
Synthèse et caractérisation des supports et des catalyseurs

Dans ce chapitre, les méthodes de préparation et de caractérisation des supports et des catalyseurs seront décrites. Les réacteurs utilisés pour les tests catalytiques de reformage à sec et tri-reformage de méthane seront présentés. Les résultats de caractérisation seront aussi présentés et discutés.

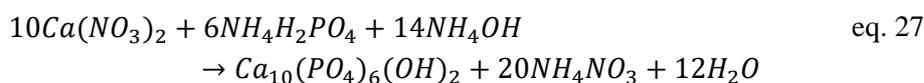
3.1. Préparation des supports d'hydroxyapatite

3.1.1. Supports

3.1.1.1. Préparation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP) a été préparée par la méthode de coprécipitation [142] utilisant les sels de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%, CAS : 13477-34-4) et phosphate d'ammonium monobasique ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 98%, CAS : 7722-76-1) comme précurseurs. Ces produits chimiques ont été fournis par Fisher Scientific.

La Figure 41 illustre le réacteur utilisé pour la synthèse d'HAP par coprécipitation. Les solutions aqueuses de nitrate de calcium (0,89 mol/L) et phosphate d'ammonium monobasique (0,34 mol/L) ont été préparées à la température d'ambiante. Les pH de chaque solution ont été fixés à 10,7 et 10,3, respectivement, par une solution d'ammoniac (NH_4OH 35%, CAS : 1336-21-6, Fisher Scientific). La solution de phosphate d'ammoniac est ensuite ajoutée à la solution de nitrate de calcium dans un réacteur sous agitation de 400 tours/minute. Le pH du mélange a été maintenu autour de 9,6 par la même solution d'ammoniac. La température du réacteur a été maintenue à 40 °C par un bain thermostaté tout au long de la réaction (48 h). Les quantités de précurseurs de calcium et de phosphore ont été calculées afin d'obtenir des rapports molaires théoriques de Ca/P de 1,55 ; 1,67 et 1,75. Ces HAP sont appelées HAP1,55, HAP1,67 et HAP1,75 respectivement. Comme discuté précédemment, les propriétés acido-basiques d'HAP dépendent du rapport molaire de Ca/P. Le support HAP1,67 correspond au produit stœchiométrique de la formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, alors que HAP1,55 et HAP1,75 sont respectivement déficitaire et excédentaire en calcium et sont théoriquement plus acides et basiques que HAP1,67. La réaction de la formation d'HAP stœchiométrique est montrée dans l'équation eq. 27 [143]:



Après 48 h d'agitation, le précipité blanc formé est récupéré. Il est ensuite lavé et filtré plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 105 °C pendant la nuit. On obtient des blocs qui sont ensuite broyés et tamisés afin d'obtenir la taille des particules dans la gamme de 125 à 315 μm . Compte tenu de la taille du réacteur à lit fixe utilisé (diamètre interne de 8 mm), cette fraction est adaptée pour la mise en œuvre dans ce système de réacteur catalytique. La Figure 42 montre un exemple de support HAP séché à 105 °C avant et après broyage et tamisage.

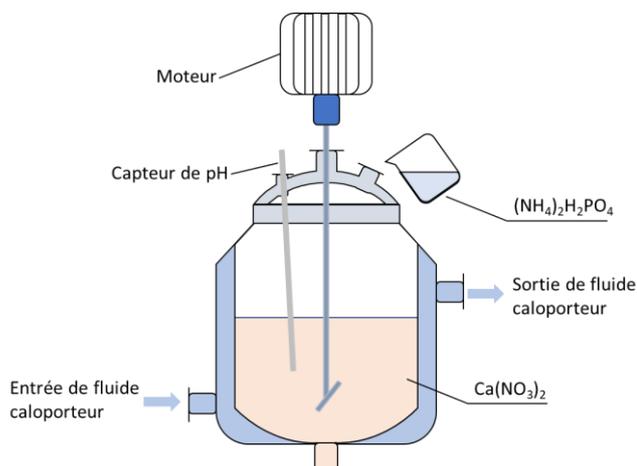


Figure 41 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite par coprécipitation

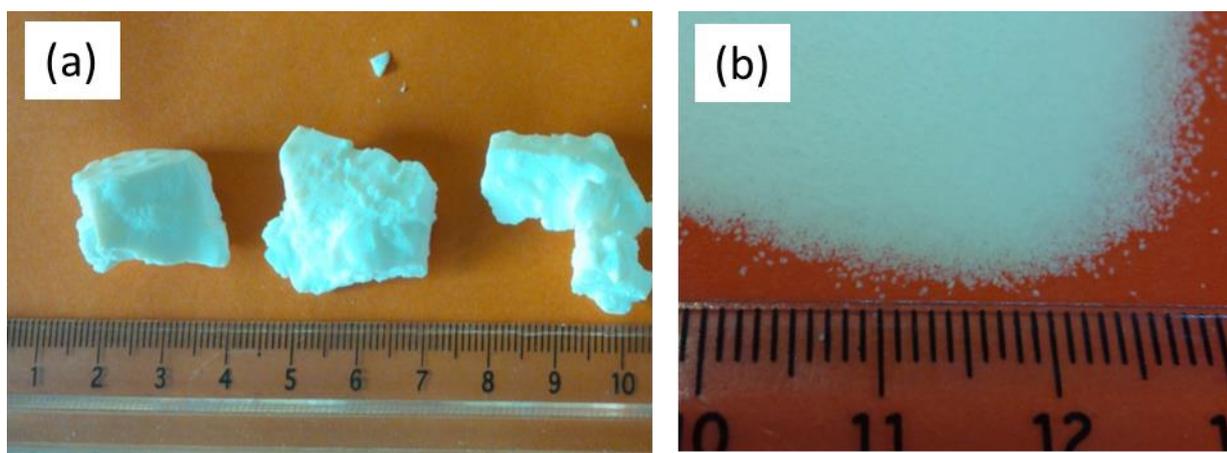


Figure 42 : Illustration des particules d'un support à base d'HAP après séchage (a) et après broyage et tamisage (b)

3.1.1.2. Préparation de l'hydroxyapatite dopage au Mg

Dans la littérature, l'oxyde de magnésium est souvent utilisé pour modifier l'acido-basicité des supports catalytiques acides comme dans le cas du support commercialisé par Sasol : Pural MG30 (30% $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [109], [144]. Comme le magnésium et le calcium appartiennent à la même famille des métaux alcalino-terreux, nous avons tenté de synthétiser des supports apatitiques contenant à la fois du calcium et du magnésium.

Les hydroxyapatites dopées au magnésium ont été préparés selon le protocole décrit pour la synthèse des HAP au-dessus. Un mélange de nitrate de calcium et nitrate de magnésium ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, >98%, CAS : 13446-18-9, Fischer Scientifique) a d'abord été préparé dans le réacteur au pH réglé à 10,7 par une solution d'ammoniac. Une solution de phosphate d'ammonium monobasique (pH = 10,3) a ensuite été ajoutée au réacteur (Figure 43) Cette solution a été maintenue sous agitation (400 tours/minute) à 40 °C par un bain thermostaté. Le pH final du mélange a été maintenu à 9,6 par l'ajout d'une solution d'ammoniac. Les quantités de précurseurs de calcium, magnésium et phosphore ont été calculées pour obtenir le rapport molaire théorique de $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$ de 1,67 pour tous les échantillons dopés au Mg (supports appelés Mg_HAP). Ainsi, trois supports ont été préparés qui ont les rapports molaires théorique de Mg/Ca de 0,1 ; 0,3 et 0,5 qui sont respectivement appelés 0,1Mg_HAP, 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP. L'équation (eq. 28) décrit théoriquement la précipitation des supports apatitiques dopés au magnésium. Par cette voie de synthèse, il est attendu que les cations de magnésium soient intégrés dans la structure apatitique, en substituant partiellement les cations de calcium. Après 48 h de synthèse, les précipités ont été lavés et filtrés plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ils ont ensuite

été séchés à 105 °C pendant la nuit. Ils ont finalement été broyés et tamisés afin d'obtenir la taille des particules dans la gamme de 125 à 315 μm .

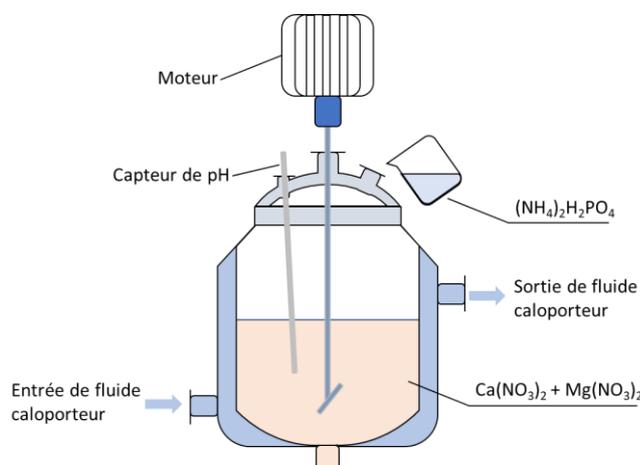
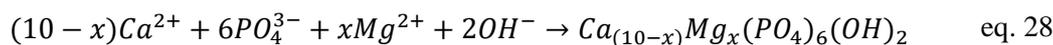


Figure 43 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite substituée au magnésium par coprécipitation

3.1.2. Préparation des catalyseurs

Le nickel a été choisi comme la phase active du catalyseur dans notre étude. Le précurseur $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, CAS : 13478-00-7, Fisher Scientific) a été utilisé pour la synthèse des catalyseurs. Les supports HAP et Mg_HAP ont d'abord été calcinés à 500 °C sous air pendant 3 h avant le dépôt de nickel. Cette calcination permet de stabiliser la structure apatitique et d'éliminer des traces de CO_2 qui pourraient s'adsorber sur la surface des supports au contact avec de l'air. Le dépôt de Ni (théoriquement 5% en masse) sur ces supports a été réalisé par la méthode d'imprégnation à sec [145]. Brièvement, le volume mouillable de chaque support a d'abord été déterminé. Puis, une solution aqueuse de nitrate de nickel a été préparée dont le volume et la concentration en nickel ont été calculés pour atteindre la valeur théorique en teneur en nickel. Cette solution a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le support. Après l'imprégnation, le mélange a été séché à 105 °C pendant la nuit, puis calciné à 700 °C sous air pendant 3 h pour transformer le nitrate de nickel en oxydes de nickel. Avant la réaction catalytique, une réduction *in-situ* à 700 °C sous 10% H_2/N_2 pendant 2 h est réalisée pour transformer les particules d'oxydes de nickel en particules de nickel métallique qui constituent la phase active dans le reformage du méthane.

3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation

3.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) sur un appareil HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. L'objectif est de déterminer le rapport molaire de Ca/P et (Ca+Mg)/P des supports, et la teneur en Ni des catalyseurs supportés. Avant les analyses, les échantillons solides de supports et de catalyseurs sont mis en solution par de l'eau régale (mélange d'acides concentrés de HCl et HNO_3) à 90°C.

3.2.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique permet d'analyser des groupes fonctionnels chimiques présents à la surface d'un solide. Le principe de cette technique est basé sur l'absorption de rayonnement infrarouge des liaisons chimiques à des longueurs d'onde spécifiques [146].

Dans notre étude, un appareil SHIMADZU – 8400S permettant un balayage de 4000 à 500 cm^{-1} a été utilisé.

3.2.3. Analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique couplée avec l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD) permet de mesurer le changement de masse et de chaleur d'un solide soumis à un programme de température sous une atmosphère contrôlée. Cela permet de connaître le comportement thermique d'un solide en fonction de la température et de l'atmosphère.

Pour affirmer l'interprétation des changements de masse, les gaz en sortie de l'appareil ATG-ATD peuvent être analysés par un appareil de spectrométrie de masse (MS) en mode dynamique (mesure en continu toutes les 5 secondes).

Dans cette étude, les analyses ATG-ATD (sans MS) ont été réalisées avec un appareil SDT Q600 (TA Instrument), alors que le couplage TG-MS a été effectué avec un appareil STA 409 PC (Netzsch) et un GSD 320 (Pfeiffer Vacuum OmniStar). Des creusets en alumine ont été utilisés. Pour une analyse donnée, l'échantillon (environ 30 mg) a été chauffé sous azote (100 mL/min) de la température ambiante (30 °C) jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

3.2.4. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction de rayon X (DRX) permet d'obtenir des informations sur la composition et la structure cristallographique. Dans cette étude, cette méthode permet de déterminer la structure cristalline des supports et du métal actif (le nickel) des catalyseurs supportés, ainsi que la taille des cristallites des particules d'oxydes de nickel.

Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD. Le tube à rayons X utilisé est le cuivre dont la longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ se situe à 1,543 Å. Un filtre de nickel est utilisé afin d'éliminer la raie $K_{\alpha 2}$. L'appareil est utilisé à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les pics de diffraction ont été enregistrés dans la gamme de l'angle 2θ de 10 à 80°. L'identification des phases cristallines se fait avec les bases de données ICDD (International Centre for Diffraction Data) et COD (Crystallography Open Database). L'analyse DRX a été effectuée pour les catalyseurs calcinés à 500 et à 700 °C.

