



HAL
open science

Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine

France Schmit

► **To cite this version:**

France Schmit. Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10211 . tel-01127250

HAL Id: tel-01127250

<https://theses.hal.science/tel-01127250v1>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 211 - 2014

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1,
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 28 octobre 2014

par Mme **France SCHMIT**

Catalyseurs à base d'Oxyde de Manganèse pour l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de la Méthylamine

Directeur de thèse : M. Claude DESCORME
Co-Directeur de thèse : Mme Laurence BOIS

JURY :

M. Arnaud BRIOUDE, Professeur des Universités, Université Claude Bernard Lyon 1, Président

M. Jean-François LAMONIER, Professeur des Universités, Université Lille 1, Rapporteur

Mme Bénédicte LEBEAU-TALAMONA, Directeur de Recherches CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Rapporteur

Mme Carine JULCOUR-LEBIGUE, Chargé de Recherches CNRS, Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, Examineur

Mme Michèle BESSON, Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Invité

Mme Laurence BOIS, Chargé de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

M. Claude DESCORME, Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Thèse préparée à l'institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) et
au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Ce travail a été réalisé à l'institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) et au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI). Je remercie Messieurs M. Lacroix et C. Brylinski pour m'y avoir accueillie. Je remercie également Messieurs F.-N. Gilly, Président de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et J.-M. Lancelin, Directeur de l'École Doctorale de Chimie de Lyon de m'avoir permis de m'inscrire en tant qu'étudiante en thèse.

Je remercie Madame Bénédicte Lebeau-Talamona et Monsieur Jean-François Lamonier d'avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Madame Carine Julcour-Lebigue et Monsieur Arnaud Brioude pour leur participation au jury.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Claude Descorme qui a encadré ce travail. Merci de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse, de m'avoir donné la possibilité de découvrir le monde de la recherche durant trois ans, dont une expérience unique d'un mois à Pékin. Merci d'avoir participé à ma formation.

J'exprime toute ma reconnaissance à Laurence Bois qui a également encadré ce travail et m'a donné beaucoup de son temps. Je la remercie énormément d'avoir partagé ses connaissances et d'avoir été autant disponible.

Merci beaucoup à Fernand Chassagneux pour son aide précieuse, son partage de connaissances (innombrables) et son enthousiasme.

Merci à Michèle Besson, pour ses conseils, son aide et son incroyable disponibilité. Merci du temps consacré à la correction de ce manuscrit.

Mes remerciements vont également aux services scientifiques de l'IRCELYON. Françoise Bosselet, Yoann Aizac, Pascale Mascunan et Noëlle Cristin. Merci de votre bonne humeur et de votre aide. Merci à Rodica Chiriac et François Toche de la plateforme d'analyses thermiques de l'UCBL pour leur aide également.

Merci aux membres de l'atelier, Gilles, Michel, Frédéric, ... pour leur bonne humeur quotidienne.

Merci à tous les membres de l'équipe eau et biovert que j'ai pu côtoyer durant ces trois années et qui ont participé d'une quelconque manière à rendre ce travail agréable, Catherine Pinel, Alain Perrard, Bao Khan Ly, Phuong Thu Le, Hicham, Louis, Elie, Cédric, Sebhat, Gabrielle, Thierry, Alexandre, Maeva et tous les autres.

Un merci tout particulier à ces personnes avec qui j'ai partagé de très bons moments et qui m'ont soutenue, Victor, Mélanie, Pauline, Thomas, Matteo et Lis.

Merci infiniment à Guillaume pour son aide technique, merci de m'avoir aidée à dompter ce réacteur et cette chromatographie ionique qui n'en n'ont fait qu'à leur tête de temps en temps. Merci d'être un ami et de m'avoir soutenue dans les moments un peu plus difficiles et d'avoir partagé tous ces bons moments (et tous les futurs...).

Merci à Aude-Claire, avec qui j'ai partagé énormément et partagerai encore beaucoup. Merci pour ton soutien, ces fous rires et ces larmes bonne humeur !

Un tout grand merci à ma famille de m'avoir soutenue à distance !

Enfin, je ne saurais comment remercier mon mari, Julien, pour son soutien au quotidien, son aide, son énergie et sa présence. Merci à toi d'avoir pris le temps de relire ce manuscrit de thèse, de croire en moi et de m'avoir toujours soutenue !!

Merci à tous !

INTRODUCTION GENERALE.....	9
CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE.....	11
I. La méthylamine.....	11
I.1 Généralités.....	11
I.2 Propriétés physico-chimiques.....	12
I.3 Toxicité.....	13
I.4 Traitement d'effluents gazeux/aqueux contenant de la méthylamine	13
I.4.1 Traitement biologique.....	13
I.4.2 Les procédés d'oxydation physico-chimiques et chimiques	15
II. Oxydation en voie humide (OVH).....	20
II.1 Généralités.....	20
II.2 Oxydation en voie humide catalytique (OVHC)	22
II.3 L'OVHC de molécules modèles	22
II.3.1 Les molécules « C, H, O »	22
II.3.2 Les molécules azotées.....	26
II.4 L'OVHC de la méthylamine	30
II.4.1 OVHC de la méthylamine sur des charbons actifs [59]	30
II.4.2 OVHC de la méthylamine sur métaux nobles.....	31
II.5 Conclusion de la bibliographie sur le traitement de la méthylamine	33
III. Les matériaux catalytiques	34
III.1 Généralités sur les supports : TiO ₂ , ZrO ₂ et CeO ₂	34
III.1.1 Structures cristallographiques	34
III.1.2 Propriétés acido-basiques.....	36
III.1.3 Propriétés d'oxydo-réduction	37
III.2 Généralités sur les oxydes de manganèse.....	37
III.2.1 A l'état solide ; MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , MnOOH.....	37
III.2.2 Le manganèse comme catalyseur de réaction d'oxydation	38
III.3 Elaboration de matériaux mésoporeux	39
III.3.1 La synthèse directe par auto-assemblage.....	39
III.3.2 Le nanomoulage	43
III.4 Conclusion de la bibliographie sur les matériaux catalytiques	44
CHAPITRE 2 - PARTIE EXPERIMENTALE	45
I. Préparation des catalyseurs.....	45
I.1 Catalyseurs de référence	45
I.2 Synthèse des catalyseurs Mn-Ti-O.....	46
I.2.1 Synthèse de catalyseurs Mn-Ti-O par voie sol-gel	46

I.2.2	Synthèse de catalyseurs Mn-Ti-O par voie hydrothermale	47
I.3	Synthèse des catalyseurs Mn-Zr-O par voie sol gel	48
I.4	Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O.....	49
I.4.1	Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par voie redox-précipitation	49
I.4.2	Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par nanomoulage dans SiO ₂	50
I.4.3	Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par voie solvothermale	51
I.5	Récapitulatif de tous les catalyseurs.....	52
II.	Caractérisation des catalyseurs.....	53
II.1	ICP-OES	53
II.2	DRX	53
II.2.1	Généralités	53
II.2.2	Taille de cristallites	54
II.3	Manométrie d'adsorption-désorption d'azote.....	54
II.3.1	Surface spécifique (S _{BET})	55
II.3.2	Mesures de distribution/taille des pores et volumes poreux	55
II.3.3	Les 6 types d'isothermes	56
II.3.4	Les formes de boucles d'hystérèse	58
II.4	Microscopie électronique à balayage	59
II.5	Microscopie électronique en transmission.....	59
II.6	ATG/ATD	59
III.	Tests catalytiques.....	60
III.1	Solutions initiales de méthylamine.....	60
III.2	Description du réacteur d'Oxydation en Voie Humide.....	60
III.3	Protocole expérimental	61
IV.	Analyse des prélèvements	62
IV.1	Chromatographie ionique.....	62
IV.2	Carbone organique total (COT) – Azote total (TN)	64
IV.2.1	Le carbone organique total COT.....	64
IV.2.2	L'azote total TN	65
IV.3	pH.....	65
IV.4	Conversion, sélectivité, rendement et vitesse initiale	65
V.	Essais à blanc.....	66
V.1	Test sous argon	66
V.2	Test sous air sans catalyseur.....	68
V.3	Supports seuls.....	70
VI.	Modélisation des équilibres liquide-gaz dans le réacteur.....	70
VI.1	K _e	71
VI.2	K _b	72
VI.3	KHCC	73
VI.4	[MA] _l , [MAH ⁺] _l et [MA] _g à l'équilibre à 190°C	73

CHAPITRE 3 – OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE (OVHC) DE LA METHYLAMINE EN PRESENCE DE CATALYSEURS MN-TI-O : INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR 75

I. Synthèse des catalyseurs	75
II. Caractérisation des catalyseurs.....	75
II.1 Analyses élémentaires par ICP-OES	75
II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X	76
II.2.1 Catalyseur de référence : Mn-Ti-O Com.-Imp.	76
II.2.2 Catalyseur Mn-Ti-O synthétisé par voie hydrothermale	78
II.2.3 Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie sol gel.....	79
II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption d'azote à -196°C.....	82
II.3.1 Catalyseur de référence : Mn-Ti-O Com.-Imp.	83
II.3.2 Catalyseur Mn-Ti-O synthétisé par voie hydrothermale	84
II.3.3 Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie sol gel.....	86
II.4 Microscopie électronique à balayage, MEB.....	88
II.5 Microscopie électronique en transmission, MET	88
II.5.1 Catalyseurs avant test catalytique	88
II.5.2 Catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp. après test catalytique	89
II.6 Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles.....	90
II.6.1 Références de TiO ₂ et MnO ₂	90
II.6.2 Comparaison des catalyseurs Mn-Ti-O avant test catalytique.....	92
II.6.3 Mn-Ti-O Com.-Imp. avant et après test catalytique.....	93
II.6.4 Mn-Ti-O S.G.-Imp. avant et après test catalytique.....	95
II.6.5 Mn-Ti-O S.G.-A.I. avant et après test catalytique.....	95
II.7 Discussion	97
II.7.1 Avant test catalytique	97
II.7.2 Après test catalytique	97
III. Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine	99
III.1 Mn-Ti-O imprégnés : influence du mode de préparation du support	99
III.2 Mn-Ti-O S.G. : Influence du mode d'introduction du manganèse	104
III.3 Analyse élémentaire par ICP-OES des prélèvements liquides	107
III.4 Discussion	107
IV. Conclusions	112

CHAPITRE 4 – OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE (OVHC) DE LA METHYLAMINE EN PRESENCE DE CATALYSEURS MN-ZR-O : INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR 113

I. Synthèse des catalyseurs par voie sol gel	113
---	------------

II. Caractérisation des catalyseurs.....	113
II.1 Analyses élémentaires par ICP-OES	113
II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X	114
II.2.1 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp.....	114
II.2.2 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel	116
II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption d'azote à -196°C.....	119
II.3.1 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp.....	119
II.3.2 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel	120
II.4 Microscopie à balayage, MEB.....	122
II.5 Microscopie en transmission, MET	123
II.5.1 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel	123
II.6 Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles.....	126
II.6.1 Références de ZrO ₂	126
II.6.2 Comparaison des catalyseurs Mn-Zr-O avant test catalytique	126
II.6.3 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp.....	127
II.6.4 Mn-Zr-O S.G.-Imp. avant et après test catalytique	129
II.6.5 Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant et après test catalytique	130
II.7 Discussion	132
II.7.1 Avant test catalytique	132
II.7.2 Après test catalytique	133
III. Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine	134
III.1 Evolution des concentrations des espèces en solution en fonction du temps.....	134
III.2 Lixiviation	139
III.3 Discussion	139
IV. Conclusions	140
CHAPITRE 5 – OXYDATION EN VOIE HUMIDE CATALYTIQUE (OVHC) DE LA METHYLAMINE EN PRESENCE DE CATALYSEURS MN-CE-O : INFLUENCE DU MODE DE PREPARATION DU CATALYSEUR	143

I. Synthèse des catalyseurs	143
II. Caractérisation des catalyseurs.....	144
II.1 Analyses élémentaires des solides par ICP-OES.....	144
II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X	145
II.2.1 Catalyseur de référence	145
II.2.2 Catalyseur préparé par redox-précipitation.....	147
II.2.3 Catalyseurs nanomoulés dans un moule de silice : SBA-15	148
II.2.4 Catalyseurs préparés par voie solvothermale.....	151
II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption de l'azote à -196°C.....	156
II.4 Microscopie à balayage, MEB.....	156

II.4.1	Catalyseurs Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. avant et après test catalytique	156
II.4.2	Catalyseurs Mn-Ce-O PVP-A.I. avant et après test catalytique	158
II.5	Microscopie à transmission, MET	159
II.5.1	Catalyseur Mn-Ce-O Com.-Imp. avant et après test catalytique.....	159
II.5.2	Catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I. avant et après test catalytique	160
II.5.3	Catalyseur Mn-Ce-O SBA-15-Imp./A.I. avant test catalytique.....	161
II.5.4	Catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. (10,4 % Mn poids) avant et après test catalytique.....	161
II.5.5	Catalyseur Mn-Ce-O PVP-A.I. avant et après test catalytique.....	162
II.6	Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles.....	163
II.6.1	Catalyseur de référence : Mn-Ce-O Com.-Imp. avant et après test catalytique	163
II.6.2	Catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I. avant et après test catalytique	166
II.6.3	Catalyseur Mn-Ce-O SBA-15 A.I./Imp. avant test catalytique	167
II.6.4	Catalyseurs Mn-Ce-O préparés par voie solvothermale	168
II.7	Discussion	170
II.7.1	Avant test catalytique	170
II.7.2	Après test catalytique	171
III.	Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine	172
III.1	Influence de la nature du support (TiO ₂ , ZrO ₂ et CeO ₂)	172
III.2	Catalyseurs Mn-Ce-O préparés par voie redox-précipitation	174
III.3	Catalyseurs nanomoulés dans la silice SBA-15	179
III.4	Catalyseurs préparés par voie solvothermale	181
III.4.1	Mn-Ce-O Ac.Oléi. -Influence du mode d'insertion du manganèse.....	181
III.4.2	Mn-Ce-O PVP-A.I. et Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.....	183
III.5	Analyses ICP-OES	186
III.6	Discussion	186
III.7	Etudes complémentaires pour la compréhension de la réaction d'OVHC de la MA	190
III.7.1	Conversion des ions ammonium	190
III.7.2	Influence de la charge en manganèse.....	192
III.7.3	Influence de la température de réaction	196
IV.	Conclusions	200
 CHAPITRE 6 - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		203
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		209
 ANNEXES		217

Liste des abréviations

Acac : acétylacétone
Ac.Oléi.: acide oléique
A.I. : ab initio
ATD : Analyse thermodifférentielle
ATG : Analyse thermogravimétrique
BET : Brunauer-Emmett-Teller
CA : charbon actif
Chpt.: chapitre
Conv. : conversion
COT : carbone organique total
DCO: demande chimique en oxygène
DMA: diméthylamine
DMF: N,N-diméthylformamide
DRX: diffraction des rayons X
ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy
Imp. : imprégné
MA : méthylamine
MEB : microscopie à balayage
MET : microscopie en transmission
NC : nombre de coordination
OVH(C) : oxydation en voie humide (catalytique)
PCN : point de charge nulle
Pds: poids
PPH : vitesse spatiale horaire
PVP : polyvinylpyrrolidone
Rdmt. : rendement
s : sélectivité
S.G. : sol gel
t : temps
T.A. : température ambiante
TN : azote total
[x]: concentration en l'espèce x

Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie. Sur la terre, son volume est estimé à 1,4 milliard de km³. Dans ce volume, 97,2 % sont de l'eau salée contenue dans les océans. 2,8 % seulement sont de l'eau douce, dont 2,1 % sont emprisonnés dans les glaces et les neiges permanentes. Finalement seul 0,7 % de l'eau est disponible [1].

En raison des activités humaines et des facteurs naturels, les ressources en eau disponible s'amenuisent avec le temps. En effet, l'accroissement démographique de la population mondiale, le changement climatique, la croissance urbaine et les transformations paysagères telles que la déforestation ont un impact sur les écosystèmes et la qualité et la quantité des ressources en eau. La pollution de l'eau n'est pas une problématique récente et est de plusieurs origines : agricole, urbaine ou encore industrielle. Cette dernière s'est aggravée depuis la révolution industrielle. Le développement de l'industrie a amené de nouveaux types de polluants. Ces polluants sont de natures diverses, chimiques (organiques, inorganiques) ou biologiques, et leur toxicité est très variable. Le traitement de cette pollution est indispensable afin de préserver notre environnement et de maintenir la quantité et la qualité de l'eau disponible.

