

DES CATALYSEURS NI-MG-AL PRÉPARÉS PAR VOIE HYDROTALCITE ET IMPRÉGNÉS PAR LE RUTHÉNIUM POUR LE REFORMAGE À SEC DU MÉTHANE

M. Nawfal^{1,2}, C. Gennequin¹, M. Labaki³, B. Nsouli², A. Aboukaïs¹ et E. Abi-Aad¹

¹Unité de chimie environnementale et d'interactions sur le vivant (UCEIV), MREI, Université du Littoral - Côte d'Opale (ULCO), 145 avenue Schumann, 59140 Dunkerque, France

²Commission libanaise de l'énergie atomique (CLEA), conseil national de la recherche scientifique (CNRS), P.O. Box 11-8281, Riad El Solh 107 2260, Beirut, Liban

³Laboratoire de chimie-physique des matériaux (LCPM)/PR2N, faculté des sciences II, université libanaise, Fanar, B.P. 90656 Jdeidet El-Metn, Liban
mira.nawfal@univ-littoral.fr

RÉSUMÉ

Des oxydes mixtes $Ni_xMg_{6-x}Al_2O_9$ ont été préparés par calcination sous air à 800 °C d'hydroxydes doubles synthétisés par voie hydrotalcite, avec $0 \leq x \leq 6$, x étant le rapport molaire nominal. Ces oxydes ont été imprégnés par 0,5 % en masse de ruthénium en utilisant le précurseur nitrate de nitrosyle de ruthénium (III) $Ru(NO)(NO_3)_3$ et ensuite calcinés à 800 °C sous flux d'air. Les oxydes $Ni_xMg_{6-x}Al_2O_9$ ont été caractérisés, avant et après ajout du ruthénium, par Réduction en Température Programmée (RTP) puis testés catalytiquement vis-à-vis de la réaction de reformage à sec du méthane. Il a été trouvé que le nickel réduit est l'espèce active dans la réaction étudiée et que le ruthénium améliore l'activité et la sélectivité envers la réaction de reformage, probablement grâce à la présence d'espèces ruthénium et nickel plus réductibles.

Mots-clés: hydrotalcite, nickel, oxydes mixtes, reformage à sec du méthane, ruthénium

ABSTRACT

$Ni_xMg_{6-x}Al_2O_9$ mixed oxides are obtained by calcination under air at 800 °C of samples prepared via hydrotalcite route, with $0 \leq x \leq 6$, x being the molar ratio. These oxides were impregnated with 0.5 wt.% ruthenium using ruthenium (III) nitrosyl nitrate $Ru(NO)(NO_3)_3$ precursor and then calcinated again at 800 °C under an air flow. The prepared oxides have been characterized, before and after ruthenium addition, by temperature programmed reduction (TPR) and tested in methane dry reforming. Metallic nickel was the active species. Ruthenium impregnation enhanced the reactivity of the oxides and their selectivity towards methane dry reforming. The good reactivity and selectivity of ruthenium based catalysts were attributed to the formation of easily reducible ruthenium and nickel oxide species at the catalyst surface.

Keywords: hydrotalcite, nickel, mixed oxides, methane dry reforming, ruthenium

INTRODUCTION

Ces dernières années, une grande attention est accordée au reformage à sec du méthane : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ comme solution aboutissant à la réduction des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et comme moyen important pour augmenter la production d'hydrogène et la production du gaz de synthèse qui seront utilisés comme carburants (Nojoui *et al.*, 2009; Contreras *et al.*, 2009). Le reformage à sec du méthane est une réaction endothermique. Afin d'être réalisable dans des domaines de température et de pression qui ne sont pas très élevées ($T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $P < 5 \text{ bars}$), cette réaction est effectuée en présence d'un catalyseur.

Deux systèmes de catalyseurs ont été étudiés:

- Les métaux nobles qui sont actifs dans la réaction de reformage à sec du méthane et présentent une grande sélectivité envers cette réaction. Mais le problème majeur des métaux nobles est leurs coûts élevés (Martinez *et al.*, 2004).
- Les oxydes mixtes des métaux de transition préparés par voie hydrotalcite (Zhang *et al.*, 2007; Perez-Lopez *et al.*, 2006), qui peuvent présenter une activité catalytique élevée et qui sont beaucoup moins chers que les métaux nobles.