La taille des cristallites d'oxydes de nickel a été calculée à partir de l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Où : d est la taille de la cristallite dans la direction [hkl] (m) ; k est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale d'un pic idéal, et en général la valeur arrondie de k est de 0,9 ; λ est la longueur d'onde des rayons X (m) ; θ est l'angle de diffraction de la loi de Bragg (°), FWHM (full-width at half-maximum, en Rad) est la largeur à mi-hauteur d'un pic considéré.

3.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de caractériser la surface des matériaux solides à l'échelle du micromètre au nanomètre. Les micrographies sont produites en balayant l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon. Les signaux générés de ces interactions sont récupérés incluant les électrons secondaires (images en mode de SE), les électrons rétrodiffusés (images en mode de BSE), les électrons rétrodiffusés diffractés (afin de déterminer les structures cristallines et les orientations de minéraux), les photons via le couplage avec un module d'analyse radiologiques aux rayons X diffusés pour l'analyse élémentaire (EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy), la lumière visible et la chaleur. Dans notre cas, les deux mode SE (Secondary Electron) et BSE (Backscattered Electron) couplés avec EDX ont été utilisés, fournissant des informations sur la topographie et la composition de la surface [147]. Un appareil de Philips XL30 ESEM FEG a été utilisé.

3.2.6. Microscopie électronique à transition (MET)

La microscopie électronique à transition (MET) permet également d'observer et de caractériser la surface des matériaux solides à l'échelle nanométrique mais avec une meilleure résolution par rapport au MEB. Un faisceau d'électrons traverse un échantillon ultra-mince. Selon l'épaisseur, la densité et la composition chimique de l'échantillon, les électrons sont absorbés. Une image peut ainsi être formée à partir de l'interaction des électrons transmis. Cette technique permet d'observer la morphologie de surface des solides, d'étudier les structures cristallines, ainsi que la composition chimique de la surface par le couplage avec l'analyse par EDX.

Dans notre étude, les échantillons de supports et de catalyseurs supportés ont été analysés par des appareils de FEG JEOL JEM 2100F et de JEOL1400.

3.2.7. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote permet de déterminer des propriétés texturales et structurales des matériaux solides, en particulier la surface spécifique et la porosité (taille, volume total et distribution de pores). A une température fixée (souvent 77 K pour l'azote), le volume de gaz adsorbé par le solide peut être déterminé en fonction de la pression d'équilibre (P). Pour construire un isotherme d'adsorption, le volume de gaz adsorbé est mesuré à différentes pressions d'équilibre jusqu'à la pression de saturation (P_0). La relation entre le volume de gaz adsorbé et la pression relative (rapport P/P_0) donne l'isotherme d'adsorption. Pour l'isotherme de désorption, la pression d'équilibre est progressivement diminuée à partir de la pression de saturation P_0 , et la quantité de gaz adsorbé est mesurée à différentes pressions d'équilibre. En général, la branche de désorption ne se superpose pas sur la branche d'adsorption. A partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption, des modèles mathématiques peuvent être appliqués pour déterminer les valeurs caractéristiques telles que la surface spécifique, la taille moyenne des pores, le volume poreux total, et la distribution de taille des pores etc. Dans cette étude, la surface spécifique a été déterminée par le modèle de BET (Brunauer – Emmet – Teller) et la porosité par le modèle BJH (Barrett-Joyner-Halenda) car les matériaux étudiés sont mésoporeux.

Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 105°C et 50-100 mbar pendant 24 h. Les mesures ont été effectuées par les appareils de Micromeritics Tristar II 3020 et Micromeritics 3FLEX.

3.2.8. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet de caractériser la réductibilité des matériaux solides (oxydes métalliques, oxydes métalliques mixtes et oxydes métalliques dispersés sur un support), qui sont soumis à un programme de température défini et une atmosphère contrôlée (souvent sous hydrogène). Dans cette étude, un appareil de Micromeritics Autochem 2920 a été utilisé. Le catalyseur séché est placé dans un tube en quartz de forme U, chauffé par un four électrique. Le catalyseur est balayé en continu par un courant de 4% H₂/He. La réduction des particules d'oxydes de nickel s'accompagne par une consommation d'hydrogène et cela est détecté par un détecteur TCD (thermal conductivity detector). Le résultat de cette technique indique la température de la réduction.

3.2.9. Désorption en température programmée (TPD)

La désorption en température programmée (TPD : Temperature Programmed Desorption) permet de caractériser la densité des sites acides et basiques qui sont présents sur la surface d'un solide. La surface du solide est d'abord nettoyée à 105 °C pendant 1 h. Puis, l'échantillon est saturé avec un gaz acide comme CO₂ (TPD-CO₂) ou basique comme NH₃ (TPD-NH₃). En principe, les TPD-CO₂ et TPD-NH₃ permettent d'analyser respectivement des sites basiques et acides. Le solide saturé en gaz de sonde est ensuite soumis à une montée en température programmée pour désorber les molécules sondes préalablement adsorbées. Les pics de désorptions sont enregistrés. La position et la surface des pics indiquent respectivement la force et la quantité des sites acido-basiques.

Dans notre travail, les mesures TPD ont été effectuées avec un appareil de Micromeritics Autochem 2920. Pour une analyse donnée, le catalyseur est d'abord réduit sous 5% H₂/N₂ à 700 °C pendant 2h. Ensuite, il est refroidi à 100 °C dans un flux de He. Puis, l'adsorption de CO₂ ou NH₃ est réalisée sous un débit de 50 mL/min d'un flux de 5% CO₂/N₂ ou de 5% NH₃/N₂ pendant 60 minutes, correspondant respectivement aux analyses TPD-CO₂ ou TPD-NH₃. Par la suite, la désorption est réalisée sous He (50 mL/min) jusqu'à 800 °C avec une rampe de 10 °C/min.

3.3. Réacteurs catalytiques

3.3.1. Reformage à sec du méthane

Les tests catalytiques du procédé de reformage à sec du méthane ont été réalisés avec un réacteur à lit fixe. Le tube du réacteur est en céramique réfractaire en Al₂O₃ (diamètre interne de 8 mm, longueur de 25 cm) qui est inerte à la réaction de reformage. La Figure 44 montre le schéma de ce réacteur. Pour charger le réacteur, le tube de réacteur est d'abord rempli à moitié avec une couche de poudre d'alumine inerte (surface spécifique BET < 3 m²/g). Puis, 340 mg de poudre de catalyseur séché qui est dilué deux fois avec de l'alumine inerte est introduit au milieu du réacteur. Finalement, le tube est complété avec une deuxième couche d'alumine inerte. La perte de charge dans le réacteur varie généralement entre 0,5 et 0,9 bar. Un thermocouple placé au milieu du lit catalytique permet de suivre et de contrôler la température du lit catalytique.

Le réacteur est alimenté par des bouteilles de gaz sous pression. Les débits volumiques des gaz ont été contrôlés par des débitmètres massiques afin d'obtenir la composition souhaitée du mélange des gaz injecté dans le réacteur. Une vanne anti-retour a été placée après chaque débitmètre massique pour la sécurité de ces derniers.

La pression totale dans le réacteur peut être réglée manuellement par un déverseur qui est placé en sortie du réacteur. Dans notre travail, l'influence de la pression a été étudiée dans la gamme de 1 à 15

bar. Le contrôle de l'ensemble des paramètres incluant la température et la composition des gaz peut être réalisé par une boîte de contrôle équipée d'un écran tactile.

Une fois installé dans le tube de réacteur, le catalyseur est chauffé sous azote (70 mL/min) jusqu'à 700 °C. Ensuite, une réduction *in-situ* à cette température est réalisée en alimentant le réacteur par un courant de 10% vol. H₂/N₂ (70 mL/min) pendant 2 h. Après la réduction, la réaction de reformage à sec est réalisée avec un mélange de CH₄, CO₂, et N₂. La composition et le débit total de ce mélange seront détaillés plus tard en fonction des études réalisées.

À la sortie du réacteur, un piège à eau utilisant le gel de silice a été utilisé pour quantifier périodiquement l'eau formée pendant la réaction. Le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont attendus comme produits principaux de la réaction, alors que l'eau et le carbone solide comme sous-produits indésirables. Le mélange de gaz après le piège à eau est analysé par une μ -GC (modèle MyGC, Agilent). Le débit total des gaz permanents après le piège à eau est également déterminé par un débitmètre Pro Flow 6000 de Restek. La réaction de reformage conduit généralement à une augmentation de débit par rapport à celui à l'entrée du réacteur catalytique. Il est donc indispensable de mesurer le débit total en sortie du réacteur pour les calculs de conversions et de sélectivités de la réaction.

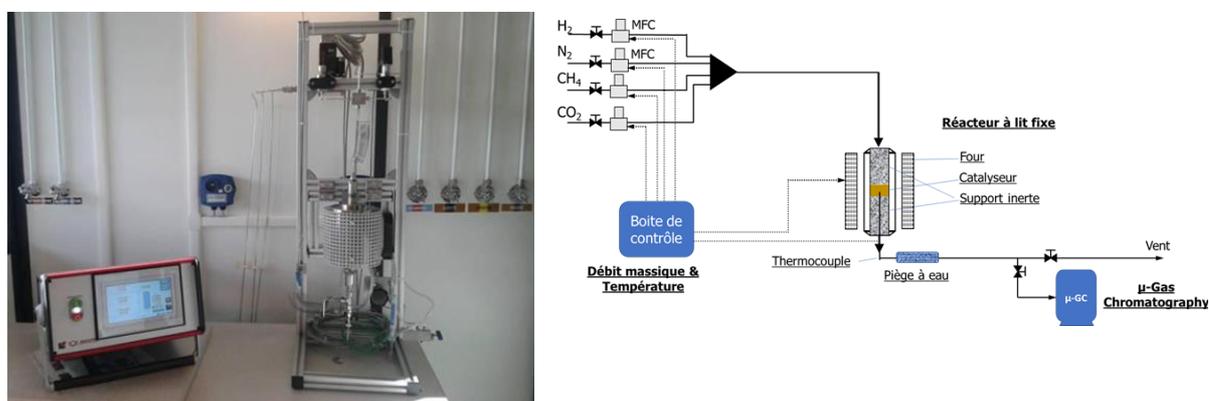


Figure 44 : Illustration du réacteur catalytique pour le reformage à sec du méthane

A partir des compositions et des débits en entrée et en sortie du réacteur, les conversions de méthane, de dioxyde de carbone, et les sélectivités en hydrogène, monoxyde de carbone, carbone solide et eau ont pu être calculées selon les équations ci-dessous :

Tableau 24 : Conversions et sélectivités des composants pour le reformage à sec du méthane

Conversion, X (%)	$X_{CH_4}(\%) = \frac{Q_{CH_4\text{entrée}} - Q_{CH_4\text{sortie}}}{Q_{CH_4\text{entrée}}} \times 100$	eq. 29
	$X_{CO_2}(\%) = \frac{Q_{CO_2\text{entrée}} - Q_{CO_2\text{sortie}}}{Q_{CO_2\text{entrée}}} \times 100$	eq. 30
Sélectivité, S (%)	$S_{H_2}(\%) = \frac{Q_{H_2\text{formé}}}{2 * (Q_{CH_4\text{entrée}} - Q_{CH_4\text{sortie}})} \times 100$	eq. 31
	$S_{CO}(\%) = \frac{Q_{CO\text{formé}}}{2 * (Q_{CO_2\text{entrée}} - Q_{CO_2\text{sortie}})} \times 100$	eq. 32

$S_C(\%) = \frac{Q_{Csformé}}{(Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie}) + (Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} \times 100$	eq. 33
$S_{H_2O}(\%) = \frac{Q_{H_2Oformée}}{2(Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} \times 100$	eq. 34

où :

X_{CH_4} et X_{CO_2} sont les conversions de CH_4 et de CO_2 ;

S_{H_2} , S_{CO} , S_C et S_{H_2O} sont les sélectivités en hydrogène, monoxyde de carbone, carbone solide, et de l'eau, respectivement.

$Q_{CH_4entrée}$ et $Q_{CH_4sortie}$: débit molaire du méthane (mol/min) à l'entrée et à la sortie du réacteur, respectivement ;

$Q_{CO_2entrée}$ et $Q_{CO_2sortie}$: débit molaire de dioxyde de carbone (mol/min) à l'entrée et à la sortie du réacteur, respectivement ;

$Q_{H_2formée}$, $Q_{COformé}$ et $Q_{H_2Oformée}$: débits molaires d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de d'eau (mol/min) produits pendant la réaction, respectivement ;

$Q_{Csformé}$: débit molaire du carbone solide (mol/min) qui est calculé par le bilan de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur. En fait, il est impossible de mesurer directement le carbone solide formé pendant la réaction sous les conditions opératoires utilisées.