De par la toxicité et la concentration des polluants, le traitement des effluents par voie biologique n'est pas toujours possible. Il a donc été nécessaire de trouver des voies alternatives pour les traiter.

Ce travail a pour objectif le traitement par voie chimique de la pollution organique azotée. Ce type de pollution provient notamment des industries textiles, pharmaceutiques, automobiles, de la fabrication des pesticides, des carburants, des agents de nettoyage,... La méthylamine est une molécule organique azotée simple qui a été prise comme modèle dans ce travail car elle est caractéristique des amines primaires, avec un doublet électronique non liant sur l'atome d'azote. La voie de traitement utilisée dans ce travail est l'Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC). C'est un procédé qui consiste à oxyder en phase liquide avec un gaz oxydant à haute température (120-350°C) et haute pression (5-300 bar). L'utilisation de ce procédé vise à dégrader la méthylamine en CO₂, N₂ et H₂O.

La bibliographie sur le traitement de la méthylamine par oxydation et plus particulièrement par OVHC est très peu fournie. Cette thèse a donc pour but d'évaluer l'efficacité de cette voie de traitement avec de nouvelles formulations catalytiques. Les catalyseurs les plus étudiés jusqu'à présent sont des catalyseurs supportés sur des supports

de type oxyde (TiO_2 , ZrO_2 ,...) dont la phase active est constituée de métal noble (Pt, Ru, Rh,...). Toutefois, avec ce type de catalyseur, certains problèmes, tel que la lixiviation de la phase active, ont été rencontrés. Pour palier ces problèmes, les oxydes de métaux de transition, et plus particulièrement ceux de manganèse, ont été choisis comme phase active. Le manganèse, et ses oxydes, possèdent d'intéressantes caractéristiques d'oxydo-réduction et sont déjà connus pour leur activité dans l'OVHC de plusieurs substrats organiques (aniline, phénol,...). Lors de ce travail, ces oxydes de manganèse ont été supportés sur des oxydes de Ti, Zr et Ce mésoporeux et leur activité dans l'OVHC de la méthylamine a été évaluée.

Ce manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres. Après une synthèse bibliographique sur le traitement de la méthylamine par oxydation, l'oxydation en voie humide et les matériaux mésoporeux utilisés comme catalyseurs, une partie expérimentale présentera les protocoles expérimentaux suivis pour la préparation des différents solides, les différentes techniques expérimentales utilisées, le mode opératoire des tests catalytiques ainsi que les tests préliminaires. Ensuite, trois chapitres présenteront les caractéristiques des solides avant et après test catalytique et l'évaluation de ceux-ci dans l'OVHC de la méthylamine. Parmi ces trois derniers chapitres, le premier décrit les résultats avec les catalyseurs Mn-Ti-O, le second ceux avec les solides Mn-Zr-O et finalement les résultats avec les catalyseurs Mn-Ce-O.

Chapitre 1 - Bibliographie

La première partie de ce chapitre fournit un certain nombre de généralités sur la méthylamine et décrit ses propriétés physico-chimiques ainsi que sa toxicité. Ensuite, une description succincte des procédés biologiques et physico-chimiques appliqués au traitement de la méthylamine est faite. Puis, un état de l'art sur l'oxydation en voie humide catalytique (OVHC) est décrit. Pour finir, les résultats du traitement de différentes molécules modèles et de la méthylamine par OVHC sont résumés.

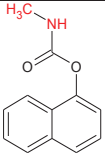
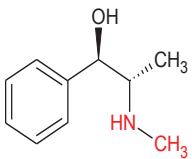
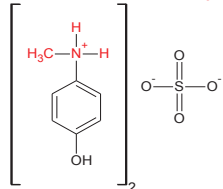
I. La méthylamine

I.1 Généralités

La méthylamine, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$, a été choisie comme molécule modèle azotée pour nos tests d'oxydation catalytique en voie humide. C'est une molécule organique simple contenant une partie azotée et une partie carbonée. Elle est produite industriellement par la réaction entre le méthanol et l'ammoniac [2]. Différents types de catalyseurs sont utilisés pour sa synthèse, le plus commun étant un catalyseur à base de silice et d'alumine [3]. La production annuelle de méthylamine est de 28.000 tonnes aux Etats-Unis et de 27.000 tonnes en Europe.

Elle est largement utilisée telle quelle ou comme intermédiaire de synthèse. Le Tableau 1 rassemble différents composés utilisant la méthylamine comme précurseur pour leur synthèse. Elle est notamment utilisée pour la production des pesticides (37 % de sa consommation), dans l'industrie pharmaceutique mais aussi comme agent de développement photo [4-6]. De par son utilisation massive dans l'industrie, on la retrouve dans les rejets industriels. Compte tenu de sa toxicité pour l'être humain et l'environnement, il est nécessaire de l'éliminer par minéralisation totale en N_2 , CO_2 et H_2O [7].

Tableau 1 Composés utilisant la méthylamine comme précurseur de synthèse.

Molécule	Nom usuel	Nomenclature IUPAC	Utilisation	Référence
	Sevin/Carbaryl	1-naphthyl methylcarbamate	Insecticide	[5]
	Ephédrine	(1RS,2SR)-2-(méthylamino)-1-phénylpropan-1-ol	Médicament décongestionnant	[4, 8]
	Metol	4-(méthylamino)phenol sulfate	Développement photo noir et blanc	[6]

I.2 Propriétés physico-chimiques

La méthylamine est un gaz incolore dont l'odeur caractéristique est décrite comme celle du poisson. Son seuil de perception est estimé à 6 mg m^{-3} . Ce gaz est explosif dans les conditions normales de température et de pression pour des concentrations de 5 à 20 % dans l'air. Le Tableau 2 résume ses propriétés physico-chimiques principales. La solubilité de la méthylamine dans l'eau est de 108 g L^{-1} , ce qui est relativement élevé et explique qu'on la retrouve facilement dans les effluents aqueux.

Tableau 2 Propriétés physico-chimiques de la méthylamine.

Noms	Méthylamine, Méthanamine, Monométhylamine, Aminométhane (IUPAC)
CAS	74-89-5
Formule chimique	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$
Masse molaire	$31,06 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	-93°C
Température d'ébullition	-6°C
Pression de vapeur à 20°C	1,86 bar
Solubilité dans l'eau à 20°C	108 g L^{-1}
pK_a	10,64

I.3 Toxicité

Selon la réglementation en vigueur pour l'étiquetage (EC n° 1272/2008) [EU-GHS/CLP], cette molécule est toxique par inhalation (H331) et nocive en cas d'ingestion (H302). La Figure 1 reprend les seuils de perception et de toxicité de la méthylamine en fonction du temps d'exposition [7]. Le seuil olfactif intolérable est de l'ordre de 250 ppm.

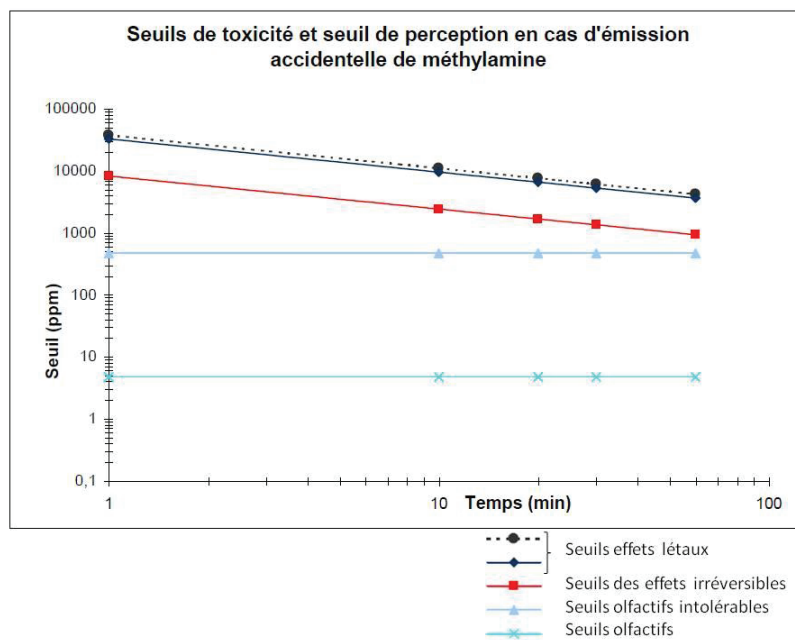


Figure 1 Seuils de toxicité et de perception de la méthylamine en fonction du temps d'exposition [7].

I.4 Traitement d'effluents gazeux/aqueux contenant de la méthylamine

I.4.1 Traitement biologique

Peu de données sont disponibles sur le traitement par voie biologique de la méthylamine en solution. Une étude réalisée par *Yang et coll.* en 2013 parle du traitement de la méthylamine par des bactéries dans un réacteur agité continu [9]. L'étude est réalisée sur des boues (20 mL) ou sur des sols (5 g) mélangés avec divers tampons phosphates. Le pH est ajusté à 7,5 avec une solution de soude. A ces échantillons, des concentrations croissantes de méthylamine sont ajoutées (de 200 à 1000 mg L⁻¹ soit de 6 à 30 mmol L⁻¹). Après l'ajout de la méthylamine, les boues et sols sont incubés en réacteur à 30°C pendant 1 à 3 jours sous agitation (180 tours min⁻¹). La teneur en méthylamine et la croissance de la biomasse sont mesurées de manière régulière. Lorsque la méthylamine est complètement dégradée, un nouvel ajout est réalisé, ceci jusqu'à obtenir un processus de dégradation stable et répétable à plusieurs reprises. Concernant la biomasse utilisée, les auteurs mentionnent simplement qu'elle provient de boues activées et de sols agricoles.

Lors de cette étude de réels effluents industriels ont également été testés. Une centrifugation et une filtration sont réalisées au préalable en raison de la turbidité des échantillons. Les résultats de cette étude sont repris sur la Figure 2.

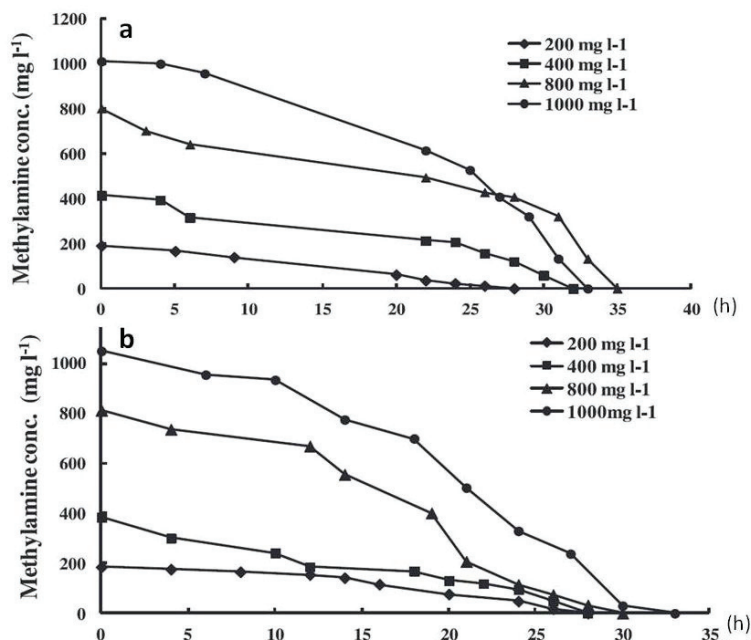


Figure 2 Dégradation de la méthylamine (à différentes concentrations) en fonction du temps dans un réacteur continu sur a) des effluents artificiels et b) des effluents réels [9].

Quelle que soit la concentration initiale en méthylamine (5 à 30 mmol L⁻¹), celle-ci se dégrade en 30 h approximativement. Cette observation est valable aussi bien pour des effluents artificiels (Figure 2a) que pour des effluents réels (Figure 2b). Les auteurs ne donnent aucune information concernant les produits intermédiaires de dégradation. Cependant, ils mentionnent deux autres études concernant la dégradation complète de la triméthylamine qui s'effectue avec un passage intermédiaire par la méthylamine [10, 11].

Ces études portent effectivement sur la dégradation aérobie et anaérobie de la triméthylamine par différentes bactéries (Figure 3). *Rappert et coll.*, montrent que la voie aérobie de dégradation de la méthylamine mène au formaldéhyde et à l'ammoniac et ce sous l'action de la méthylamine monooxygénase. Cet auteur décrit que la dégradation de la méthylamine par la voie anaérobie mène aux mêmes produits (ce qui semble peu cohérent) et ne précise pas les bactéries permettant cette voie. D'autres auteurs, *Kim et coll.*, avaient déjà confirmé la voie aérobie de dégradation de la méthylamine (MA) en formaldéhyde et ammoniac par la méthylamine monooxygénase quelques années plus tôt.

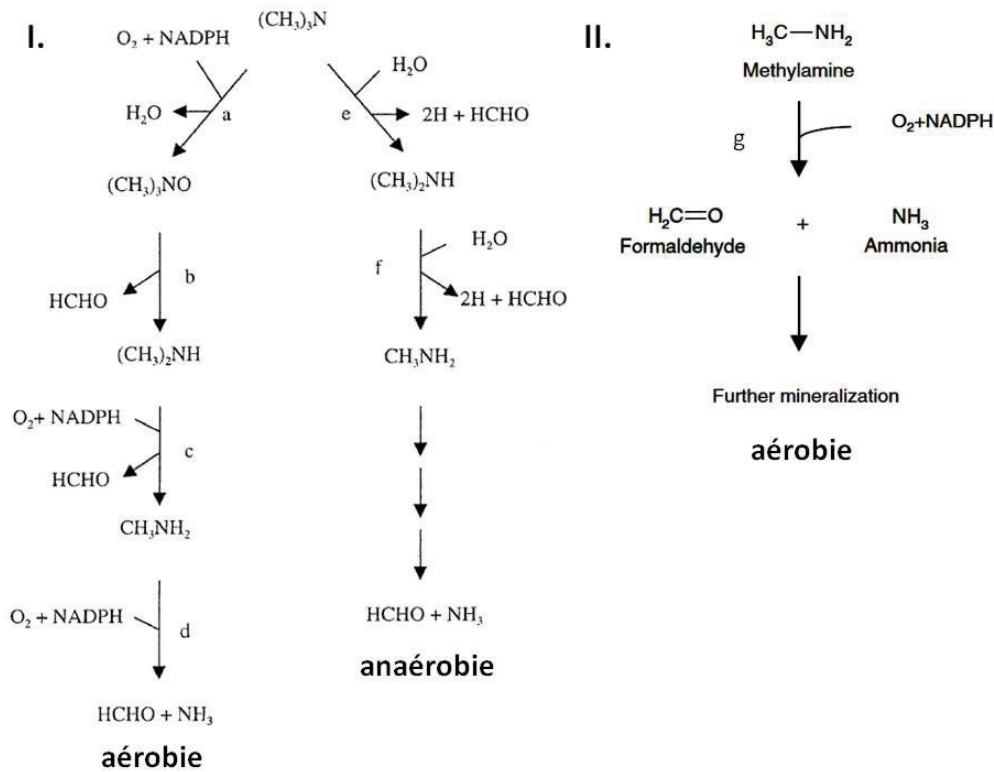


Figure 3.I Chemins de dégradation aérobie et anaérobie de la triméthylamine sous l'action de différentes enzymes t : a : triméthylamine mono-oxygénase, b : triméthylamine N-oxyde déméthylase, c : diméthylamine mono-oxygénase, d : méthylamine mono-oxygénase, e : triméthylamine déshydrogénase, f : diméthylamine déshydrogénase [11]. 3.II Suite du chemin de dégradation aérobie de la méthylamine par g : méthylamine monoxygénase [10].

