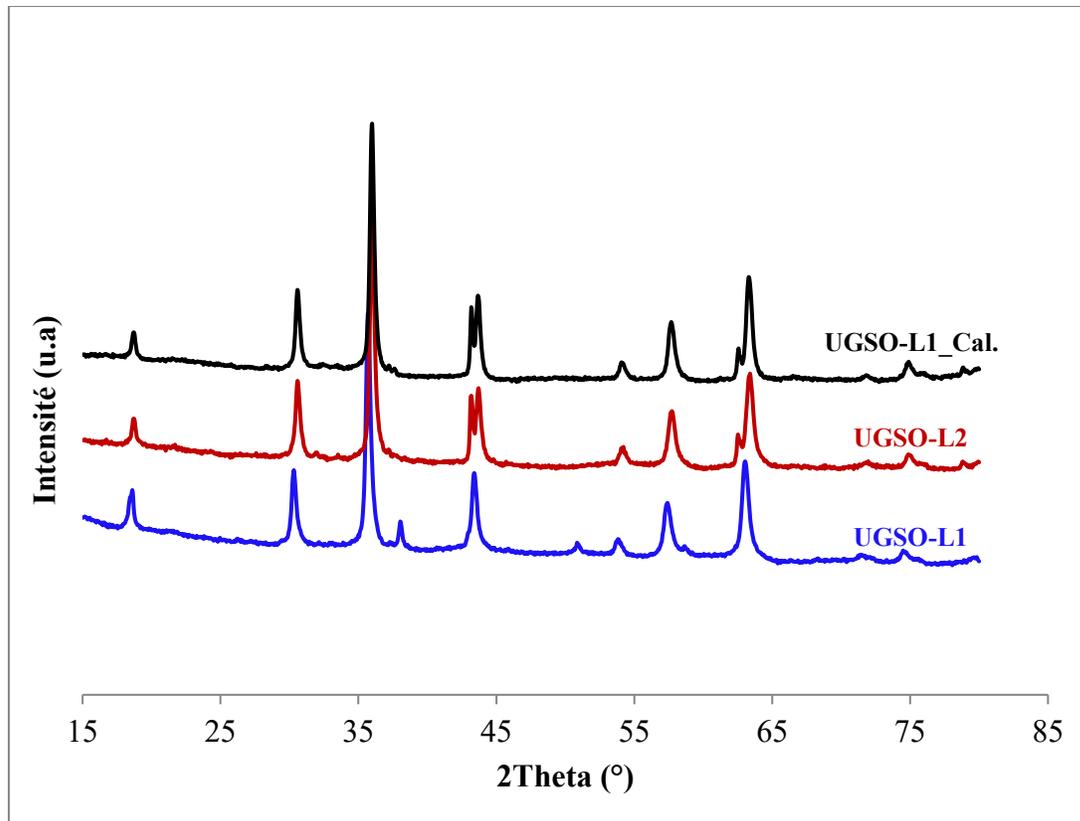


Figure 3.45: DRX des 2 lots d'UGSO comparés à celui de l'UGSO L1 calciné à 900°C/12h

Les catalyseurs correspondants Ni-UGSO-L1 et Ni-UGSO\_L2 ont été préparés selon le même protocole de la Figure 2.5, à l'exception que la calcination a été effectuée pendant 1h.

Les DRX de deux catalyseurs (Figure 3.46) montrent quel que soit le lot utilisé, le catalyseur obtenu par ajout du Ni comme métal actif présente la même structure (une légère différence est observée pour le pic à  $2\theta = 63.45^\circ$ )

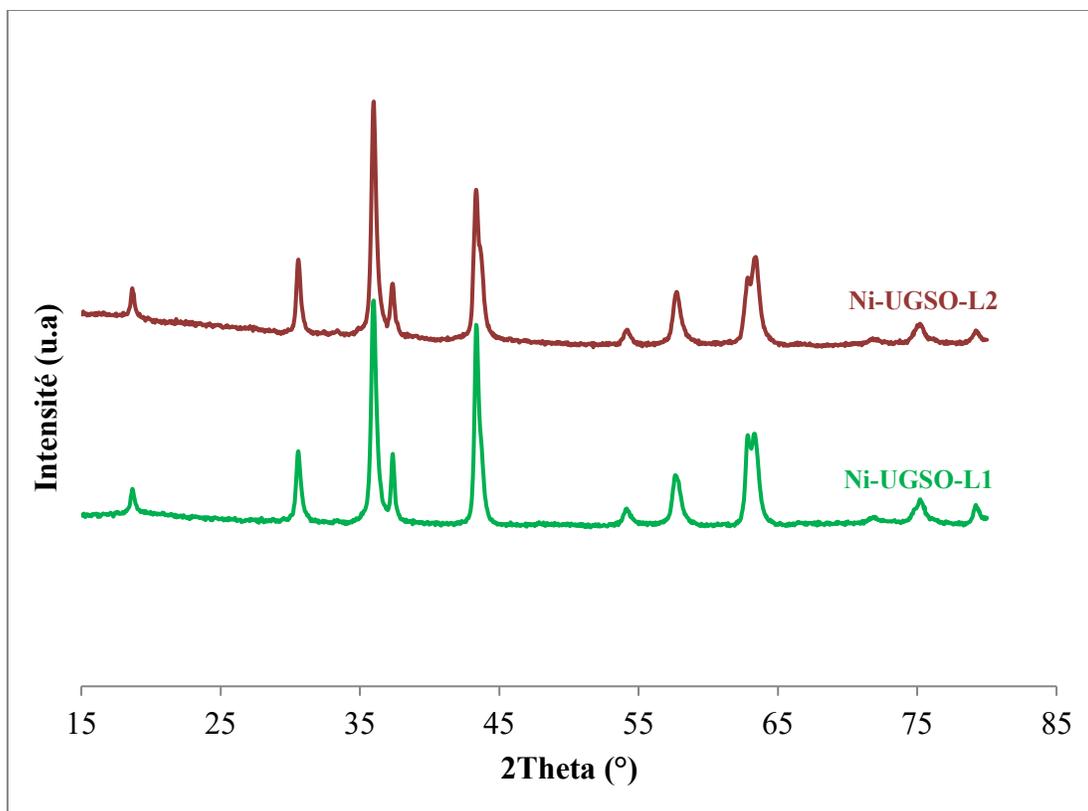


Figure 3.46: DRX des catalyseurs Ni-UGSO issus des 2 lots calcinés à 900°C pendant 1h

Les réactions de reformage ont été effectuées à 840°C sur 0,3g de Ni-UGSO-L1 ou L2 calcinés à 900°C/1h en utilisant un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.2$  (débit total de 17 mL/min et un GHSV de 3400 mL/h.gcat). Les résultats obtenus (Figure 3.47) montrent que les deux catalyseurs présentent les mêmes conversions du  $\text{CH}_4$ . La comparaison de ces deux lots de résidu (mêmes composants chimiques même si leurs teneurs diffèrent) montre que les performances catalytiques du catalyseur Ni-UGSO sont indépendantes du lot utilisé.

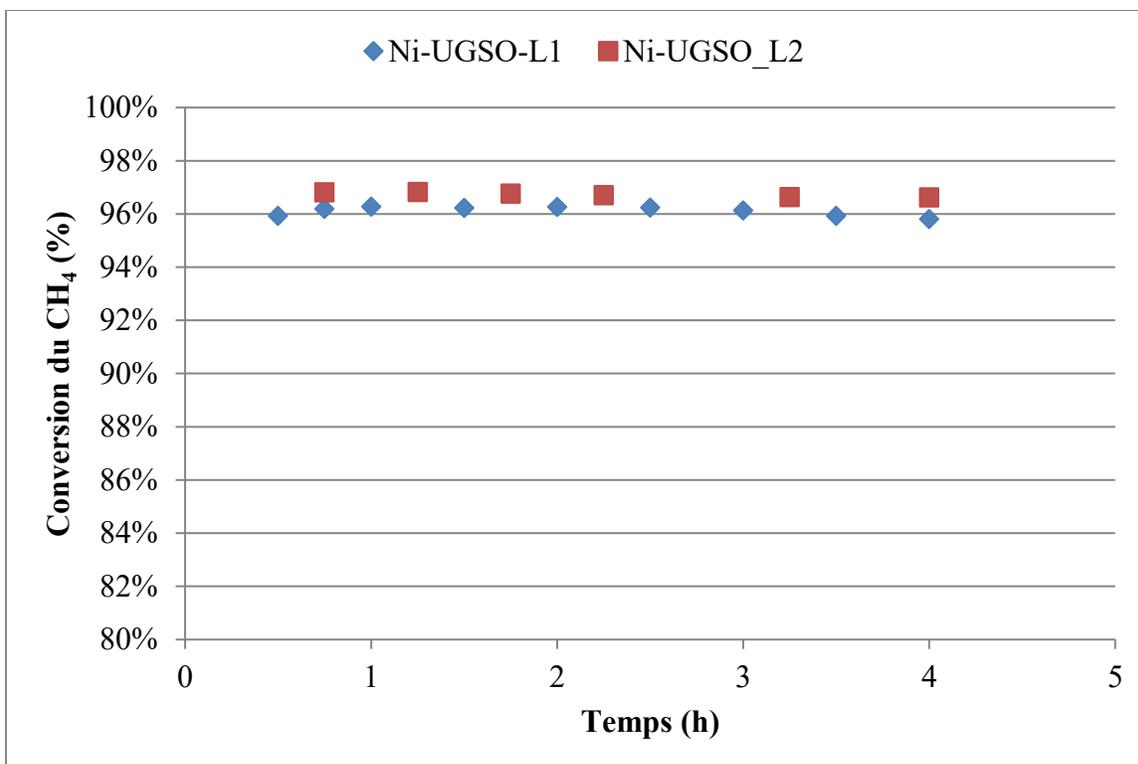


Figure 3.47 : Évolution des conversions du CH<sub>4</sub> en fonction du temps : comparaison des catalyseurs Ni-UGSO-L1 et Ni-UGSO-L2 (0.3g Ni-UGSO calciné à 900°C/1h, 840°C, 4h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1.2, débit total de 17 mL/min et un GHSV de 3400 mL/h.gcat)

### 3.2.3 Ni-UGSO : catalyseur pour le reformage mixte du CH<sub>4</sub> (MMR)

#### Performances catalytiques du Ni-UGSO lors du MMR

Un deuxième lot de catalyseur Ni-UGSO L2 (du 1<sup>er</sup> lot d'UGSO) a été préparé pour cette expérience en utilisant le même procédé tel que décrit ci-dessus. Une étude préliminaire du MMR a fait l'objet d'une optimisation du ratio H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> pour un ratio CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> constant de 0.97 sur 0.3g de Ni-UGSO L2 pendant 4h à 810-840°C (Figure 3.48). L'essai 0 (810°C) correspond au test précédent du MDR (Ni-UGSO (0.3g, 0.98, 810°C/4h)). Contrairement au faible ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (0.06) qui montre une conversion moyenne de 93%, le ratio à 0.37 montre la conversion moyenne la plus faible de 69%. Cependant, le ratio intermédiaire de 0.14 donne des résultats identiques à ceux obtenus lors du MDR.

Les DRX de ces catalyseurs usés (Figure 3.49) montrent qu'ils présentent tous des structures identiques à celles précédemment observées pour des catalyseurs usés obtenus après les tests de MDR. Cependant, une exception peut être notée pour le catalyseur utilisé en présence du faible ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (0.06) par l'apparition d'un pic de carbone à  $2\theta = 26-27^\circ$ . Celui-ci est

caractéristique du carbone pyrolytique. Les analyses MEB-EDX des Figures 3.50, 3.51 et 3.52 confirment ce résultat par l'apparition d'un pic du carbone à l'EDX et des "boudins" de carbone au MEB.

Ce résultat indique que la conversion du CH<sub>4</sub> de 93% obtenue avec le faible ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> est due, en partie, à la réaction de décomposition du méthane avec formation du carbone ( $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ). Cependant, la faible conversion obtenue avec le ratio 0.37 pourrait indiquer que, dans de telles conditions "d'excès" d'H<sub>2</sub>O (oxydant), le système réactionnel devient moins réducteur (diminution du ratio Ni<sup>0</sup>/NiO). En effet, l'équilibre oxydo-réduction entre le Ni métallique et l'oxyde de Ni ( $\text{Ni} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NiO}$ ), se produisant le long du test, pourrait se déplacer vers la droite expliquant ainsi les faibles performances obtenues. Quant au ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 0.14, il semblerait être une valeur convenable donnant des performances adéquates. Y aurait-il une autre valeur optimale ?