3.3.2. Tri-reformage du méthane

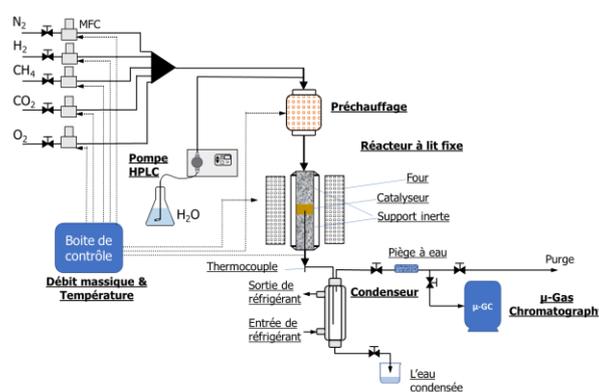


Figure 45 : Illustration du réacteur catalytique pour le tri-reformage du méthane

Pour le procédé de tri-reformage du méthane, le réacteur catalytique est presque similaire à celui du procédé de reformage à sec. En effet, le réacteur du reformage à sec a été modifié en ajoutant des voies d'alimentation en O_2 et en vapeur d'eau. Pour la vapeur d'eau, une pompe HPLC a été utilisée qui permet d'assurer avec précision des débits d'eau (en liquide) de 0,01 à 10 mL/min. Cette eau est préchauffée et vaporisée par un four de préchauffage réglé à $120^\circ C$. Ce préchauffage permet aussi la stabilisation de la température dans le réacteur de reformage. En raison de cette eau pompée qui pourrait

être en large excès pour la réaction de reformage, la vapeur d'eau à la sortie du réacteur a été condensée dans un condenseur fonctionnant avec une double enveloppe réglée à 8 °C via un bain thermostaté. Les gaz permanents après le condenseur passent à travers un tube contenant des particules de gel de silice afin d'éliminer complètement l'eau avant l'analyse par la μ -GC. La quantité d'eau à la sortie du réacteur est la somme entre l'eau contenue dans le condenseur et de celle contenue dans le tube des gels de silice.

Pour le procédé de tri-reformage, les conversions de méthane et de dioxyde de carbone sont calculées par les équations eq. 29, eq. 30 dans le Tableau 24, alors que les sélectivités en hydrogène et en monoxyde de carbone ne sont pas utilisées en raison de la variation du débit d'eau injectée au réacteur. Dans cette étude, les débits molaires des produits en sortie du réacteur sont utilisés en lieu et place de la sélectivité.

3.4. Résultats de caractérisation des supports et des catalyseurs

3.4.1. ICP-AES

Les résultats obtenus par l'ICP-AES sont montrés dans le Tableau 25 pour les supports et les catalyseurs supportés. Pour les trois supports HAP (sans Mg), le premier est un support légèrement déficitaire en calcium (rapport molaire de Ca/P = 1,61) et les deux autres sont excédentaires en calcium (rapport molaire de Ca/P = 1,73 et 1,74). L'HAP stœchiométrique n'a pas été obtenue (rapport molaire de Ca/P = 1,73 au lieu de la valeur théorique de 1,67). En fait, la synthèse d'hydroxyapatite est un procédé délicat qui dépend de beaucoup de paramètres comme : la nature et le mode d'ajout des précurseurs de calcium et de phosphate, le temps de murissement, le pH au cours de la synthèse et le pH final, et le lavage [143] [148]. Dans notre cas, les HAP obtenues ayant des rapports molaires de Ca/P différents devraient avoir des propriétés acido-basiques différentes. Cela permet d'étudier l'influence de l'acido-basicité de ces supports sur la performance des catalyseurs supportés. Pour rappel, des catalyseurs à base de nickel supporté sur des HAP stœchiométriques ont été étudiées dans le cadre de la thèse de B. Rêgo de Vasconcelos (2012-2016) dans notre équipe [109]. Les résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs seront rappelés et comparés avec les catalyseurs préparés dans cette étude.

Tableau 25 : Résultats d'ICP-AES des catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports HAP et Mg_HAP

Catalyseurs	Rapport molaire			% massique	
	Ca/P (théorie)	Mg/Ca (théorie)	(Ca+Mg)/P (théorie)	% Mg en masse (théorie)	% Ni en masse (théorie)
5Ni/HAP1,55	1,61 (1,55)	0 (0)	1,61 (1,55)	0 (0)	3,75 \pm 0,10 (5)
5Ni/HAP1,67	1,73 (1,67)	0 (0)	1,73 (1,67)	0 (0)	3,96 \pm 0,20 (5)
5Ni/HAP1,75	1,74 (1,75)	0 (0)	1,74 (1,75)	0 (0)	3,91 \pm 0,28 (5)
5Ni/0,1Mg_HAP	1,60 (1,52)	0,14 (0,10)	1,82 (1,67)	2,4 (2,2)	3,96 \pm 0,10 (5)
5Ni/0,3Mg_HAP	1,25 (1,28)	0,44 (0,30)	1,81 (1,67)	6,9 (5,8)	4,07 \pm 0,33 (5)
5Ni/0,5Mg_HAP	1,10 (1,11)	0,53 (0,50)	1,64 (1,67)	6,2 (8,5)	3,98 \pm 0,27 (5)

Pour les trois supports Mg_HAP, des différences entre les valeurs obtenues par ICP-AES et les valeurs théoriques sont observées pour les rapports molaires de Ca/P, Mg/Ca et (Ca+Mg)/P. Si les valeurs analytiques (par ICP-AES) du rapport Ca/P sont proches de celles théoriques, les différences sont assez importantes pour le rapport Mg/Ca. Cela indique qu'une partie de calcium n'a pas été précipitée et est perdue sous forme soluble dans le filtrat. Plus la teneur théorique en Mg est élevée,

moins cette perte est importante. Au niveau du rapport (Ca+Mg)/P, les valeurs obtenues par ICP-AES sont bien plus importantes que celles théorique pour les deux catalyseurs 5Ni/0,1Mg_HAP et 5Ni/0,3Mg_HAP. Cela indique qu'une perte d'anions de phosphate sous forme soluble dans le filtrat a eu lieu. Pour le dernier catalyseur (5Ni/0,5Mg_HAP), le rapport (Ca+Mg)/P analytique est légèrement plus petit que le théorique, qui suggère une perte de calcium et de magnésium sous forme soluble. Finalement, la teneur en Mg analysée peut être plus grande ou plus petites que la valeur théorique, expliquée respectivement par la perte de phosphate ou de Mg sous forme soluble dans le filtrat. On suppose que cette déstabilisation pourrait être associée à la formation d'autres phases telles que le whitlockite ($\text{Ca}_5\text{Mg}_6\text{P}_4\text{O}_{168}$) (comme discuté plus tard dans les résultats DRX) ou encore à l'insertion d'anions CO_3^{2-} et la formation de HPO_4^{2-} (au lieu de PO_4^{3-}).

La teneur en nickel des six catalyseurs varie entre $3,75 \pm 0,10$ et $4,07 \pm 0,33$ % (en masse). Ces valeurs sont plus petites que la valeur théorique de 5%. Deux raisons possibles pour expliquer cette différence sont : i) la perte du précurseur de nitrate de nickel sur les parois des flacons lors de la synthèse par imprégnation à sec. Cette perte peut être importante quand la préparation est réalisée avec des petites quantités de l'ordre de quelques g comme dans notre cas ; et ii) la teneur théorique en nickel de 5% en masse a été calculée pour le nickel métallique, mais comme les catalyseurs ont été calcinés sous air avant les analyses ICP-AES, probablement le nickel existe sous forme d'oxydes et non métallique qui réduit légèrement la teneur massique en nickel. Cette différence entre la teneur réelle et la teneur théorique du métal actif d'un catalyseur préparé par l'imprégnation à sec est généralement observée pour d'autres systèmes catalytiques (d'autres métaux et d'autres supports).

3.4.2. FTIR

Les spectres infrarouges des supports HAP et Mg-HAP ainsi que ceux des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP sont montrés dans les Figure 46 et Figure 47.

Sur la Figure 46, la structure apatitique est présente dans tous les supports synthétisés à différents rapports molaires de Ca/P et à différentes teneurs en Mg. Les bandes de vibration caractéristiques de la structure apatitique ont été observés à 565, 603, 960, 1037, 1091 cm^{-1} pour les groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$ et 636 et 3572 cm^{-1} pour les groupements d' OH^- [149], [150].

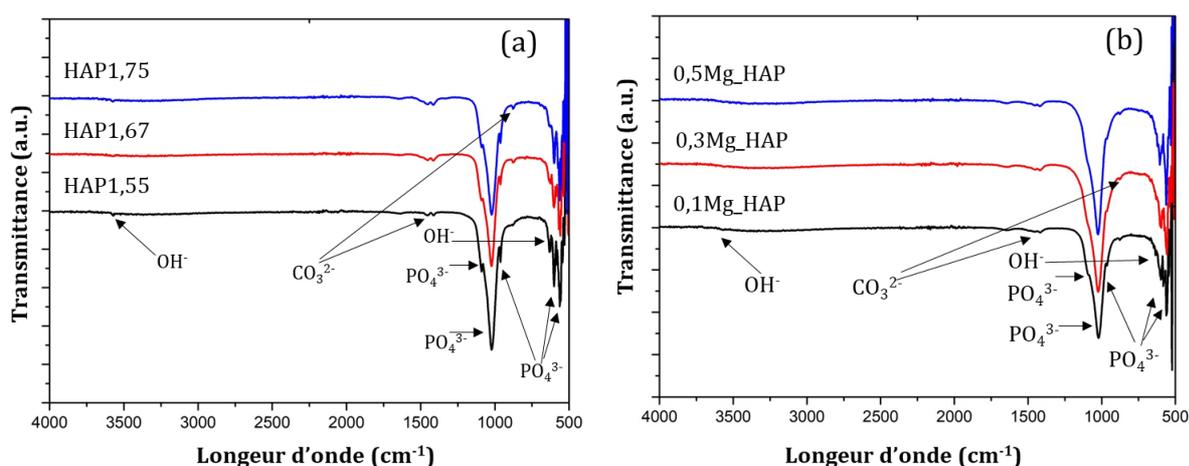


Figure 46 : Spectres FTIR des supports HAP à différents rapports molaires de Ca/P (a) et Mg_HAP (b)

Les bandes de vibration à 873, 1414 et 1454 cm^{-1} peuvent être attribuées aux groupements CO_3^{2-} , ce qui peut être expliqué par l'insertion de CO_2 dans la structure apatitique lors de la synthèse (dissolution de CO_2 atmosphérique dans la solution de synthèse) et/ou pendant le contact des supports

avec de l'air [151]. Il existe deux types de substitution de CO_3^{2-} dans les hydroxyapatites : les carbonates de type A dans lequel les anions CO_3^{2-} remplacent les ions d'hydroxyles et ceux de type B dans lequel les anions CO_3^{2-} remplacent les ions PO_4^{3-} . Dans notre étude, la substitution du type B a été observée en accord avec la littérature [152], [153]. Cette substitution pourrait expliquer en partie la diminution du phosphate dans la structure apatitique et donc l'augmentation du rapport molaire de Ca/P ou (Ca+Mg)/P comme montrés dans les résultats d'ICP-AES. L'incorporation de magnésium semblait avoir un effet sur la structure apatitique, entraînant un élargissement de bandes PO_4^{3-} dans les régions d'élongation (1030 cm^{-1}) et de déformation (565 cm^{-1}) ainsi qu'une diminution de l'intensité de ces bandes (PO_4^{3-}) [154].

La Figure 47 montre les spectres FTIR des catalyseurs contenant 5% en masse de Ni supporté sur les supports apatitiques, après calcination sous air à 700 °C . Nous retrouvons notamment les pics caractéristiques des groupements de PO_4^{3-} et de OH. L'ajout de nickel ne provoque pas de modifications significatives des signaux FTIR par rapports à ceux des supports correspondants. Toutefois, une bande d'absorption à 1383 cm^{-1} a été observée pour les catalyseurs au nickel supporté qui pourrait être attribuée aux groupements de nitrate résiduels provenant des précurseurs de nickel [150] (malgré la calcination à 700 °C qui devrait permettre la décomposition thermique totale de nitrate). En plus, la bande à 877 cm^{-1} qui a précédemment été attribuée aux groupements de CO_3^{2-} pourrait également être attribuée aux groupements de NO_3^- [150].