I.4.2 Les procédés d'oxydation physico-chimiques et chimiques

a) Oxydation en phase gazeuse

Hwang et coll. ont réalisé une étude portant sur l'oxydation de la méthylamine gazeuse mélangée à l'oxygène sur une aiguille de platine soumise à un courant d'intensité variant entre 3 et 7 A [12]. Les conditions expérimentales sont les suivantes : la pression de la méthylamine est fixée à 2 Torr, celle de l'oxygène est fixée à différentes pressions selon les tests (allant de 0,25 à 4 Torr), le temps de résidence de ces gaz sur l'aiguille de platine ($l=0,25\text{nm}$ - $L=5\text{cm}$) est de 0,3 à 10 secondes. Les différents produits d'oxydation de la méthylamine observés sont ; H_2 , HCN , NH_3 , H_2O , CO et N_2 . Cependant la sélectivité des différents produits est fonction du courant appliqué à l'aiguille de platine et de la pression d'oxygène dans le milieu réactionnel. Un exemple est donné sur la Figure 4 qui reprend les résultats de deux tests réalisés à deux pressions d'oxygène différentes (0,25 et 2 Torr)

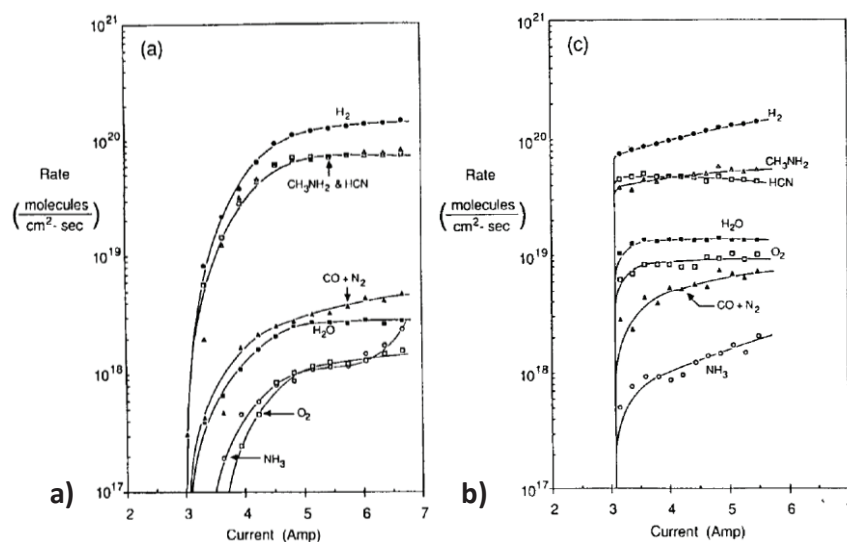


Figure 4 Taux de consommation de $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ et O_2 et taux de formation des produits (H_2 , HCN , CO , N_2 , H_2O et NH_3) en fonction du courant appliquée à l'aiguille de Pt pour une pression d' O_2 de a) 0,25 Torr et b) 2 Torr [12].

On observe qu'à plus faible pression d'oxygène, l'oxydation de la MA et les taux de formation des différents produits sont fortement influencés par le courant appliqué à l'aiguille de Pt si celui-ci est inférieur à 5-6 A. A des courants supérieurs, ces taux sont constants. Dans le cas de $\text{PO}_2=2$ Torr, ces taux de dégradation de la MA et de formation des produits sont peu influencés par le courant appliqué dès que celui-ci est de 3 A (excepté pour NH_3 , CO , H_2 et N_2). Pour un courant fixé à 5 A, le taux de dégradation de la MA est relativement identique pour les deux pressions d'oxygène étudiées, cependant, les différentes sélectivités en les différents produits varient légèrement en fonction de la pression d'oxygène. En effet à plus faible pression, moins d' H_2O est produite.

Une étude similaire sur le Palladium a été réalisée par *Borgharkar et coll.* [13].

b) Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ \text{O}_3/\text{O}_2 = 2,08 \text{ V}$) qui peut réagir soit sous sa forme moléculaire, soit après décomposition et formation de radicaux OH° (radicaux hydroxyyles) qui sont des agents oxydants plus puissants encore que la forme moléculaire. La durée de vie limitée de l'ozone impose une mise en contact rapide avec le substrat à traiter. L'ozone est obtenu à l'aide d'un ozoneur qui met en contact l'oxygène avec un arc électrique. La faible solubilité de l'ozone dans l'eau est un inconvénient à ce procédé.

Aucune étude portant sur l'ozonation de la méthylamine à proprement parler n'a été trouvée. Cependant, une étude menée par *Tuazon et coll.* porte sur l'identification des produits de dégradation et sur la cinétique de réaction en phase gaz entre l'ozone et certaines amines dont la diméthylamine et la triméthylamine en phase [14]. Dans cette

étude, les principaux produits de réaction entre la diméthylamine et l'ozone en phase gaz sont : $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-NO}_2$, HCHO , HCOOH , $(\text{CH}_3)_2\text{-NCHO}$, CH_3NHCHO et CO_2 .

Lv et coll. ont réalisé une étude sur l'ozonation de la N-nitrosodiméthylamine et présentent la méthylamine comme l'un des produits intermédiaire de la réaction [15]. Dans cette étude, la méthylamine est par la suite partiellement dégradée en nitrométhane et en ammoniac (Figure 5).

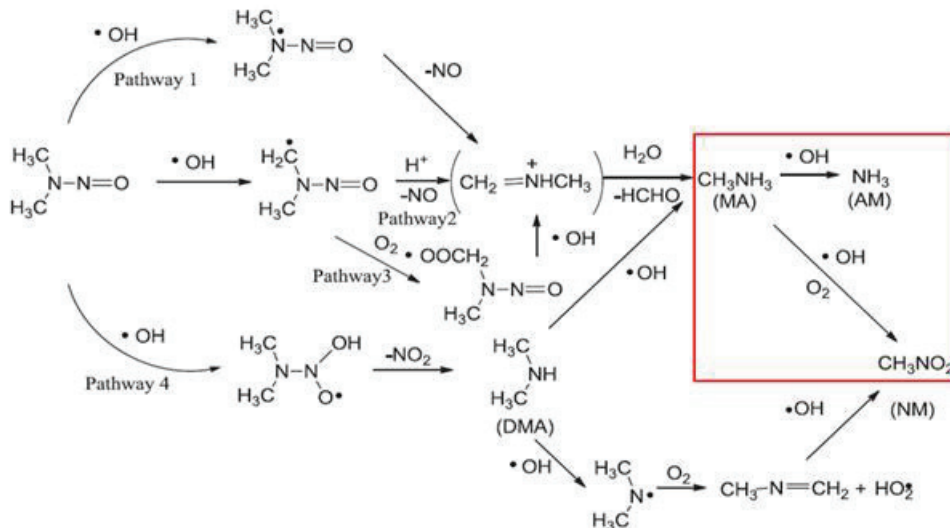


Figure 5 Schéma réactionnel de l'oxydation de la N-nitrosodiméthylamine par l'ozone [15].

c) Oxydation supercritique dans l'eau

L'oxydation supercritique dans l'eau consiste à oxyder les composés organiques dans des conditions de température et de pression supérieures à celles du point critique de l'eau ($T_c = 373^\circ\text{C}$ et $P_c = 220$ bar). Les températures expérimentales sont donc typiquement entre 400°C et 650°C et la pression de l'ordre de 250 bar [16]. Ce procédé exploite les propriétés de l'état supercritique pour améliorer la solubilité des composés organiques et des gaz tels que l'oxygène et le CO_2 afin d'avoir un milieu réactionnel monophasique contenant tous les composants. Cela permet d'éviter les limitations de transfert aux interfaces.

Une étude portant sur l'oxydation de la méthylamine en conditions supercritiques a été menée par *Savage et coll.* Elle a été réalisée sous 250 bar et les concentrations initiales en méthylamine et oxygène sont respectivement de $3,3 \text{ mmol L}^{-1}$ et $17,9 \text{ mmol L}^{-1}$. Les tests sont réalisés à quatre températures différentes : 390, 410 et 450 et 500°C . Les résultats des rendements pour différents produits pour une conversion de la méthylamine avoisinant 90 % aux quatre températures sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 Rendements molaires (%) des espèces majeures d'oxydation supercritique de la méthylamine.

Temp. (°C)	τ (s)	CH ₃ -NH ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₃ -OH (%)	N ₂ O (%)	N ₂ (%)	NH ₃ (%)
390	124	91,9	54	3,1	1,8	0,6	2,2	86
410	20	91,9	5,6	48,4	4,5	3,5	2,6	82
450	7,3	92,2	4,4	21,5	2,7	15	1,1	64
500	2,8	96,9	20	69	0,2	20	9,2	39

Le temps nécessaire pour convertir 90 % de la méthylamine se réduit considérablement avec la température, allant de 124 s à 390°C à 2,8 s à 500°C.

L'ammoniac est le produit majoritaire à toutes les températures avec des rendements allant de 39 % pour 97 % de conversion de la méthylamine à 500°C à des rendements de 86 % pour une conversion de 92 % à 390°C. Le N₂O et l'azote moléculaire sont également formés à plus faibles rendements. Le produit carboné principal est CO à 390°C et à plus haute température CO₂ [16].

Une deuxième étude dans des conditions expérimentales très similaires (250 bar, [MA]=2-8 mmol L⁻¹ nO₂/nMA= 0,2-2,5) a été conduite par *Li et Oshima*. Dans cette étude, les différents produits observés sont identiques à la première étude à l'exception que le CO₂ n'est quasiment jamais détecté [17].

d) Photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur pris comme catalyseur. Sous l'effet d'un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur, la création d'une paire électron (bande de conduction)-trou (bande de valence) conduit à la formation d'espèces radicalaires très réactives (OH[•], O₂^{•-} et HO₂[•]). Un semi-conducteur très utilisé en photocatalyse est TiO₂. Dans certaines conditions, ces espèces permettent de minéraliser les polluants organiques en CO₂, H₂O (N₂) et composés inorganiques

Kachina et coll. ont étudié l'oxydation photocatalytique de la méthylamine en phase gazeuse et en phase aqueuse [18]. L'étude en phase aqueuse a été réalisée à température ambiante avec des concentrations en méthylamine de 3 à 6 mmol L⁻¹ et une charge de TiO₂ (photo-catalyseur) de 1 g L⁻¹. Les essais sont réalisés dans un autoclave de 200 mL équipé d'un système d'agitation. Le flux radiant est de 0,37 m W cm⁻². Les expériences ont été réalisées à différents pH fixés (ajustés toutes les heures) par des solutions d'acide sulfurique et d'hydroxyde de sodium. Les auteurs montrent que l'activité photocatalytique augmente

avec le pH avec une production de NH_3 , NO_2^- , NO_3^- et HCOO^- plus importante. En dessous de $\text{pH}=7$, il n'y a aucune activité (Figure 6).

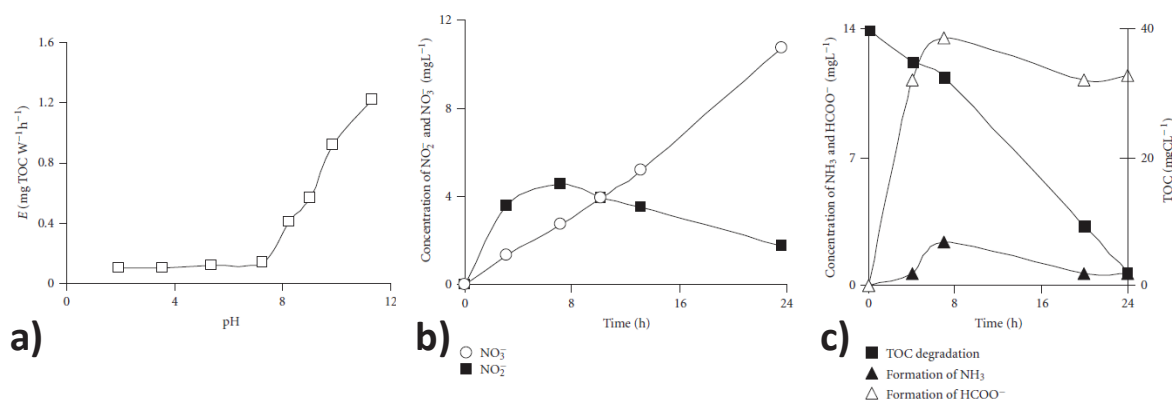


Figure 6 a) Activité photocatalytique en fonction du pH ($E = \Delta \text{TOC} \cdot V \cdot 1000 \cdot I^{-1} \cdot S^{-1} \cdot t^{-1}$ où V =volume de l'échantillon, I =intensité d'irradiation, S =surface de solution irradiée et t =temps de traitement); b) formation des ions nitrite et nitrates c) formation des ions formiate et ammonium pour un pH initial de 11 et une concentration en MA de 100 mg L^{-1} [18].

La meilleure activité est à pH fixé à 11 où après 8 h de réaction, la concentration en ions nitrite diminue et celle en ions nitrate continue d'augmenter. Ceci est expliqué par l'oxydation des ions nitrite en nitrate et l'accumulation de ces derniers dans le milieu réactionnel. NH_3 s'oxyde partiellement en ions nitrite et les ions formiate forment du CO_2 . Les produits finaux sont donc majoritairement NO_3^- , CO_2 et l'eau.

Les travaux de *S. Helali*, qui ont fait l'objet d'une thèse à l'IRCELYON en 2012, ont également porté sur la dégradation photocatalytique de la méthylamine. Plusieurs phénomènes ont été évalués au préalable : l'adsorption de la méthylamine sur le TiO_2 ainsi que la photolyse. Ces deux phénomènes ne sont pas significatifs et ont ultérieurement été négligés lors de l'exploitation des résultats.

Dans ces travaux, les tests catalytiques sur la méthylamine ont été réalisés dans un réacteur cylindrique en Pyrex. Le flux radiant est de $6,5 \text{ m W cm}^{-2}$ soit un flux de $1,5 \times 10^{17}$ photons par seconde. Le photo-catalyseur (TiO_2 , 1 g L^{-1}) est dispersé dans une solution de 30 mL de méthylamine à $500 \mu\text{mol L}^{-1}$ [19].

L'influence de la concentration initiale en méthylamine a été étudiée dans la gamme de 0,25 à 5 mmol L^{-1} . La vitesse initiale augmente en fonction de la concentration jusqu'à 2 mmol L^{-1} avant d'atteindre un plateau. Les différentes espèces identifiées en solution produites lors de la photocatalyse sont l'acide formique, les ions ammonium, nitrite et nitrate. Une partie des espèces azotées n'a pas été identifiée comme on peut le voir sur la partie hachurée de la Figure 7. Il a été supposé que la partie carbonée provenant de la méthylamine qui n'est pas identifiée comme étant de l'acide formique est du CO_2 en phase

gaz. De même, la différence entre la quantité d'azote initialement introduit et l'azote en solution est supposée être de l'azote moléculaire. (Figure 7).

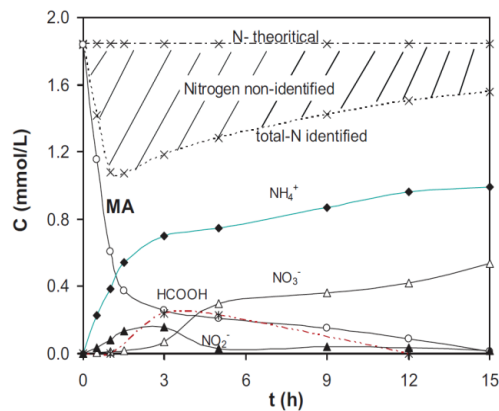


Figure 7 Dégradation photocatalytique de la méthylamine et formation des produits en fonction du temps d'irradiation [19].

II. Oxydation en voie humide (OVH)

L'OVH est un procédé de choix pour le traitement d'effluents trop toxiques et/ou trop concentrés pour les microorganismes utilisés lors des traitements biologiques et trop peu chargés en matière organique pour être valorisés par incinération. Ce sont typiquement des effluents avec une valeur de demande chimique en oxygène (DCO) allant de 5 à 150 g L⁻¹ [20]. Lorsque les effluents ont une valeur de DCO supérieure à 20 g L⁻¹ le procédé devient autotherme [21].

II.1 Généralités

Le procédé d'oxydation en voie humide (OVH) a été développé initialement par Zimmerman. Un brevet a été déposé en 1954. Ce procédé consiste à éliminer (totalement ou partiellement) les composés organiques en phase liquide par oxydation complète ou quasi complète en utilisant un gaz oxydant tel que l'oxygène (l'air) [22-28]. La minéralisation des molécules carbonées mène à la production de CO₂ et d'eau (Figure 8). Dans le cas de molécules contenant des hétéroatomes tels que le soufre ou le phosphore, ceux-ci sont respectivement transformés en SO₄²⁻ et PO₄³⁻. Lorsque les molécules à traiter sont azotées, les produits de réaction sont N₂, NH₃, NO₂⁻ et NO₃⁻, sachant que l'objectif est d'optimiser la sélectivité en azote moléculaire (N₂).