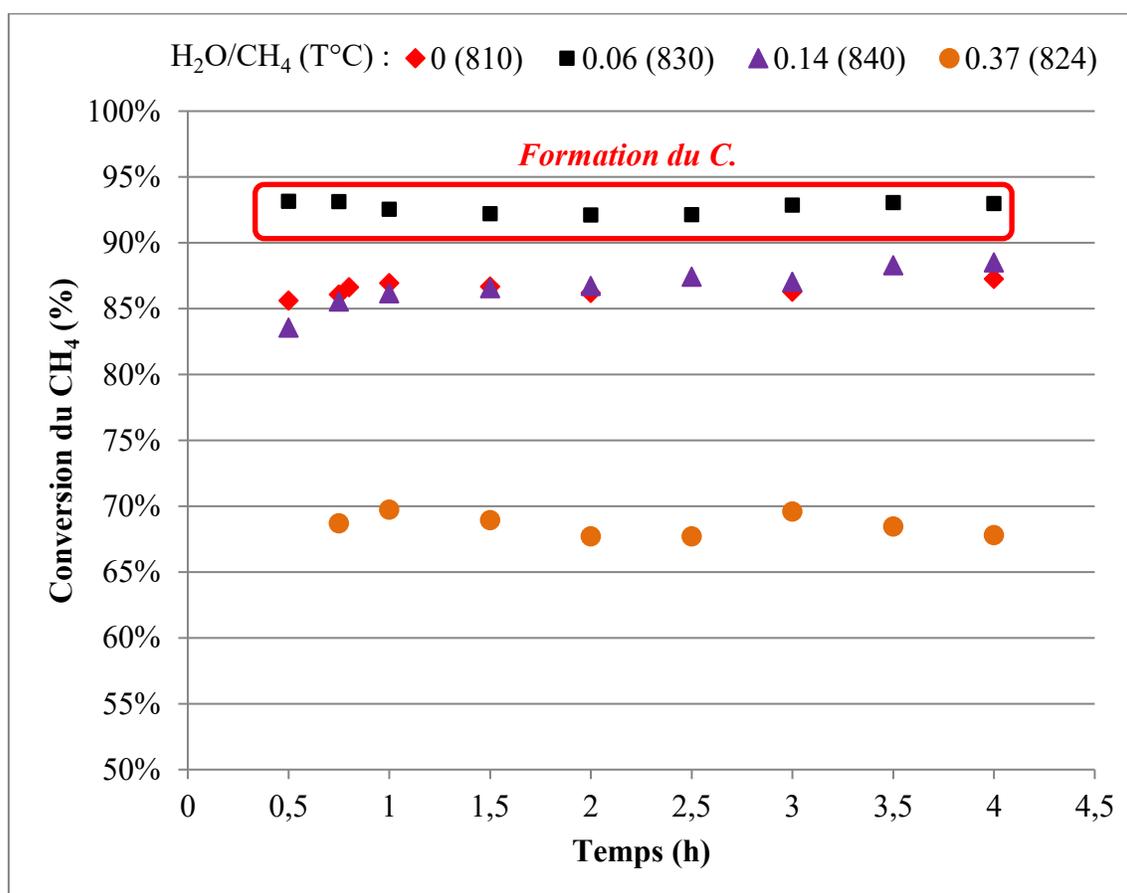
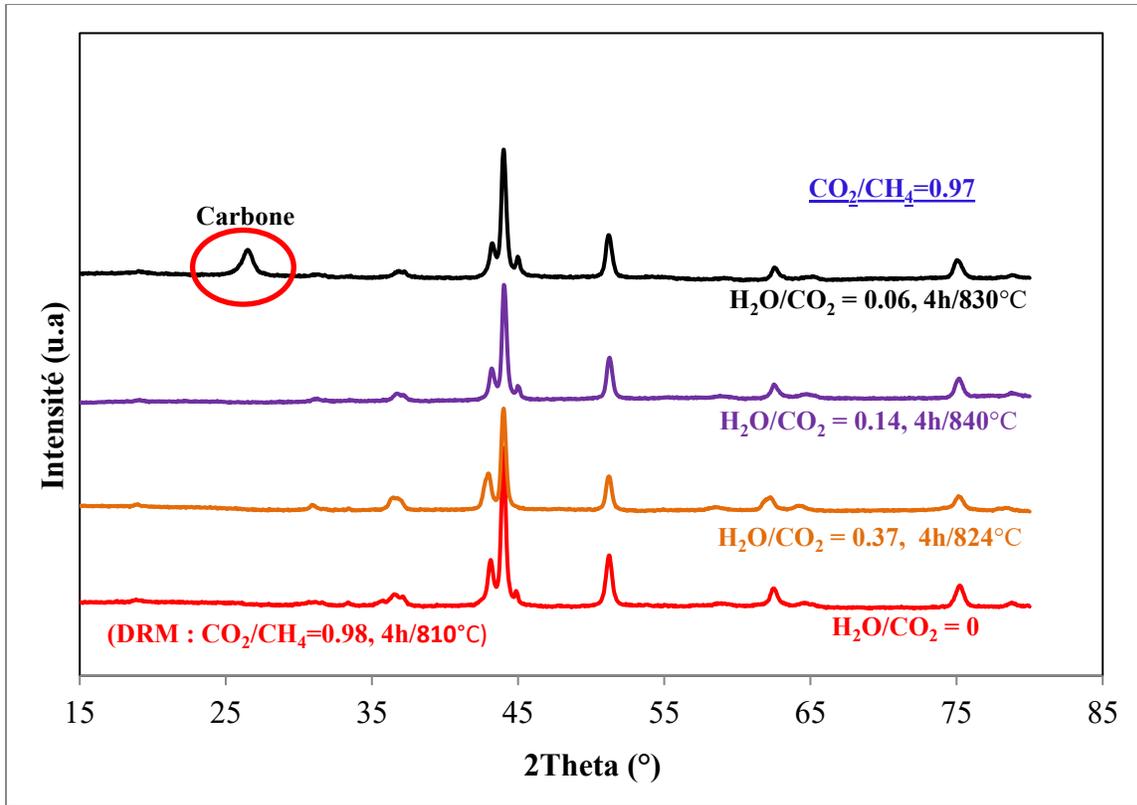
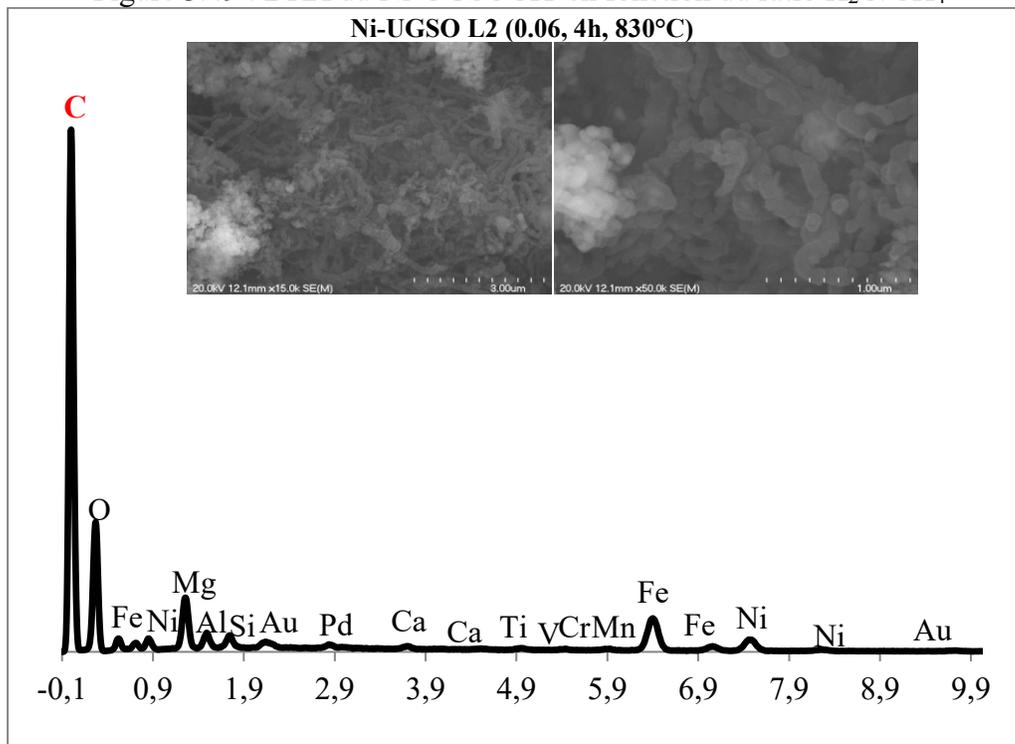


Figure 3.48 : Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub>, en fonction du ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> lors reformage mixte du CH<sub>4</sub> sur Ni-UGSO

Figure 3.49 : DRX du Ni-UGSO AT en fonction du ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ Figure 3.50 : MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.06$

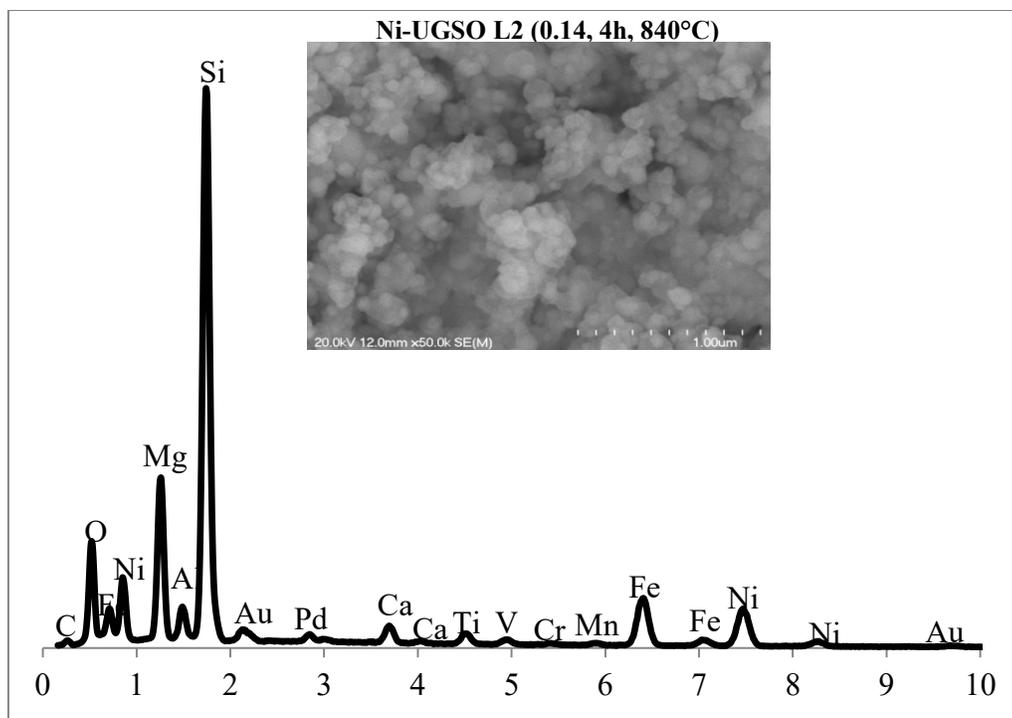


Figure 3.51 : MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio  $H_2O/CH_4 = 0.14$

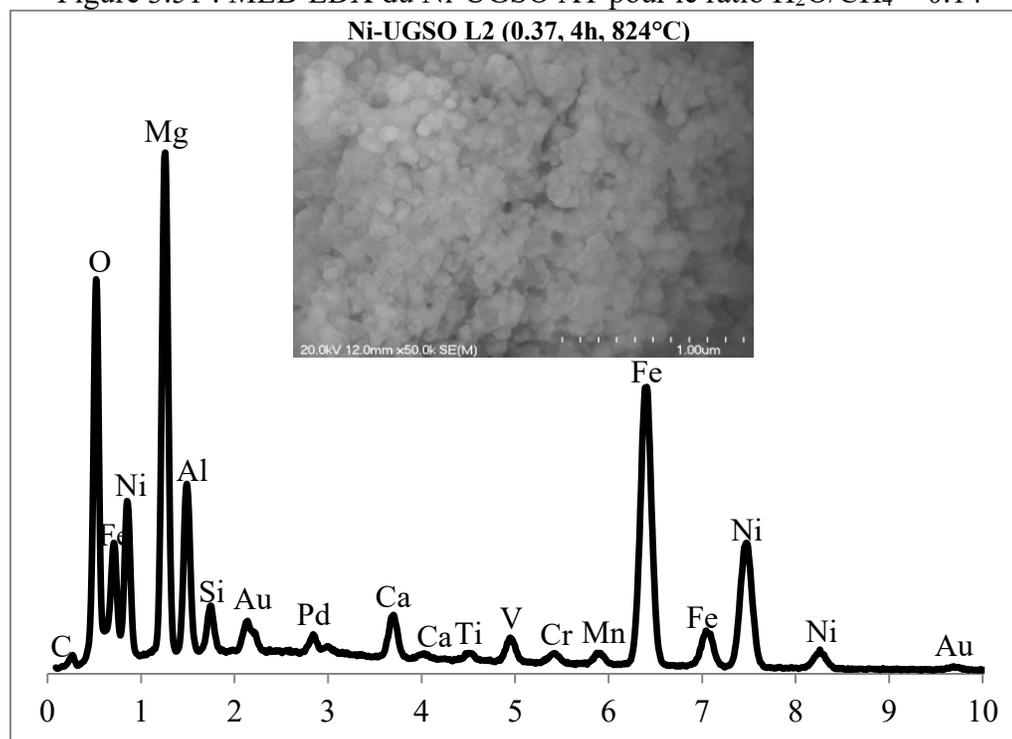


Figure 3.52 : MEB-EDX du Ni-UGSO AT pour le ratio  $H_2O/CH_4 = 0.37$

### Évaluation de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO par MMR.

La stabilité du catalyseur a été validée en utilisant un ratio  $H_2O/CH_4 = 0,14$  et  $CO_2/CH_4 = 0,97$  (débit total de 16 mL/min) sur 0,3g de Ni-UGSO L2 pendant 74h. Trois plateaux de températures de réaction (828, 847 et 896°C) couvrent ces 74 heures.

La Figure 3.53 montre que la conversion du méthane reste stable à chaque palier de température, montrant ainsi la stabilité du catalyseur Ni-UGSO. Il est à noter que la conversion du méthane augmente avec la température puisque la réaction de reformage à sec est endothermique, favorisé ainsi par l'augmentation de la température.

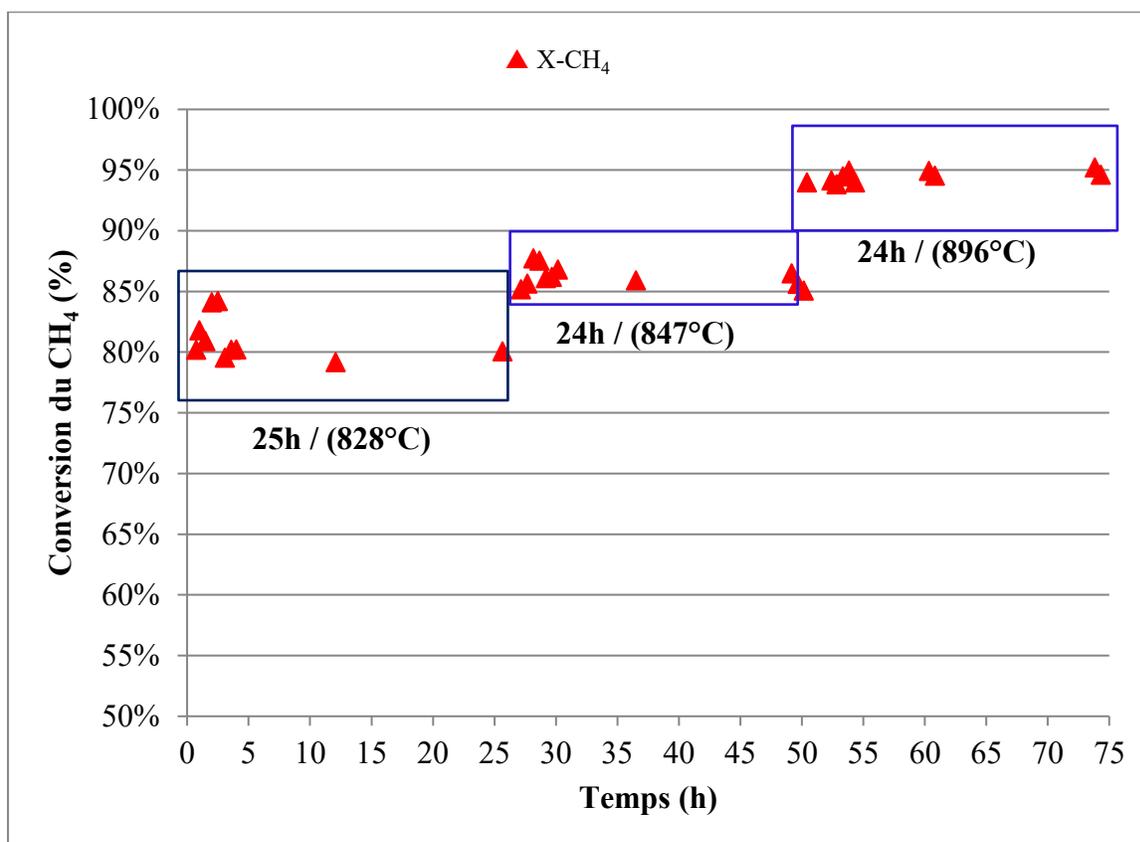


Figure 3.53 : Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub> lors de l'étude de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO au MRM

En se référant à la Figure 3.54, le DRX du catalyseur Ni-UGSO utilisé pendant ces 74 heures de réaction, montre qu'il a la même structure que celui utilisé pendant 4h dans les mêmes conditions sans aucun dépôt de carbone comme illustré par les analyses MEB-EDX (Figure 3.55).

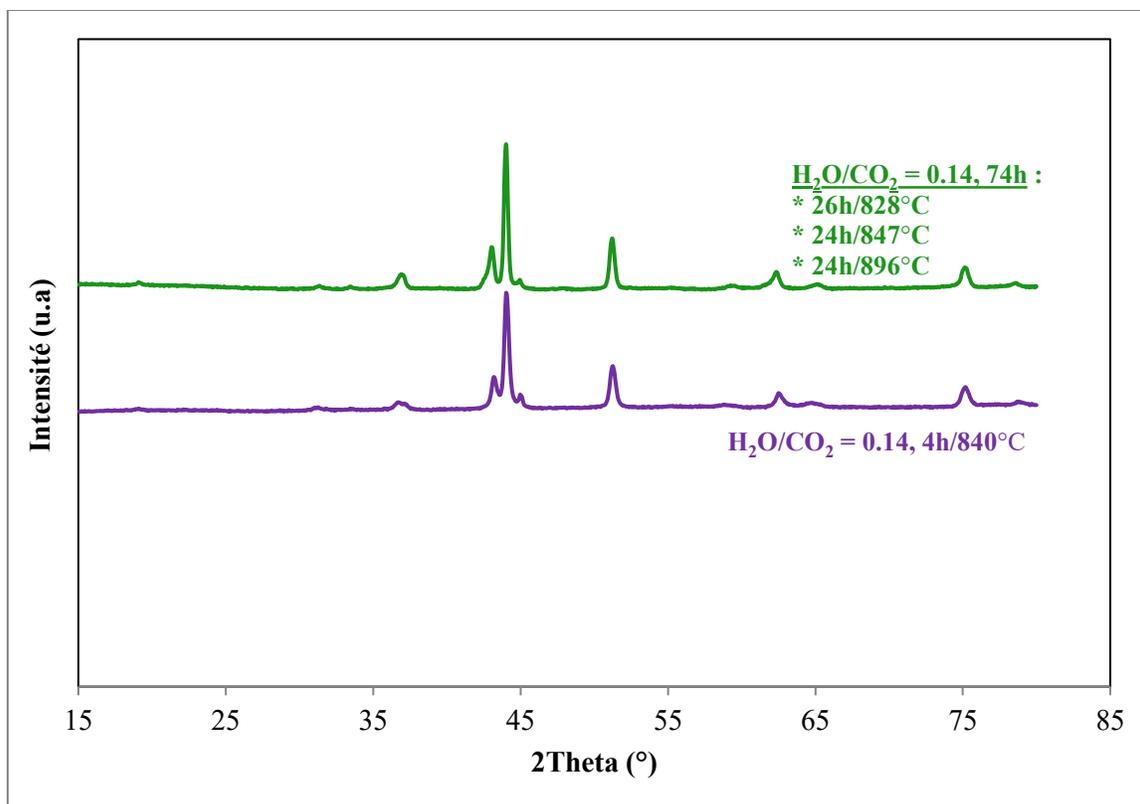


Figure 3.54: DRX des Ni-UGSO AT usés (4h et 74h) pour le ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.14$