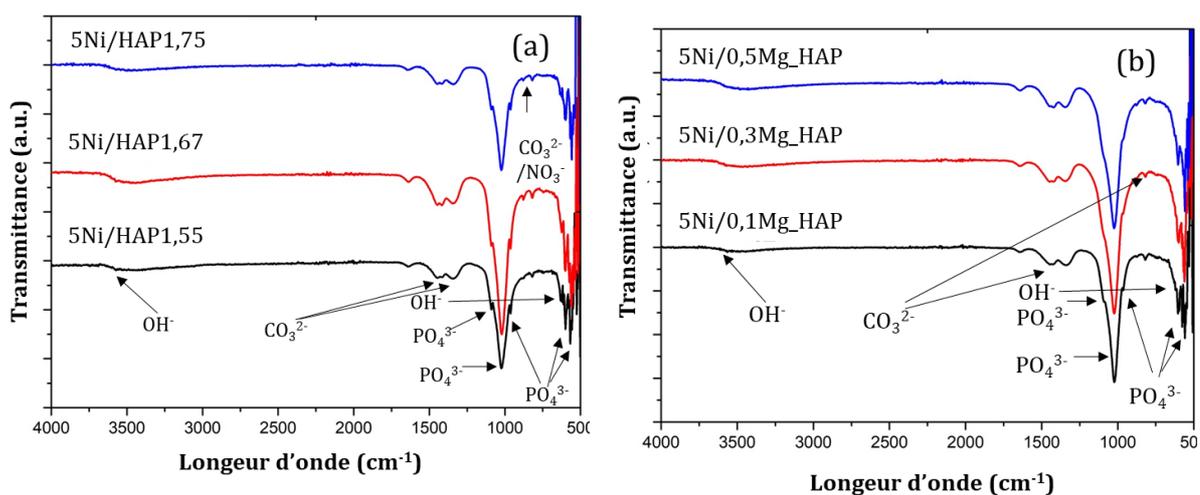
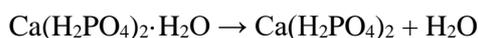


Figure 47 : Spectres FTIR des catalyseurs au nickel préparés sur les supports HAP (a) et sur les supports Mg_HAP (b)

3.4.3. ATG-ATD

Les pertes de masse des supports HAP et Mg_HAP (qui ont préalablement été séchés à 105 °C pendant 1 nuit en étuve) en fonction de la température de 30 à 1000 °C sont montrées dans la Figure 48. Les courbes DTG sont les dérivées de la perte de masse qui permettent de mieux visualiser les changements de masse. Les résultats du couplage ATG-MS de certains supports sont montrés dans la Figure 49, pour les émissions de CO_2 et H_2O . Le comportement thermique des supports sont similaires mais l'amplitude des pertes de masse de chaque support est différente. Plusieurs petits pics de DTG sont observés entre 30 et 200 °C , qui se sont superposés. Ces pics correspondent à la perte de masse de l'eau physisorbée sur la surface des supports (avant 100 °C) et possiblement la déshydratation du MCPM (mono-calcium phosphate monohydrate, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) entre 100 et 200 °C selon l'équation suivante [155] :



Entre 200 et 700 °C, tous les supports ont des faibles pertes de masses consécutives et régulières qui ne conduisent pas à des pics de DTG. Ces pertes de masse sont dues à la déshydratation et la décarbonatation comme montrées dans la Figure 49. La déshydratation pourrait avoir lieu à partir des hydrogénophosphates contenant de faibles quantités des anions de H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} [156]. La décarbonatation pourrait être expliquée par les anions de CO_3^{2-} chimisorbées sur les sites basiques. Entre 700 et 850 °C, des pics DTG sont observés pour certains solides qui sont aussi dus aux déshydratation et décarbonatation. La déshydratation dans cette zone pourrait être due soit à la condensation des groupes HPO_4^{2-} qui sont incorporés dans le réseau d'apatite déficient cationique en pyrophosphate (eq. 35) suivie par la transformation du pyrophosphate en phosphates (eq. 36) [106], soit à une décomposition partielle de la HAP et Mg_HAP en β -TCP [157]. La température de ces déshydratations diminue lorsque la concentration de Mg dans les supports Mg_HAP augmente, comme observé précédemment par Baravelli [158]. La décarbonatation est due à la décomposition des anions de CO_3^{2-} insérées dans la structure apatitique [73]. Pour tous les 6 supports, les pertes de masse n'ont pas fini à 1000 °C, et sont probablement liées à la déshydratation des groupements d'hydroxyle de la structure apatitique à haute température [159].

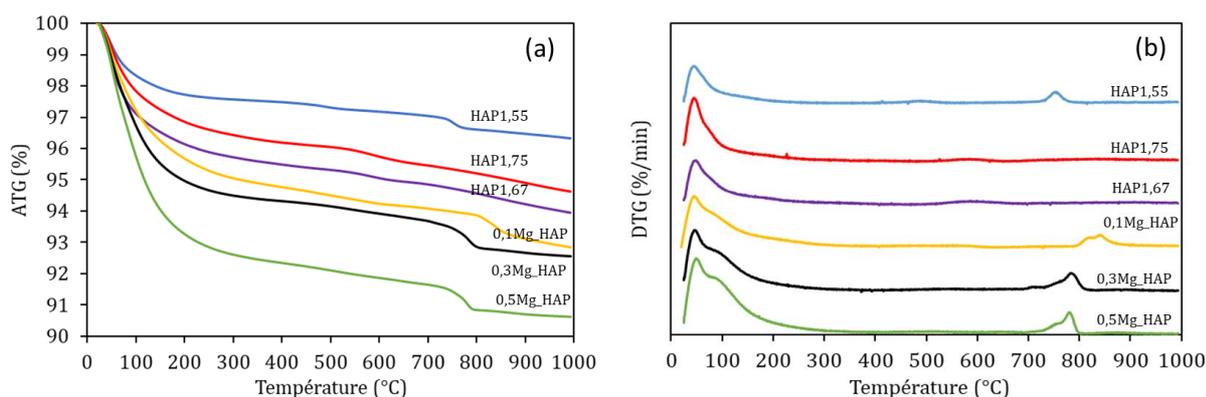
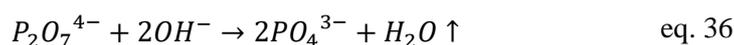
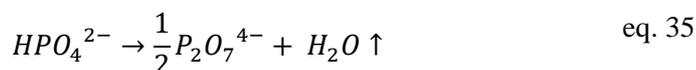


Figure 48 : Perte de masse des supports HAP et Mg_HAP en fonction de la température : (a) courbes ATG et (b) courbes DTG

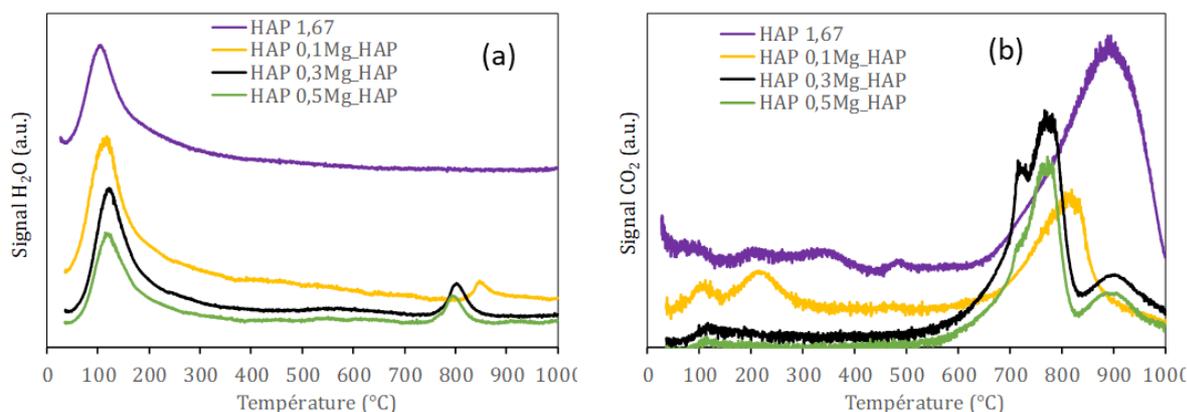


Figure 49 : Signaux d'émission de H_2O (a) et CO_2 (b) émis pendant l'analyse ATG-MS

3.4.4. DRX

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs à base de nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP qui ont préalablement été calcinés sous air à 500 et à 700 °C sont montrés dans la Figure 50. Les échantillons Ni/HAP1,55 ; Ni/HAP1,67 et Ni/HAP1,75 calcinés à 500 °C montrent la phase cristalline d'hydroxyapatite (groupe spatial $P6_{3/m}$) ayant les pics caractéristiques aux angles 2θ de 25,9, 31,8, 32,9, 46,8 et 49,7°. Lorsque ces catalyseurs sont calcinés à 700 °C, les mêmes pics sont aussi observés, mais les pics sont plus fins ce qui indique une meilleure cristallinité. Un nouveau pic à l'angle 2θ de 32,2 correspondant au plan cristallin (112) apparaît, il appartient aussi à la structure apatitique. En dehors de la phase apatitique, aucun autre calcium de phosphate n'a pu être détecté par la DRX. Les composants minoritaires tels que MCPM et TCP pourraient être convertis en HAP sous l'effet thermique à 500-700 °C ou leurs teneurs ne sont pas suffisantes pour être détectés par la DRX. Les pics caractéristiques d'oxyde de nickel (NiO) ont été observés aux angles 2θ de 37,32, 43,36 et 63,52°.

Pour les catalyseurs préparés avec les supports Mg_HAP et qui ont été calcinés à 500 °C, à faible teneur en Mg (2,2% en masse en Mg dans le cas du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP), seule la phase apatitique est détectée pour le support utilisé dont les pics sont comparables à ceux des supports HAP sans dopage au Mg. Sans détection d'autres phases telles que l'oxyde ou l'hydroxyde de magnésium, il serait possible que les cations Mg^{2+} soient incorporées dans la structure apatitique à la place de Ca^{2+} . Mais la faible teneur en Mg pourrait aussi limiter la détection par DRX des phases cristallines contenant du magnésium dans ce catalyseur. Ce même catalyseur calciné à 700 °C montre la même structure cristalline mais avec une meilleure cristallinité et l'apparition du pic à 32,2° comme observé précédemment pour les catalyseurs préparés avec les supports HAP. Au contraire, pour les teneurs plus importantes en Mg, les catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP calcinés à 500 °C montrent aussi la structure apatitique, mais les pics principaux aux alentours de 30-35° se superposent et forment un large pic indiquant une faible cristallinité de ces catalyseurs malgré la calcination à 500 °C. L'oxyde mixte de Mg et de Ni pourrait aussi être présent. Après une calcination à 700 °C, ces catalyseurs montrent la formation de whitlockite ($Ca_5Mg_6(PO_4)_4$, ICDD : 96-901-2138). La formation de whitlockite a précédemment été observée par Fadeev et al. [160] sous les conditions de synthèse similaires (co-précipitation à partir des mêmes précurseurs de Ca, Mg et P). Ils ont notamment mis en évidence la formation de whitlockite qui est favorable par l'augmentation de la teneur en Mg et de la température de calcination [160]. Pour tous ces trois catalyseurs à base de Ni supporté sur Mg_HAP, les particules de NiO ont bien été formés avec ses pics caractéristiques aux angles 2θ de 37,2, 43,2 et 63,52°. A partir des résultats DRX, la taille des cristallites de NiO ont pu être calculée par l'équation de Scherrer (Tableau 26). La taille des cristallites de NiO varie entre 21,4 et 27,8 nm.

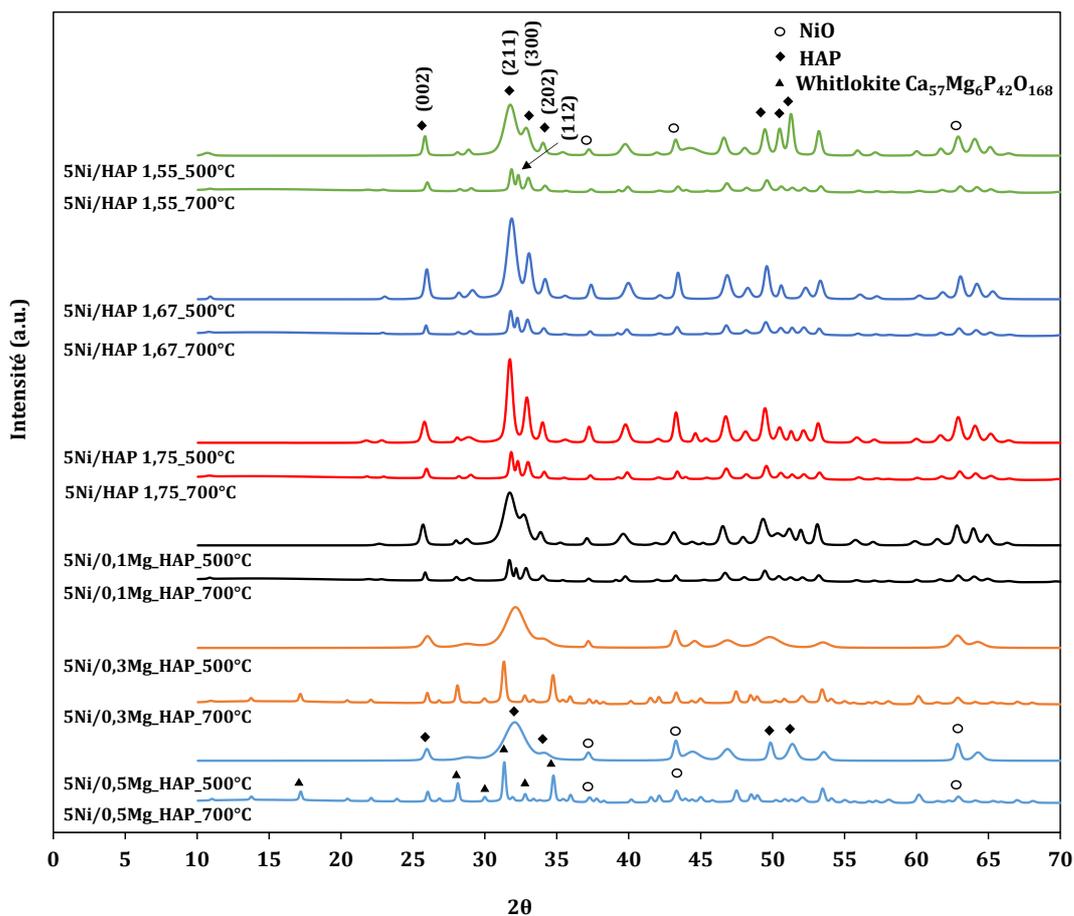


Figure 50 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et Mg_HAP

Tableau 26 : Taille moyenne de cristallites de NiO des catalyseurs

Catalyseurs	Taille des cristallites de NiO (nm)	Taille moyenne des particules de NiO par MET (nm)
5Ni/HAP1,55	27,8	39,5
5Ni/HAP1,67	24,4	40,3
5Ni/HAP1,75	25,9	NA
5Ni/0,1Mg_HAP	22,0	53,9
5Ni/0,3Mg_HAP	26,6	50,5
5Ni/0,5Mg_HAP	21,4	NA

3.4.5. MEB et MET

3.4.5.1. Supports HAP et Mg_HAP

La morphologie de certains supports HAP et Mg_HAP a été étudiée par MET et la Figure 51 montre un exemple des images obtenues. Les supports HAP sans dopage au Mg présentent principalement la morphologie de bâtonnet allongé d'environ 30 à 90 nm de long. Les HAP dopées au Mg (Mg_HAP) montrent aussi la morphologie de bâtonnet dont la taille est plus allongée par rapport aux supports HAP.