Dans ce travail, des oxydes mixtes à base de Ni-Mg-Al synthétisés par voie hydrotalcite ont été étudiés. En effet, ces systèmes devraient présenter une bonne activité catalytique en reformage, grâce à Ni (Asmani *et al.*, 2003; Tsyganok *et al.*, 2003), une bonne résistance à la formation de carbone responsable de la désactivation des catalyseurs, grâce à Mg (Bouarab & Cherifi, 2013) et une stabilité thermique élevée, grâce à Al. De plus, la synthèse par voie hydrotalcite mènera, après calcination, à la formation d'oxydes mixtes possédant une bonne dispersion des métaux, une aire spécifique élevée ainsi qu'une bonne homogénéité qui sont des propriétés intéressantes en catalyse (Bhattacharayya *et al.*, 1998). Les oxydes Ni-Mg-Al ont été imprégnés par une petite quantité de ruthénium (0,5 % en masse de Ru). Les oxydes, avant et après ajout du ruthénium, ont été caractérisés par Réduction en Température Programmée (RTP) et testés vis-à-vis de la réaction de reformage à sec du méthane.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

La synthèse des oxydes à base de Ni-Mg-Al a été réalisée en précipitant, à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $\text{pH} = 9$, des quantités appropriées de nitrate d'aluminium (III) nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 98 %), de magnésium (II) hexahydraté $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (RIEDEL-DE-HAEN, pureté 97 %) et de nickel (II) hexahydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FLUKA, pureté 98 %) avec une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 1M (FLUKA, pureté 98 %) et d'hydroxyde de sodium NaOH 2M (RIEDEL-DE-HAEN). Après précipitation, une agitation durant 1 h des solutions à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a été effectuée. Le mélange a été ensuite placé 18 h dans l'étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ensuite, le mélange a été filtré puis lavé avec de l'eau déminéralisée chaude jusqu'à obtention d'un pH neutre. Ce lavage permet d'éliminer les ions solubles (nitrate, Na^+ ,...). Après avoir été placé 48 h dans l'étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, le solide obtenu a été broyé pour qu'il devienne sous forme de poudre.

Ces solides ont été ensuite calcinés pendant 4 h à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sous un flux d'air sec avec une vitesse de montée en température de $1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les solides calcinés à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ sont

nommés: $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$), x étant le rapport molaire. Leur formule chimique est $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2\text{O}_9$.

Un volume adéquat de la solution $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (ACROS organics, 1,65 % en masse de Ru) a été dilué dans 50 mL d'eau déminéralisée. Ce volume total de solution a été ensuite ajouté sur l'oxyde. Le tout est mélangé pendant 2 heures. Ensuite, l'eau est lentement évaporée à l'évaporateur rotatif (60 °C, sous vide primaire, 60 tours/min). Le résidu sec obtenu est mis dans l'étuve à 100 °C pendant 20 heures. Par la suite, une calcination sous air à 800 °C ($1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 4 h) a été effectuée sur le résidu ainsi séché. Les solides ainsi obtenus seront désignés par : $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800, avec $x = 0, 2, 4$ et 6.

L'appareil utilisé pour les mesures de Réduction en Température Programmée (RTP) est un système AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. Les profils RTP sont obtenus en passant un flux de 5 % H_2/Ar ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à travers 20-30 mg d'échantillon chauffé, à une vitesse de montée en température de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de la température ambiante à 900 °C. La concentration en hydrogène dans l'effluent est régulièrement contrôlée par un détecteur à conductivité thermique (Thermal Conductivity Detector - TCD).

Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz. La gamme de température utilisée est de 700-800 °C, sauf mention contraire. Le débit total du mélange gazeux utilisé est de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La masse du catalyseur est de 200 mg et la Vitesse Volumique Horaire (VVH) de $\sim 32000 \text{ h}^{-1}$. Les tests catalytiques vis-à-vis de la réaction du reformage à sec du méthane ont été effectués sans prétraitement réducteur de l'échantillon préalablement au test.