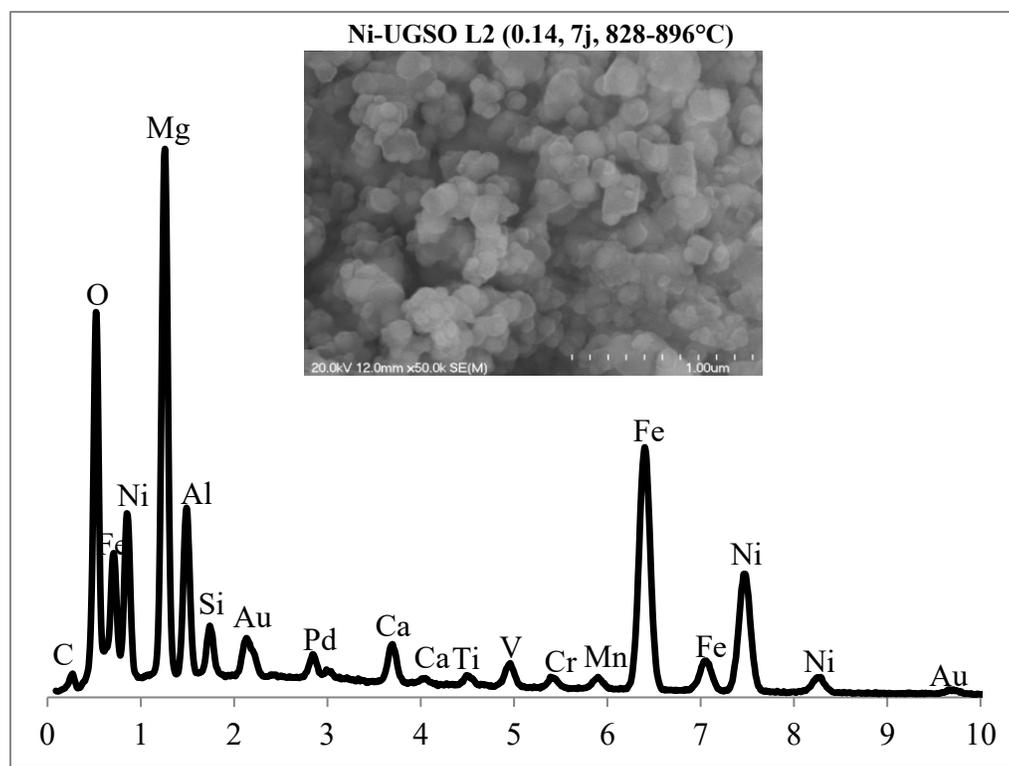


Figure 3.55 : MEB-EDX du Ni-UGSO AT usé (74h) pour le ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 0.14$

### 3.2.4 Ni-UGSO : catalyseur pour le vaporeformage du CH<sub>4</sub> (SMR)

Le SMR sur des catalyseurs à base de Ni est actuellement la réaction la plus appropriée et la plus utilisée industriellement pour la production d'hydrogène. Cependant, le ratio Vapeur ou Steam/Carbone (S/C) est un paramètre de processus pertinent. Ainsi, un ratio S/C élevé peut aider à augmenter le rendement de l'H<sub>2</sub>, en modifiant par conséquent l'équilibre de la réaction du WGS. En outre, l'excès de vapeur s'est révélée bénéfique pour gazéifier une partie des dépôts carbonés à la surface du catalyseur, et par conséquent, améliorer la transformation du carbone en gaz et la réduction partielle de la désactivation du catalyseur (Bimbela *et al.*, (2012), Rostrup-Nielson (1984)). D'autre part, l'utilisant d'un ratio S/C très élevé ne convient pas en ce qui concerne le rendement énergétique du procédé. La quantité d'énergie requise pour évaporer et chauffer l'eau jusqu'à la température de réaction peut compromettre la viabilité du processus. D'où le défi à relever pour ce nouveau catalyseur est d'étudier ces performances catalytiques avec un ratio S/C stœchiométrique.

#### Évaluation de la stabilité du catalyseur Ni-UGSO par SRM.

Un troisième lot de catalyseur Ni-UGSO L3 (du 1er lot d'UGSO) a été préparé pour cette expérience en utilisant le même procédé tel que décrit ci-dessus en utilisant de l'eau à la place de l'acétone. L'évaluation de la stabilité du catalyseur a été effectuée pendant 7 jours sur 0,5 g de Ni-UGSO L3 à 900°C avec un ratio molaire H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1.06.

Les résultats obtenus, présentés dans la Figure 3.56, montrent que, pendant les 7 jours de réaction, la conversion du méthane est restée stable autour de 98% avec un ratio H<sub>2</sub>/CO voisin de 3. Pendant toute la durée du test, en présence du nouveau catalyseur Ni-UGSO, la réaction se déroule ainsi à l'équilibre thermodynamique.

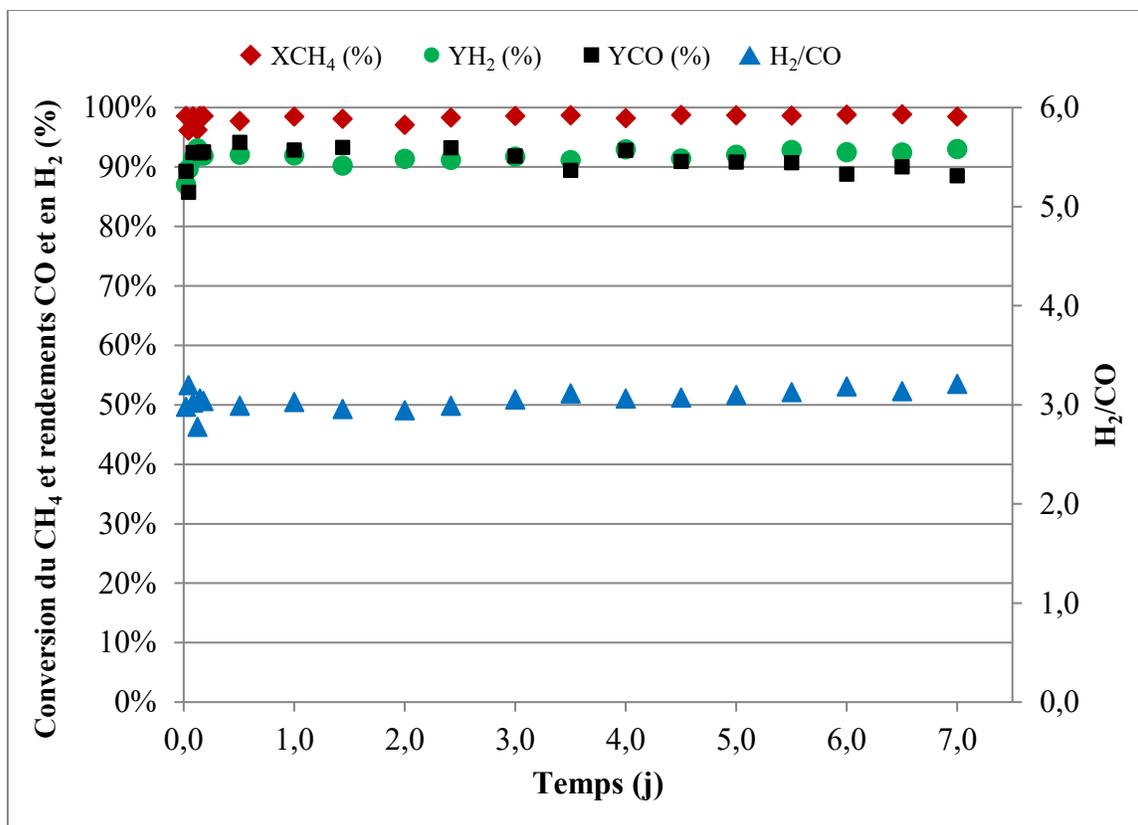


Figure 3.56 : Évolution de la conversion du CH<sub>4</sub>, du rendement en H<sub>2</sub> et en CO et du ratio H<sub>2</sub>/CO lors du vaporeformage du CH<sub>4</sub> sur Ni-UGSO (O/C = 1.06, GHSV = 4000 mL/h.gcat, 900°C)

Il est important de signaler que, aucune trace de carbone n'a été détectée sur le catalyseur utilisé, comme cela est illustré par les analyses de DRX (Figure 3.57) et MEB-EDX (Figure 3.58 et Figure 3.59).

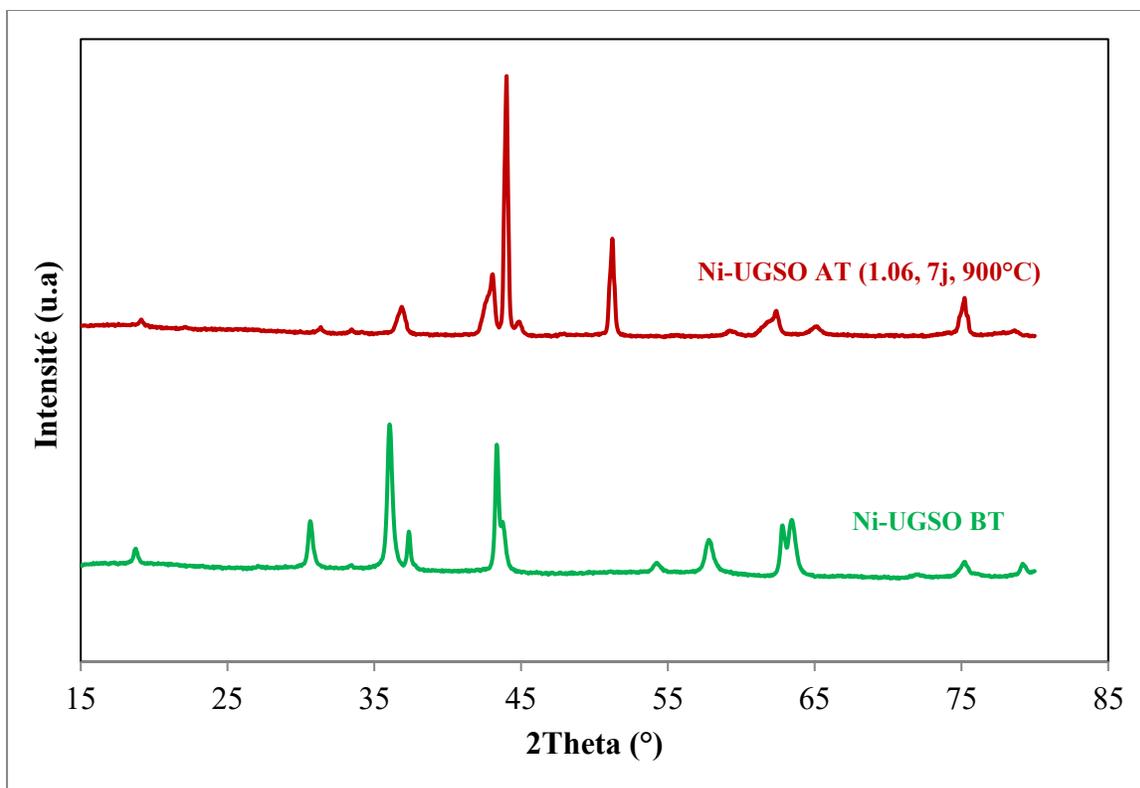


Figure 3.57 : DRX du Ni-UGSO utilisé pendant 7j lors du SMR comparé au catalyseur frais.

Il est à noter également que le petit pic de carbone observé dans l'EDX du catalyseur utilisé (Figure 3.59) est identique à celui du catalyseur frais (Figure 3.58). Comme mentionné dans la partie MDR, ce pic de carbone est attribué aux carbonates  $\text{CaCO}_3$ , aux traces de charbon restant utilisé au cours de l'étape de réduction du procédé UGS à RTFT. Il peut également être attribué au  $\text{CO}_2$  atmosphérique absorbé ou adsorbé. Cependant, les photos MEB montrent, par rapport au catalyseur frais (Figure 3.55), l'apparition de particules sphériques dans le catalyseur utilisé (Figure 3.56).

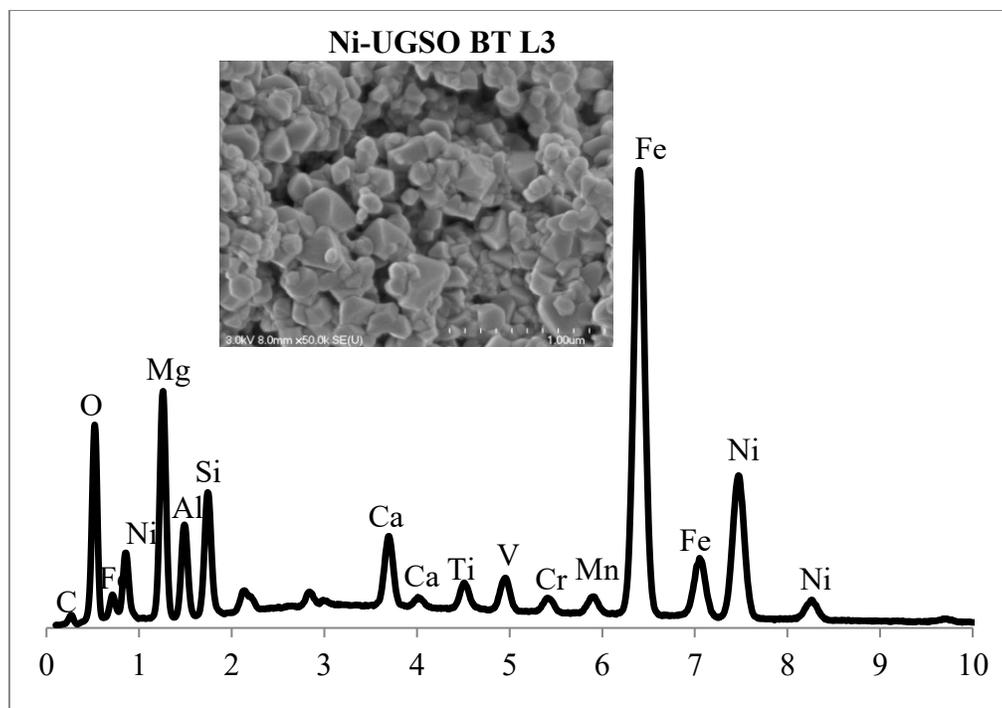


Figure 3.58 : MEB et EDX du Ni-UGSO frais.

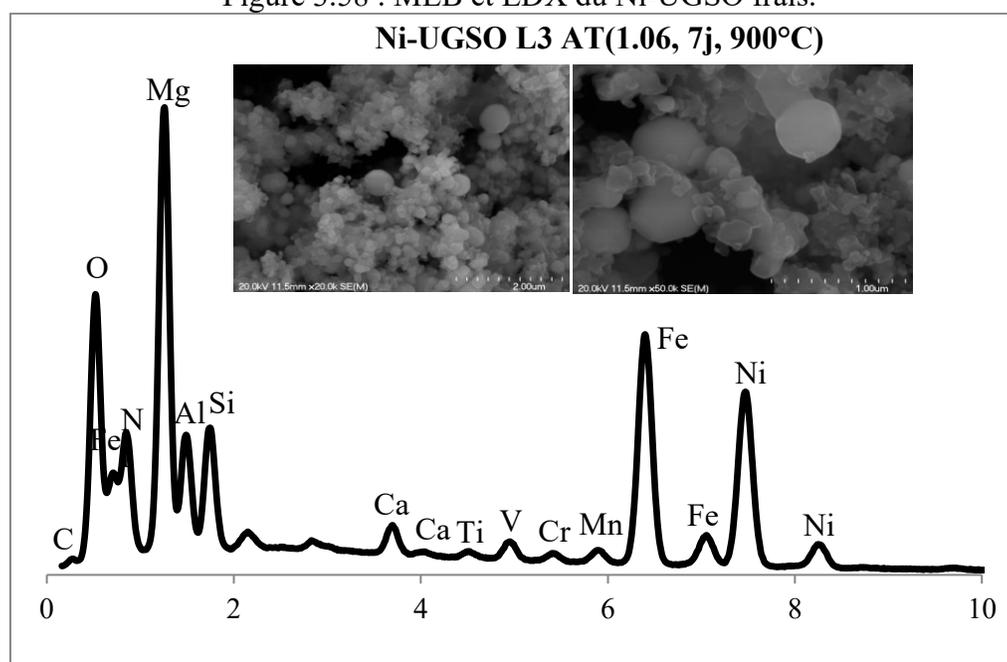


Figure 3.59 : MEB et EDX du Ni-UGSO utilisé pendant 7j lors du SRM.