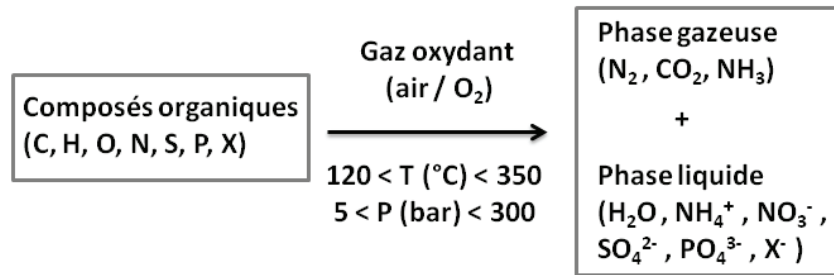


Figure 8 Bilan réactionnel généralisé de l'OVH.

En l'absence de catalyseur, la température de réaction d'OVH varie entre 120 et 350°C en fonction de la nature de la pollution à traiter. La pression totale dans le réacteur peut atteindre 300 bar afin d'accroître la concentration en oxygène dissous en phase liquide et de permettre une oxydation totale de la charge polluante.

Suivant la loi de Henry (Équation 1), la fraction molaire d'un gaz dissous en phase liquide est directement reliée à la pression partielle de ce dernier dans la phase gaz en équilibre avec la solution (Figure 9) [29].

Pour un composé i :

$$P_i = K_i \cdot x_i$$

(Équation 1)

où :

P_i est la pression partielle du composé i dans l'atmosphère en équilibre avec la solution contenant i,

K_i est le coefficient de Henry pour le composé i

et x_i est la fraction molaire du composé i dans la solution.

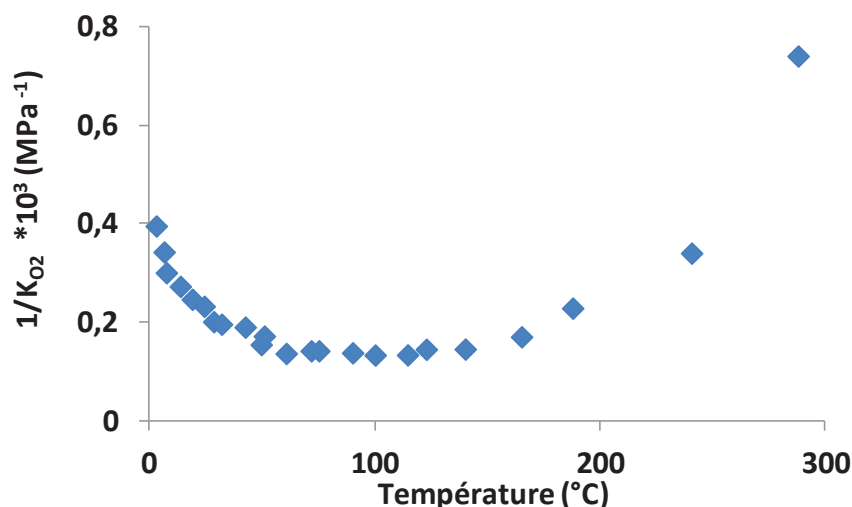


Figure 9 Evolution de l'inverse du coefficient de Henry pour l'oxygène dans l'eau pure en fonction de la température (figure inspirée de [29]).

Comme montré sur la Figure 8 Bilan réactionnel généralisé de l'OVH. Figure 9, au-delà de 100°C les valeurs de K_i diminuent et donc la fraction solubilisée, x_i , augmente.

Plusieurs procédés industriels d'OVH, tels les procédés Zimpro [30], Wetox [31] ou encore Vertech [32], ont été développés et permettent de traiter une grande variété d'effluents. Toutefois, ces procédés thermiques sont relativement coûteux en termes d'investissement et d'exploitation compte tenu des conditions opératoires.

II.2 Oxydation en voie humide catalytique (OVHC)

L'OVH peut être catalysée. L'ajout d'un catalyseur adéquat permet d'abaisser les températures et pressions de travail tout en rendant le procédé plus sélectif en CO_2 (minéralisation totale) et N_2 dans le cas des molécules azotées. Il est toutefois important que ce catalyseur soit stable dans les conditions de réaction.

Afin d'éviter de coûteuses et délicates étapes de séparation du catalyseur de l'effluent à traiter, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, séparables par simple filtration, est préférée à l'utilisation de catalyseurs homogènes.

Un catalyseur hétérogène est très souvent composé d'une phase active supportée. Le support confère une stabilité mécanique et chimique et permet une dispersion optimale de la phase active. Grâce à ses propriétés acido-basiques et ses propriétés d'oxydo-réduction, il joue également un rôle dans la mise en contact de l'oxygène et du substrat. Certains supports peuvent même être actifs dans l'oxydation du substrat.

De multiples formulations font l'objet d'études ; des métaux nobles supportés, des métaux de transition (et leurs oxydes), des charbons actifs, des oxydes de terres rares ainsi que de nombreuses combinaisons [24, 28, 33].

Avant les essais sur pilote ou installations industrielles, les catalyseurs sont préalablement testés en laboratoire sur des molécules modèles afin de déterminer les conditions expérimentales optimales et d'appréhender le mécanisme réactionnel. Si ces essais sont concluants, ils sont par la suite testés sur des effluents réels.

II.3 L'OVHC de molécules modèles

On considèrera principalement deux types de molécules modèles ; les molécules organiques contenant exclusivement des atomes C, H et O et les molécules azotées.

II.3.1 Les molécules « C, H, O »

Les molécules « C, H, O » peuvent être aromatiques ou aliphatiques.

Le phénol est la molécule aromatique la plus étudiée car elle est très utilisée dans l'industrie chimique et qu'elle est un produit fréquent de la dégradation d'autres molécules aromatiques plus complexes. Le phénol est extrêmement toxique pour l'être humain et la vie aquatique et est réfractaire à la dégradation par voie biologique à forte concentration, d'où la nécessité du développement de voies de traitements alternatives telle que l'OVHC [34].

Beaucoup d'études ont été réalisées sur l'OVHC du phénol avec des catalyseurs supportés (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , charbon actif (CA) et CeO_2) dont la phase active est de type métal noble chargé à moins de 5 % en poids (Ru, Rh, Pd et Pt) [28, 35, 36].

De nombreux auteurs (*A. Pintar et coll.*, *J. Barbier Jr. et coll.*, *E. Castillejos-Lopez et coll.*) ont mis en évidence que le Ru est un des métaux nobles le plus actif pour la dégradation du phénol, quel que soit le support [35-37]. Toutefois, un phénomène de désactivation dû à un dépôt de 'coke' à la surface du catalyseur est très souvent observé.

Parmi ces études, *J. Barbier Jr. et coll.* ont montré que sur un support de cérine, l'activité des métaux nobles supportés était la suivante (du plus actif au moins actif) : $\text{Ru/CeO}_2 > \text{Pd/CeO}_2 > \text{Pt/CeO}_2$. En présence du catalyseur Ru/CeO_2 , la conversion du phénol (22 mmol L^{-1}) est complète en 3 h à 160°C sous 20 bar d'oxygène et aucun dépôt à la surface du catalyseur n'est observé [35].

Bien que les métaux nobles montrent une bonne activité pour la dégradation du phénol par OVHC, ils sont relativement onéreux et sujets à l'empoisonnement. De nombreuses recherches ont également été réalisées sur des phases actives de type oxydes de métaux de transition (Cu, Ni, Co, Fe et Mn) [28, 38]. Plusieurs auteurs ont montré que les catalyseurs à base de cuivre sont très actifs dans l'OVHC du phénol [38-40]. Toutefois, un phénomène de lixiviation est très souvent observé.

Diverses études montrent que la cérine possède d'intéressantes propriétés d'oxydo-réduction pour l'OVHC du phénol et que l'introduction d'un métal de transition dans le réseau de CeO_2 améliore encore ses propriétés ainsi que sa stabilité thermique. Parmi les auteurs ayant publié sur le sujet, *F. Arena et coll.* ont montré qu'avec des catalyseurs K-MnCeO_x ($\text{Mn}_{\text{at}}=\text{Ce}_{\text{at}}$) préparés par co-précipitation, 90 % du phénol ($10,6 \text{ mmol L}^{-1}$) et du COT étaient convertis en 30-40 min à 100°C sous 9 bar d'oxygène [41]. En 2008, ce même auteur (*F. Arena et coll.*) a étudié de nouveaux catalyseurs de type MnCeO_x préparés par voie 'précipitation-redox' (Ces catalyseurs ont été reproduits durant ce travail afin d'être évalués dans l'OVHC de la méthylamine) [42]. Il compare ce nouveau catalyseur à ceux préparés par co-précipitation [43]. Les tests ont été réalisés dans un réacteur semi-continu de 0,25 L chargé avec 0,14 L d'une solution de phénol à 1000 ppm ($10,6 \text{ mmol L}^{-1}$) en présence de 0,75

g de catalyseur. La température de réaction est de 100°C et la pression partielle en oxygène de 9 bar avec une alimentation continue de 0,1 mL_{O₂} min⁻¹ (conditions standard de T et de P). Dans cette étude, l'auteur montre que pour un catalyseur chargé à 20 % en masse en Mn, l'activité du catalyseur préparé par précipitation-redox est nettement meilleure que celle du catalyseur préparé par co-précipitation avec une dégradation complète du phénol en respectivement 15 min (3,2 L h⁻¹ g⁻¹) et 1 h (1,1 L h⁻¹ g⁻¹). Aucun phénomène de lixiviation du manganèse n'a été observé pour ces deux catalyseurs, toutefois un phénomène de désactivation est observé lorsque ces catalyseurs sont recyclés [43]. En effet, l'activité du catalyseur au premier recyclage est de 1,4 L h⁻¹ g⁻¹ pour le catalyseur préparé par précipitation-rédox et de 0,8 L h⁻¹ g⁻¹ pour le catalyseur préparé par co-précipitation.

Parmi les molécules carbonées aliphatiques, on retrouve les acides carboxyliques tels que l'acide succinique et l'acide acétique [28, 44]. Ceux-ci peuvent être rencontrés comme produits de dégradation de molécules aromatiques et sont la plupart du temps réfractaires au traitement biologique à des concentrations de l'ordre du g L⁻¹.

N.D. Tran et coll. ont réalisé une étude sur l'OVHC de l'acide succinique à 190°C pour des concentrations d'acide succinique 3,3 g L⁻¹, sous 7,5 bar d'oxygène et avec un catalyseur Au/TiO₂ (Au 2,8 % pds.). L'acide succinique est totalement converti après 30 h de réaction.

Parmi les études sur l'acide acétique, *JB Wang et coll.* ont reporté que pour une phase active de RuO₂, l'ordre d'activité selon le support est le suivant (CH₃COOH 4,4 g L⁻¹, 2,5 g de catalyseur, à 200°C sous 4 bar d'oxygène) [44] : RuO₂/ZrO₂-CeO₂ > RuO₂/CeO₂ > RuO₂/TiO₂-CeO₂ > RuO₂/ZrO₂ > RuO₂/TiO₂. Pour le catalyseur RuO₂/ZrO₂-CeO₂, 100 % du COT est converti en 2 h.

Tous ces résultats sont résumés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Exemples d'OVHC de composés modèles « C, H, O ».

Substrat	Catalyseur	Conditions expérimentales	Résultats	Référence
Phénol	Ru/CeO ₂	Autoclave: T = 160°C, P = 20 bar O ₂ , [cata] = 4 g L ⁻¹ [phénol] = 2,2 g L ⁻¹	100 % conversion phénol et du COT en 3 h	[35]
Phénol	K-MnO ₂ /CeO ₂ (K~1%)	Semi-batch: T = 100°C, P = 9 bar O ₂ , [cata] = 5 g L ⁻¹ [phénol] = 1 g L ⁻¹	90 % conversion COT en 30-40 min	[41]
Phénol	MnCeO _x co-précipitation	Réacteur continu: T = 100°C, P = 9 bar O ₂ (alim. continue en O ₂), [cata] = 5.3 g L ⁻¹ [phénol] = 1 g L ⁻¹	100 % conversion phénol et du COT en 1h	[43]
Phénol	MnCeO _x Précipitation-redox	Réacteur continu: T = 100°C, P = 9 bar O ₂ (alim. continue en O ₂), [cata] = 5.3 g L ⁻¹ [phénol] = 1 g L ⁻¹	100 % conversion phénol en 15 min et du COT en 45 min	[43]
Acide succinique	Au/TiO ₂	T = 190°C, P = 7,5 bar O ₂ [cata] = 3,3 g L ⁻¹ , [ac. succinique] = 5 g L ⁻¹	Conversion complète en 30 h et 80 % de minéralisation. Produit intermédiaire de réaction: acide acétique	[45]
Acide acétique	CeO ₂ -ZrO ₂ -MnO _x (76-19-5 % mol.)	T = 190°C, P = 4 bar O ₂ [cata] = 2,5 g L ⁻¹ , [ac. acétique] = 4,4 g L ⁻¹	100 % de conversion après 2 h	[44]

II.3.2 Les molécules azotées

On peut différencier deux types de polluants azotés ; les composés organiques azotés et l'ammoniaque. Les organiques azotés comprennent les composés aromatiques, les colorants azoïques et les amines aliphatiques.

Parmi les polluants aromatiques ayant fait l'objet d'études, on retrouve principalement l'aniline [46]. L'aniline est probablement la molécule modèle la plus étudiée car elle est très utilisée, notamment pour la production de polymères, de pesticides, de produits pharmaceutiques ou encore de colorants.

Plusieurs études portent sur l'OVHC de l'aniline avec des métaux nobles comme phase active. *J. Barbier Jr. et coll.* ont notamment publié sur différents catalyseurs supportés sur CeO₂ avec du Ru, Pd et Pt comme phase active [36]. Ils ont montré qu'à 160°C, l'ordre d'activité est le suivant : Ru > Pd > Pt alors qu'à 200°C il est: Ru > Pt > Pd ([aniline]= 20 mmol L⁻¹, PO₂=20 bar et [catalyseur]= 4 g L⁻¹). Ils ont également mis en évidence que la phase active et la température ont une influence sur la sélectivité des différents produits de réaction. Le Pd est la phase active qui aux deux températures testées est la plus sélective en azote moléculaire (23 % à 160°C et 85 % à 200°C). A 160°C le Ru est plus sélectif en NH₄⁺ (sNH₄⁺: 41 %, sN₂: 5 %) alors qu'à 200°C il est plus sélectif en N₂ (sN₂: 59, sNH₄⁺: 22 % et sNO₃⁻: 12 %).

En 2005, *H. T. Gomes et coll.* ont travaillé sur l'OVHC de l'aniline catalysée par des MCM-41 (MCM-41=type de silice mésoporeuse) modifiées par des métaux de transition tels que Cu, Cr et V [47] (T=200°C, [aniline]= 21,5 mmol L⁻¹, PO₂=6,9 bar et [catalyseur]= 0,8 g L⁻¹). Les catalyseurs à base de Cu sont les plus actifs. En effet, pour les catalyseurs Cu-MCM41, 96 % de l'aniline et 73 % du COT sont convertis en 2 h de réaction (sCO₂: 76 %). Cependant, les auteurs mettent en évidence un phénomène de lixiviation du Cu en solution (20 %). Les mêmes auteurs ont réalisé une autre étude en 2008 portant sur l'OVHC de l'aniline avec des xérogels de carbone [48]. Dans les conditions de réaction identiques (T=200°C, [aniline]= 21,5 mmol L⁻¹, PO₂=6,9 bar et [catalyseur]= 0,8 g L⁻¹) ils montrent que l'aniline est totalement convertie après 5 h de réaction avec une sélectivité de 95 % en carbone inorganique. Ces derniers catalyseurs sont donc plus performants.