Les conversions du méthane (X_{CH_4}) et du dioxyde de carbone (X_{CO_2}) ont été calculées comme suit:

$$X_{\text{CH}_4} (\%) = \frac{(\text{CH}_4)_{\text{entrée}} - (\text{CH}_4)_{\text{sortie}}}{(\text{CH}_4)_{\text{entrée}}} \times 100$$

$$X_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{(\text{CO}_2)_{\text{entrée}} - (\text{CO}_2)_{\text{sortie}}}{(\text{CO}_2)_{\text{entrée}}} \times 100$$

Le rapport H_2/CO a été calculé comme suit:

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{\text{moles de H}_2 \text{ formé}}{\text{moles de CO formé}}$$

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La Figure 1 montre les profils RTP des solides calcinés à 800 °C. Ni_6Al_2 800 présente 3 pics de réduction notés I, II et III. Ni_5MgAl_2 800 montre 2 pics de réduction, désignés par I et II. $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800, $\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 donnent un seul pic de réduction noté I. NiMg_5Al_2 800 et Mg_6Al_2 800 n'exhibent aucun pic de réduction en RTP dans nos conditions expérimentales. L'absence de pics de réduction pour Mg_6Al_2 800, peut être expliquée par le fait que les oxydes de magnésium et d'aluminium ne sont pas facilement réduits dans l'intervalle de température utilisé (Gennequin *et al.*, 2010).

La surface des pics de réduction augmente quand la teneur en nickel augmente. De ce fait, ces pics sont attribués à la réduction d'espèces oxydes de nickel. L'équation-bilan de la réaction de réduction peut s'écrire comme suit : $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}(0) + \text{H}_2\text{O}$.

En effet, la présence de plusieurs pics de réduction pour certains de nos échantillons indique que différentes formes d'oxyde de nickel existent dans ces solides. Dans le cas de l'échantillon NiMg_5Al_2 800, l'absence de pic de réduction pourrait être expliquée par une forte interaction entre l'oxyde de nickel et les oxydes de Mg et d'Al.

Le pic I, ayant lieu à des températures supérieures à $600\text{ }^\circ\text{C}$, est attribué à la réduction d'espèces d'oxyde de nickel présentes sous forme de solution solide avec MgO et/ou Al_2O_3 (Perez-Lopez *et al.*, 2006; Chmielarz *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2009). En effet, l'étude DRX révèle l'existence de MgNiO_2 et de NiAl_2O_4 dans les solides étudiés (résultats non présentés). Par ailleurs, il est à noter que la température au maximum du pic I augmente quand la teneur en nickel diminue. Cette observation pourrait avoir comme origine la grande dispersion du nickel, lorsqu'il se trouve en faible teneur, qui résulte en une grande interaction entre lui et sa matrice causant une diminution de sa réductibilité (Daza *et al.*, 2008). Ainsi, le nickel du NiMg_5Al_2 800 se réduirait à des températures supérieures à $900\text{ }^\circ\text{C}$.

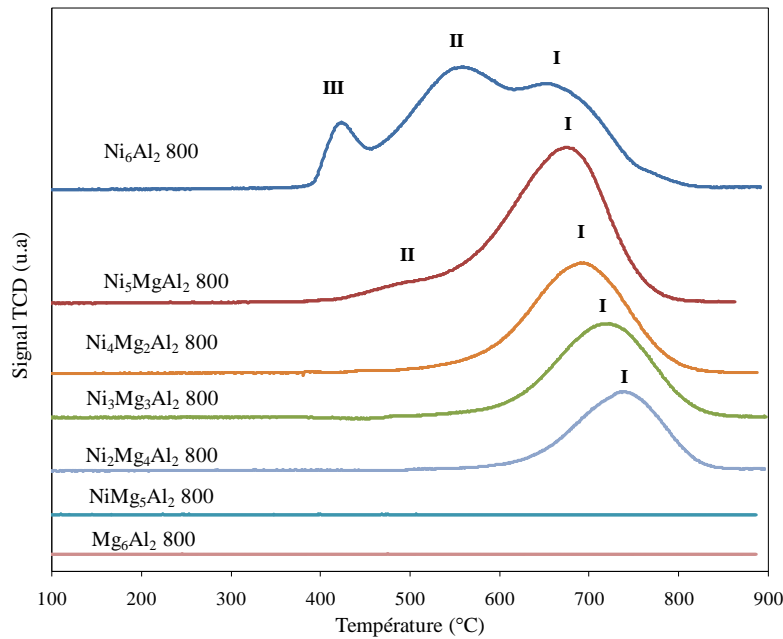


Figure 1. Profils RTP des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 ($0 \leq x \leq 6$).

Les pics II et III sont attribués à la réduction de l'oxyde NiO libre (free NiO species) qui ne se trouve pas en solution solide (Perez-Lopez *et al.*, 2006; Chmielarz *et al.*, 2003). Le pic II serait attribué à la réduction d'espèces NiO libres présentes dans le volume (bulk) de l'échantillon et le pic III, ayant lieu à des températures inférieures à celles du pic II, serait dû à la réduction d'espèces NiO libres localisées à la surface de l'échantillon.