L'analyse par étude cartographique de ce catalyseur (Figure 3.60 et Figure 3.61) indique que ces particules sont constituées essentiellement de Ni et de Fe. Comme décrit dans l'interprétation proposée lors du DRM, ces particules sphériques pourraient être des alliages Ni-Fe.

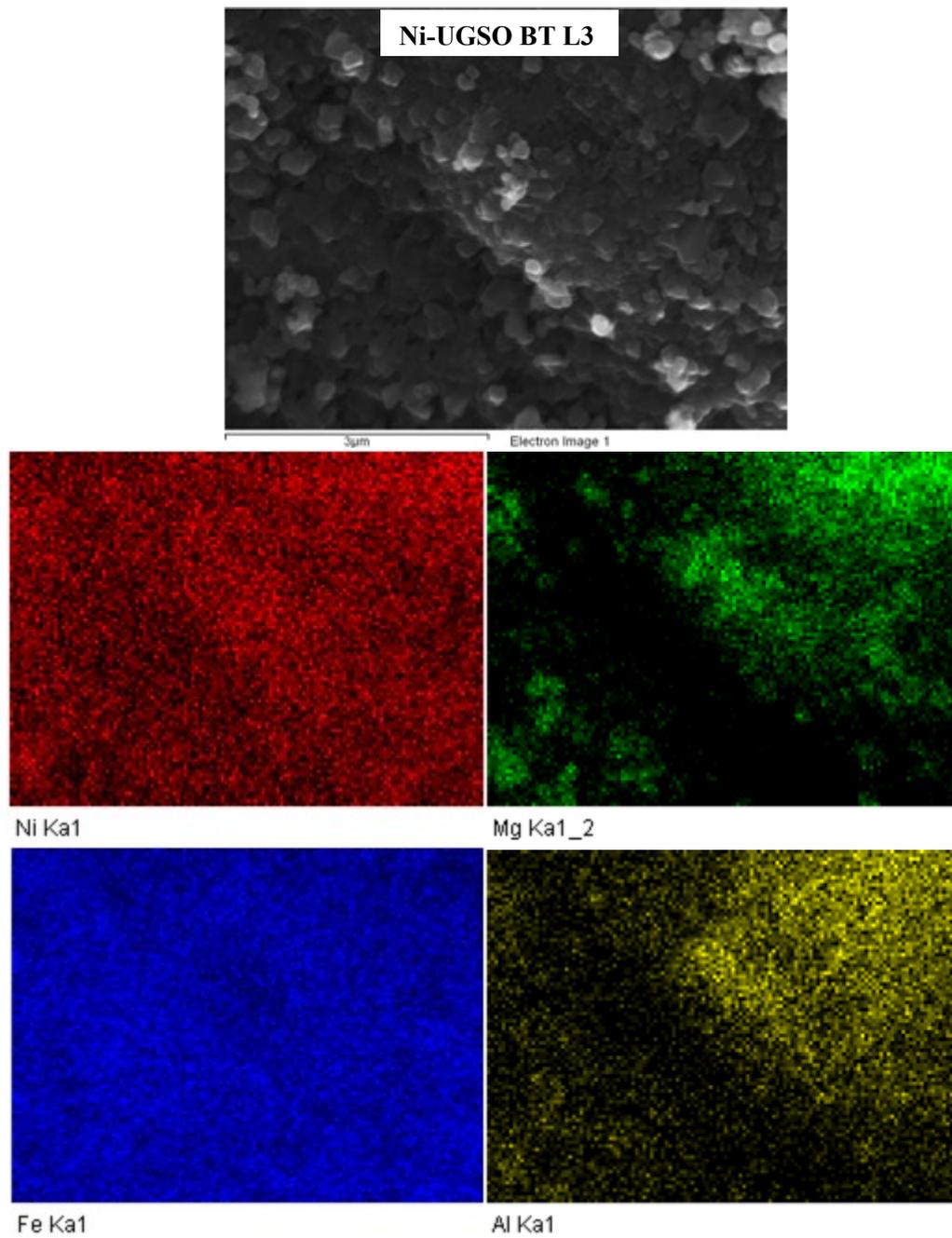


Figure 3.60 : Analyse cartographique du Ni-UGSO frais

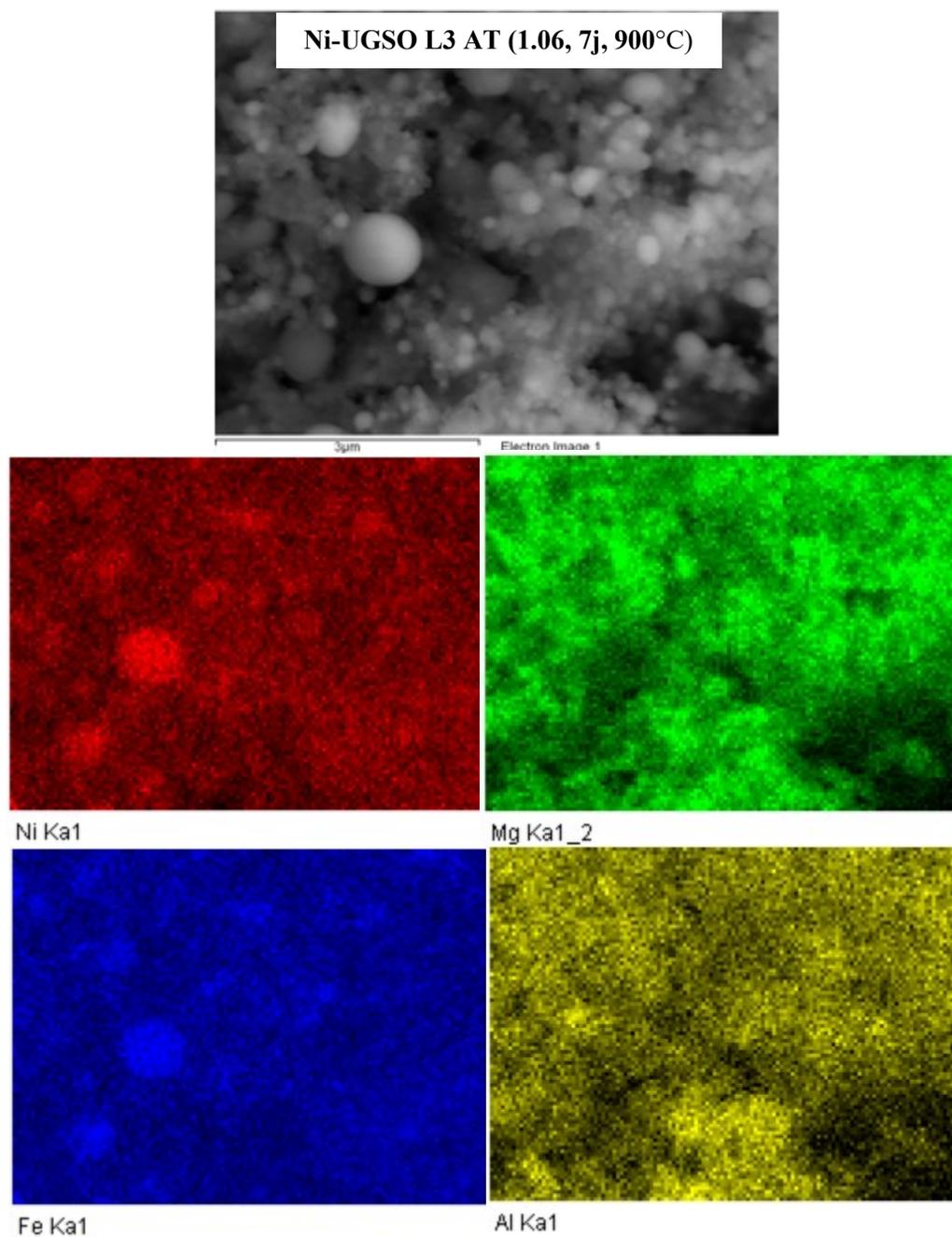


Figure 3.61 : Analyse cartographique du Ni-UGSO utilisé pendant 7j lors du SRM

## DISCUSSIONS

L'UGSO, un résidu minier à valeur négative, a été facilement converti (avec une forte valeur ajoutée) en un catalyseur à base de Ni (Ni-UGSO) selon une nouvelle méthode de réaction à l'état solide améliorée. Le résidu est constitué essentiellement d'oxydes de Fe, Mg, Al, Ca, Mn, V, Ti, Cr, Na, Si, K, P, Zr et Zn. Les éléments majoritaires concernent les  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que des structures spinelles tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{AlFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFeAlO}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  ainsi que des solutions solides de ces spinelles avec un excès de MgO. Le catalyseur Ni-UGSO obtenu montre, en plus de ces structures, l'apparition de nouvelles phases monoxydes NiO, MgO (solution solide NiO-MgO) et FeO ainsi que d'autres phases spinelles à bases de Ni telles que  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{FeNiAlO}_4$ .

La première application du nouveau catalyseur Ni-UGSO, illustrée dans le reformage du  $\text{CH}_4$  (à sec, humide ou mixte), a démontré des performances catalytiques équivalentes ou supérieures à celles obtenues avec des catalyseurs à base de Ni homologues décrites dans la littérature. De surcroît, aucun type de carbone n'a été détecté sur les catalyseurs usés.

L'ensemble de ces résultats prometteurs est attribué – comme il l'a été supposé au début du projet – aux différents éléments constitutifs du résidu minier UGSO malgré qu'ils ne soient pas catalytiquement actifs par eux-mêmes. En effet, par l'addition de Ni, différentes interactions peuvent être déclenchées de manière synergique entre les composants de l'UGSO avec le métal actif (Ni) conduisant à des performances catalytiques supérieures du résidu fonctionnalisé au Ni. La plupart de ces éléments, utilisés comme supports ou promoteurs, ont fait l'objet de plusieurs recommandations des études visant à réduire ou supprimer la formation de coke sur les catalyseurs à base de Ni. En plus de certains paramètres tels que la taille des particules du métal actif, l'interaction métal-support et la dispersion du métal actif, des effets positifs peuvent également être dus :

- Aux spinelles ou solutions de spinelles : il a été démontré que le Ni dans la structure du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  conduit à une stabilité catalytique élevée et une forte dispersion des particules métalliques contribuant ainsi à une activité catalytique élevée et une faible tendance à la formation de carbone. Ces conditions empêchent ou limitent la croissance des particules de Ni derrière la faible formation de carbone comme cela a été rapporté par des études récentes ([Abatzoglou et al., \(2011\)](#), [Salhi et al., \(2011\)](#), [Fauteux-Lefebvre et al., \(2011\)](#), [Achouri et al., \(2013\)](#)).

- À la présence de MgO : plusieurs études ont démontré ses effets positifs en tant que promoteurs ayant une basicité de Lewis significative et comme oxyde formant aisément une solution solide avec l'oxyde de Ni (MgO-NiO). D'une part, la présence de sites basiques de Lewis ( $O^{2-}$ ) (Hu et Ruckenstein, (1997)) renforcera la chimisorption de  $CO_2$  sur ces sites et le  $CO_2$  adsorbé réagit avec le carbone (déplacement de l'équilibre de la réaction de Boudouard vers le CO ( $CO_2 + C + \rightarrow 2CO$ )) favorisant ainsi la réaction d'élimination du coke, ce qui réduit considérablement le dépôt du carbone de surface (Xu *et al.*, (2013)). D'autre part, Son *et al.*, (2014) ont signalé que, avec sa capacité de stockage d'oxygène, le MgO peut enlever le carbone formé sur la surface d'un catalyseur par son oxydation avec de l'oxygène libéré. L'activité élevée de nickel et la résistance au carbone sont également attribuées à la formation d'une solution solide de NiO dans MgO. Wang *et al.*, 2006 expliquent que la solution solide NiO-MgO pourrait comporter deux principales phases : Une solution solide NiO-MgO avec une teneur en Ni élevée dans la couche externe et une solution solide NiO-MgO à très faible teneur en Ni dans la masse. Ainsi, les particules de Ni peuvent diffuser de la couche extérieure vers la couche la plus profonde afin de former une structure plus stable à haute température, ce qui empêche le frittage des particules de nickel pour les réactions à haute température. En outre, Hu et Ruckenstein, (1997) indiquent que, en raison de la forte interaction entre le  $Ni^0$  et le MgO, la coalescence ou l'agrégation de Ni, qui stimule la formation de carbone, est inhibée. Cette forte interaction entre le  $Ni^0$  et le MgO pourrait également affaiblir le caractère donneur du Ni, ce qui empêche ainsi la dismutation de CO. Bradford *et al.*, (1999 a) ont montré que le catalyseur Ni/MgO est à la fois actif et stable pendant 44h de reformage à sec du  $CH_4$ . De telles performances et la résistance au dépôt de coke ont été attribuées à la formation d'une solution solide de MgO-NiO en raison de la forte dissolution du NiO dans MgO. Cette solution partiellement réductible est censée stabiliser les surfaces Ni réduits et améliorer la résistance aux dépôts de carbone. De même, les bonnes performances catalytiques du spinelle Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtenues par l'addition de MgO au système Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est attribué à une plus grande capacité d'adsorption de  $CO_2$  due à l'augmentation de la densité des sites basiques de Lewis à la surface du catalyseur (Ranjbar *et al.*, (2012), Fakeeha *et al.*, (2014)).

- À la présence d'autres promoteurs : [Juan-Juan et al. \(2006\)](#) ont montré que K facilite la réduction des espèces Ni par H<sub>2</sub> due au changement dans l'interaction entre les espèces métalliques et le support de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [Vijay et al., \(2014\)](#) ont également montré qu'une forte dispersion du Ni sur le TiO<sub>2</sub> a permis des conversions de CH<sub>4</sub> de 86% et 92% à 700°C, respectivement, en reformage à sec et à la vapeur et sans dépôt appréciable de carbone. Parmi la majorité des promoteurs étudiés, seul le vanadium V pourrait avoir des effets négatifs. En effet, [Valentini et al., \(2003\)](#) ont montré que la quantité de carbone formée est fonction de la teneur en vanadium lors du reformage à sec du CH<sub>4</sub> sur des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats indiquent que le dopage au V empêche la formation de la phase spinelle (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et augmente la vitesse de décomposition du CH<sub>4</sub>.