Des catalyseurs de type Mn-Ce-O (Mn/Ce : 1,5) préparés par nanomoulage dans la silice (SBA-15) ont été étudiés par *R. Levi et coll.* et évalué dans l'OVHC de l'aniline en réacteur continu (des catalyseurs de ce type ont été reproduits lors de ce travail et évalués dans l'OVHC de la méthylamine) [28, 49, 50]. Ces catalyseurs ont été testés à différentes températures (100-140°C) et les meilleures conditions sont les suivantes : T=140°C, PPH=5 h

¹ (PPH : vitesse spatiale horaire), [aniline]=1 g L⁻¹, PO₂=10 bar, HCl/aniline=1,2, pH=2,3 et [catalyseur]=1 g. Dans ces conditions, la conversion de l'aniline est de 100 % (pendant 200 h), celle du COT de 91 % et celle de l'azote organique de 80 %. Les auteurs ont mis en évidence que l'acidification du milieu est indispensable pour éviter un phénomène de lixiviation du catalyseur.

Par ailleurs, *N. Grosjean et coll.* ont mené une étude sur l'OVHC de différents composés aminés aliphatiques (N,N-diméthylformamide (DMF) et diméthylamine (DMA)) avec des catalyseurs supportés à base de métaux nobles (Pt, Ru et Pd) supportés [51]. Les différents produits de l'OVHC de la DMF sont repris dans le schéma réactionnel à la Figure 10.

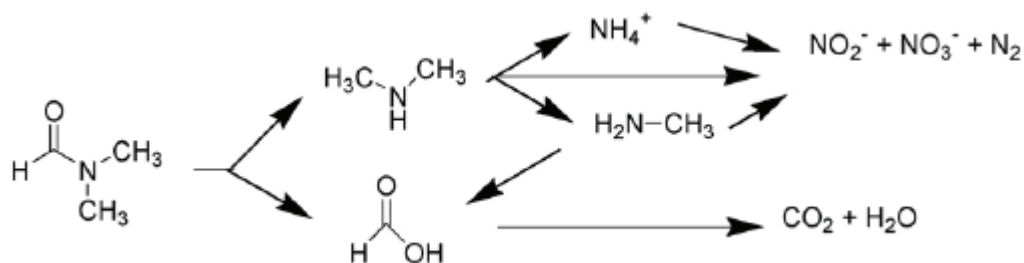


Figure 10 Différents produits de dégradation de l'OVHC de la DMF (T= 200°C, [DMF/DMA]= 68.4 mmol L⁻¹, PO₂=7 bar et [catalyseur]= 1,3 g L⁻¹) [51].

Dans les conditions suivantes, T=200°C, [DMF]= 68.4 mmol L⁻¹, PO₂=7 bar et [catalyseur]= 1,3 g L⁻¹, les auteurs remarquent que pour un support de ZrO₂, selon la phase active, les sélectivités pour les différents produits de dégradation sont différentes. En effet, le Pd et le Ru sont sélectif à 13-15 % en DMA et 32-34 % en NH₄⁺ alors que le Pt est encore plus sélectif avec 38 % de DMA et 23 % de NH₄⁺. Ces catalyseurs ne permettent donc pas d'atteindre une minéralisation complète. Cela est très probablement lié au fait qu'un phénomène important de lixiviation de la phase active est observé pour tous les catalyseurs avec 17 à 94 % du métal noble en solution en fin de réaction. Ce phénomène de lixiviation de la phase active est attribué à la complexation de la phase active par la paire électronique présente sur les molécules azotées produites lors de la décomposition, DMA et MA.

Finalement, l'OVHC de l'ammoniaque fait aussi l'objet de nombreuses études. Un brevet a été déposé par *Okada et coll.* en 1977 [52]. C'est l'une des premières références portant sur le traitement de l'ammoniaque par OVHC. Ce brevet affirme que différents métaux nobles (Pt, Pd, Rh) et métaux de transition (Fe, Ni, W, Cu, Co), supportés sur

alumine, sont actifs dans l'oxydation de l'ammoniaque à 265°C et sous 70 bar de pression totale, soit une pression partielle en O₂ de 14 bar.

Divers auteurs ont étudié l'OVHC de l'ammoniaque avec des catalyseurs à base de métaux de transition (*Imamura et coll.* [53], *Chakchouk et coll.*[54]). *G. Deiber et coll.* ont réalisé une étude sur des catalyseurs à base Mn/Ce (70/30) [55]. Dans cette étude (T=260°C, [NH₄⁺]=118 mmol L⁻¹, PO₂=1 bar, pH=12 et [catalyseur]= 20 mmol L⁻¹), l'ammoniaque est converti à raison de 91 % après 4 h avec une sélectivité de 100 % en N₂. Les essais ont également été réalisés à 200°C, à cette température, la sélectivité en N₂ diminue tandis que la sélectivité en ions nitrite et nitrate augmente.

L'OVHC de l'ammoniaque avec des catalyseurs à base de métaux nobles a été également largement étudiée (*J. Barbier Jr et al.* [56], *R Ukropec et al.* [57] et *M. Bernardi et al* [58]). Comparativement, les catalyseurs à base de métaux nobles apparaissent beaucoup plus intéressants que ceux à base de métaux de transition. En effet, ils permettent d'atteindre des conversions et des sélectivités en azote moléculaire plus élevées en travaillant à plus basse température avec des teneurs en phase active (métal noble) plus faibles. Le platine apparaît comme le plus actif alors que le palladium permet d'atteindre une meilleure sélectivité en azote moléculaire.

A L'IRCELYON, ce sujet a fait l'objet des travaux de thèse de doctorat de C. Lousteau portant sur l'étude de différents catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru, Ir) supportés (TiO₂, ZrO₂). Dans les conditions de réaction suivantes : T=200°C, [NH₄⁺]=60 mmol L⁻¹, PO₂=6,8 bar, et [catalyseur]= 1 g L⁻¹), il a été démontré que lorsque TiO₂ est utilisé comme support, pour une même phase active, l'activité et la sélectivité en N₂ du catalyseur étaient augmentées en comparaison à l'utilisation de ZrO₂. Le catalyseur le plus actif est Pt/TiO₂ cependant la sélectivité en N₂ est meilleure avec l'utilisation des catalyseurs à base de Pd et d'Ir (Tableau 5). Lors de ces travaux, il a également été montré que le pH et le rapport nO₂/nNH₃ influencent la production de N₂, NO₂⁻ et NO₃⁻. En effet, le pH n'influence pas directement la sélectivité en N₂ mais bien le mécanisme de formation de NO₂⁻. Le rapport nO₂/nNH₃ s'il est supérieur à 0,75 diminue la sélectivité en azote moléculaire.

Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5

Tableau 5 Exemples d'OVHC de composés modèles azotés.

Substrat	Catalyseur	Conditions expérimentales	Résultats	Référence
Aniline	Ru/CeO ₂ (Ru: 5 % pds.)	Autoclave: T = 200°C, P = 20 bar O ₂ , [cata] = 4 g L ⁻¹ , [aniline] = 2 g L ⁻¹	après 3 h : 100 % de conversion de l'aniline et 85 % du COT, sN ₂ : 59 %, sNH ₄ ⁺ : 22 % et sNO ₃ ⁻ : 12%	[36]
Aniline	(Cu)MCM-41 (Si/Cu=50 mol.)	Autoclave: T = 200°C, P = 6,9 bar O ₂ , [cata] = 10,6 g L ⁻¹ , [aniline] = 2 g L ⁻¹	après 2 h : 96 % de conversion de l'aniline et 73 % du COT	[47]
Aniline	Xérogel de carbone	Autoclave: T = 200°C, P = 6.9 bar O ₂ , [cata] = 0,8 g L ⁻¹ , [aniline] = 2 g L ⁻¹	Conversion de l'aniline de 86% après 5 h Conv. COT : 95 % Adsorption/catalyse	[48]
Aniline	Mn-Ce-O Mn/Ce=1,5	Réacteur continu : T = 140°C, P = 10 bar O ₂ , [cata] = 1 g, pH=2,3 [aniline] = 1 g L ⁻¹	Conv. aniline : 100 % (pendant 200 h), Conv. COT : 91 % et Conv. N _{organique} : 80 %.	[49]
DMF	Pt/ZrO ₂ , Ru/ZrO ₂ , Pd/TiO ₂ (3% pds metal noble)	Autoclave: T = 200°C, P = 7 bar O ₂ , [cata] = 1,3g L ⁻¹ [DMF] = 5 g L ⁻¹	Ru/ZrO ₂ et Pd/TiO ₂ : sDMA : 13-15 % sNH ₄ ⁺ : 32-34 % Pt/TiO ₂ : sDMA : 38 % sNH ₄ ⁺ : 23 % Lixiviation du métal noble en solution (17 à 98 %).	[51]
Ammoniaque	Mn/ce	Autoclave: T = 460°C, (400% d'O ₂) [cata] = 2,25 g L ⁻¹ , [NH ₃] = 2 g L ⁻¹	Après 4 h, 91 % de Conv. NH ₄ ⁺ et une sélectivité en N ₂ de 91%	[55]
Ammoniaque	Pt/TiO ₂ (2,9% Pt pds)	Autoclave: T = 200°C, P = 6,8 bar O ₂ , [cata] = 4g L ⁻¹ , [NH ₃] = 1 g L ⁻¹	Activité: 510 mol _{NH4+} h ⁻¹ mol ⁻¹ Pt, pour 98 % de Conv de NH ₄ ⁺ : sN ₂ : 95,6 % ; sNO ₃ ⁻ : 4,4 %	[Lousteau en cours de publication]

II.4 L'OVHC de la méthylamine

II.4.1 OVHC de la méthylamine sur des charbons actifs [59]

Une étude a été réalisée par *C. Aguilar et coll.* en 2005 en présence 3 types de charbons actifs (CA) comme catalyseurs. Les conditions opératoires sont les suivantes : $V_{\text{réacteur}}$: 300 mL, V_{solution} : 150 mL, T : 195°C, P : 16 bar, Temps : 0,25-2 h, $[\text{MA}]$ à T_0 : 32 mmol L⁻¹, CA (g) / volume solution (mL) : 150 et atmosphère O₂ / air.

Les charbons actifs utilisés (C, COX et COH) ont une surface spécifique de l'ordre de 900 à 1000 m² g⁻¹ et sont principalement microporeux ($V_{\text{micro}} \sim 0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et $V_{\text{més0}} \sim 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Le premier est un charbon commercial (CUDU 1000) qui a été utilisé tel quel, le second, COX, est le même charbon mais après traitement d'oxydation (6 M HNO₃ à 80°C pour 1g C/10 mL de solution pendant 1 h, lavage jusqu'à élimination complète du HNO₃) et le dernier, COH, est le C commercial avec le même traitement d'oxydation suivi d'un traitement d'hydrogénation (400°C pendant 10,5 h sous un flux d'H₂ de 50 mL min⁻¹). Ces charbons diffèrent ainsi par leurs concentrations en groupes carbonyles ; COX>COH>C. Un phénomène d'adsorption de la méthylamine sur les charbons est mis en évidence et les auteurs remarquent qu'il est fonction de la concentration en groupes carbonyles. Les trois charbons actifs testés montrent une activité similaire dans l'OVHC de la méthylamine. Une conversion de la méthylamine de 30-35 % est atteinte en 1 h. Par la suite, la conversion se stabilise et un plateau est observé, indiquant vraisemblablement une désactivation et/ou un empoisonnement du système catalytique (Figure 11). Les auteurs expliquent cette désactivation par l'adsorption forte de la méthylamine à la surface du charbon.

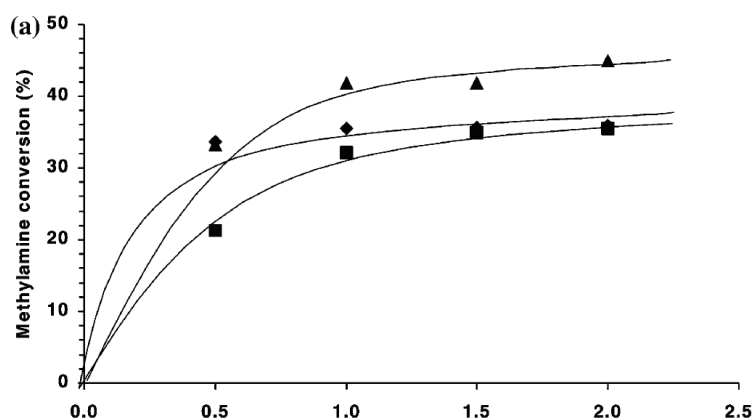


Figure 11 Evolution de la conversion de la méthylamine en fonction du temps pour les différents charbons : ▲ COH, ◆ C, ■ COX [59]. ($V_{\text{réacteur}}$: 300 mL, V_{solution} : 150 mL, T : 195°C, P : 16 bar, Temps : 0,25-2 h, $[\text{MA}]$ à T_0 : 32 mmol L⁻¹, CA (g) / volume solution (mL) : 150 et atmosphère O₂ / air).

Les différents produits de dégradation sont principalement N_2 et CO_2 . Les ions nitrite et nitrate sont détectés à l'état de traces en fin de réaction.

Un phénomène similaire avait déjà été mis en évidence par ces mêmes auteurs en 2003 lors de l'OVHC de l'ammoniaque avec des charbons actifs [60]. Toutefois, ce phénomène est amplifié dans le cas de la méthylamine.

II.4.2 OVHC de la méthylamine sur métaux nobles

Une étude a été réalisée par Nicolas Grosjean en 2010 à l'IRCELYON. Les tests catalytiques ont été réalisés dans un réacteur batch en Hastelloy. Les conditions réactionnelles sont les suivantes : $V_{\text{réacteur}}$: 300 mL, V_{solution} : 150 mL, T : 180°C, P : 50 bar et [MA] à T_0 : 68,4 mmol en présence de 0,5 g de catalyseur de type métal noble supporté (3% Pt ou Ru supporté sur ZrO_2 ou TiO_2).

L'addition d'un catalyseur augmente la dégradation de la méthylamine et la conversion du COT. Toutefois, l'activité diminue rapidement au cours de la réaction, signe d'une désactivation du catalyseur. La mesure de la concentration en métal noble en solution en fin de test démontre un important phénomène de lixiviation de la phase active. 25 à 35 % du Ru initial et 65 à 85 % du Pt introduits initialement dans le catalyseur sont détectés en solution en fin de test catalytique. Ce phénomène de lixiviation de la phase active a été attribué à la présence de la paire électronique libre localisée sur l'atome d'azote, conduisant à une complexation du métal. Pour pallier ce phénomène, la protonation de l'amine a été réalisée à l'aide d'acide sulfurique. Si le phénomène de lixiviation est très largement atténué, l'activité est également fortement inhibée.

Deux études très récentes (2014) publiées par A. Song et G. Lu décrivent l'OVHC de la méthylamine en réacteur continu en présence de catalyseurs supportés ($Al_2O_3-ZrO_2$ ou $Al_2O_3-CeO_2$) avec une phase active de type métal noble à 5 % en poids (Pt, Ru ou Pt-Ru) [61, 62]. Les conditions réactionnelles sont les suivantes : O_2 : 300 mL min^{-1} et [MA] à T_0 : 77 mmol L^{-1} en présence de 10 mL de catalyseur. La solution de méthylamine est vaporisée dans le réacteur et lorsque l'oxygène est ajouté, la réaction débute. Les différents produits de réaction en solution détectés sont les ions ammonium, nitrite et nitrate (aucun produit carboné en solution). Ceux en phase gaz sont le dioxyde de carbone et l'azote moléculaire. Le Tableau 6 rassemble les températures minimales auxquelles la conversion de la méthylamine et la sélectivité en azote moléculaire sont totales avec les différents supports. Les catalyseurs bimétalliques sont les plus actifs. Toutefois, le Ru est nettement plus actif en comparaison au catalyseur de Pt.

Tableau 6 Températures auxquelles la conv. MA et $sN_2 = 100\%$ OVHC de la méthylamine ($O_2 : 300 \text{ mL min}^{-1}$, PPH = 3 h^{-1} et $[MA] \text{ à } T_0 : 77 \text{ mmol L}^{-1}$ en présence de 10 mL de catalyseur) [61, 62].

T (°C)	$Al_2O_3-ZrO_2$	$Al_2O_3-CeO_2$
Pt-Ru	200	210
Ru	210	230
Pt	240	260

Différentes valeurs de PPH ont également été évaluées et à 220°C pour le catalyseur $Ru/Al_2O_3-CeO_2$, la conversion de la méthylamine et la sélectivité en azote moléculaire diminuent à partir d'une valeur du PPH de 3 h^{-1} et dans le cas du catalyseur $Ru/Al_2O_3-ZrO_2$ à partir de 1 h^{-1} .

