

Importance des paramètres de synthèse sur l'incorporation du cobalt dans la structure de l'hydroxyapatite pour l'ODH du propane

Corentin Reynaud, Marwa Chtioui, Enrico Biagini, Sandra Casale, Cyril Thomas, Guylène Costentin

Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), Sorbonne Université, CNRS, 75252, Paris, France.

La demande croissante en propène, « grand intermédiaire » de l'industrie chimique, et l'abondance du propane présent dans le gaz naturel sont à l'origine du regain d'intérêt pour la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane (ODH_{C₃H₈} : C₃H_{8(g)} + 1/2 O_{2(g)} = C₃H_{6(g)} + H₂O_(g)). Bien que thermodynamiquement plus favorable que la réaction de déshydrogénation, le contrôle de la sélectivité en propène reste un défi compte tenu de sa propension à la suroxydation. Cette voie requiert le développement de catalyseurs bifonctionnels alliant propriétés rédox et une balance acido-basique pour activer le propane (E_{i(C-H)} ~ 410 kJ.mol⁻¹) et désorber rapidement le propène.

Dans ce contexte, Sugiyama a pointé le caractère prometteur du système hydroxyapatite (HAp, phosphate de calcium) modifié par le cobalt [1]. L'augmentation spectaculaire du TOF obtenu lors d'une étude préliminaire au LRS, passant de 7 [1] à 102 h⁻¹ à 450 °C, confirme le grand potentiel de ce système tout en soulignant un fort impact des conditions de synthèse. L'objectif de ce travail vise à l'optimisation de ce système via la rationalisation des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la synthèse. Deux voies sont considérées : l'incorporation du cobalt(II) en surface de l'HAp par post-échange cationique avec les ions calcium (Co-HAp) ou au sein de la structure de l'HAp par coprécipitation one-pot (CoHAp).

Nous montrons la possibilité de contrôler la morphologie (aiguilles, plaquettes vs bâtonnets) de l'HAp (Figure 1) et de moduler sa surface spécifique de (14 à 124 m².g⁻¹) en faisant varier certains paramètres de synthèse par coprécipitation : profil de pH, ordre d'introduction des réactifs dans le réacteur (P → Ca (solution de NH₄H₂PO₄ ajoutée à celle de Ca(NO₃)₂.4H₂O) ou Ca → P) et/ou la vitesse d'ajout des précurseurs grâce à l'utilisation d'un réacteur automatisé (Optimax 1001, Mettler). Nous rationalisons ces résultats par des calculs thermodynamiques décrivant le comportement de différents phosphates de calcium en solution aqueuse [2] et des caractérisations Raman et DRX. Il est possible d'orienter la nature structurale des nuclei formés (dicalcium phosphate, octacalcium phosphate (bas pH) ou HAp (pH élevé)). Compte tenu des différentes solubilités de ces nucléi, leur croissance en solution et la cinétique d'évolution vers l'HAp, leur morphologie peut être conservée ou non permettant ainsi de moduler la surface spécifique en jouant sur les vitesses d'ajout des précurseurs et le temps de maturation.

De la même façon, le contrôle de la coprécipitation de CoHAp one-pot bénéficie de l'apport des considérations thermodynamiques qui permettent de guider le choix des paramètres de synthèse. Cette stratégie permet la formation d'hydroxyapatites substituées par du cobalt(II). Ces travaux permettent également de comprendre pourquoi, dans certaines conditions, un système biphasique Co₃O₄-HAp non sélectif en propène est préférentiellement formé. Ce résultat illustre l'importance de l'incorporation du cobalt dans un état ultra-dispersé dans l'HAp pour la réaction d'ODH_{C₃H₈}, qui prévaut dans les systèmes Co-HAP et CoHAp.

Cette étude approfondie des processus de synthèse par coprécipitation ou échange cationique permet l'obtention de bâtonnets, aiguilles et plaquettes de la phase Co-HAp ou CoHAp avec des teneurs et des accessibilités différentes en cobalt, qui constituent un corpus d'échantillons permettant d'interpréter leurs modes de fonctionnement pour la réaction d'ODH_{C₃H₈} au regard de considérations structure/activité.

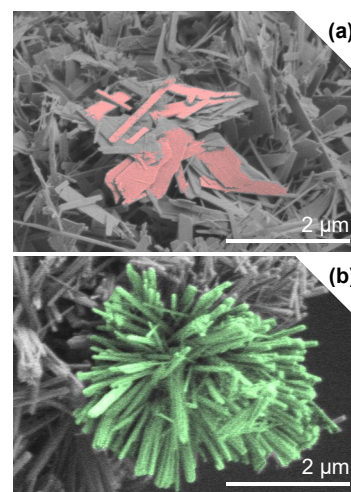


Figure 1 : Images MEB de l'HAp sous forme de (a) plaquettes obtenues par ajout de Ca → P et (b) bâtonnets obtenus par ajout de P → Ca à pH = 6,5.

[1] S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga, H. Hayashi, *J. Catal.* 214 (2003) 8.

[2] G. H. Nancollas (1984), The Nucleation and Growth of Phosphate Minerals. In: J.O. Nriagu and P.B. Moore, *Phosphate Minerals*. Berlin: Springer Verlag, pp. 137-154.