L'absence de pics II et III pour les solides calcinés ayant les plus faibles teneurs en Ni suggère que tout le nickel dans ce cas se trouve sous forme de solution solide. En fait,

lorsque la teneur en nickel devient très élevée, une partie de ce dernier ne formerait pas de solution solide avec les autres oxydes de métaux mais formerait une phase d'oxyde de nickel libre. Par ailleurs, le diffractogramme de rayons X (non présenté) de Ni_6Al_2 800 n'exclut pas l'existence de l'oxyde NiO .

Les profils RTP des catalyseurs à base de ruthénium sont présentés dans la Figure 2.

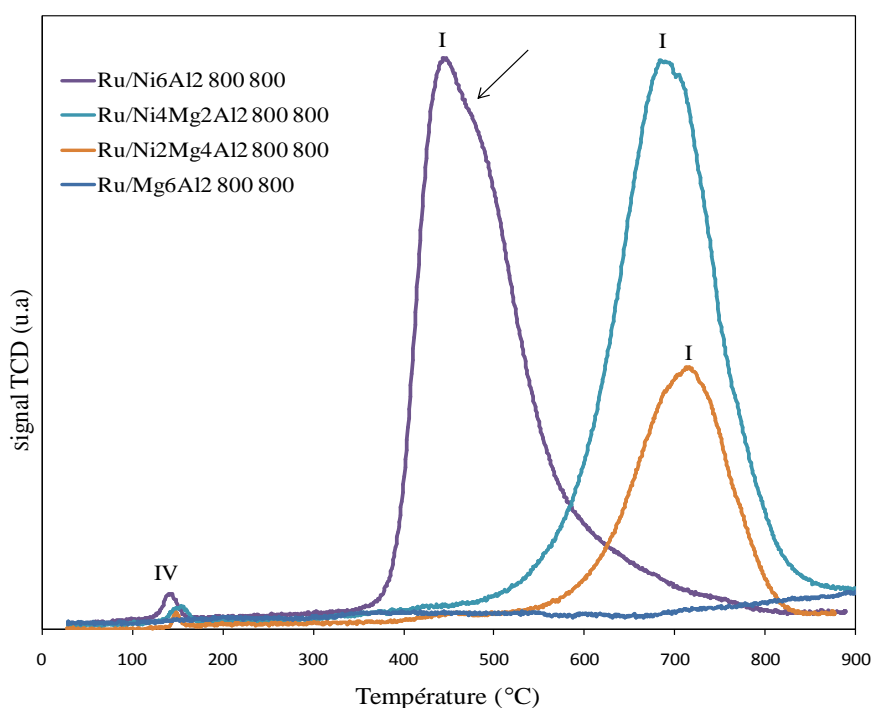


Figure 2. Profils RTP des catalyseurs $\text{Ru}/\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2$ 800 800 ($x = 0, 2, 4$ et 6).

Les catalyseurs $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800, $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800 montrent deux pics de réduction, le premier vers 150 °C (pic IV) et le deuxième (pic I) à des températures plus élevées (vers 400 °C pour $\text{Ru}/\text{Ni}_6\text{Al}_2$ 800 800 et vers 700 °C pour $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800 800). Aucun pic de réduction n'est observé pour $\text{Ru}/\text{Mg}_6\text{Al}_2$ 800 800.

Le pic IV, est absent dans les profils RTP des oxydes dépourvus de ruthénium, et il est observé à plus basse température que le pic I. Alors le pic IV correspond à la réduction de l'oxyde de ruthénium (Safariamin *et al.*, 2009). La forme la plus stable de l'oxyde de ruthénium est RuO_2 . Le ruthénium du RuO_2 est réduit directement de Ru^{4+} en Ru^0 sans former d'états intermédiaires de valence: $\text{RuO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{Ru} (0) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Safariamin *et al.* (2009) ont étudié la réduction du ruthénium sur des solides contenant 5 % en masse de ruthénium supporté sur CeO_2 , Al_2O_3 ou $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils ont

L'activité catalytique commence à 700 °C pour Ni_6Al_2 800 et Ni_5MgAl_2 800, alors que pour $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800, $\text{Ni}_3\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ni}_2\text{Mg}_4\text{Al}_2$ 800, cette activité commence à 750 °C. Par contre, les oxydes NiMg_5Al_2 800 et Mg_6Al_2 800 ne présentent pas d'activité catalytique dans nos conditions de travail, puisqu'ils montrent des taux de conversion très faibles, voire nuls.