La stabilité des catalyseurs a été évaluée par un test durant 300 h avec un PPH de 3 h^{-1} à la température à laquelle la conversion en MA est maximale pour chaque catalyseur. La conversion de la méthylamine est restée totale pendant ce temps et les catalyseurs ont été estimés stables.

Ces résultats sur la stabilité des catalyseurs sont en contradiction avec ceux obtenus précédemment par N. Grosjean. Toutefois, lors de cette dernière étude, les tests de stabilité sont réalisés à 100 % de conversion de la méthylamine et donc une désactivation partielle du catalyseur n'est pas à exclure. En effet, si une lixiviation partielle de la phase active avait lieu, la conversion de la méthylamine ne serait pas nécessairement inférieure à 100 %, tout dépend de l'excès de catalyseur. De plus, la durée du test de stabilité et le débit de substrat par rapport à la quantité de phase active semblent faibles. Finalement, les supports utilisés contiennent de l'alumine, qui est connue pour ne pas être stable en conditions basiques.

II.5 Conclusion de la bibliographie sur le traitement de la méthylamine

Cette première partie du chapitre bibliographique sur la MA fait l'état de l'art sur plusieurs voies de traitement. L'OVHC de la méthylamine a été abordée dans le dernier paragraphe avec plusieurs études montrant un phénomène de désactivation des catalyseurs. Une première étude réalisée par *C. Aguilar et coll.* montre un phénomène inhibiteur dû à l'adsorption de la méthylamine sur les charbons actifs. Une deuxième étude (thèse) réalisée par N. Grosjean à l'IRCELYON en 2010 (et publiée [51]) montre un phénomène de lixiviation de la phase active (métal noble) dans la voie aqueuse. Ce phénomène est attribué à la méthylamine (et plus généralement aux amines primaires) et à la présence de la paire électronique libre sur l'atome d'azote.

Ce sujet de thèse est basé plus particulièrement lié à cette dernière étude et vise à surmonter ce phénomène de lixiviation en diminuant l'affinité chimique entre la méthylamine et la phase active. Pour cela, de nouvelles formulations catalytiques ont été envisagées.

III. Les matériaux catalytiques

Les principales caractéristiques d'un catalyseur, sont d'une part, d'accélérer une réaction sans être altéré et d'autre part, d'orienter la réaction susceptible de conduire à différents produits vers la formation du produit désiré. La réaction catalysée se produit à la surface du catalyseur d'où la nécessité d'avoir un matériau avec une grande surface spécifique et une porosité importante [63]. Il convient donc d'utiliser les méthodes de synthèse de 'chimie douce' à basse température.

Les catalyseurs décrits dans la suite de ce manuscrit sont des catalyseurs avec une phase active de nature Mn_xO_y supportée sur différents supports tels que TiO_2 , ZrO_2 , et CeO_2 .

Les oxydes de manganèse comme phase active ont été choisis car ils ont montré une activité et une stabilité pour plusieurs réactions d'oxydation en voie humide catalytique. En effet, *J. Liu et coll.* décrivent l'OVHC du β -naphthol, du phénol et de l'aniline par des catalyseurs à base de MnO_x supportés sur TiO_2 ou $\gamma-Al_2O_3$ [64]. *H. Chen et coll* et *F. Arena et coll.* décrivent les composites Mn-Ce-O comme étant actifs pour l'OVHC du phénol [43, 65, 66].

Les différents supports utilisés (TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2) sont connus pour leur stabilité physique et chimique dans les conditions de réaction appliquées à l'oxydation en voie humide [67-69].

Nous avons choisi de travailler avec des supports mésoporeux (diamètre poreux compris entre 2 et 50 nm) car ils présentent une surface importante ce qui favorise une bonne dispersion de la phase active et permet une bonne diffusion du substrat (la méthylamine). Nous avons tenté d'éviter la microporosité ceci afin d'éviter les problèmes de limitation diffusionnelle.

III.1 Généralités sur les supports : TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2

Ti^{4+} , Zr^{4+} et Ce^{4+} sont des cations tétravalents qui forment une variété d'oxydes binaires. De par leur stabilité physico-chimique, ils sont couramment utilisés pour des applications telles que les piles à combustibles, divers types de capteurs ou encore en catalyse [70].

III.1.1 Structures cristallographiques

a) TiO_2

Le dioxyde de titane, TiO_2 , existe sous trois formes cristallographiques : l'anatase (tétragonale : $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), le rutile (tétragonale) et la brookite (orthorhombique : $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) (Figure 12). L'anatase et la brookite sont deux formes métastables qui se

transforment en la forme stable, le rutile, si elles sont chauffées entre 600 et 800°C. Ces structures sont composées d'arrangement d'octaèdres de TiO_2 . L'anatase est la phase la plus couramment obtenue par voies de synthèse en solution [71].

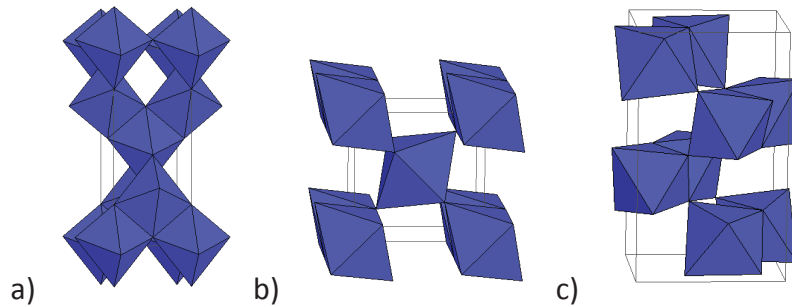


Figure 12 Structure de a) l'anatase, b) le rutile, c) la brookite [72].

b) ZrO_2

Le dioxyde de zirconium, ZrO_2 , existe sous trois polymorphes : la phase monoclinique : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ (baddeleyite), la phase tétragonale et la phase cubique $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (Figure 13).

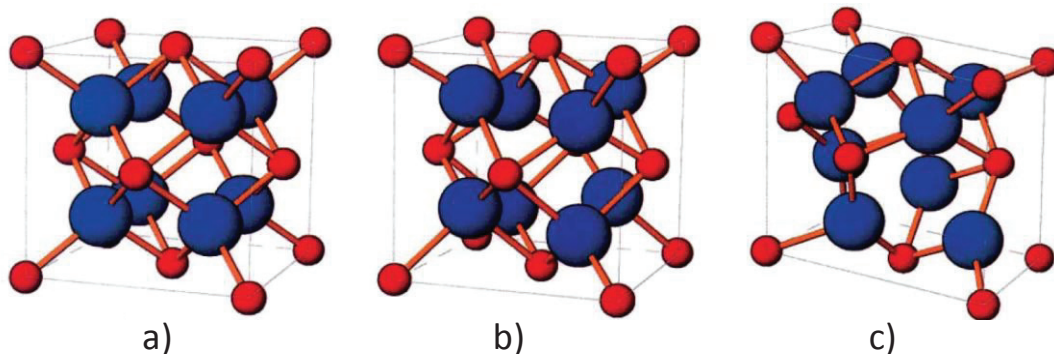


Figure 13 Représentation schématique des trois polymorphes de ZrO_2 : a) cubique, b) tétragonale, c) monoclinique. ● Zr^{4+} ● O^{2-} . [70]

La phase monoclinique est la phase stable. Elle se transforme en phase tétragonale à 1205°C et puis à 2375°C en phase cubique [73].

c) CeO_2

La cériine est de symétrie cubique à face centrée (Figure 14). Chaque atome de cérium est coordonné avec 8 atomes d'oxygène occupant les sites tétraédriques.

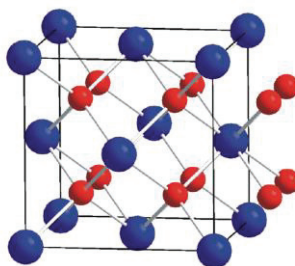
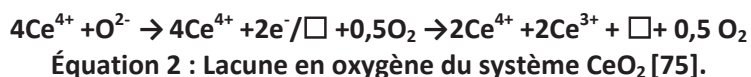


Figure 14 Structure cubique face centré de la cérine. ●Ce⁴⁺●O²⁻. [74]

Le cérium peut être sous deux états d'oxydation ; +III et +IV. C'est un matériau très réductible entraînant la présence de lacunes en oxygène (□) compensées d'un point de vue électrostatique par la réduction de Ce⁴⁺ en Ce³⁺ selon l'Équation 2. Les atomes d'oxygène dans la cérine sont donc hautement mobiles. Les propriétés acido-basiques de surface de la cérine sont dues au fait que Ce⁴⁺ est un acide de Lewis et O²⁻ une base de Lewis. [75, 76].



d) Solutions solides

Une solution solide dans un oxyde MO₂ résulte de la substitution d'un ion M⁴⁺ par un ion M'⁴⁺ sur les mêmes positions cristallographiques pour donner : MO₂-M'O₂ où M et M' = Ti, Zr, Ce et Mn. Ces solutions solides ont une existence dans un domaine de composition d'autant plus large que les tailles des ions M et M' sont proches. L'introduction d'ion manganèse dans les divers solides MO₂ (TiO₂, ZrO₂ et CeO₂) peut aussi être sous la forme d'ions Mn³⁺ ou Mn²⁺, qui ont une dimension voisine du cation M (Ti, Zr ou Ce), et être accompagnée de la formation de lacunes d'anions oxydes [77, 78]. Une insertion d'ions manganèse plus petits dans des sites cristallographiques normalement inoccupés peut également avoir lieu. Ces deux phénomènes peuvent être rencontrés simultanément.

III.1.2 Propriétés acido-basiques

D'après les caractéristiques générales telles que la position de l'élément dans le tableau périodique et la dimension des ions tétravalents : R_i Ti⁴⁺ = 0,61 Å, R_i Zr⁴⁺ = 0,72 Å et R_i Ce⁴⁺ = 0,87 Å (pour NC=6), l'oxyde de cérium apparaît comme le plus ionique et donc le plus basique [79, 80]. Le classement du plus acide au plus basique est le suivant : TiO₂>ZrO₂>CeO₂. L'acidité de surface au sens de Brønstedt peut aussi être caractérisée par le PCN (point de charge nulle) du solide. Les valeurs de PCN, pour une température de 25°C sont : TiO₂ (rutile) : 5-5,9, TiO₂ (anatase) : 6,1-6,9, ZrO₂ 6,4-8,2 et CeO₂ : 6-11,2 [81]. Dans ce cas encore, l'oxyde de titane est le plus acide et la cérine la plus basique. La zirconne occupe une place intermédiaire.

III.1.3 Propriétés d'oxydo-réduction

L'état d'oxydation des ions de ces supports est +IV. L'état d'oxydation +III est observé pour le cérium et le titane mais est inhabituel pour le zirconium. La zircone est donc très difficilement réductible [82]. La réduction de la cérine est plus facile et conduit à des oxydes présentant un taux de lacunes en oxygène élevé [83].

III.2 Généralités sur les oxydes de manganèse

Dans la nature, le manganèse possède de nombreux états d'oxydation : +II, +III, +IV et +VII. L'état d'oxydation le plus stable en solution est +II. Quant à l'état d'oxydation +III, il n'est pas stable en solution aqueuse et ne se rencontre que sous la forme d'hydroxydes à pH élevés. Le Mn +IV existe essentiellement sous la forme d'oxydes de manganèse (Figure 15) [84].

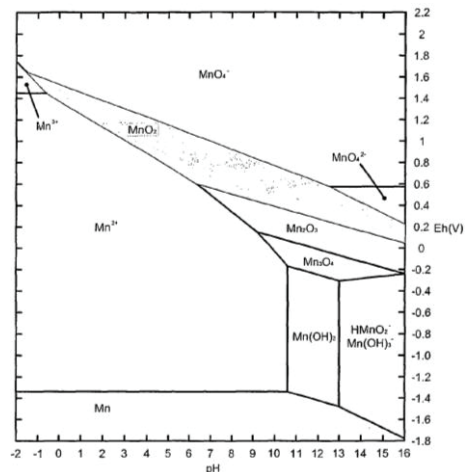


Figure 15 Diagramme de Pourbaix à 25°C pour une concentration en manganèse de 1.10^{-6} mol L⁻¹ [84].

III.2.1 A l'état solide ; MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnOOH

MnO₂ (Mn +IV) existe sous plusieurs formes cristallographiques : α , β , γ , χ , δ et λ . Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de Mn est entouré par 6 atomes d'oxygène (MO₆). Il existe deux grandes familles, des structures tunnels et des structures en feuillets. Dans les structures tunnels, des chaînes formées par des octaèdres partageant des bords sont liées par des coins. Dans les structures en feuillets, les empilements de feuilles sont constitués d'octaèdres partageant des bords. La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est la forme la plus stable thermodynamiquement (Figure 16 a) [85].

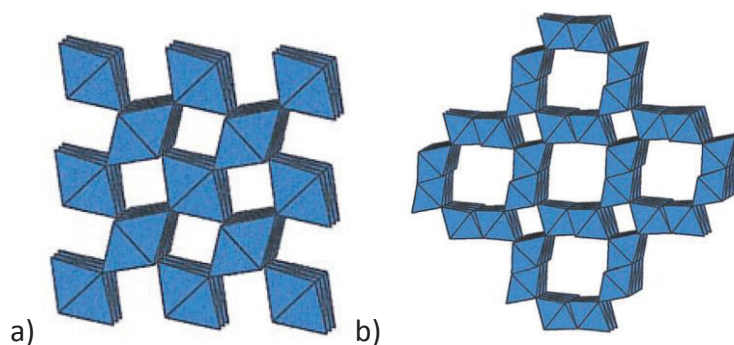


Figure 16 Représentation des structures cristallines de a) la pyrolusite (β - MnO_2) et b) la hollandite (α - MnO_2) [85].

Une autre forme couramment rencontrée est la hollandite (α - MnO_2). Celle-ci est constituée de doubles chaînes d'octaèdre (MO_6) partageant des coins et formant des tunnels ayant une largeur de deux octaèdres. Ces tunnels sont remplis de cations mono- ou divalents et dans certains cas d'eau. La charge des cations est contrebalancée par la présence d'ions manganèse d'états d'oxydation inférieurs (Mn^{+II} ou $^{+III}$) [85].

Mn_2O_3 (Mn^{+III}) est cristallisé sous forme de bixbyite à géométrie cubique centrée et Mn_3O_4 , forme plus réduite, cristallise sous forme d'hausmannite de symétrie tétragonale. Cette dernière est une structure spinelle avec deux états d'oxydation du manganèse : 2Mn^{+III} et Mn^{+II} .

Une forme hydratée est la manganite, γ - MnOOH (monoclinique). Elle est similaire à la pyrolusite mais tous les ions manganèse sont trivalents et la moitié des atomes d'oxygène sont remplacés par des anions OH^- [85]. Cette forme est souvent rencontrée par altération d'un oxyde dans des conditions hydrothermales.

III.2.2 Le manganèse comme catalyseur de réaction d'oxydation

L'utilisation des oxydes de manganèse comme catalyseurs de réactions d'oxydation est connue depuis longtemps. En effet, divers travaux mettent en évidence leur activité dans l'oxydation de l'ammoniac ou encore l'oxydation d'alcools [86, 87].

Les oxydes de manganèse sont très présents dans la nature sous forme de minéraux et sont connus pour leur pouvoir oxydant. Parmi les nombreuses études portant sur l'activité des oxydes de manganèse en géochimie, une étude a démontré que l'ammoniac (et l'azote organique) peut être oxydé par MnO_2 à l'air. Le manganèse se réduit en oxydant l'ammoniac et est par la suite ré-oxydé par l'oxygène pour être à nouveau actif [88].

Plus récemment, les chimistes inorganiciens se sont à nouveau penchés sur les oxydes de manganèse pour catalyser l'oxydation de composés organiques volatils [89, 90].

Les oxydes de manganèse ont également été étudiés pour catalyser des réactions de réduction sélective comme celle de NO par NH_3 [91].

Très récemment, d'importantes recherches ont été publiées sur les oxydes de manganèse comme catalyseur de l'oxydation de l'eau [92-95].

Finalement, les associations Mn-Ti, Mn-Zr et Mn-Ce sont très souvent relatées en catalyse d'oxydation, spécialement Mn-Ce qui fait l'objet de nombreuses études, notamment par *Imamura et coll.* qui ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme de synergie entre les oxydes de manganèse et de cérium (surtout dans les solutions solides) en comparaison à un mélange mécanique (dans l'OVHC de l'ammoniaque).