Ainsi, les performances catalytiques exceptionnelles observées dans cette étude en utilisant le Ni-UGSO, nouvellement formulé, peuvent être interprétées selon l'approche suivante (Figure 3.62) :

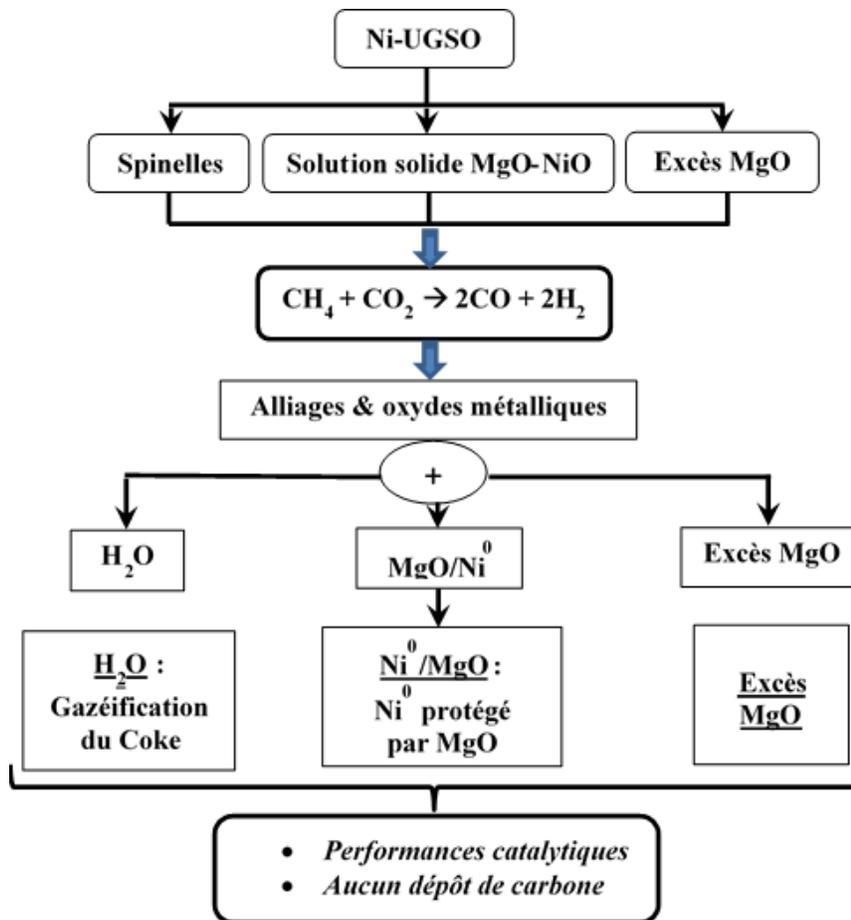


Figure 3.62: Explication mécanistique des performances catalytiques de Ni-UGSO

---

Sous les conditions réductrices du reformage à sec du  $\text{CH}_4$  (production de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}$ ), les phases spinelles se transforment en alliages métalliques et en espèces métalliques (principalement  $\text{Ni}^0$ ) avec libération simultanée de molécules d'eau. En même temps, dans les conditions de réaction, l'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  ne peut subir de réduction. Son caractère basique ainsi que l'effet des différents promoteurs pourraient être un des facteurs expliquant l'absence de formation de carbone. Par ailleurs, cette absence de carbone pourrait également être le résultat du phénomène de sa gazéification par l'eau si un dépôt se formait. Quant à l'activité et à la stabilité du catalyseur, avec une faible énergie d'activation, elles pourraient être attribuées à la disponibilité du nickel métallique qui se trouve protégé par l'oxyde de magnésium en solution solide avec  $\text{NiO}$  ( $\text{NiO-MgO}$ ).

Le nouveau catalyseur  $\text{Ni-UGSO}$  montre également des performances catalytiques extraordinaires lors du reformage à la vapeur du  $\text{CH}_4$ . Afin d'obtenir une conversion voisine à celle de l'équilibre, le procédé de SRM est réalisé avec un rapport molaire de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  dans les conditions stœchiométriques des réactifs. Le ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenu de 3 indique que la réaction se déroulait proche de l'équilibre. Ce résultat montre également la robustesse du catalyseur et si jamais il y avait formation du carbone, celui-ci se gazéifie simultanément en présence d'eau. Des performances similaires ont été obtenues lors du reformage mixte du  $\text{CH}_4$ . Cependant, l'effet négatif de l'eau, se manifestant sur la diminution des performances observées, lors de l'augmentation du ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , est probablement dû au caractère de plus en plus oxydant du milieu faisant passer le  $\text{Ni}^0$  en  $\text{NiO}$  moins actif.

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'originalité de ce projet réside dans la valorisation d'un résidu minier à valeur zéro ou même négative (oxyde UGS : UGSO) en un produit chimique ayant des propriétés catalytiques uniques, en fonction du métal actif utilisé, avec une forte valeur ajoutée. En utilisant le nickel (Ni) comme métal actif, développer une méthode de préparation d'un catalyseur Ni-UGSO et son application au reformage des hydrocarbures sont les deux principaux défis systémiques fixés au début de ce travail.

- Concernant le volet préparation de Ni-UGSO, une attention particulière a été portée sur les méthodes de préparation des spinelles. Un procédé amélioré de la méthode de réaction à l'état solide a été développé. Ce nouveau procédé a été validé par la production du spinelle nickel de ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  à partir de l'hématite pure  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ainsi, dans ce nouveau procédé de la méthode de réaction à l'état solide, les catalyseurs  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et Ni-UGSO ont été conçus par un simple broyage, dans un mortier, du précurseur de Ni (Nitrate de nickel hexahydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (pour  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) ou de l'UGSO (pour Ni-UGSO). Le mélange s'effectue en un temps très court (de 2 à 10 min par rapport à 30 min minimum dans la littérature) en utilisant une infime quantité de solvant organique (acétone) qui sera remplacé par de l'eau. Le mélange ainsi obtenu est séché à  $105^\circ\text{C}$  puis calciné à  $900^\circ\text{C}$  /12h.

- L'activité catalytique a été mesurée par des tests de reformage du méthane (reformage à sec, humide et mixte) dans un réacteur différentiel à lit fixe. Les réactions se sont effectuées avec une masse de catalyseur comprise entre 0,1 et 0,6g à  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , à pression atmosphérique avec un ratio  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  de 1 à 1.6 et  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  de 0.06 à 0.37 pour le reformage mixte et de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  de 1.06 pour le vaporeformage.

- Les résultats obtenus en termes de conversion de  $\text{CH}_4$  et de rendement en  $\text{H}_2$  lors du reformage à sec du  $\text{CH}_4$  montrent que l'UGSO brut et le spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  présentent non seulement une faible conversion du méthane (28-40%) et un rendement en hydrogène faible (37-49%), mais également une activité décroissante du catalyseur en fonction du temps. Cependant, le nouveau catalyseur Ni-UGSO a donné une conversion de  $\text{CH}_4$  de près de 90% et un rendement en  $\text{H}_2$  de 80% avec un ratio molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de l'unité indiquant que la réaction s'effectue dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Des performances similaires ont été obtenues par reformage du  $\text{CH}_4$  à la vapeur ou mixte.

- Par ailleurs, quel que soit le procédé de reformage, le catalyseur Ni-UGSO a démontré une bonne stabilité à long terme avec régénération de sa structure par simple oxydation.

De même, les différentes techniques d'analyses n'ont détecté aucun dépôt de carbone sur le catalyseur.

- Des propositions de mécanismes expliquant l'efficacité catalytique du matériau ainsi que le rôle de la composition du résidu minier (UGSO) dans la non-formation du carbone ont été avancées.
- L'optimisation de certains paramètres a montré que, non seulement la teneur en nickel pourrait être abaissée à 10% en masse mais également un gain énergétique important en divisant par un facteur de 12 le temps de calcination du catalyseur. D'où l'effet positif sur les réductions supplémentaires des coûts de production du nouveau catalyseur.
- Les performances extraordinaires obtenues avec ce nouveau catalyseur Ni-UGSO sont tributaires de l'effet bénéfique des différents constituants du résidu minier UGSO, confirmant ainsi les hypothèses sur lesquelles le présent projet s'est basé.

Ainsi, au cours de ce travail, il a été démontré et établi, à l'échelle laboratoire, la mise au point d'un nouveau procédé de valorisation du résidu minier UGSO de la compagnie RTFT. Cette valorisation s'est reflétée, d'une part, sur la nouvelles méthode de transformation de ce résidu minier UGSO en un nouveau catalyseur Ni-UGSO en utilisant le Ni comme métal actif et son application dans trois procédés de reformage du CH<sub>4</sub> (reformage à sec, humide et mixte). Ces premiers résultats ont fait l'objet d'une demande de brevet en internationale N° PCT/CA2016/050844 déposée le 19 juillet 2016 intitulé "Process for producing catalysts from mining residue and catalysts produced therefrom", d'un article scientifique (Chamoumi, M., Abatzoglou, N. (2016), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Production from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via Improved Solid State Reaction: Application as Catalyst in CH<sub>4</sub> Dry Reforming, *The Canadian journal of chemical engineering*, 94, 1801-1808) et d'un autre article en cours (Chamoumi, M., Abatzoglou, N., Blanchard, J., Iliuta, M.C, Larachi, F., (2016), Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel, *Catalysis Today*, accepté)

Cependant, il serait important, toujours à l'échelle de laboratoire, d'étudier d'autres paramètres d'optimisation, en l'occurrence :

- La nature du précurseur du métal actif.
- L'ajout d'un autre métal actif (bimétallique).
- La nature du solvant dans la préparation du mélange UGSO et précurseur.

- Le temps du mélange UGSO et précurseur.
- Le procédé de mise en forme du catalyseur.
- Le procédé de calcination.
- La température de calcination.
- La granulométrie du résidu UGSO.
- La vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV).
- La nature de l'hydrocarbure (HC) : gaz de pétrole liquéfié, naphta, éthanol, méthanol, diesel (mélange d'hydrocarbures saturés et aromatiques), huiles pyrolytiques, glycérol, etc.
- L'oxydation partielle, reformage autothermique.

Par ailleurs, le projet est tellement prometteur qu'il est que sa perspective consiste, en plus des points d'optimisation cités ci-dessus, à faire la preuve de la faisabilité du procédé à une échelle supérieure, ex. kg-lab, qui assurera au partenaire une prise de décision éclairée quant à un futur transfert à l'échelle industrielle. Cette mise à l'échelle se fera sur l'ensemble des résultats obtenus au laboratoire tant au niveau de la préparation du nouveau catalyseur qu'à sa première application de production d'hydrogène par reformage à la vapeur du gaz naturel. Les objectifs majeurs pourraient être résumés en trois principaux points :

- 1- Étudier, optimiser et valider une méthode de préparation et de mise en forme du catalyseur (Mise à l'échelle du processus de production de catalyseurs: formes à privilégier (ex. tri/tetralobes, pastilles, formes monolithiques alvéolées, wagon-wheel) et méthodes de mise en forme telle que l'extrusion).
- 2- Étudier, optimiser et valider les performances du nouveau catalyseur formulé incluant une analyse du cycle de vie qui permettra une évaluation du coût de son utilisation.
- 3- Définir le design du ou des-réacteurs pour le procédé de production de gaz de synthèse et mettre en place un modèle permettant d'interpréter, de simuler et de prédire les résultats expérimentaux.

## ANNEXE

## Principe des Techniques de caractérisation

### La Diffraction des Rayons X (DRX)

**Principe** : cette technique permet d'obtenir des informations sur la géométrie et l'organisation atomique d'un solide organisé à partir de l'analyse des raies diffractées puisque la longueur d'onde de rayons X est bien plus petite que la dimension des distances interatomiques (Angströms) des solides.

En effet, le réseau cristallin d'un solide étant constitué de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants (distance  $d_{hkl}$ ), les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , en traversant le réseau cristallin seront diffractés en faisant un angle  $\theta$  avec le plan atomique et le détecteur recueille les ondes diffractées selon un angle  $2\theta$  selon la loi de Bragg  $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$  où :

$n$  : nombre entier qui est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident,  $d_{hkl}$  : distance inter réticulaire et  $2\theta$  : angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes obtenus (variation de l'intensité en fonction de  $2\theta$ ) avec ceux de référence, présents dans les bases de données.

La Figure 3.63 montre le fichier PDF n° [01-086-2267] du spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  utilisé pour l'identification du  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  préparé au cours de ce travail et présenté dans la Figure 3.5.

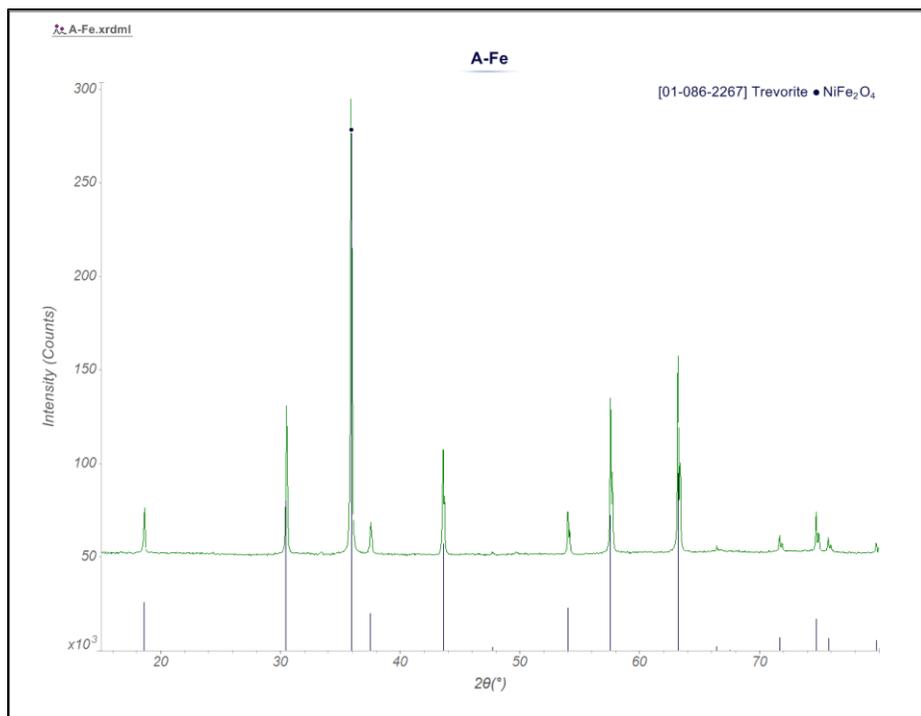


Figure 3.63 : Fichier PDF n° [01-086-2267] du spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

## La Microscopie Électronique à Balayage (MEB-FEG) et EDX

**Principe :** La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été utilisée, en mode électrons secondaires, pour déterminer la morphologie, la taille et la répartition des oxydes. La MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon point par point avec un faisceau électronique très fin, et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique.

La spectrométrie à énergie dispersive à Rayons X (EDX) est utilisée en association avec le MEB pour déterminer la nature chimique élémentaire de la surface observée grâce à celui-ci.

## La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS en anglais pour X-Ray photoemission spectrometry), anciennement nommée ESCA (Electron Spectrometry for Chemical analysis : spectroscopie d'électron pour analyse chimique) est une méthode physique de surface permettant d'identifier la nature chimique d'une espèce (atome émetteur) et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation. Elle permet également de déterminer par analyse semi-quantitative la teneur relative des différents constituants d'un catalyseur dans les premières couches superficielles (2 à 10 nm).

**Principe :** Le principe de cette technique réside dans l'analyse d'un échantillon soumis à un flux de rayons X provenant le plus souvent de l'émission  $K\alpha$  d'une anode en aluminium ( $E=1486.6\text{eV}$ ) ou en magnésium ( $E=1253.6\text{eV}$ ). L'impact de ce faisceau mono énergétique de photons X provoque l'émission de photoélectrons (électrons de valence et électrons internes) des niveaux énergétiques atomiques de chaque élément présent. Ces photoélectrons passent par un analyseur qui les détecte en énergie. Cet analyseur est constitué de deux demi-sphères entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre. De plus, l'énergie cinétique ( $E_c$ ) mesurée est directement reliée à l'énergie de liaison ( $E_L$ ) des électrons en orbitales spécifiques. La loi de conservation d'énergie permet d'écrire le bilan énergétique suivant lors de l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$  :

$$h\nu = E_L + E_c \Rightarrow E_L = h\nu - E_c \quad (\text{Éq.29})$$

$h\nu$  : Énergie incidente du faisceau de rayons X.

$E_c$  : Énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon.

$E_L$  : Énergie de liaison de l'électron dans l'atome

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation d'électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaine de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X. Cela donne finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10nm environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur la surface des pics.

### **L'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie (ATD-ATG)**

**Principe :** L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière; elle permet la mesure des variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Pour effectuer ce type d'analyse, les thermo balances enregistrent les variations de poids soit en fonction du temps à température constante, soit en fonction d'une élévation graduelle de la température.

L'analyse thermique différentielle ATD est une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques à cinétique rapide, dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée à tout instant en fonction de la température. La substance et le matériau référence sont soumis au même programme de température contrôlé. La température différentielle  $\Delta T$  est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps  $t$ . L'intégration de cette différence de température pendant la durée de la transformation permet d'accéder à l'enthalpie de la transformation si l'analyse a été pratiquée à la pression atmosphérique. Cette analyse apporte des informations sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes. Ainsi, si le carbone se forme à la surface des catalyseurs usés, il sera quantifié par l'analyse thermogravimétrie.

### **Réduction en température programmées (TPR)**

**Principe :** La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction T.P.R.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées grâce à un suivi de la consommation d'hydrogène en fonction de la température. Les pics

correspondants donnent des informations sur la nature des interactions métal-support pour les catalyseurs supportés et la stabilité des matériaux analysés en atmosphère réductrice. La connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la T.P.R, dans les conditions expérimentales utilisées, ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une empreinte du matériau solide.

### Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée en utilisant la méthode multipoints Brunauer, Emmet and Teller (BET).