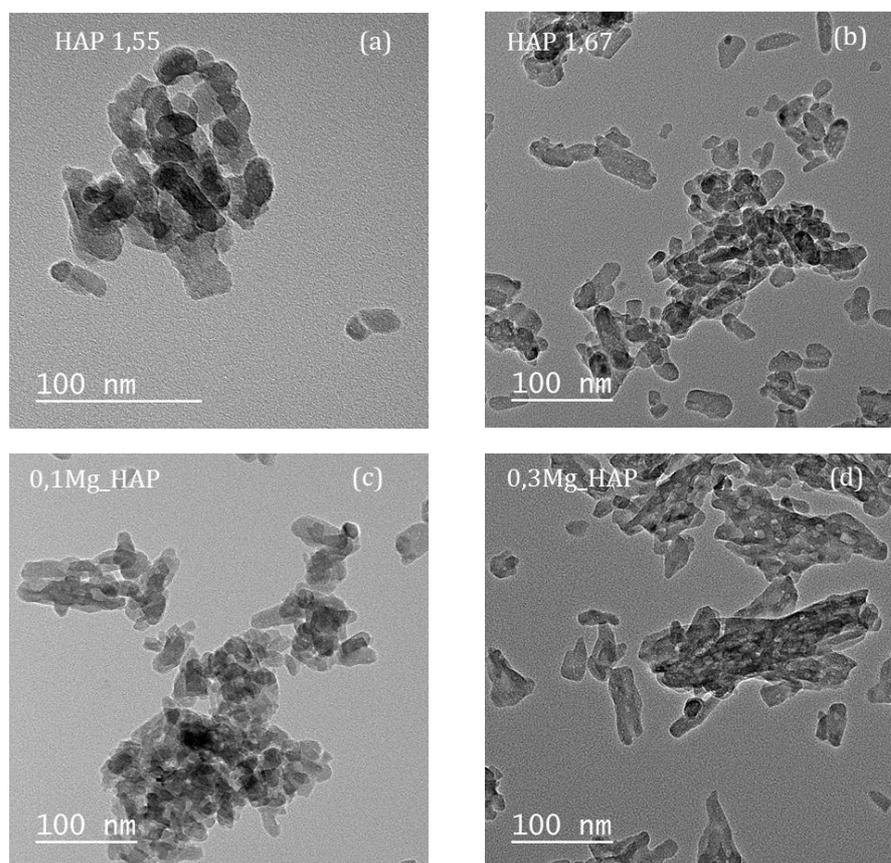


Figure 51 : Morphologie des supports HAP1,55 (a), HAP1,67 (b), 0,1Mg_HAP (c) et 0,3Mg_HAP (d)

3.4.5.2. Catalyseurs au Ni supportés

La morphologie des catalyseurs de Ni/HAP et de Ni/Mg_HAP calcinés à 700 °C a été étudiée à la fois par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transition (MET). La Figure 52 montre les images obtenues par MEB. Comme mentionné précédemment, les supports HAP et Mg_HAP ont été tamisés entre 125 à 315 μm . Les supports HAP contiennent davantage de particules de taille similaire et assez grande. Au contraire, les supports Mg_HAP contiennent davantage de particules de tailles plus petites car ils sont plus fragiles au broyage et tamisage, en particulier pour 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP.

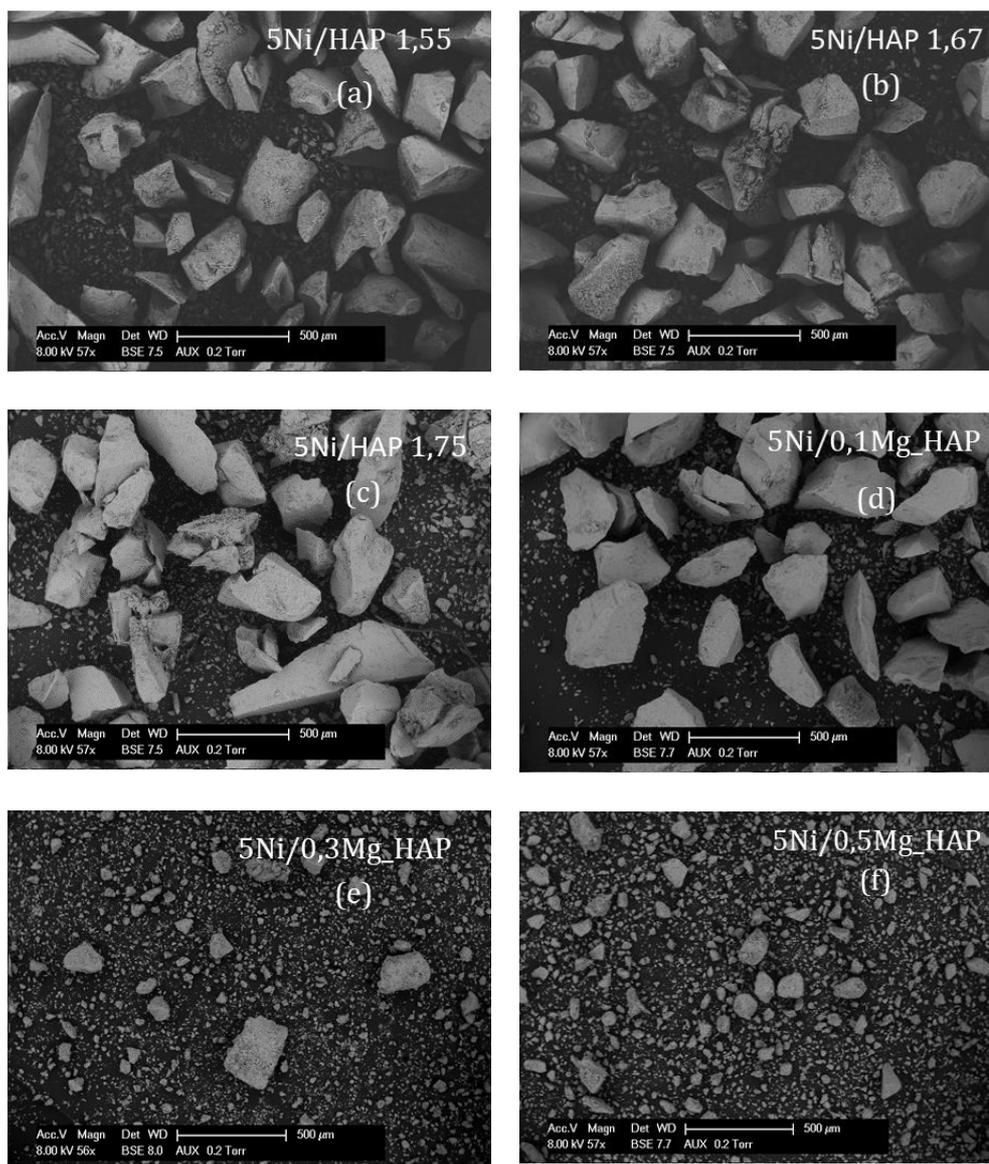


Figure 52 : Images obtenues par MEB des catalyseurs au nickel supportés

La Figure 53 montre des images MEB à un agrandissement plus important. A cette échelle, les particules d'oxyde de nickel (NiO selon les analyses DRX pour les catalyseurs calcinés à 700 °C) sont visibles. Les catalyseurs préparés avec les supports HAP et avec 0,1Mg_HAP montrent clairement les particules d'oxyde de nickel de taille qui est grossièrement estimée aux alentours de 30-50 nm. Ces particules sont distribuées de façon relativement homogène sur la surface des supports. Pour les catalyseurs préparés avec les supports 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP, la taille des particules de NiO semble diminuer. La densité de ces particules baisse aussi. Pour confirmer ces observations, certains catalyseurs ont été analysés par MET qui permet une observation à un agrandissement plus important (Figure 54).

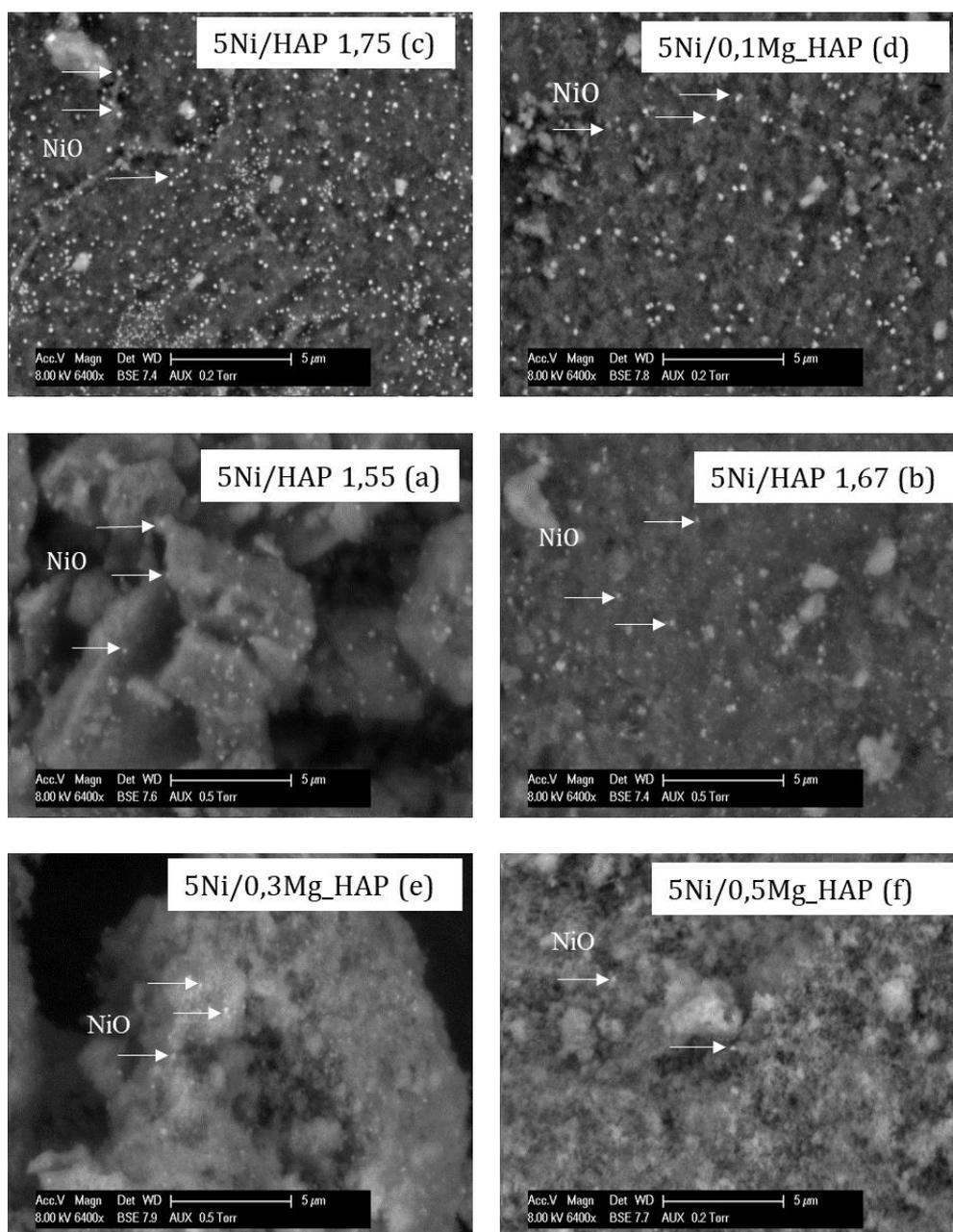


Figure 53 : Images obtenues par MEB des catalyseurs de Ni/HAP et Ni/Mg_HAP

La Figure 54 montre les images MET de 4 catalyseurs au nickel supportés sur HAP et Mg_HAP. Dans tous les cas, la taille des particules de NiO varie entre 14 et 120 nm. Généralement, ces particules ne sont pas sphériques. Dans certains cas, une agglomération des particules de NiO est observée (par exemple Figure 54 (c)). A partir des images TEM de chaque catalyseur, la distribution de la taille des particules de NiO a été déterminée et les résultats sont montrés dans la Figure 55. La plupart des particules se trouvent dans la gamme de 14 à 70 nm. Pour les deux catalyseurs préparés sur les supports HAP, la taille des particules d'oxyde de nickel est influencée par le rapport molaire Ca/P : plus le rapport molaire Ca/P est grand, plus la taille des particules est grande. Cela a précédemment été observé dans l'étude de Boukha et al. [161] lorsqu'ils ont étudié l'effet du rapport molaire Ca/P des catalyseurs Ni/HAP dans le reformage à sec du méthane. La taille moyenne des particules de NiO de chaque catalyseur a pu aussi être calculée (sauf pour 5Ni/HAP1,75 et 5Ni/0,5Mg_HAP qui n'ont pas été analysés par MET) comme montrée dans le Tableau 26. Les résultats sont cohérents par rapport à la taille des cristallites calculée par la DRX.