Par ailleurs, il est remarqué qu'à 800 °C, excepté pour NiMg_5Al_2 800 et Mg_6Al_2 800, les taux de conversions de CH_4 et de CO_2 ne diffèrent pas significativement d'un oxyde à l'autre. Le taux de conversion est de 92-96 % pour CH_4 et de 85-91 % pour CO_2 . Ces valeurs mettent en évidence l'activité catalytique assez importante des oxydes étudiés. Il faut noter que ces valeurs sont généralement supérieures à la valeur de la conversion à l'équilibre thermodynamique qui est égale à 86 %. Cela pourrait être dû à la présence d'autres réactions en même temps que le reformage à sec du méthane.

De plus, théoriquement, lorsqu'un mélange stœchiométrique est utilisé, comme dans notre cas, les taux de conversion du CH_4 et du CO_2 devraient être égaux, avec comme seuls produits de réactions H_2 et CO avec un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 1$. Or, sur nos catalyseurs, le taux de conversion du méthane est généralement plus grand que celui du CO_2 , accompagné d'un rapport H_2/CO supérieur à 1. Ce constat suggère le déroulement de la réaction de décomposition du méthane, $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$, une réaction secondaire, et par suite une conversion du méthane plus élevée accompagnée d'une production d'hydrogène plus importante que celle du CO (Zhang, 2007). Il est à rappeler que la réaction de décomposition du méthane est thermodynamiquement favorable à 700-800 °C.

Puisque Mg_6Al_2 800 ne montre aucune activité catalytique, il est suggéré que l'espèce active dans le reformage du méthane est le nickel. Cependant, NiMg_5Al_2 800 ne montre aucune activité. De plus, les échantillons à faible teneur en nickel ne sont actifs qu'à partir de 750 °C. En parallèle, les profils RTP montrent l'absence de pics de réduction pour NiMg_5Al_2 800 et que le pic de réduction a lieu à des températures plus élevées quand la teneur en nickel est plus faible. Il en est déduit que l'espèce active est le nickel à l'état réduit, comme déjà prouvé par certains auteurs (Tsyganok *et al.*, 2003).

Une comparaison de la conversion de CH_4 et du rapport H_2/CO entre $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 dans le reformage à sec du méthane est présentée dans la Figure 3. Ce test effectué entre 600 °C et 800 °C.

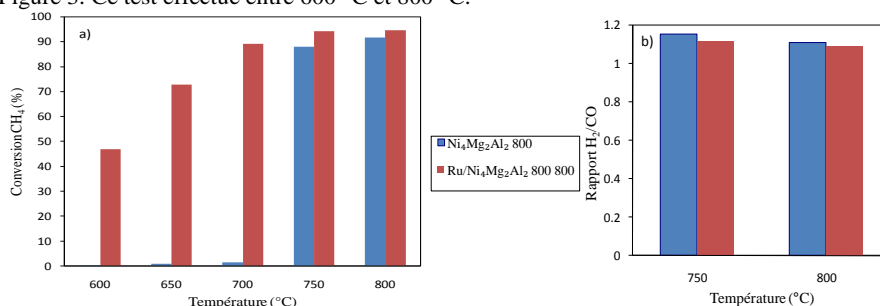


Figure 3. a) Conversion de CH_4 et b) rapport H_2/CO sur $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 et $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2$ 800 800 dans le reformage à sec du méthane.

La Figure 3 a) montre une amélioration de l'activité catalytique après addition du ruthénium sur l'oxyde $\text{Ni}_4\text{Mg}_4\text{Al}_2800$. Cet effet de l'addition du ruthénium est aussi observé sur tous les autres oxydes. Il faut noter que l'amélioration de l'activité catalytique après addition du ruthénium est due à la présence d'espèces oxyde de nickel et de ruthénium facilement réductibles, comme il a été déjà observé par RTP. De plus, la présence simultanée du ruthénium et du nickel, tous les deux actifs en reformage, pourrait résulter en un effet de synergie (Crisafulli *et al.*, 1999).