**Principe :** La surface spécifique des catalyseurs est mesurée par la méthode mise au point par Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T) en 1938. Le modèle est basé sur la théorie de Langmuir qui suppose que quand une molécule de gaz rencontre un site d'adsorption libre, elle se condense et reste adsorbée pendant un certain temps de séjour ( $\tau$ ) puis elle s'évapore. Le modèle suppose que ces molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et que la surface se couvre progressivement d'une monocouche. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression, alors que la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface couverte. Brunauer-Emmet-Teller généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches, en considérant les hypothèses suivantes :

- les constantes liées à l'évaporation - condensation sont identiques dans toutes les couches adsorbées, exceptée la première ;
- la chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

Quand la pression atteint la pression de vapeur saturante, les vapeurs de l'adsorbat se condensent et le nombre de couches adsorbées est infini à la surface. L'équation BET la plus souvent appliquée est :

$$\frac{p}{x(p_0-p)} = \frac{1}{x_m c} + \frac{(c-1)}{x_m c} \frac{p}{p_0} \quad (\text{Éq.30})$$

où  $p$  représente la pression à l'équilibre,  $p_0$  la pression à saturation,  $x$  représente la quantité de gaz adsorbé (par exemple en unité de volume),  $x_m$  la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide,  $c$  représente la constante BET.

La surface spécifique se déduit le plus souvent des isothermes d'adsorption d'azote à 77K en traçant  $p/x(p_0-p) = f(p/p_0)$  pour extraire la quantité de gaz correspondant à une monocouche ( $x_m$ ). En connaissant la surface occupée par une molécule de  $N_2$  ( $=1.62 \text{ nm}^2$  à 77K), on peut en déduire la surface BET par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{\sigma \times v_m \times N_A}{V} \quad (\text{Éq.31})$$

où  $v_m$  représente le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (exprimé en  $\text{cm}^3$  par gramme de solide),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$  molécules par mol) et  $V$  représente le volume molaire ( $22414 \text{ cm}^3$  C.N.T.P.).

Ce modèle est le plus utilisé pour la mesure de l'aire spécifique et est généralement valable pour un domaine de pression relative ( $p/p_0$ ) compris entre 0.05 et 0.35 (dans ce domaine, l'adsorption de  $N_2$  est linéaire). En dehors de cet intervalle, le caractère hétérogène de la surface à de faibles pressions relatives et les interactions entre les molécules adsorbées lorsque la pression atteint des valeurs élevées ne peuvent plus être négligées (Gregg and Sing, (1967)).

La distribution de la taille des pores peut être calculée par application de la loi de Kelvin simplifiée (l'angle de contact est considéré égal à 0, c'est-à-dire que le liquide mouille les parois des pores) :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \quad (\text{Éq.32})$$

où  $p$  est la pression à l'équilibre (correspondant au remplissage des pores de rayon  $r$ ),  $p_0$  la pression à saturation,  $V$  le volume molaire de liquide,  $\gamma$  la tension superficielle,  $r$  le rayon du pore supposé cylindrique,  $T$  représente la température et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Pour déterminer la distribution des pores, nous avons utilisé le modèle BJH (Barret, Joyner et Halenda) qui consiste en la condensation capillaire de l'azote à la température de l'azote liquide. Ce modèle est basé sur la loi de Kelvin, en tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées. Le rayon d'un pore est la somme du rayon d'un pore selon Kelvin ( $r$ ) et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée ( $t$ ). Ce rayon des pores peut être déterminé à partir de cette équation :

$$R_p = t + \frac{C}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (\text{Éq.33})$$

où  $C$  représente la constante caractéristique de l'adsorbat.

Comme l'isotherme d'adsorption (ou de désorption) définit le volume de gaz adsorbé à chaque pression  $p$ , on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé et le rayon des pores  $v=f(R_p)$ . Cette relation donne le volume de gaz nécessaire pour remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à  $R_p$  et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, la distribution de taille des pores résultante est sujette à un certain nombre d'incertitudes résultant de la nature des conditions imposées : les pores sont considérés cylindriques et ouverts aux deux extrémités, l'angle de contact est considéré égal à 0, la densité et la tension superficielle de l'adsorbat dans les pores sont supposées égales à celle du liquide (Gregg and Sing, (1967)). L'estimation de la distribution de la taille des pores à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote en utilisant la loi de Kelvin est valable pour des pores d'une taille comprise entre 1,7 et 50 nm.

## **Analyses par chromatographie en phase gaz**

### **Conditions d'analyse**

Des prélèvements de 25 mL de gaz en sortie du réacteur (après le passage des gaz par le condensateur à eau) ont été effectués à des temps réguliers (10min, 15min, 30min, 45min et 60min puis à chaque 30min ou à chaque 60 min pendant la durée restante du test).

Les effluents ont été analysés en utilisant un chromatographe en phase gazeuse en ligne de marque Varian CP-3800, à cinq colonnes, équipé de détecteurs à conductivité thermique (TCD) qui analysent le CO, le CO<sub>2</sub> et l'hydrogène H<sub>2</sub> et à ionisation de flamme (FID) qui analyse le CH<sub>4</sub>, le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et le C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Les conditions d'utilisation du chromatographe sont :

Température de l'injecteur : 150°C.

Température des détecteurs : 175°C.

Température des colonnes : 150°C.

### **Étalonnage du chromatographe**

L'étalonnage est effectué dans les mêmes conditions que les conditions expérimentales.

Des bouteilles étalons ont été utilisées pour la calibration du chromatographe; les compositions sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.8: Composition des standards utilisés pour la calibration du chromatographe

	<b>Composition (%)</b>						
	<b>Standard 1</b>	<b>Standard 2</b>	<b>Standard 3</b>	<b>Standard 4</b>	<b>Standard 5</b>	<b>Standard 6</b>	<b>Standard 7</b>
H <sub>2</sub>	59,9	39,93	20,03	5,12	12,11	0	7,09
CO	5,02	20,02	39,88	10,04	29,96	54,88	14,94
CH <sub>4</sub>	1,03	0	8	49,6	29,92	0,57	18,63
CO <sub>2</sub>	29,94	15,06	<b>5,03</b>	2,51	12,97	0	59,34

Les coefficients de réponse  $K_i$  pour chaque soluté  $i$  sont définis par la relation  $A_i = K_i \cdot C_i$  où  $A_i$  est l'aire du pic du soluté  $i$  et  $C_i$  est la composition molaire du soluté  $i$ . Ces coefficients permettent de relier directement l'aire du pic à la composition molaire.

## LISTE DES RÉFÉRENCES

Aasberg-Petersen, K.; Dybkjær, I.; Ovesen, C.; Schjødt, N.; Sehested, J.; Thomsen, S. (2011), Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 3, 423–459.

Abatzoglou, N et Chamoumi, M., (2016), Process for producing catalysts from mining residue and catalysts produced therefrom, demande de brevet en internationale N° PCT/CA2016/050844 déposée le 19 juillet 2016.

Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C., Blanchard, J. et Gitzhofer, F., (2011) « Steam Reforming of Hydrocarbonaceous Fuels Over a Ni-Alumina Spinel Catalyst », International Patent Application PCT WO 2011/020194 AI, 24 février 2011.

Abbasia, Z., Haghghia, M., Fatehifara, E., Saedy, S. (2011), Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> catalysts for total oxidation of VOCs, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1445–1454.

Abdollahifar, M., Haghghi, M., Babaluo, A.A. (2014), Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1845-1851.

Abello, S.; Bolshak, E.; Montané, D. (2013), Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming, *Applied catalysis. A, General*, 450, 261–274.

Achouri, I.E., Abatzoglou, N., Fauteux-Lefebvre, C., Braid, N. (2013), Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation, *Catalysis Today*, 207, 13– 20.

Ahmed, M.A., El-Dek, S.I., El-Kashef, I.M., Helmy, N. (2011), Structural and magnetic properties of nano-crystalline Ag<sup>+</sup> doped NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Solid State Sciences*, 13, 1176-1179.

AIE, Natural gas information, IEA Statistics, International Energy Agency (IEA, 2012))  
<http://www.iea.org/media/training/presentations/statisticsmarch/NaturalGasInformation.pdf>

Akpan, E., Suna, Y., Kumar, P., Ibrahim, H., Aboudheir, A., Raphael Idema, R. (2007), Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor, *Chemical Engineering Science*, 62, 4012-4024.

Al-Fatesh, A.S.A., Fakeeha, A.H. et Abasaed, A.E., (2011 a), Effects of promoters on methane dry reforming over Ni catalyst on a mixed ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>-P25) support, *International Journal of the Physical Sciences*, 6, 8083-8092.

Al-Fatesh, A.S., Ibrahim, A.A., Fakeeha, A.H., Abasaed, A.E. (2011 b), Activity and carbon formation of low Ni-loading Alumina-supported Catalyst, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44, 328-335.

- Al-Fatesh, A. (2015), Suppression of carbon formation in CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by addition of Sr into bimetallic Ni-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 27, 101-107.
- Alipour, Z., Rezaei, M., Fereshteh Meshkani, F. (2014), Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2858-2863.
- Andrew, P.E., York, T.X., Malcolm, L.H.G. (2003), Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Topics in Catalysis*, 22, 345-358.
- Alzamora, L E., Ross, J R H., Kruissink, E C., Van Reijen, L L. (1981), Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2. Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. I*, 77, 665-681.
- Aparicio, P.F., Ruiz, A.G., Ramos, I.R. (1998), Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 170, 177-187.
- Arani, M.E., Isfahani, M.J., Kashi, M.A. (2010), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322, 2944-2947.
- Armor, J. N. (1998), Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery product, *Journal of Membrane Science*, 147, 217-233.
- Arnoldy, P.; Moulijn, J. A. (1985), Temperature-programmed reduction of CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Journal of Catalysis*, 93, 38-54.
- Arpentinier, P., Basile, F., Del Gallo, P., Fornasari, G., Gary, D., Rosetti, V., Vaccari, A. (2005), Role of the hydrotalcite-type precursor on the properties of CPO catalysts, *Catalysis Today*, 99, 99-104.
- Ashcroft, A.T., Green, M.L.H., Vernon, P.D.F., Cheetham, A.K., (1991), Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide, *Nature*, 352, 225-226.
- Azhar Uddin, M., Tsuda, H., Wu, S., Sasaoka, E. (2008), Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts, *Fuel*, 87 451-459.
- Bangala, D. N., Abatzoglou, N., Chornet, E. (1998), Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts doped with MgO, TiO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *American Institute of Chemical Engineers. AIChE Journal*, 44, 927-936.

Barbero, J., Peña, M.A., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., Arias, P.L. (2003), Support Effect in Supported Ni Catalysts on Their Performance for Methane Partial Oxidation, *Catalysis Letters*, 87, 211-218.

Basile F., Fornasari G., Trifiro F., Vaccari A., (2001a), Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution, *Catalysis Today*, 64, 21-30.

Basile, A., Paturzo, L. (2001b), An experimental study of multilayered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas, *Catalysis Today*, 67, 55-64.

Becerra, A.M., Iriarte, M.E., Castro-Luna, A.E. (2003), Catalytic activity of a nickel on alumina catalyst in the CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Reaction kinetics and catalysis letters*, 79, 19–125.

Bedel, L., Roger, A.C., Estournes, C., Kiennemann, A. (2003), Co<sup>0</sup> from partial reduction of La(Co,Fe)O<sub>3</sub> perovskites for Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, 85, 207-218.

Benrabaa, R., Boukhlof, H., Bordes-Richard, E., Vannier, R.N, Barama, A. (2010), Nanosized nickel ferrite catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane at low temperature: effect of preparation method and acid-base properties, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175, 301-304.

Benrabaa, R., Boukhlof, H., Lofberg, A., Rubbens, A., Vannier, R.N, Bordes-Richard, E., Barama, A. (2012), Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, 595-604.

Benrabaa, R., Löfberg, A., Rubbensb, A., Bordes-Richard, Vannier, R.N., Barama, A. (2013), Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane, *Catalysis Today*, 203, 188– 195.

Benrabaa, R., Löfberg, A., Caballero, J.G., Bordes-Richard, E., Rubbens, A., Vannier, R.N., Boukhlof, H., Barama, A. (2015), Sol–gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane, *Catalysis Communications*, 58, 127-131.

Bhattacharyya, A.; Chang, V. W. (1994), CO<sub>2</sub> Reforming of Methane to Syngas: Deactivation Behavior of Nickel Aluminate Spinel Catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88, 207-213.

Bimbela, F., Chen, D., Ruiz, J., Garcia, L., Arauzo, J. (2012), Ni/Al coprecipitated catalysts modified with magnesium and copper for the catalytic steam reforming of model compounds from biomass pyrolysis liquids, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119, 1-12.

Biswas, P., Kunzru, D. (2008), Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 136, 41–49.

Bockris, J. O. M. (2013), The hydrogen economy: Its history, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 2579–2588.

Bodrov, N.M., Apelbaum, L.O., Temkin, M.I. (1964), Kinetics of the reaction of methane with steam on the surface of nickel, *Kinetics and Catalysis*, 5, 696-705.

Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. (1996), Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, *Applied Catalysis A: General*, 142, 97-122.

Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. (1999 a), CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 41, 1-42.

Bradford, M.C.J., Vannice, M.A. (1999 b), CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Supported Ru Catalysts, *Journal of Catalysis*, 183, 69-75.

Bragg, W. H. (1915), The structure of the spinel group of crystals, *Philosophical Magazine*, 30, 176, 305-315.

Cai, X., Dong, X., Lin, W., (2008), Effect of CeO<sub>2</sub> on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for autothermal reforming of methane, *Journal of Natural Gas Chemistry* 17, 98-102.

Calvino-Castilda, V., Martin-Aranda, R., Sobczak, I., Ziolk, M. (2006), Modification of acid–base properties of alkali metals containing catalysts by the application of various supports, *Applied Catalysis*, 303, 121-130.

Capek, I. (2004), Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions, *Advances in colloid and interface science*, 110, 49-74.

Chamoumi, M., Abatzoglou, N. (2016), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Production from  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via Improved Solid State Reaction: Application as Catalyst in CH<sub>4</sub> Dry Reforming, *The Canadian journal of chemical engineering*, 94, 1801-1808.

Chamoumi, M., Abatzoglou, N., Blanchard, J., Iliuta, M.C., Larachi, F. (2017), Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel, *Catalysis Today*, accepté, sous press.

Chen, Y.G. and Ren, J., (1994), Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interactions, *Catalysis Letters*, 29, 39-48.

Chen, M., Zheng, H., Shi, C., Zhou, R., Zheng, X. (2005), Synthesis of nanoparticle Ce-Mg-O mixed oxide as efficient support for methane oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 237, 132-136.

Chen, W.-H., (2014), CO<sub>2</sub> conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 5, 1-9.

Choi, J.C., Ik Moon, K., Kim, Y.G., Lee, J.S., Kim, C.H., Trimm, D.L. (1998), Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catalysis Letters.*, 52, 43-47.

Choudhary, V.R., Mamman, A.S. (1998), Simultaneous oxidative conversion and CO<sub>2</sub> or steam reforming of methane to syngas over CoO–NiO–MgO catalyst, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 73, 345-350.

Chunyang J., Gong, L., Zhang, J., Shi, K. (2003), A Study on the Kinetics of the Catalytic Reforming Reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> Determination of the Reaction Order, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 201-204.

Comas, J., Dieuzeide, M. L., Baronetti, G., Laborde, M., Amadeo, N. (2006), Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides, *Chemical Engineering Journal*, 118, 11-15.

Cornu, D., Guesmi, H., Krafft, J.M., Lauron-Pernot, H. (2012), Lewis Acido-Basic Interactions between CO<sub>2</sub> and MgO Surface: DFT and DRIFT Approaches, *The Journal of Physical Chemistry*, 116, 6645-6654.

Courty P., Chaumette, P. (1987), Syngas: A Promising Feedstock in the Near Future, *Energy Progress*, 7, 23–30.

Craciun, R., Daniell, W., Knözinger, H. (2002), The effect of CeO<sub>2</sub> structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 230, 153-168.

del Arco, M., Malet, P., Trujillano, R., Rives, V. (1999), Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni(II) and Fe(III) and Their Calcination Products, *Chemistry of materials*, 11, 624-633.

Demirbas, A. (2009), Introduction to energy sources in “Biofuels-securing the planet’s future energy needs”, Edited by A. Demirbas, Springer.

de Groote, A. M., Froment, G. F. (1996), Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas, *Applied. Catalysis*, 138, 245-264.

Dissanayake, P., Rosynek, M.P., Khzras, K.C.C., Lnsford, J.H. (1991), Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Journal of Catalysis*, 132, 117-127.

Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A. et Barama, A. (2006), Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts, *Catalysis today*, 113, 194-200.