Cette synergie a été expliquée par plusieurs auteurs (*J.J.Q. Torres et coll.* [96, 97], *Z. Y. Ding et coll.* [98], *G.S. Qi et coll.* [99], *X. Tang et coll.* [100], *M. D. Krcha et coll.* [101]...) et le mécanisme proposé est un procédé d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles d'oxydo-réduction Mn^{4+}/Mn^{3+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} . Il a été représenté de la manière suivante:

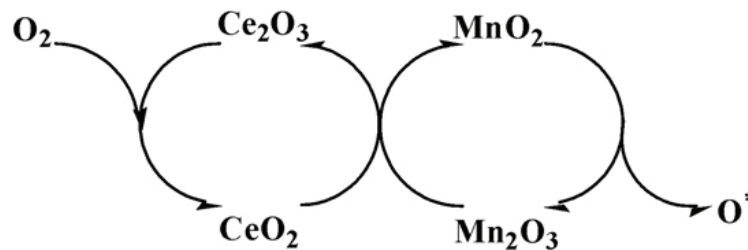


Figure 17 Mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers des cycles d'oxydo-réduction Mn^{4+}/Mn^{3+} et Ce^{4+}/Ce^{3+} [102].

III.3 Elaboration de matériaux mésoporeux

Durant ce travail, deux principales voies de synthèse d'oxydes mésoporeux ont été envisagées; i) la synthèse directe d'oxydes mésoporeux par auto-assemblage d'un précurseur inorganique autour d'un agent structurant organique, ii) la synthèse indirecte d'oxydes mésoporeux par nanomoulage de silice mésoporeuse.

III.3.1 La synthèse directe par auto-assemblage

Cette voie de synthèse utilise des procédés de chimie douce, dont le procédé sol gel, associé à la chimie des tensio-actifs.

a) Le procédé sol-gel

La méthode sol-gel désigne un procédé de formation d'un oxyde métallique à partir d'un précurseur moléculaire, par une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation. Ce procédé est réalisé à basse température ($<100^\circ C$) en solution à des pressions proches de la pression atmosphérique [103].

Il peut être décrit en quatre étapes principales [104] :

- 1) l'hydrolyse du précurseur moléculaire et la formation d'un sol
- 2) la polycondensation des espèces hydrolysées
- 3) la gélification
- 4) le séchage/la calcination

Ces différentes étapes sont schématisées sur la Figure 18.

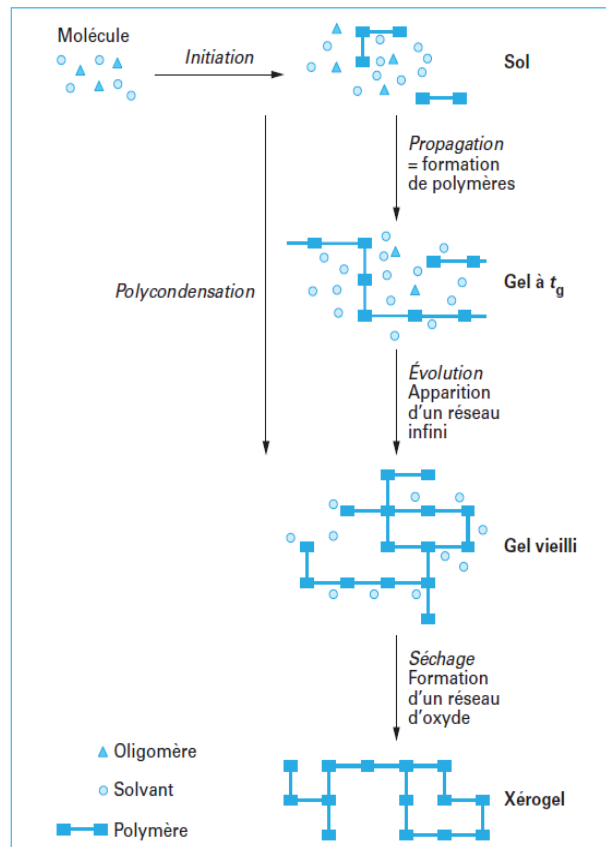


Figure 18 Schématisation du procédé sol-gel [104].

La majorité des synthèses sol-gel se font à partir d'un précurseur de type alcoxyde bien qu'il soit possible de réaliser ce procédé à partir d'autres précurseurs comme des halogénures.

Les deux premières étapes sont :

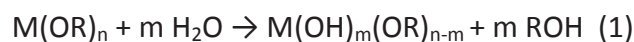


Figure 19 M est soit du silicium soit un métal de transition et R un groupement alkyle ou un halogène (1) étape d'hydrolyse (2) étape de condensation.

Lorsque les précurseurs sont des alcoxydes de silicium, il est nécessaire de catalyser la réaction d'hydrolyse car ceux-ci sont peu réactifs avec l'eau. [105, 106]. Dans le cas de

précurseurs d'oxydes de métaux de transition, les mécanismes réactionnels sont les mêmes. Cependant, une inhibition est requise car ceux-ci sont très réactifs à l'hydrolyse.

Pour inhiber la réaction, des complexants sont utilisés. Parmi ceux-ci, l'acide chlorhydrique est couramment utilisé comme complexant inorganique et les acides carboxyliques, l'acétylacétonate (Acac),... comme complexants organiques.

Lors du vieillissement il y a expulsion du liquide hors du gel. Ce phénomène est appelé synérèse et a pour conséquence une rétraction du gel. Il est difficile de discerner cette étape de l'étape suivante qui est le séchage. Lorsque ces étapes sont terminées, le gel est calciné afin d'obtenir l'oxyde final.

b) L'utilisation de tensio-actifs

Pour des applications en catalyse, il est nécessaire d'élaborer des matériaux dont la surface spécifique et la porosité sont élevées. Pour élaborer de tels matériaux, la stratégie principale consiste à former un réseau d'oxyde autour d'un assemblage de micelles formées par des molécules organiques de types tensio-actifs. L'élimination du tensio-actif une fois l'oxyde formé autour, va permettre de générer une porosité dans l'oxyde [107].

Les tensio-actifs sont des molécules amphiphiles. Ces molécules s'organisent pour former entre elles différents arrangements tels des micelles, des couches lamellaires,... (Figure 20) [108].

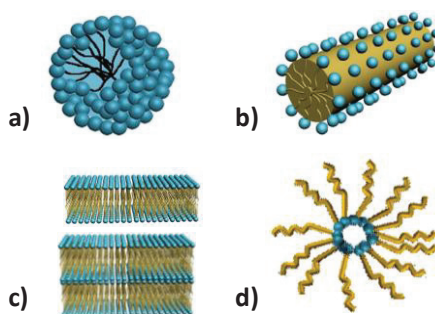


Figure 20 Arrangements possibles de tensio-actifs a) micellaire sphérique, b) micellaire pseudo-aiguille, c) lamellaire mono ou bicouches d) micellaire inverse [108].

Les co-polymères Pluronic® constitués de deux parties, polyéthylène oxyde (PEO) et polypropylène oxyde (PPO) sont utilisés comme agents structurants. Les copolymères à bloc utilisés durant ces travaux sont par exemples le Pluronic P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) ou le Pluronic F127 (PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆). Ils forment des micelles avec un cœur hydrophobe composé des chaînes PPO et une couronne hydrophile formée des chaînes PEO (Figure 21).

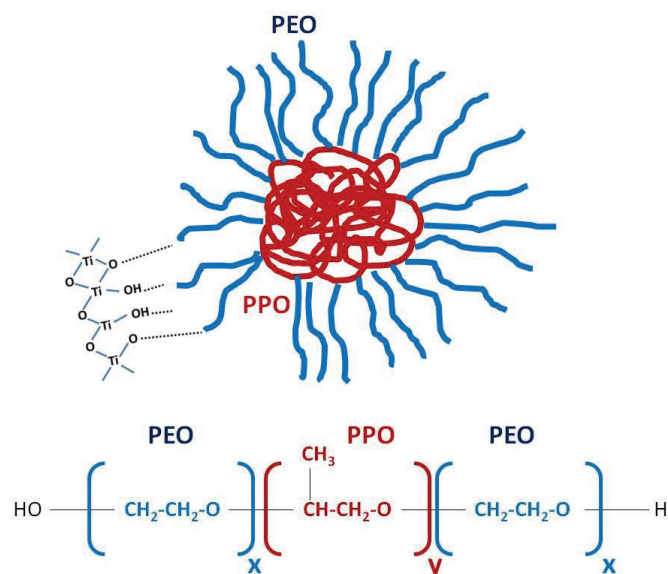


Figure 21 Interactions entre les couronnes hydrophiles (PEO) et les composants inorganiques (dans ce cas, TiO₂)

L'auto-assemblage des molécules amphiphiles a été utilisé en chimie inorganique pour structurer en premier lieu les silices dans les années 90. La méthode la plus classique consiste à réaliser une précipitation de la silice (par hydrolyse/condensation de Si(OEt)₄) dans un milieu micellaire. Les agrégats organisés de tensio-actifs peuvent être figés au cours des réactions d'hydrolyse/condensation qui génèrent la formation d'un réseau polymérique de silice. On obtient alors, après élimination des tensio-actifs, des silices poreuses mésostructurées possédant une surface spécifique élevée avec des tailles et des géométries de pores ajustables. C'est ainsi que les nanomoules de silices ont vu le jour tels les systèmes SBA-15.

Dans le cas des oxydes de métaux de transition, un procédé a été mis au point pour former des oxydes mésostructurés: un sol d'alcoxyde est évaporé lentement en conditions très acides et en présence d'une phase de tensio-actif. Le précurseur réagit autour des micelles du copolymère et durant la lente évaporation un réseau polymérique d'oxyde (ou oxy-hydroxyde) est généré (SiO₂, TiO₂ ou ZrO₂). Ce procédé est appelé **EISA** (Evaporation Induced Self Assembly) [109, 110]. Le copolymère est alors éliminé par calcination (ou lavage) et l'on obtient un réseau d'oxyde avec une structure poreuse possédant une surface spécifique élevée avec des tailles et des géométries de pores ajustables. Néanmoins, l'élimination de la phase organique dans le procédé EISA peut s'accompagner dans certains cas de la perte de l'architecture poreuse de l'oxyde.

Une voie alternative consiste alors à mettre en œuvre un procédé de thermolyse en **conditions solvothermale** d'un sel métallique en présence d'agent structurant pour obtenir certains oxydes mésoporeux comme la cérine. Divers agents structurants comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou des acides organiques gras (acide oléique,...) sont utilisés [111, 112].

III.3.2 Le nanomoulage

Dans le cas des oxydes de métaux de transition, la formation d'une mésostructure est moins facilement contrôlable. Des moules de silices peuvent être utilisés pour pallier ce problème et structurer la porosité de ces matériaux. Pour cela, les pores d'un nanomoule de silice sont remplis avec un précurseur (alcoxyde de Ti, Zr,...), le matériau rempli est calciné et le réseau de TiO_2 , ZrO_2 est formé et consolidé à l'intérieur du moule de silice. L'étape suivante consiste à enlever le moule par attaque basique de la silice avec, par exemple, de la soude concentrée. Ainsi on obtient un réseau oxyde mésoporeux qui est la réplique du moule initial de silice (Figure 22).

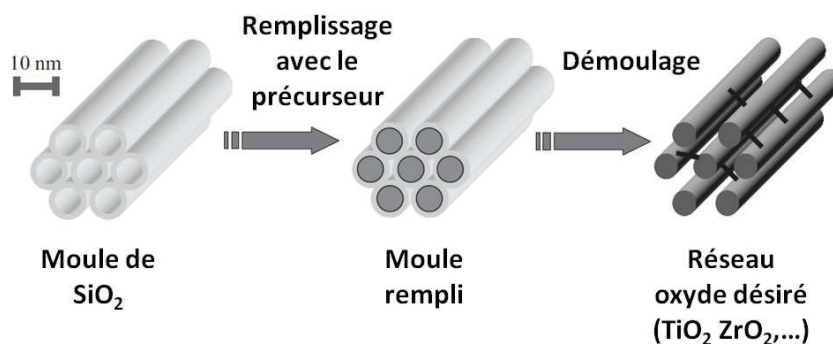


Figure 22 Schématisation d'un nanomoulage avec une SBA-15

La silice utilisée dans cette étude est la SBA-15. Il s'agit d'une silice avec une porosité organisée avec une géométrie hexagonale (Figure 23) [113-115].



Figure 23 Représentation de la silice mésostructurée SBA-15.

Ce type de silice, SBA-15, est utilisée car celle-ci est mésoporeuse et les canaux mésoporeux hexagonaux sont connectés entre eux par des micro-canaux. Ces micro-canaux sont le résultat de l'interpénétration des chaînes polyéthylène oxyde dans les parois de la silice lors de la synthèse. L'existence de ces connexions entre les canaux rend possible la stabilité de l'architecture de la réplique obtenue par moulage

III.4 Conclusion de la bibliographie sur les matériaux catalytiques

Pour élaborer des catalyseurs mésoporeux à base d'oxydes de titane et zirconium, nous avons choisi une méthode de simple précipitation en milieu micellaire et une méthode de synthèse de type évaporation induisant l'auto-assemblage (EISA).

Pour élaborer des cérines mésoporeuses, cette méthode EISA est plus complexe, c'est pourquoi, nous avons choisi une méthode de nanomoulage avec une silice mésoporeuse (SAB-15) et une approche par thermolyse en conditions solvothermales en présence d'un agent structurant organique.

Chapitre 2 - Partie expérimentale

I. Préparation des catalyseurs

I.1 Catalyseurs de référence

Pour ces travaux, différents catalyseurs composites ont été synthétisés : Mn-Ti-O, Mn-Zr-O, Mn-Ce-O. Afin d'avoir un point de comparaison avec ces catalyseurs, des supports commerciaux ont été imprégnés pour obtenir les catalyseurs de référence suivants : MnO₂/TiO₂ (noté : **Mn-Ti-O Com-Imp**), MnO₂/ZrO₂ (noté : **Mn-Zr-O Com-Imp**) et MnO₂/CeO₂ (noté : **Mn-Ce-O Com-Imp**). Pour cela, les supports commerciaux indiqués dans le Tableau 7 ont été imprégnés avec une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse et puis calcinés.

Tableau 7 Caractéristiques des supports commerciaux.

Support	Fournisseur	S _{BET}	V _{poreux}	Φ _{poreux}	Phase cristallographique	PCN ^a
TiO ₂ (DT51)	Millenium	99	0,35	14	Anatase	3
ZrO ₂	Melcat Chemical	126	0,21	6	Monoclinique-Tétraogonale	5
CeO ₂ (HSA5)	Rhodia	160	-	-	Cubique	8

^a PCN= Point de charge nulle

Pour ce faire, 1 g de support commercial est placé dans un verre de montre à bord haut. Une solution de 3 mL d'eau ultra pure contenant une quantité de sel de Mn(NO₃).4H₂O (Alfa Aesar, pur~98 %) visant à obtenir un solide avec une charge massique finale en Mn de 12 % est ajoutée. Le tout est chauffé sur plaque chauffante jusqu'à évaporation totale et obtention d'une poudre en apparence sèche. Durant l'évaporation, la solution est mélangée à l'aide d'une spatule pour homogénéiser au maximum le mélange. La poudre est brune à la fin de l'évaporation. Celle-ci est placée à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Finalement, le solide est broyé et calciné à 350°C au four à moufle sous air avec une rampe de 1° C min⁻¹ et un palier de 4h à 350°C suivi du refroidissement à 2°C min⁻¹.

I.2 Synthèse des catalyseurs Mn-Ti-O

Deux voies de synthèses sont utilisées pour la préparation des catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de titane : la synthèse par voie sol-gel (S.G.) et la synthèse en conditions hydrothermales (H). Ces synthèses sont réalisées pour obtenir des catalyseurs avec une charge massique finale en manganèse approximative de 12%.