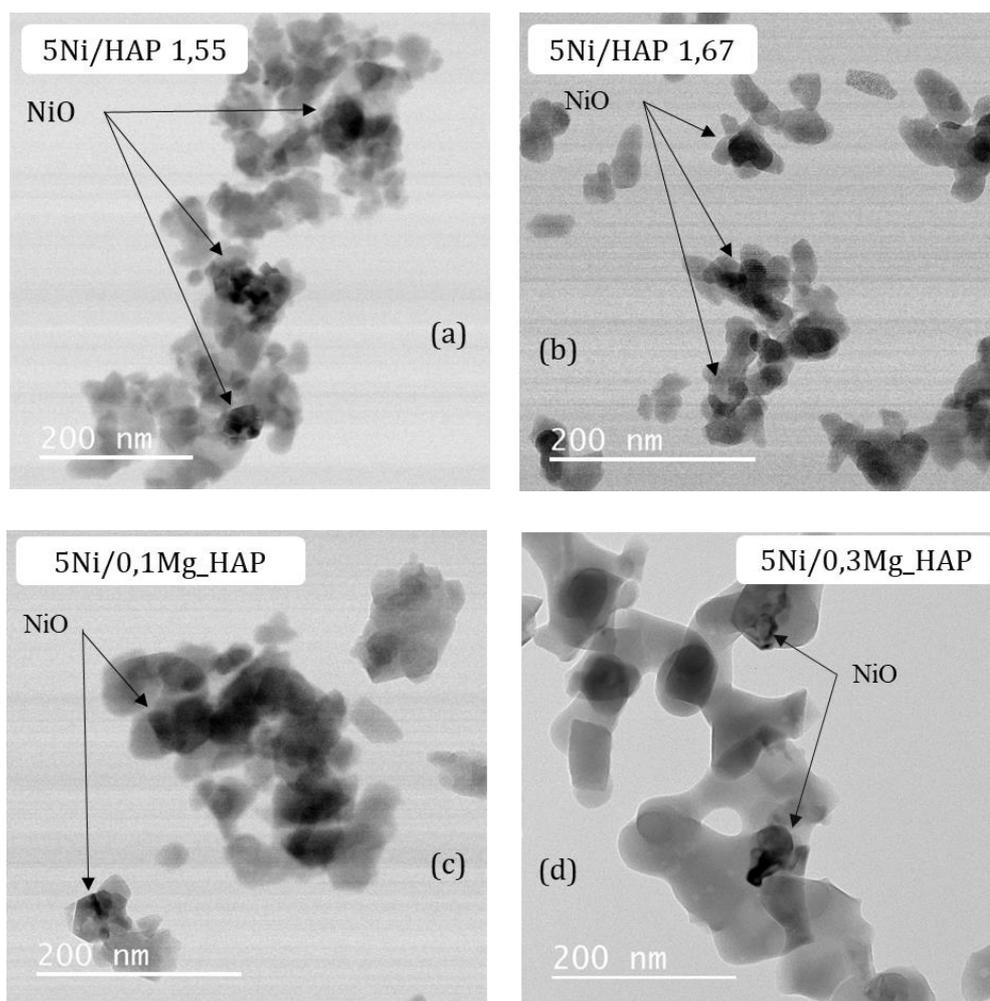


Figure 54 : Images obtenues par MET des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et sur Mg_HAP

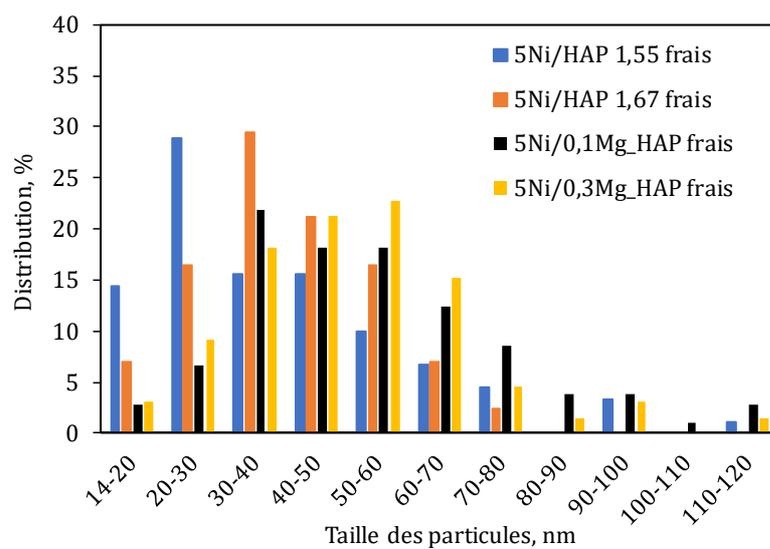


Figure 55 : Distribution de la taille des particules NiO des catalyseurs frais calcinés à 700 °C

La présence de Mg dans les supports Mg_HAP a été confirmée par des analyses ponctuelles par EDX. Pour mettre en évidence la répartition de Mg, Ca, P et Ni, la cartographie de ces éléments a aussi

été faite pour quatre catalyseurs (5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,67, 5Ni/0,1Mg_HAP, 5Ni/0,3Mg_HAP). Les résultats sont montrés dans les figures Figure 56 - Figure 59 ci-dessous.

Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,55 (Figure 56) les deux éléments principaux du support HAP1,55 sont Ca et P. Ils sont répartis de façon homogène par rapport aux particules de catalyseur cartographiées. Les particules à base de nickel (NiO) sont bien visibles avec notamment le cas de deux particules isolées d'environ 30 nm, et d'un petit agglomérat de quelques particules primaires.

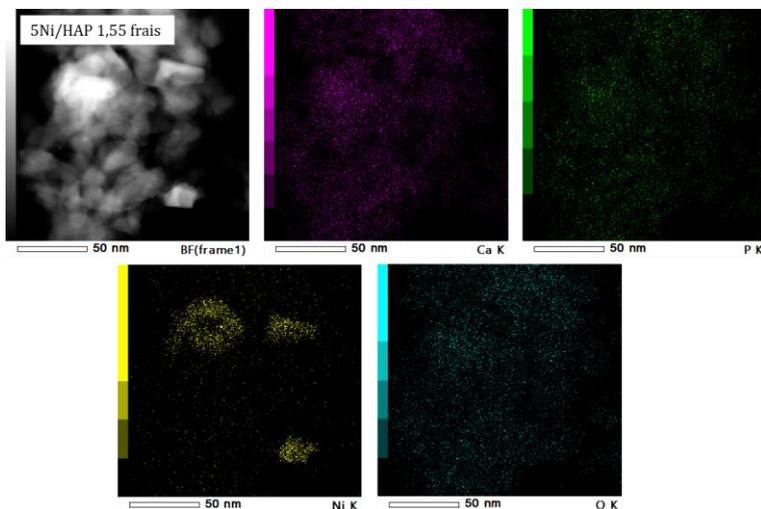


Figure 56: Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,67 (Figure 57), il est similaire par rapport au catalyseur 5Ni/HAP1,55. Les deux éléments principaux du support HAP1,67 sont Ca et P. Ils sont aussi répartis de façon homogène par rapport aux particules de catalyseur cartographiées. Les particules à base de Ni (oxyde de nickel) sont bien visibles avec notamment le cas d'une particule isolée d'environ 40 nm, et d'un petit agglomérat de quelques particules primaires.

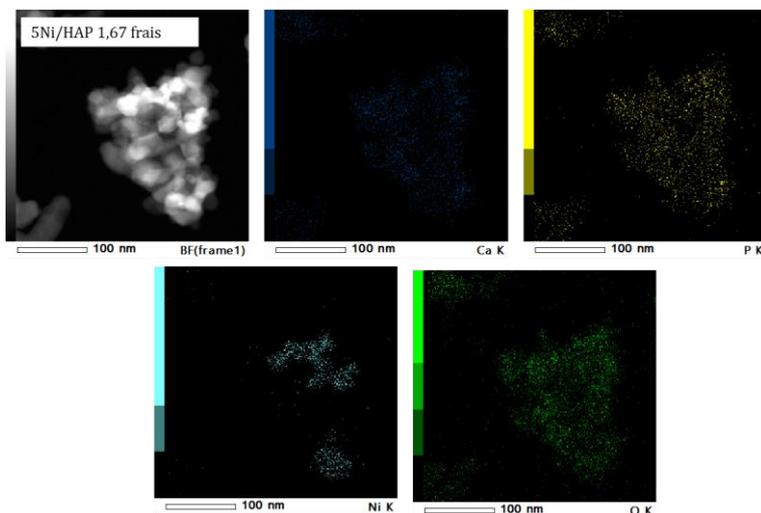


Figure 57 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP (Figure 58) les trois éléments principaux du support sont Ca, Mg et P. Il est évident de trouver que ces éléments sont également répartis de façon homogène par rapport aux particules cartographiées. Malgré la faible teneur en Mg substitué dans l'apatite (2,2 % en masse), Mg est bien clair et sa répartition homogène démontre qu'il s'intègre à la structure apatitique,

en combinaison avec le phosphore. Au niveau des particules NiO, les particules à base de Ni sont bien visibles, la taille est inférieure à 50 nm dans le cas de cet exemple.

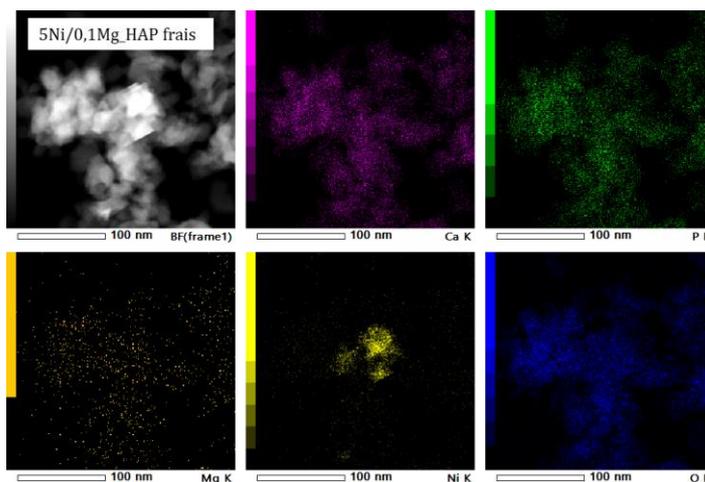


Figure 58 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

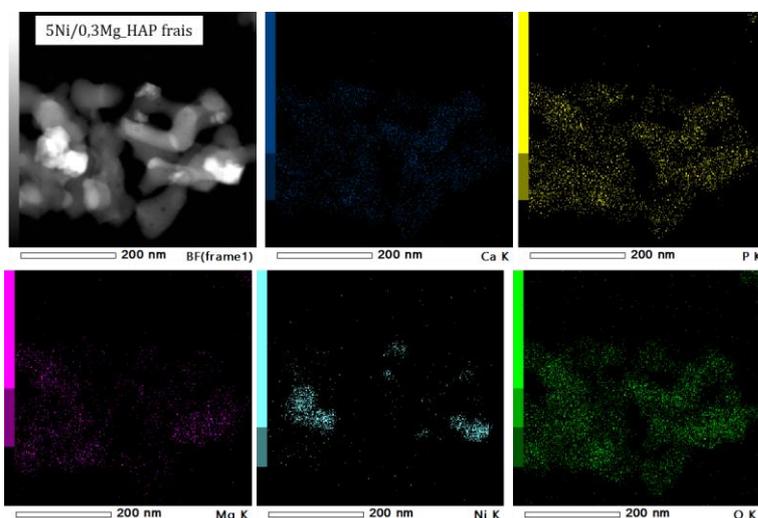


Figure 59 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP (Figure 59), les trois éléments principaux du support sont Ca, Mg et P. Ces éléments sont également répartis de façon homogène par rapport aux particules cartographiées. Cela démontre que le magnésium a bien participé à la formation de la matrice du support 0,3Mg_HAP, en combinaison avec le phosphore. Comme attendu, les particules à base de Ni sont bien visibles, la taille est inférieure à 50 nm dans cet exemple.