Dong, H., Shao, Z., Xiong, G., Tong, J., Sheng, S., Yang, W. (2001), Investigation on POM reaction in a new perovskite membrane reactor, *Catalysis Today*, 67, 3-13.

- Dong, W.S., Roh, H.S., Jun, K.W., Park, S.E., Oh, Y.S. (2002), Methane reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts: effect of nickel content, *Applied Catalysis A: General*, 226, 63–72.
- Duprez, D. (1997), Study of surface mobility by isotopic exchange: recent developments and perspectives, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 112, 13-28.
- Duque, J.G.S., Souza, E.A., Meneses, C.T., Kubotac, L. (2007), Magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles produced by a new chemical method, *Physica B*, 398, 287–290
- Erdohelyi, A.; Cserenui, J.; Solymosi, F. (1993), Activation of CH<sub>4</sub> and Its Reaction with CO<sub>2</sub> over Supported Rh Catalysts, *Journal of catalysis*, 141, 287-299.
- Ernst, B., Haag, S., Burgard, M. (2007), Permselectivity of a nickel/ceramic composite membrane at elevated temperatures: A new prospect in hydrogen separation, *Journal of Membrane Science*, 288, 208-217.
- Fakeeha, A.H, Naeem, M.A, Ullah Khan, W., Abasaheed, A.E, Al-Fatesh, A.S. (2014), Reforming of Methane by CO<sub>2</sub> over Bimetallic Ni-Mn- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Chinese journal of chemical physics*, 27, 214-220.
- Fan, M.-S., Abdullah, A.Z., Bhatia S., (2010), Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/MgO–ZrO<sub>2</sub>: Preparation, characterization and activity studies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 365-377.
- Fatsikostas, A.N., Verykios, X.E. (2004), Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts, *Journal of catalysis*, 225, 439-52.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Blanchard, J., Gitzhofer, F. (2010), Steam reforming of liquid hydrocarbons over a nickel–alumina spinel catalyst, *Journal of Power Sources*, 195, 3275–3283.
- Fauteux-Lefebvre, C., Abatzoglou, N., Braidly, N., Achouri, I.E. (2011), Diesel steam reforming with a nickel–alumina spinel catalyst for solid oxide fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 196, 7673–7680.
- Fei, W.D., Hu, M., Yao, C.K. (2003), Thermal expansion and thermal mismatch stress relaxation behaviors of SiC whisker reinforced aluminum composite, *Materials Chemistry Physics*, 77, 882-888.
- Feng, Y.C., Geng, L., Zheng, P. Q., Zheng, Z. Z., Wang, G. S. (2008), Fabrication and characteristic of Al-based hybrid composite reinforced with tungsten oxide particle and aluminum borate whisker by squeeze casting, *Materials and Design*, 29, 2023-2026.

Ferreira-Aparicio, P., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I. (1998), Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 170, 177-187.

Frusteri, F., Freni, S., Chiodo, V., Spadaro, L., Di Blasi, O., Bonura, G. (2004), Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Applied Catalysis A: General*, 270:1-7.

Gadalla, A.M. Bower, B. (1988), The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering Science*, 43, 3049-3062.

Gadalla, A.M., Sommer, M.E., (1989), Synthesis and Characterization of Catalysts in the System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-NiO-Ni for Methane Reforming with CO<sub>2</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 683-687.

Gerrero-Ruiz, A., Rodrigues-Ramos, I., Seplveda-Escribano, A. (1993), Effect of the basic function in Co, MgO/C catalysts on the selective oxidation of methane by carbon dioxide, *Journal of the Chemical Society. Chemical communications*, 19, 487-488.

Gokon, N., Osawa, Y., Nakazawa, D., Kodama, T. (2009), Kinetics of CO<sub>2</sub> reforming of methane by catalytically activated metallic foam absorber for solar receiver-reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1787-1800.

Gonzalez-delaCruz, V.M.; Pereñiguez, R.; Ternero, F.; Holgado, J.P.; Caballero, A. (2012), In situ XAS study of synergic effects on Ni-Co/ZrO<sub>2</sub> methane reforming catalysts. *The journal of physical chemistry. C*, 116, 2919-2926.

Gonzalez, J.C., Gonzalez, M.G., Laborde, M.A., Moreno, N. (1986), Effect of temperature and reduction on the activity of high temperature water gas shift catalysts, *Applied Catalysis*, 20, 3-13.

Gould, B.D., Chen, X. et Schwank, J.W. (2007), Dodecane reforming over nickel-based monolith catalysts, *Journal of Catalysis*, 250, 209-221.

Granovskii M., Dincer I., Rosen M.A., *Journal of Power Sources* 157 (2006) 411-421.

Gregg S.J. and Sing; K.S.W. (1967), Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press London and New York (1967) Chapitre II, (2002) 35.

Gesser, H. D., Hunter, N. R., Shigapov, A. N., Januati, V. (1994), Carbon Dioxide Reforming with Methane to CO and H<sub>2</sub> in a Hot Wire Thermal Diffusion Column (TDC) Reactor, *Energy and Fuels*, 8, 1123-1125.

Grimes, R.W., Anderson, A.B., Heuer, A.H. (1989), Predictions of cation distributions in AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels from normalized ion energies. *Journal of the American Chemical Society*, 111, 1-7.

- Guan, G., Chen, G., Kasai, Y., Lim, E., Hao, X., Kaewpanha, M., Abuliti, A., Fushimi, C., Tsutsumi, A. (2012), Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell, *Applied Catalysis B: Environmental*, (115–116) 159–168.
- Guéguin, M., Cardarelli, F. (2007), Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1- Hemi-Ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 28, 1-58.
- Guihaume, N., Primet, M. (1994), Catalytic Combustion of Methane : Copper Oxide supported on High specific area Spinel synthesized by a Sol-Gel Process, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. 90, 1541-1545.
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Dingfeng Chai, D., Zheng, X. (2004), Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels, *Applied Catalysis A: General*, 273, 75–82
- Haag, S., Burgard, M., Ernst, B. (2007), Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions, *Journal of Catalysis*, 252, 190-204.
- Haghighi, M., Sun, Z.Q., Wu, J-hu., Bromly, J., Wee, H.L., Ng, E., Wang, Y., Zhang, D. (2007), On the reaction mechanism of CO<sub>2</sub> reforming of methane over a bed of coal char, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 1983-1990.
- Halabi, M. H., de Croon, M. H. J. M., Van Der Schaaf, J., Cobden, P.D., Schouten, J.C. (2008), Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer, *Chemical Engineering Journal*, 137, 568-578.
- Hammerschlag, R., Mazza, P. (2005), Questioning hydrogen, *Energy Policy*, 33, 2039-2043
- Han, Y.S., Li, J.B., Ning, X.S., Yang, X.Z., Chi, B. (2004), Study on NiO excess in preparing NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Materials Science and Engineering: A*, 369, 241-244.
- Hankare, P.P., Jadhav, S.D., Sankpal, U.B., Patil, R.P., Sasikala, R., Mulla, I.S. (2009), Gas sensing properties of magnesium ferrite prepared by co-precipitation method, *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 270-272.
- Hansen T. W., Delariva, A. T. Challa, S. R. and Datye, A. K. (2013), Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening?, *Accounts of chemical research*, 46, 1720–1730.
- Hepola, J., Simell, P. (1997), Sulphur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas II. Chemisorption of hydrogen sulphide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 14, 305-321.

Hoang D. L., Chan, S. H. (2004), Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications, *Applied Catalysis. A: General.*, 268, 207-216.

Horiuchi, T., Hidaka, H., Fukui, T., Kubo, Y., Horio, M., Suzuki, K., Mori, T. (1998), Effect of added basic metal oxides on CO<sub>2</sub> adsorption on alumina at elevated temperatures, *Applied Catalysis A: General*, 167, 195–202.

Hu, Y.H., Ruckenstein, E. (1997), Characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Catalysis Letters*, 43, 71–77.

Huang, L., Xie, J., Chu, W., Chen, R., Chu, D, Hsu, A.T. (2009), Iron-promoted nickel-based catalysts for hydrogen generation via auto-thermal reforming of ethanol, *Catalysis Communications*, 10, 502–508.

Iulianelli A., Manzolini G., De Falco M., Campanari S., Longo T., Liguori S., Basile, A. (2010), H<sub>2</sub> production by low pressure methane steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor over a Ni-based catalyst: Experimental and modeling, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11514-11524.

Jeong, H.; Kang, M. (2010), Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Applied catalysis. B, Environmental*, 95, 446–455.

Jiang, S.P. (2006), A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering: A.*, 418, 199-210.

Jones, R.H., Ashcoft, A.T., Wallen, D., Cheetham, A.K., Takehira, K. (1991), Catalytic conversion of methane to synthesis gas over europium iridate, Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An in situ study by x-ray diffraction and mass spectrometry, *Catalysis Letters*, 8, 169-174.

Kim, J.W., Shin, P.W., Lee, M.J., Lee, S.J. (2006), Effect of particle size on the strength of a porous nickel aluminate fabricated by a polymer solution route, *Journal of Ceramic Processing Research*, 7, 117-121.

Juan-Juan, J., Roman-Martinez, M.C., Illan-Gomez, M.J. (2006), Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 301, 9-15.

Kiwamu, S., Muneyuki, S., Kunio, A., Tomotsugu, O., Haruo, U., Keitaro, M., Yukiya, H., Hiromichi, H., Masaru, W., Toshihiko, H. (2006), Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method, *Green Chemistry*, 8, 634–638.

Kathiraser, Y., Oemar, U., Saw, E.T., Li, Z., Kawi, S. (2015), Kinetic and mechanistic aspects for CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 278, 62-78.

- Koh, A.C.W., Chen, L., Leong, W.K., Johnson, B.F.G., Khimyak, T., Lin, J. (2007), Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel–cobalt catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 725-730.
- Koo, K.Y., Roh, H.S., Seo, Y.T., Seo, D.J., Yoon, W.L., Park, S.B. (2008), Coke study on MgO-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of methane for gas to liquid (GTL) process, *Applied Catalysis A: General*, 340, 183-190.
- Koo, K.Y., Roh, H.S., Jung, U.H., Seo, D.J., Seo, Y.S., Yoon, W.L. (2009), Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over nano-sized Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthesis gas production for gas to liquid (GTL): Effect of Mg/Al mixed ratio on coke formation, *Catalysis Today*, 146, 166-171.
- Kothari R., Buddhi D., Sawhney R.L. (2008) , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 553–563.
- Kroll, V. C. H., Swaan, H.M., Lacombe, S., Mirodatos, C. J. (1997), Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub>Catalyst: II. A Mechanistic Study, *Journal of Catalysis*, 164, 387-398.
- Kundu, T.K., Mishra, S. (2008), Nanocrystalline spinel ferrites by solid state reaction route, *Buletin of Materials Science*, 31, 507–510.
- Kus, S., Otremba, M., Taniewski, M., (2003), The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Fuel*, 82, 1331-1338.
- La Licata, B., Sagnelli, F., Boulanger, A., Lanzini, A., Leone, P., Zitella, P., Santarelli, M. (2011), Bio-hydrogen production from organic wastes in a pilot plant reactor and its use in a SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7861-7865.
- Laosiripojana, N., Sangtongkitcharoen, W., Assabumrungrat, S. (2006), Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO<sub>2</sub>-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO<sub>2</sub>, *Fuel*, 85, 323–332.
- Lassi, U. (2003), Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits. Effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time, Academic Dissertation to be presented with the assent of the Faculty of Technology, University of Oulu, Linnanmaa, Finland, February 28th.
- Leendert Bezemer, G., Bitter J.H., Herman Kuipers P. C. E., Heiko Oosterbeek, Holewijn, J.E., Xu, X., Freek Kapteijn, Van Dillen, A.J, de Jong, K.P, (2006), Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 3956–3964.
- Lemonidou, A.A., Vasalos, I.A. (2002), Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 228, 227–235.

- Levent M., Gunnb D.J., Ali El-Bousiffi M., (2003), Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 945-959.
- Li, X., Ai, J., Li, W., Li, D. (2010 a), Ni-Co bimetallic catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 4, 476-480.
- Li, L.X, Xu, D., Li, X.Q., Wen-Chao Liu, W.C., Jia, Y. (2014), Excellent fluoride removal properties of porous hollow MgO microspheres, *New Journal of Chemistry*, 38, 5445-5452.
- Liu, Y., Hayakawa, T., Ishii, T., Kumagai, M., Yasuda, H., Suzuki, K., Hamakawa, S., Murata, K. (2001), Methanol decomposition to synthesis gas at low temperature over palladium supported on ceria–zirconia solid solutions, *Applied Catalysis A: General*, 210, 1–2, 301-314.
- Lu, H., Tong, J., Cong, Y., Yang, W. (2005), Partial oxidation of methane in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane reactor at high pressures, *Catalysis Today*, 104, 154-159.
- Lyer, M.V., Norcio, L.P., Kugler, E.L., Dadyburjor, D.B. (2003), Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 2712-2721.
- Ma, J., Yang, J., Jiao, L., Mao, Y., Wang, T., Duan, X., Lian, J., Zheng, W. (2012), NiO nanomaterials: controlled fabrication, formation mechanism and the application in lithium-ion battery, *CrystEngComm*, 14, 453-459.
- Magnacca, G., Cerrato, G., Morterra, C., Signoretto, M., Somma, F., Pinna, F. (2003), Structural and surface characterization of pure and sulfated iron oxides, *Chemistry of Materials*, 15, 675–687.
- Malbrunot, P et Bose, T. (2006), L'hydrogène pour relever le défi au XXIème siècle, Édition John Libbey Eurotext, p. 87.
- Maluf, S.S.; Assaf, E.M. (2009), Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel*, 88, 1547–1553.
- Marinca, T.F., Chicinas, I., Isnard, O., Pop, V., Popa, F. (2011), Synthesis, structural and magnetic characterization of nanocrystalline nickel ferrite-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by reactive milling, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7931– 7936.
- Marino, F.J., Cerrella, E.G., Duhalde, S., Jobbagy, M., Laborde, M.A. (1998), Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper–nickel supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 1095–101.
- Martin, E., Shaheen, S. A., Lipman, T. E., Lidicker J. R. (2009), Behavioral response to hydrogen fuel cell vehicles and refueling: Results of California drive clinics, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8670-8680.

- Martinez, R., Romero, E., Guimon, C., Bilbao, R.. (2004), CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni–Al catalysts modified with lanthanum, *Applied Catalysis A : General*, 274, 139–149.
- Mazzoni, A.D., Sainz, M.A., Caballero, A., Aglietti, E.F. (2003), Formation and sintering of spinels (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in reducing atmospheres, *Materials Chemistry and Physics*, 78, 30-37.
- Mémento de l'Hydrogène, AFHYPAC, « les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (Et quelques comparaisons avec le gaz naturel) », FICHE 1.2, mars 2013.
- Mémento de l'Hydrogène, AFHYPAC-Th. A, « Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau », Fiche 3.2.1, mai 2013.
- Mémento de l'Hydrogène, AFHYPAC, « Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui », Fiche 1.3, Février 2016.
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles et Statistique Canada (M.E.R.N.S.C (2011)), <http://hydrocarbures.gouv.qc.ca/consommation.asp>
- Morlanes, N. (2013), Reaction mechanism of naphtha steam reforming on nickel-based catalysts, and FTIR spectroscopy with CO adsorption to elucidate real active sites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 3588-3596.
- Mosqueda, B., Toyir, J., Kaddouri, A., Gélín, P. (2009), Steam reforming of methane under water deficient conditions over gadolinium-doped ceria, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88, 361–367.
- Munteanu, G., Ilieva, L., Andreeva, D. (1997), Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, *Thermochimica Acta*, 291, 171-177.
- Murcia-Mascaros, S., Navarro, R.M., Gómez-Sainero, L., Costantino, U., Nocchetti, M., Fierro, J.L.G. (2001), Oxidative Methanol Reforming Reactions on CuZnAl Catalysts Derived from Hydrotalcite-like Precursors, *Journal of Catalysis*, 198, 2, 338,-347.
- Muroyama, H., Nakase, R., Matsui, T., Eguchi, K. (2010), Ethanol steam reforming over Ni-based spinel oxide, *International journal of hydrogen energy*, 35, 1575-1581.
- Neri, G., Visco, A.M., Galvagno, S., Donato, A., Panzalorto, M . (1999), Au/iron oxide catalysts: temperature programmed reduction and X-ray diffraction characterization, *Thermochimica Acta*, 329, 39-46.
- Nikolla, E.; Holewinski, A.; Schwank, J.; Linic, S. (2006), Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst, *Journal of the American Chemical Society.*, 128, 11354–11355.