Une comparaison du rapport atomique H_2/CO obtenu pour $\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2800$ et $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2800$ est présenté dans la Figure 3 b. H_2/CO diminue avec la température pour les deux échantillons. En outre, cette valeur est supérieure à la valeur thermodynamique, qui est égale à 1, quelque soit la température. $\text{H}_2/\text{CO} > 1$ montre qu'il ya des réactions secondaires qui se produisent simultanément avec la réaction de reformage à sec du méthane, comme la réaction de décomposition du méthane. L'échantillon imprégné par le ruthénium montre un rapport H_2/CO inférieur à celui de l'échantillon dépourvu de ruthénium.

Donc, il est conclu que l'imprégnation du ruthénium améliore l'activité catalytique des oxydes à base de Ni-Mg-Al et augmente la sélectivité envers la réaction de reformage.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, le comportement catalytique des oxydes $\text{Ni}_x\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_2800$ ($0 \leq x \leq 6$) et $\text{Ru}/\text{Ni}_4\text{Mg}_2\text{Al}_2800$ est étudié dans la réaction de reformage à sec du méthane. Les oxydes mixtes dépourvus de nickel ou à faible teneur en nickel n'ont pas montré d'activité catalytique notable en reformage à sec du méthane, mettant ainsi en évidence le rôle de la phase active nickel métallique ou à l'état réduit dans cette réaction. Le suivi des rapports H_2/CO montre qu'il existe toujours des réactions secondaires se déroulant simultanément avec la réaction principale.

L'imprégnation de ruthénium améliore l'activité catalytique et la sélectivité envers la réaction de reformage à sec du méthane. Cette amélioration serait due à l'existence, en présence de ruthénium, d'espèces ruthénium et nickel facilement réductibles.

Il serait intéressant de faire des études plus poussées sur la production d'hydrogène ainsi que sur les performances catalytiques des échantillons enrichis davantage en nickel.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le CNRS libanais et l'ULCO pour le financement.

RÉFÉRENCES

- Asami, K., Li, X., Fujimoto, K., Koyama, Y., Sakurama, A., Kometani, N., Yonezawa, Y. 2003. CO_2 reforming of CH_4 over ceria-supported metal catalysts. *Catalysis Today*, 84(1-2): 27-31.
- Bhattacharayya, A., Chang, V.W., Schumacher, D.J. 1998. CO_2 reforming of methane to syngas I : Evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts. *Applied Clay Science*, 13: 317-328.

- Bouarab, R., Cherifi, O. 2013. Effet de l'ajout alcalino-terreux sur les propriétés catalytiques de Co/SiO₂ en réaction CH₄ + CO₂. *Nature & Technologie*, 9: 9-12.
- Cheng, H., Yue, B., Wang, X., Lu, X., Ding, W. 2009. Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(2): 225-231.
- Chmielarz, L., Kuśtrowski, P., Rafalska-Lasocha, A., Dziembaj, R. 2003. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochemical Acta*, 395: 225-236.
- Contreras, A., Guervos, E., Posso, F. 2009. Market penetration analysis of the use of hydrogen in the road transport sector of the Madrid region, using MARKAL. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1): 13-20.
- Crisafulli, C., Scire, S., Maggiore, R., Minico, S., Galvagno, S. 1999. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and Ni-Pd bimetallic catalysts. *Catalysis Letters*, 59(1): 21-26.
- Daza, C.E., Gallego, J., Moreno, J.A., Mondragón, F., Moreno, S., Molina, R. 2008. CO₂ reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides. *Catalysis Today*, 133: 357-366.
- Gennequin, C., Barakat, T., Tidahy, H.L., Cousin, R., Lamonier, J-F., Aboukaïs, A., Siffert, S. 2010. Use and observation of the hydrotalcite "memory effect" for VOC oxidation. *Catalysis Today*, 157: 191-197.
- Martinez, R., Romero, E., Guimon, C., Bilbao, R. 2004. CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. *Applied Catalysis A*, 274: 139-148.
- Nojoumi, H., Dincer, I., Naterer, G.F. 2009. Greenhouse gas emissions assessment of hydrogen and kerosene-fueled aircraft propulsion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 1363-1369.
- Perez-Lopez, O.W., Senger, A., Marcilio, N.R., Lansarin, M.A. 2006. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A*, 303(2): 234-244.
- Safariamin, M., Tidahy, L.H., Abi-Aad, E., Siffert, S., Aboukaïs, A. 2009. Dry reforming of methane in the presence or ruthenium-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 12: 748-753.
- Tsyganok, A.I., Tsunoda, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Takehira, K., Hayakawa, T. 2003. Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides. *Journal of Catalysis*, 213: 191-203.
- 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.