3.4.6. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote

Les propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores ont été déterminées par la mesure d'isotherme d'adsorption–désorption de l'azote à 77 K.

Les courbes d'isothermes d'adsorption–désorption obtenues pour les supports HAP et Mg_HAP (Figure 60) sont de type IV selon le classement d'IUPAC [162]. Ce sont donc des matériaux mésoporeux. Les trois supports HAP ont une boucle d'hystérésis de type H1 (Figure 60 a) qui est associée à des solides présentant une distribution de tailles de pores étroite [162] Cela est confirmé par les résultats de distribution de tailles de pores obtenus par la méthode BJH (Figure 60 (c)). Chaque

support HAP présente une distribution monomodale de tailles de pores dont le pic se trouve aux alentours de 22-31 nm (Tableau 27).

Le support 0,1Mg_HAP a également une boucle d'hystérésis de type H1 (Figure 60 (b)) avec une distribution monomodale de tailles de pores, qui ressemble à celles des supports HAP. Au contraire, les deux supports 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP possèdent une boucle d'hystérésis de type H3 (Figure 60 (b)). Ce sont donc des solides dont les pores sont en fente de taille non-uniforme [162]. L'analyse de la distribution de tailles de pores de ces deux supports confirme ce résultat ; les tailles des pores de ces deux supports étant distribuées dans une large gamme jusqu'à 120 nm (Figure 60 (d)).

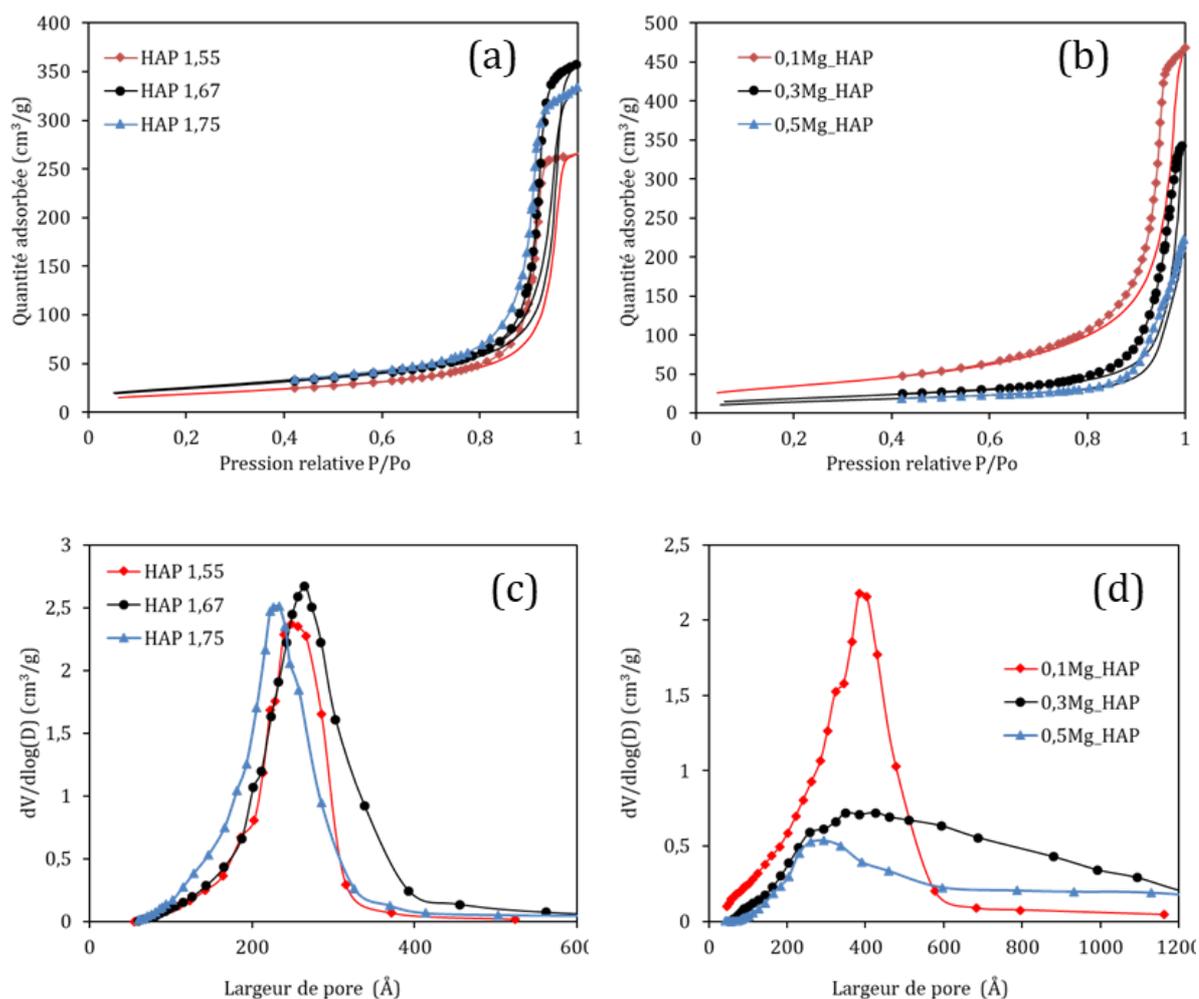


Figure 60 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de taille de pores des supports HAP et Mg_HAP

Les isothermes obtenus avec tous les catalyseurs à base de nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP sont présentés dans la Figure 61. Le dépôt de nickel par la méthode d'imprégnation à sec n'a pas d'impact majeur sur l'allure des isothermes précédemment obtenus avec les supports (Figure 60).

A partir de ces isothermes, les propriétés texturales des supports et des catalyseurs ont pu être déterminées et sont résumées dans le Tableau 27. La surface spécifique des supports est relativement élevée (55-125 m²/g). La surface spécifique augmente avec l'augmentation du rapport Ca/P de 1,55 à 1,75. L'incorporation de Mg en faible quantité conduit à une augmentation significative de la surface spécifique à 125 m²/g pour le support 0,1Mg_HAP (90 m²/g pour la HAP1,75). Néanmoins, à une quantité de Mg plus élevée (0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP), la surface spécifique diminue. Le dépôt du

Ni a conduit à une diminution du volume poreux et de la surface spécifique. D'ailleurs, avec le dépôt de nickel sur les supports, la taille moyenne des pores augmente légèrement. Cela suggère que le dépôt de Ni s'est fait de préférence dans les pores de tailles les plus petites conduisant à une augmentation de la taille moyenne des pores ; le volume poreux total étant diminué à chaque reprise.

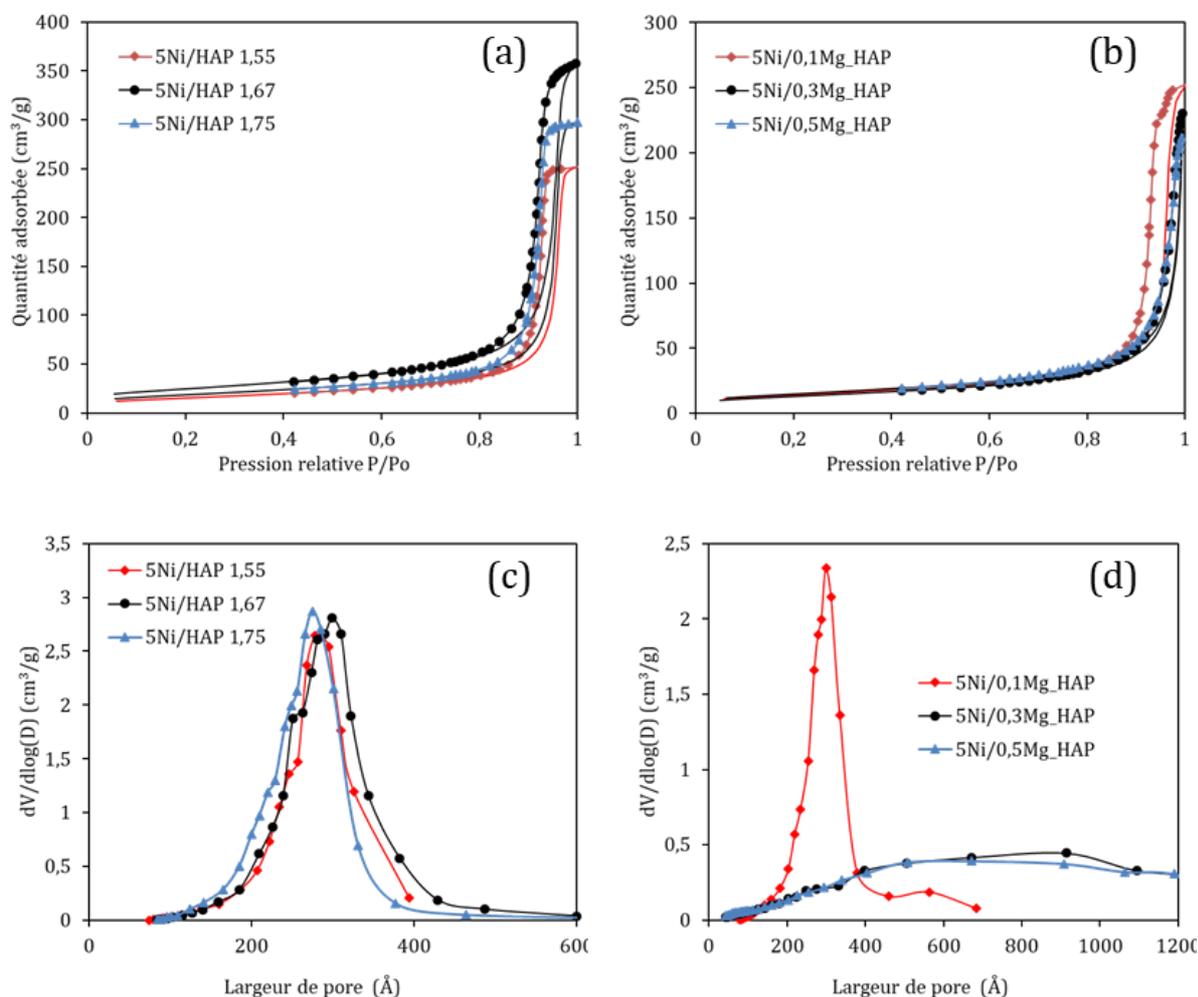


Figure 61 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de tailles de pores des catalyseurs 5Ni/HAP et 5Ni/Mg_HAP

Tableau 27 : Propriétés texturales des supports d'apatite et des catalyseurs dopés au nickel

Référence	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	d_p (nm)
HAP1,55	66	0,42	20,4
HAP1,67	86	0,57	22,4
HAP1,75	90	0,54	19,3
0,1Mg_HAP	125	0,71	21,4
0,3Mg_HAP	67	0,52	31,4
0,5Mg_HAP	55	0,31	30,0
5Ni/HAP1,55	55	0,39	24,2
5Ni/HAP1,67	65	0,50	25,6
5Ni/HAP1,75	68	0,47	23,2

5Ni/0,1Mg_HAP	50	0,39	26,3
5Ni/0,3Mg_HAP	47	0,32	34,1
5Ni/0,5Mg_HAP	52,1	0,30	30,2

3.4.7. Réduction à température programmée (TPR)

La Figure 62 montre les résultats TPR des catalyseurs au nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP, qui ont préalablement été calcinés à 700°C sous air. Ces catalyseurs calcinés devraient contenir des nanoparticules d'oxyde de nickel comme observées précédemment par DRX et TEM-EDX. Selon la littérature, la réduction d'oxyde de nickel passe généralement par trois étapes conduisant à 3 pics en TPR. Le premier pic se trouve entre 300 et 400°C, noté par α , qui correspond aux espèces de nickel ayant une faible interaction avec le support. Le deuxième pic est entre 400 à 500°C, noté par β , qui correspond à la réduction d'espèces de nickel à la surface du support ayant une interaction plus forte avec le support. Le troisième pic a lieu au-delà de 500°C, noté par γ , qui est due à la réduction de nickel incorporé dans la structure du support [163], [73].

Dans notre cas, globalement les trois étapes de réduction ont pu être enregistrées pour tous les catalyseurs, mais avec des différences au niveau de la température de réduction et l'intensité de ces pics. Sur la Figure 62 (A), les trois catalyseurs Ni/HAP et le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP présentent des profils comparables : chaque profil se compose de trois pics qui se chevauchent plus ou moins, et le 2^{ème} pic (pic β) est le pic principal. Il est également observé que l'intensité du 3^{ème} pic de réduction (pic γ) semble plus important pour 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/0,1Mg_HAP, que pour 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. En fait, pendant l'imprégnation à sec du nitrate de nickel sur les supports, un échange cationique peut avoir lieu entre Ni^{2+} et Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} [143]. Les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 ont le même rapport molaire de Ca/P analysé par ICP-AES (qui est respectivement 1,73 et 1,74). Ce sont donc des matériaux apatitiques excédentaires en calcium, qui ne favorisent pas l'échange cationique permettant d'insérer les cations Ni^{2+} au réseau apatitique du support HAP [164]. Pour cette raison, l'intensité du pic γ de ces deux catalyseurs est relativement faible. Au contraire, le catalyseur 5Ni/HAP1,55 est déficitaire en calcium qui favorise l'échange cationique entre Ni^{2+} et Ca^{2+} . Son pic de réduction γ est donc plus important. Pour le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP, malgré son rapport molaire de (Ca+Mg)/P égal à 1,82 (Tableau 25), son pic de réduction γ est assez important. Rego de Vaconcelos a mis en évidence la formation d'une solution solide entre le nickel et l'oxyde mixte de MgO et Al_2O_3 [109]. D'autres analyses *in-situ* du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP fraîchement calciné sous air et/ou réduit sous H_2 à 700°C (par exemple XPS ou DRX) sont nécessaires pour identifier des espèces de nickel formées pendant ces traitements thermiques.