Nirmal, G. V., Reddy, B. V., Rosen, M. A. (2010), Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4788-4807.

Nishikawa, S. (1915), Structure of some crystals of the spinel group, *Proceedings of the Mathematical and Physical Society of Tokyo*, 8, 199-209.

Oemar, U. Kathiraser, Y., Mo, L., Ho, X. K., Kawi, S. (2016), CO<sub>2</sub> reforming of methane over highly active La-promoted Ni supported on SBA-15 catalysts: mechanism and kinetic modelling, *Catalysis Science & Technology - Royal Society of Chemistry*, 6, 1173–1186.

Ohi, T., Miyata, T., Shishido, D. Li, T., Kawabata, T., Sano, T., Takehira, K., (2006), Sustainability of Ni loaded Mg–Al mixed oxide catalyst in daily startup and shutdown operations of CH<sub>4</sub> steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 308, 194–203.

Oklany, J. S., Hou, K., Hughes, R. (1998), A simulative comparison of dense and microporous membrane reactors for the steam reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 170, 13-22.

Orecchini, F. (2006), The era of energy vectors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1951-1954.

Osaki, T., Masuda, H., Mori, T. (1994), Intermediate hydrocarbon species for the CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reaction on supported Ni catalysts, *Catalysis Letters*, 29, 33-37.

Osaki, T., Horiuchi, T., sugiyana, T., Suzuki, K., Mori, T. (1998), Catalysis of NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels for the CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub>, *Catalysis Letters*, 52, 171-180.

Parizotto, N.V.; Rocha, K.O.; Damyanova, S.; Passos, F.B.; Zanchet, D.; Bueno, J.M.C, Marques, C.M.P. (2007), Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 330, 12–22.

Pena, M.A., Gomez, J.P., Fierro, J.L.G. (1996), New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 144, 7-57.

Petric, A., Hang, L. (2007), Electrical Conductivity and Thermal Expansion of Spinel at Elevated Temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 1515–1520.

Pinilla, J.L., Suelves, I., Lazaro, M.J., Moliner, R. et Palacios, J.M. (2009), Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction, *Applied Catalysis A: General* 363, 199–207.

Polychronopoulou, K., Costa, C.N., Efstathiou, A.M. (2004), The steam reforming of phenol reaction over supported-Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 272, 37–52.

- Polychronopoulou, K., Bakandritsos, A., Tzitzios, V., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M. (2006), Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported Fe catalysts, *Journal of Catalysis*, 241, 132–148.
- Potdar, H.S., Roh, H.Y.S., Min Ji, K.W.J., Liu, Z.W. (2002), Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Co-precipitated Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Catalysis Letters*, 84, 95-100.
- Pregger, T., Graf, D., Krewitt, W., Sattler, C., Roeb, M., Moller, S. (2009), Prospects of solar thermal hydrogen production processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4256–4267.
- Provendier, H., Petit, C., Kiennemann, A. (2001), Steam reforming of methane on LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤1) perovskites. Reactivity and characterisation after test, *Comptes Rendus de L'académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*, 4, 57-66.
- Rahemi, N., Haghighi, M., Babaluo, A., Jafari, M.F., Estifae, P. (2013), Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1566-1576.
- Ranjbar, A., Rezaei, M. (2012), Preparation of nickel catalysts supported on CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for methane reforming with carbon dioxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 6356-6362.
- Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Yan Z-F. (2006), Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 327-334.
- Rivera-Tinoco R., Mansilla C., Bouallou C., Werkoff F. (2008), *International Journal of Green Energy*, 5, 388-404.
- Roelofsen, J.N., Peterson, R.C., Raudsepp, M. (1992), Structural variation in nickel aluminate spinel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). *The American Mineralogist*, 77, 522–528.
- Rogatis, L.D.; Montini, T.; Lorenzut, B.; Fornasiero, P. (2008), Ni<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts for hydrogen production, *Energy & Environmental Science*, 1, 501–509.
- Ross, J.R.H. (2005), Natural gas reforming and CO<sub>2</sub> mitigation, *Catalysis Today*, 2005, 100, 151-158.
- Rostrup-Nielsen, J.R. (1984), Catalytic steam reforming, *Catalysis: Science and Technology*, Anderson J.R. & Boudart M. (Eds), 1-117.
- Rostrup-Nielsen, J.R. (1993 a), Production of synthesis gas, *Catalysis Today*, 18, 305-324.
- Rostrup-Nielsen, J.R., Bak Hansen, J.H. (1993 b), CO<sub>2</sub> reforming of methane over transition metals, *Journal of catalysis*, 144, 38-49.

Rostrup-Nielsen, J. R. (2000), New aspects of syngas production and use, *Catalysis Today*, 63 (2-4), 159-164.

Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J.; Nørskov, J.K. (2002), Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO<sub>2</sub> Reforming. *Advances in Catalysis*, 47, 65-139.

Ruckenstein, E., Hu, Y.H. (1995), Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 133, 149-161.

Sahli, N., Petit, C., Roger, A.C., Kiennemann, A., Libs, S., Bettahar, M.M. (2006), Ni catalysts from NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Catalysis Today*, 113, 187-193.

Salhi, N., Boulahouache, A., Petit, C., Kiennemann, A., 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*, 36, 11433-11439.

Salmones, J., Galicia, J.A., Wang, J.A., Valenzuela, M.A., Aguilar-Rios, G. (2000), Synthesis and characterization of nanocrystallite MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels as catalysts support, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 1033-1037.

Sarvaramini, A., Larachi F. (2012), Catalytic oxygenless steam cracking of syngas-containing benzene model tar compound over natural Fe-bearing silicate minerals, *Fuel*, 97, 741–750.

Schmieg, S.J., Belton, D.N. (1995), Effect of hydrothermal aging on oxygen storage/release and activity in a commercial automotive catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 6, 127-144.

Schuurman Y., Mirodatos, C. (1997), Uses of transient kinetics for methane activation studies, *Applied Catalysis A : General*, 151, 305 (1997).

Sehested, J., Carlsson, A., Janssens, T.V.W., Hansen, P.L., Datye, A.K. (2001), Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Supports, *Journal of Catalysis*, 197, 200-209.

Sehested, J. (2003), Sintering of nickel steam-reforming catalysts, *Journal of Catalysis*, 217, 417-426.

Sehested, J. (2006), Four challenges for nickel steam-reforming catalysts, *Catalysis Today*, 111, 103–110..

Shamsi, A., (2004), Carbon formation on Ni–MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO<sub>2</sub> and CO, *Applied Catalysis A: General*, 277, 23-30.

Shan, W., Fleys, M., Lopicque, F., Swierczynski, D., Kiennemann, A., Yves Simon, Y., Marquaire, P.M. (2006), Syngas production from partial oxidation of methane over Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts prepared by complexation–combustion method, *Applied Catalysis A: General*, 311, 24-33.

- Shih, K. (2011), Phase transformation of metals in reusing the incineration ash of chemically enhanced primary treatment sludge as ceramic raw materials, *Proceedings of the International Conference on Solid Waste 2011- Moving Towards Sustainable Resource Management*, Hong Kong SAR, P.R. China, 2 – 6 May 2011, 334-338.
- Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., San, T., Takehira, K. (2006), Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation, *Applied Catalysis*, 303, 62-71.
- Sickafus, K.E, Wills, J.M, Grimes, N.W. (1999), Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3279–3292.
- Singhal, S.C., Kendall, K. (2003), High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Ltd.
- Sivakumar, P., Ramesh, R., Ramanand, A. Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C. (2011), *Materials Letters*, 65, 1438–1440
- Smith, R., Bacorisen, D., Uberuaga, B P., Sickafus, K E., Ball, J A., Grimes R W. (2005), Dynamical simulations of radiation damage in magnesium aluminate spinel, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of physics: condensed matter*, 17, 875–891
- Son, I.H., Lee, S.J., Roh, H.S. (2014), Hydrogen production from carbon dioxide reforming of methane over highly active and stable MgO promoted Co-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 3762-3770.
- Srinivas, D., Satyanarayana, C.V.V., Potdar, H.S., Ratnasamy, P. (2003), Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol, *Applied Catalysis A: General*, 246, 323–334.
- Srisiriwat, N., Therdthianwong, S., Therdthianwong, A. (2009), Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2224–2234.
- Stella, K.C., Nesaraj, A.S. (2010), Effect of fuels on the combustion synthesis of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel particles, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 7, 36-44.
- Stevens, P., Novel-Cattin, F., Hammou, A., Cassir, M., Lamy, C. (2000), Piles à combustible - Principe des piles à combustible. *Technique de l'ingénieur*,
- Sun, J., Qiu, X.P., Wu, F., Zhu, W.T. (2005), H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel-cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 437–45.
- Swaan, H. M., Kroll, V. C. H., Martin, G. A., Mirodatos, C. (1994), deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide, *Catalysis today*, 21, 571-578.

Swierczynski, D. (2004), Thèse de doctorat, Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K., Aika, K.I. (2005), Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 232(2), 268-275.

Tan, J., Zhang, W., Ai-Lin Xia, A.L. (2013), Facile Synthesis of Inverse Spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals and their Superparamagnetic Properties, *Materials Research*, 16, 237-241.

Tanaka, Y., Takeguchi, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. (2005), Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A, General*, 279, 59–66.

Tang, S., Lin, J., Tan, K.L. (1998), Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO<sub>2</sub>, *Catalysis Letters*, 51, 169-175.

Tomiyanna, S., Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Yoshida, S. (2003), Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst with high thermal stability for CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub>, *Applied Catalysis*, 241, 349-361.

Tomishige, K., Chen, Y.G., Fujimoto, K. (1999), Studies on Carbon Deposition in CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Nickel–Magnesia Solid Solution Catalysts, *Journal of Catalysis*, 181, 91-103.

Trimm, D. L., Lam, C. W. (1980), The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts: I. kinetics and mechanisms, *Chemical Engineering Science*, 35, 1405-1413.

Trimm, D.L., Onsan, Z.I. (2001), Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles, *Catalysis Review* 43, 31-84.

Tsang, C., Claridge, J.B., Green, M.L.H. (1995), Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catalysis Today*, 23, 3-15.

Tullo, A.H. (2016), *Chemical & Engineering News*, April 25.

Valentini, A., Lenin, N., Carreno, V. (2003), Role of vanadium in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 255, 211–220.

Van Santen, R.A., Neurock, M. (1995), Concepts in Theoretical Heterogeneous Catalytic Reactivity, *Journal Catalysis Reviews*, 37, 557-698.

Vedrenne, I., Saint-Just, J., Ben Hadid, A., Côme, G.M. (1990), Methane coupling into acetylene in a two stage burner. *Catalysis Today*, 6(4), 381-390.

- Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K., Ashcroft, A.T. (1992), Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion, *Catalysis Today*, 13, 417-426.
- Verwey, E. J. W., Heilmann, E. L. (1947), Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel, *The Journal of Chemical Physics*, 15, 174-180.
- Vijay, M. S. et Giridhar, M. (2014), Catalytic performance of highly dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> for dry and steam reforming of methane, *The Royal Society of Chemistry Adv.*, 4, 4817–4826.
- Virginie, M., Adánez, J., Courson, C., Diego, L. de García-Labiano, F., Niznansky, D., Kiennemann, A., Gayán, P., Abad, A. (2012), Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental* (121–122), 214–222.
- Vizcaino, A.J., Carrero, A., Calles, J.A. (2007), Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu–Ni supported catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 1450–61.
- Wang, S., Lu., G.Q.M., Milar, J.M.. (1996), Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal Supported Catalysts State of the Art, *Energy Fuels*, 10, 896–904.
- Wang, S., Lu., G.Q.M. (1999), A Comprehensive Study on Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 2615-2625.
- Wang, T., Chang, J. Cui, X., Zhang, Q., Fu, Y. (2006), Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts, *Fuel processing technology*, 87, 421–428
- Wang, W.; Su, C.; Ran, R.; Shao, Z.P. (2011), A new Gd-promoted nickel catalyst for methane conversion to syngas and as an anode functional layer in a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196, 3855–3862.
- Wang, H., Hodgson, J., Shrestha, T., Thapa, P.S., Moore, D., Wu, X., Ikenberry, M., Troyer, D.L., Wang, D., Hohn, K.L., Bossmann, S.H. (2014), Carbon dioxide hydrogenation to aromatic hydrocarbons by using an iron/iron oxide nanocatalyst, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 760-769.
- Webb, P.A. (January 2003), Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, *MIC Technical Publications*, 1–12.

Wei, J., Iglesia, E. (2004), Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts, *Journal of Catalysis*, 224, 370–383.

Wells, Alexander Frank, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford : Clarendon Press, 1962

Xu, G., Shi, K., Gao, Y., Xu, H., Wei, Y. (1999), Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas: X. The role of CeO<sub>2</sub> and MgO promoters, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 147, 47-54.

Xu, Z., Zheng, M., Bi., Y., Zhen, K. (2000), Catalytic properties of Ni modified hexaaluminates LaNi<sub>y</sub>Al<sub>12-y</sub>O<sub>19-δ</sub> for CO<sub>2</sub> reforming of methane to synthesis gas, *Applied Catalysis A: General*, 198, 267-273.

Xu, J.; Chen, L.W.; Tan, K.F.; Borgna, A.; Saeys, M. (2009), Effect of boron on the stability of Ni catalysts during steam methane reforming, *Journal of Catalysis.*, 261, 158–165.

Xu, L., Song, H., Chou, L. (2013), Ordered mesoporous MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides supported Ni based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: effects of basic modifier and mesopore structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7307–7325.

Yamazaki, O., Nozake, T., Omata, K., Frjimoto, K. (1992), Reduction of Carbon Dioxide by Methane with Ni-on-MgO-CaO Containing Catalysts, *Chemistry Letters*, 21, 1953-1954.

Yang, L., Xie, Y., Zhao, H., Wu, X., Wang, Y. (2005), Preparation and gas-sensing properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> semiconductor materials, *Solid-State Electronics*, 49, 1029–1033.

Yao, K. Z., Karan, K., McAuley, K. B., Oosthuizen, P., Peppley, B., Xie, T. (2004), A review of mathematical models for hydrogen and direct methanol polymer electrolyte membrane fuel cells, *Fuel Cells*, 4, 3-29.

York, A.P.E., Xiao, T., Green, M.L.H. (2003), Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Topics in Catalysis*, 22, 3–4, 345.

Yu, W., Ohmori, T., Yamamoto, T., Endo, A., Nakaiwa, M., Itoh, N. (2007), Optimal design and operation of methane steam reforming in a porous ceramic membrane reactor for hydrogen production, *Chemical engineering science*, 62, 5627-5631.

Yu, M., Zhu, Y.A., Lu, Y., Tong, G., Zhu, K., Zhou, X. (2015), The promoting role of Ag in Ni-CeO<sub>2</sub> catalyzed CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> dry reforming reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 43-56.

Yuan, Q., Duan, H.H., Li, L.L., Sun, L.D., Zhang, Y.W., Yan, C.H. (2009), Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials, *Journal of Colloid and Interface Science*, 335, 151–167.

- Zanganeh, R., Rezaei, M., Zamaniyan, A. (2014), Preparation of nanocrystalline NiO–MgO solid solution powders as catalyst for methane reforming with carbon dioxide: Effect of preparation conditions, *Advanced Powder Technology*, 25, 1111–1117.
- Zapata, B., Valenzuel, M.A., Palacios, J., Garcia, E.T. (2010), Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for the methane decomposition reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12091-12097.
- Zawadzki, M., Wrzyszczyk, J. (2000), Hydrothermal synthesis of nanoporous zinc aluminate with high surface area, *Materials Research Bulletin*, 35, 109-114.
- Zhai, X., Cheng, Y., Zhang, Z., Jin, Y., et Cheng, Y., (2011), Steam reforming of methane over Ni catalyst in microchannel reactor, *International journal of hydrogen energy*, 36, p.7105-7113
- Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K. (2007), Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 249, 300-310.
- Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K. (2008), Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 339, 121-129.
- Zhang, J., Wang, H., Dalai, A.K. (2009), Kinetic studies of carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/Al-Mg-O bimetallic catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 677–684.
- Zhang, Z., Liu, Y., Yao, G., Zu, G., Zhang, X., Ma, J. (2012), Solid-state reaction synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by optimizing the synthetic conditions, *Physica E*, 45, 122-129.
- Zhang, Y., Wei, W., Yang, X., Wei, F. (2013), Reduction of Fe and Ni in Fe-Ni-O systems, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 49, 13-20.