Sur la Figure 62 (B), les deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP ont respectivement le rapport molaire de (Ca+Mg)/P déterminé par ICP-AES de 1,81 et 1,64 (Tableau 25). Donc le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP est excédentaire alors que le catalyseur 5Ni/0,5Mg_HAP est déficitaire en Ca et Mg si l'on considère que tous ces deux métaux participent à la construction de la structure cristalline des supports. Leur profil de TPR se ressemblent avec également trois pics de réduction qui se séparent plus ou moins. Par rapport aux 4 autres catalyseurs dans la Figure 62 (A), les trois pics de réduction des deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP sont décalés vers des températures plus élevées. Le premier pic qui est relativement petit se trouve vers 430°C, et les deux autres vers 500 et 580°C et sont relativement grands. L'interaction métal-support est donc plus forte dans ces deux catalyseurs par rapports à celle des autres. Cette forte interaction métal-support est généralement favorable pour la stabilité catalytique dans le reformage du méthane [165], [163].

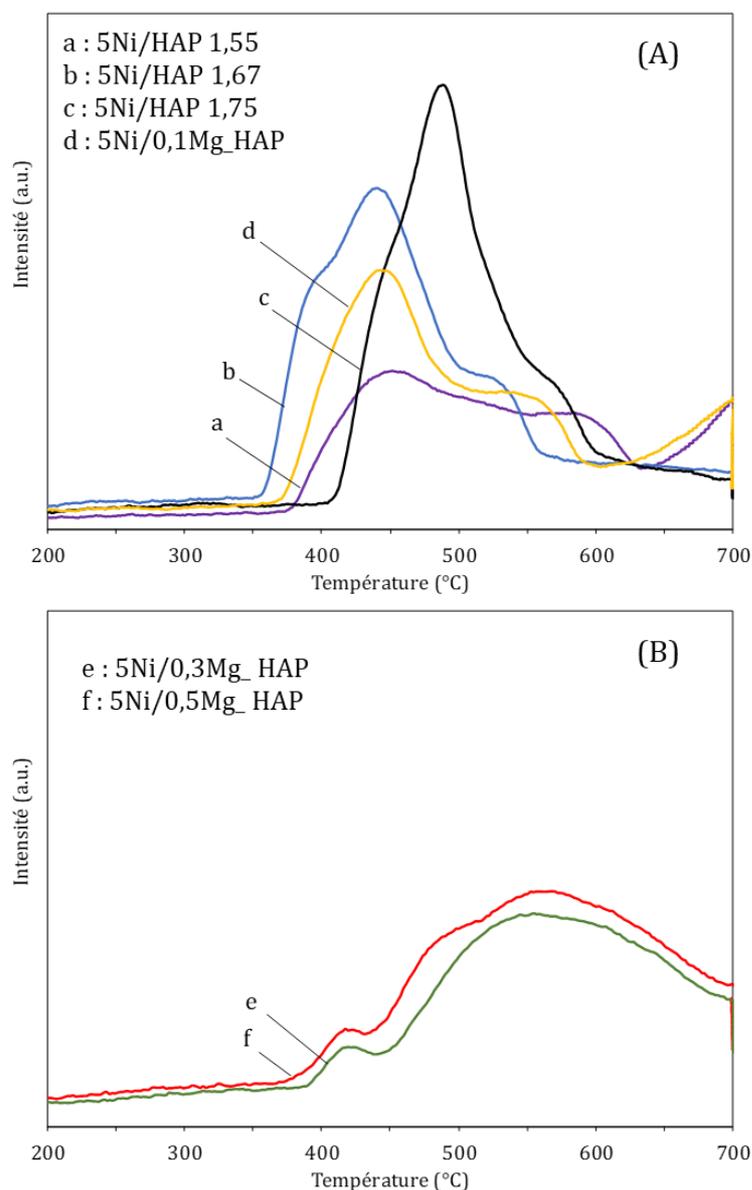


Figure 62 : Profils de TPR des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP

3.4.8. Désorption en température programmée (TPD-NH₃ et TPD-CO₂)

La Figure 63 et le Tableau 28 montrent les résultats sur les propriétés acido-basiques des catalyseurs préalablement réduits à 700 °C obtenus par les analyses TPD-NH₃ et TPD-CO₂. La Figure 63 (a) montre les profils de TPD-NH₃ des catalyseurs pour la détermination des sites acides. Un pic de désorption est observé entre environ 130 et 400 °C. Ce pic peut être attribué aux sites acides de force moyenne à la surface du support. Au-delà de 400 °C, les signaux TCD ne sont plus clairs et se mélangent avec le bruit de fond de la ligne de base. Dans certains cas, un signal à partir de 750 °C est observé, qui pourrait être attribué à la décomposition des groupements de carbonate de la structure apatitique carbonatée [73].

L'intégration de la surface des pics de désorption de NH₃ permet de calculer la densité des sites acides des catalyseurs (Tableau 28). Le catalyseur 5Ni/HAP1,55 montre la densité la plus élevée des sites acides qui est égale à 121,9 μmol/g. Comme attendu, cette densité diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P et de la teneur de Mg substitué.

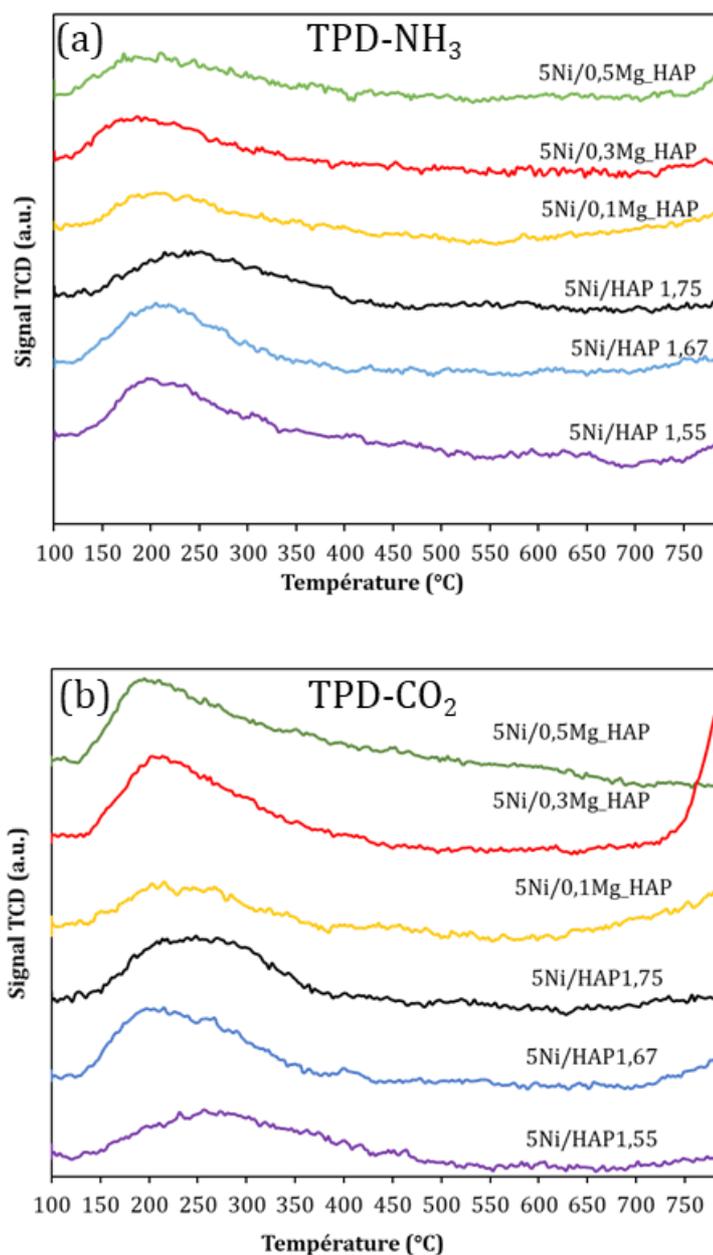


Figure 63 : Profile de TPD-NH₃ (a) et TPD-CO₂ (b) des catalyseurs réduits sous hydrogène

La basicité des catalyseurs a été déterminée par l'analyse TPD-CO₂ et les résultats sont montrés dans la Figure 63 (b) et le Tableau 28. Tous les catalyseurs présentent un large pic de désorption qui s'étend d'environ 130 °C jusqu'à environ 500 °C, qui indique la présence des sites basiques faibles. Les signaux au-delà de 700 °C pour certains catalyseurs pourraient être due à la décarbonation des apatites carbonatées. Donc seul le pic entre 130 et 500 °C est utilisé pour calculer la densité des sites basiques. Pour les catalyseurs préparés sur les supports HAP, la densité des sites basiques augmente avec l'augmentation du rapport molaire Ca/P. La densité des sites basiques des catalyseurs préparés sur les supports substitués au Mg est en général plus élevée que celle des catalyseurs préparés sur les supports HAP. Cela démontre l'intérêt de l'utilisation de Mg dans le contrôle des propriétés acido-basiques des supports catalytiques.

Tableau 28 : Propriétés acido-basiques des catalyseurs réduits à 700 °C par analyse TPD-NH₃ et TPD-CO₂

Catalyseurs	TPD- NH ₃			TPD-CO ₂		
	Température au pic de désorption (°C)	Densité des sites acides cm ³ (NH ₃)/g	Densité des sites acides (μmol/g)	Température au pic de désorption (°C)	Densité des sites basiques cm ³ (CO ₂)/g	Densité des sites basiques (μmol/g)
5Ni/HAP1,55	200,6	2,73	121,9	273,2	2,72	121,4
5Ni/HAP1,67	216,6	2,13	94,9	259,9	3,75	167,4
5Ni/HAP1,75	245,2	1,95	86,9	247,5	3,78	168,6
5Ni/0,1Mg_HAP	211,1	1,69	75,7	200,1	3,69	164,9
5Ni/0,3Mg_HAP	183,7	1,69	75,6	240,3	4,16	185,6
5Ni/0,5Mg_HAP	213,2	1,61	71,8	181,6	3,88	173,0

3.5. Conclusions

Des supports à base d'hydroxyapatite (HAP) et l'hydroxyapatite substituée au magnésium (Mg_HAP) ont été synthétisés. Puis ces matériaux ont été utilisés comme supports pour préparer des catalyseurs contenant 5% en masse en Ni par la méthode d'imprégnation à sec. Ensuite, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et thermiques ont été analysées et caractérisées par différentes méthodes.

Ces matériaux présentent généralement des propriétés prometteuses d'un bon support catalytique comme une surface spécifique élevée, une mésoporosité favorable pour la synthèse des catalyseurs supportés, une stabilité thermique plutôt satisfaisante et une acido-basicité variée et contrôlable. En fait, la variation du rapport molaire de Ca/P (pour les HAP) et la teneur en Mg (dans les Mg_HAP) conduit aux variations des propriétés chimiques et physico-chimiques de façon prédictive et contrôlable. Les trois supports HAP gardent la structure apatitique malgré la variation du rapport molaire de Ca/P. Pour les supports substitués au Mg, seul 0,1Mg_HAP a la structure apatitique alors qu'aux teneurs en Mg plus élevées, la phase whitlockite domine. L'augmentation du rapport molaire de Ca/P et de la teneur en Mg permet d'obtenir des basicités plus élevées.

Le dépôt de Ni sur la surface des supports par l'imprégnation à sec suivie par un séchage et une calcination sous air conduit à la formation des particules d'oxyde de nickel de taille entre 14 et 120 nm, qui ont été mise en évidence par MEB et MET-EDX. Ces nanoparticules sont réparties de façon relativement homogène sur la surface des supports, mais également avec la formation des agglomérats. L'analyse TPR montre que l'interaction métal-support est plutôt moyenne sur les supports de structure apatitique (HAP sans substituant Mg et 0,1Mg_HAP), alors qu'elle est plutôt forte sur les supports du type whitlockite (0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP).

Le protocole de synthèse utilisé dans ce travail permet également d'obtenir des particules de supports de taille contrôlée par simple broyage et tamisage, sans passer par l'étape de mise en forme à partir des poudres. Cela est un avantage majeur pour le futur passage aux échelles TRL (technology readiness level) élevées qui est un des objectifs du projet VABHYOGAZ3 auquel est associé cette thèse.