I.2.1 Synthèse de catalyseurs Mn-Ti-O par voie sol-gel

Cette synthèse est inspirée de la synthèse de TiO₂ mésoporeux dopé au platine décrite par *Adel A. Ismail et Coll.* [109]

Produits utilisés pour la synthèse :

- N-butoxyde de titane, Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄,
- Mn(NO₃)₂.4H₂O,
- F127, PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆, ,
- HCl (37%),
- acide acétique glacial,
- éthanol absolu.

a) TiO₂ sol gel

Cette voie de synthèse est fondée sur le procédé EISA et sol gel rappelés au (Chpt I-§III.3.1) Lors de cette synthèse, le copolymère bloc, F127, est utilisé comme agent structurant. Le F127 (3,26g) est dissous dans 40 mL d'éthanol absolu auxquels 1,48 mL d'HCl (37%) et 4,6 mL d'acide acétique glacial ont préalablement été ajoutés. Une fois le copolymère bloc complètement dissous, 7 g de Ti(OBu)₄ sont ajoutés. Après avoir laissé le mélange sous agitation pendant 2 h à température ambiante, l'agitation est arrêtée. Le mélange est placé dans un bain siliconé à 40°C avec un apport en air humidifié à 40 % grâce à un bullage d'air dans une solution saturée de nitrate de magnésium chauffée à 35°C [116]. La température du bain est montée à 65°C au bout de 24 h pour une durée d'un jour et finalement un gel est obtenu. Le solide transparent obtenu est calciné à 350°C avec le programme suivant : montée en température de 1°C min⁻¹, température maintenue pendant 4 h à 350°C, descente en température de 2°C min⁻¹. Finalement, une poudre blanche est obtenue : **TiO₂ S.G.** (S.G. pour sol gel).

b) TiO₂ sol gel imprégné par une solution aqueuse de manganèse

Le produit obtenu : **TiO₂ S.G.** est par la suite imprégné par une solution aqueuse de Mn(NO₃).4H₂O et calciné selon le mode opératoire décrit pour l'imprégnation des supports

commerciaux utilisés comme catalyseurs de référence (§ I-CHPTII). On obtient finalement un solide brun foncé : **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** (S.G. pour sol gel et Imp. pour imprégné).

c) TiO₂ sol gel avec incorporation 'Ab Initio' du manganèse

Du manganèse peut être introduit lors de la synthèse, on parle alors de composé par voie sol gel avec incorporation 'Ab Initio'. La synthèse est identique à la synthèse du TiO₂, seule une étape supplémentaire est réalisée : une solution de 5 mL d'EtOH contenant 1,06 g de Mn(NO₃)₂.4H₂O est ajoutée avec Ti(OBu)₄. Un produit brun foncé est obtenu : **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** (S.G. pour sol gel et A.I. pour 'Ab Initio').

I.2.2 Synthèse de catalyseurs Mn-Ti-O par voie hydrothermale

Cette synthèse est inspirée de la synthèse de TiO₂ mésoporeux décrite par *D.S. Kim et coll.* [117].

Produits utilisés pour la synthèse :

- Isopropoxyde de titane, Ti[O-CH₂(CH₃)₂]₄,
- Mn(NO₃)₂.4H₂O,
- P123, PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀,
- H₂SO₄,
- acétylacétone (acac),
- eau UP.

a) TiO₂ Hydrothermal

Le copolymère bloc P123, utilisé comme agent structurant, est dissous dans 100 mL d'eau UP chauffée au préalable à 40°C pour faciliter la dissolution. 0,8 mL d'H₂SO₄ est ajouté à la solution contenant le P123. Une autre solution est préparée avec quelques mL d'eau, l'acac et l'isopropoxyde de titane. Cette dernière solution jaune intense est ajoutée goutte à goutte à la première sous agitation. Un précipité se forme à chaque goutte et se dissout par la suite. La solution est agitée à température ambiante pendant 30 minutes puis est laissée sans agitation dans un bain à 55°C pendant 2 h. Ensuite elle est placée dans deux bombes en téflon, de 100 mL chacune, à l'étuve à 90°C pendant 12-15 h. Le solide blanc obtenu est filtré sur fritté, lavé avec un peu d'eau et d'éthanol puis séché à l'air ambiant quelques heures et finalement calciné à 350°C avec le programme suivant : montée en température de 1°C min⁻¹, température maintenue pendant 4 h à 350°C, descente en température de 2°C min⁻¹. Finalement, une poudre blanche (légèrement jaune) est obtenue : **TiO₂ H.** (H. pour hydrothermal)

b) TiO₂ hydrothermal imprégné par une solution aqueuse de manganèse

Le TiO₂ synthétisé par cette voie (**TiO₂ H.**) est par la suite imprégné par une solution aqueuse de Mn(NO₃).4H₂O et calciné (Chpt. II - § I). On obtient finalement un solide brun foncé : **Mn-Ti-O H.-Imp.** (H. pour hydrothermal et Imp. pour imprégné).

I.3 Synthèse des catalyseurs Mn-Zr-O par voie sol gel

Cette synthèse est inspirée de la synthèse de ZrO₂ mésoporeux décrite par *S.K. Das et coll.* [118].

La voie de synthèse sol gel a été explorée pour les composés à base de manganèse et zirconium. La charge massique finale en Mn visée est la même : 12%.

Produits utilisés pour la synthèse :

- N-butoxyde de zirconium, Zr[O(CH₂)₃CH₃]₄,
- Mn(NO₃)₂.4H₂O,
- F127, PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆,
- HCl (37%),
- acide citrique,
- éthanol absolu

a) ZrO₂ sol gel

Le F127 (1 g) est dissous dans 40 mL d'éthanol absolu contenant 1,4 mL d'HCl et 0,6 g d'acide citrique. Le Zr(OEt)₄ est ajouté au mélange réactionnel un par un et goutte à goutte. La solution est chauffée à 40°C pendant 2 h puis la température est montée à 70°C pendant 24 h et le sol se transforme en gel. Le gel blanc-jaune est calciné à 350°C avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min⁻¹, ensuite la température est maintenue pendant 4h à 350°C et la descente en température est de 2°C min⁻¹. Finalement, une poudre blanche est obtenue : **Mn-Zr-O S.G.**

b) ZrO₂ sol gel imprégné par une solution aqueuse de manganèse

Le produit obtenu : **ZrO₂ S.G.** est par la suite imprégné par une solution aqueuse de Mn(NO₃).4H₂O et calciné selon le mode opératoire décrit pour l'imprégnation des supports commerciaux utilisés comme catalyseurs de référence (Chpt. I -§ I). On obtient finalement un solide brun foncé : **Mn-Zr-O S.G.-Imp.**

c) ZrO₂ sol gel avec incorporation 'Ab Initio' du manganèse

Du manganèse peut être introduit lors de la synthèse, on parle alors de composé par voie sol gel avec incorporation 'Ab Initio'. La synthèse est identique à la synthèse du ZrO₂,

seule une étape supplémentaire est réalisée : une solution de 5 mL d'EtOH contenant le $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est ajoutée avec $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$. Un produit brun foncé est obtenu : **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**

I.4 Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O

I.4.1 Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par voie redox-précipitation

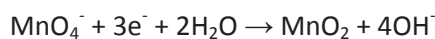
Une voie de synthèse décrite par *F. Arena et coll.* a été reproduite. Il s'agit d'une voie de synthèse par précipitation-rédox [42]. La charge massique finale en Mn visée est ~12%.

Produits utilisés pour la synthèse :

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- KMnO_4 ,
- KOH ,

1,5 g de KMnO_4 sont dissous dans 100 mL d'eau ultra pure et sont placés dans un bécher. Cette solution va être 'titrée' par la suite. Dans une première ampoule à addition, 9,8 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,6g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont ajoutés à 25 mL d'eau. Dans une deuxième ampoule à addition, est placée une solution aqueuse de 250 mL contenant 2,8 g de KOH . La solution contenant les sels de cérium et de manganèse dans la première ampoule à addition va être ajoutée goutte à goutte à la solution de KMnO_4 sous agitation. Une régulation du pH, pour être compris entre 7 et 9 tout au long de la réaction, va être réalisée par addition de la solution de KOH . Finalement un produit brun foncé est obtenu et est calciné avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min^{-1} , ensuite la température est maintenue pendant 4h à 350°C et la descente en température est de 2°C min^{-1} . : **Mn-Ce-O Redox-A.I.**

Cette voie de synthèse a pour but d'obtenir un mélange intime de CeO_2 et de MnO_2 . Les auteurs ont montré que les réactions d'oxydoréduction suivantes ont lieu :



I.4.2 Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par nanomoulage dans SiO₂

a) La synthèse du nanomoule

Un type de moule de silice a été utilisé pour le nanomoulage, la SBA-15.

• Synthèse de SBA-15 [114]

Produits utilisés pour la synthèse :

- Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), Si[O(CH₂) CH₃]₄,
- P123 PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀,
- HCl (37%),

4 g de P123 et 24 mL d'HCl à 37% sont ajoutés à 100 mL d'eau ultra pure. Une fois dissolution complète du P123, 0,041 mol de TEOS sont ajoutés au mélange réactionnel sous agitation. Celui-ci est placé dans un bain à 35°C pendant 24 h, puis l'agitation du mélange est arrêtée et le mélange est placé dans un bain à 100°C pendant 24 h. La silice est ensuite récupérée par filtration puis calcinée avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min⁻¹, ensuite la température est maintenue pendant 4h à 550°C et la descente en température est de 2°C min⁻¹. Un solide blanc (légèrement jaunâtre) est finalement obtenu :

SiO₂ SBA-15

b) Le remplissage du nanomoule [119]

Le nanomoule de silice est rempli par la suite avec une solution d'éthanol contenant les différents précurseurs désirés, Ce(NO₃)₃.6H₂O (avec ou sans Mn(NO₃)₂.4H₂O)

Dans 5 mL d'éthanol sont dissous 5,6 g de Ce(NO₃)₃.6H₂O (et 1,7 g de Mn(NO₃)₂.4H₂O). Cette solution est mélangée à 1 g de silice et le tout est évaporé à sec par évaporation lente à 40°C. Le solide est calciné avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min⁻¹, ensuite la température est maintenue pendant 4h à 550°C et la descente en température est de 2°C min⁻¹.

c) Démoulage

Le solide est démoulé par addition de celui-ci dans 50 mL d'une solution de NaOH 2M à 80°C pendant 2-3 h. Le solide est filtré toutes les heures et la solution est changée (2 à trois fois). Ensuite, le solide est lavé avec plusieurs litre d'eau ultra pure chaude (~80°C) afin d'éviter toute trace de sodium. Le sodium et le silicium sont dosés dans les solides obtenus par analyse ICP-OES. Si l'analyse révèle des traces de silicium, celui-ci est retraité avec de la soude et si des traces de sodium sont présentes, celui-ci est lavé à nouveau avec une grande quantité d'eau ultra pure chaude.

Si le manganèse est inséré en même temps que le précurseur de cérium, le composé suivant est obtenu : **Mn-Ce-O SBA-15-A.I.**

Si seul le sel de cérium est utilisé pour le moulage, la cérine obtenue est alors imprégnée comme décrite au § I.1 de ce chapitre et le solide suivant est obtenu : **Mn-Ce-O SBA-15-Imp.**

I.4.3 Synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O par voie solvothermale

a) Dans l'alcool avec du PVP (polyvinylpyrrolidone) comme agent structurant [120].

Produits utilisés pour la synthèse :

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- PVP,
- éthanol absolu

0,01 mol de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est mélangé à une solution contenant 30 mL d'éthanol, 10 mL d'eau ultra pure et 3 g de PVP. 0,005 mol de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pour obtenir un produit avec ~12% en masse de Mn) sont ajoutés au mélange réactionnel sous agitation. Un traitement en bombe à 200°C durant 48 h est par la suite réalisé. Après récupération du solide par filtration, celui-ci est calciné avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min⁻¹, ensuite la température est maintenue pendant 5h à 400°C et la descente en température est de 2°C min⁻¹. Le solide **Mn-Ce-O PVP-A.I.** est obtenu. Cette synthèse a été réalisée sans ajout de manganèse et le solide **CeO₂ PVP** est alors obtenu.

b) Dans l'éthylène glycol avec de l'acide oléique comme agent structurant [112]

Produits utilisés pour la synthèse :

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- acide oléique,
- éthylène glycol

Lorsque la synthèse est réalisée pour obtenir environ 12 % massique en manganèse dans le produit final :

2,2 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 0,6 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 2 mL d'eau ultra pure. 1 g d'acide oléique est dissous dans 30 mL d'éthylène glycol. La solution de 2 mL avec les sels précurseurs est ajoutée à celle d'éthylène glycol sous agitation. Le tout est placé dans des bombes à 200°C pendant 24 h. La solution est filtrée, le solide récupéré est calciné avec le programme suivant : la montée en température est de 1°C min⁻¹, ensuite la

température est maintenue pendant 5 h à 400°C et la descente en température est de 2°C min⁻¹. Le produit final obtenu est : **Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.**

Cette synthèse peut être réalisée avec ou sans manganèse. Lorsqu'elle est sans manganèse, la cérine seule est obtenue : **CeO₂ Ac.Oléi.** Si ce solide a été imprégné 'a posteriori' comme décrit dans le Chpt. I-§ I il est noté : **Mn-Ce-O Ac.Oléi.-Imp.**

I.5 Récapitulatif de tous les catalyseurs

Notation du catalyseur		Voie de synthèse	Mode d'introduction du Mn
Mn-Ti-O	Com.-Imp.	Support commercial	Imprégnation
	S.G.-Imp.	Sol gel	Imprégnation
	S.G.-A.I.		'ab initio'
	H.-Imp.	Hydrothermale	Imprégnation
Mn-Zr-O	Com.-Imp.	Support commercial	Imprégnation
	S.G.-Imp.	Sol gel	Imprégnation
	S.G.-A.I.		'ab initio'
Mn-Ce-O	Com.-Imp.	Support commercial	Imprégnation
	Redox-A.I.	Précipitation-redox	'ab initio'
	SBA-15-Imp.	Nanomoulage dans la SBA 15	Imprégnation
	SBA-15-A.I.		'ab initio'
	Ac.Oléi.-Imp.	Voie solvothermale avec de l'acide oléique	Imprégnation
	Ac.Oléi.-A.I.		'ab initio'
	PVP-A.I.	Voie solvothermale avec du PVP	'ab initio'

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1 ICP-OES

Cette technique a été utilisée pour déterminer la teneur des différents éléments composant les catalyseurs (solide) ainsi qu'une éventuelle lixiviation de ces différents éléments lors des tests catalytiques (solution). Les métaux composants du réacteur ont également été recherchés dans les échantillons de réaction afin d'identifier une éventuelle attaque de celui-ci. L'analyse de ces différents éléments est réalisée par la technique ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Le solide à analyser est préalablement minéralisé. Pour ce faire, il est placé dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique à 200°C pendant 12h (si l'échantillon à analyser contient des éléments comme Ti, Zr ou Si, de l'acide fluorhydrique est ajouté pour une meilleure minéralisation). Le liquide obtenu est alors analysé par ICP-OES avec de l'argon comme gaz vecteur. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre ACTIVA (Horiba Jobin Yvon).

II.2 DRX

II.2.1 Généralités

La diffraction des rayons X (DRX) sur la matière cristalline ou leur diffusion sur la matière amorphe, permet d'avoir des informations sur l'arrangement cristallin du support, de la phase active ou du catalyseur de manière générale. Cette méthode repose sur la relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Où :

d : distance interréticulaire (distance entre deux plans cristallographiques)

θ : angle de Bragg

n: ordre de diffraction (nombre entier)

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1,54 \text{ \AA}$)

L'échantillon va donc être bombardé par les rayons X sous un angle θ et ceux-ci vont être diffractés seulement pour des angles correspondants à la relation de Bragg.

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25. Le faisceau de rayon X monochromatique et parallèle est généré par une anticathode en cuivre ($K\alpha$ du Cu $\lambda=1.54 \text{ \AA}$) opérant à 50kV et 35mA (Figure 24).

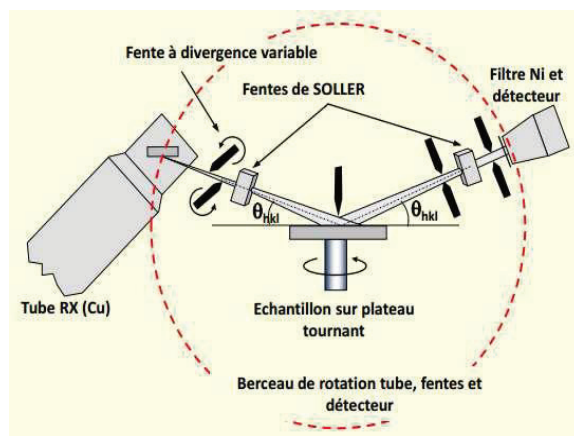


Figure 24 Schéma d'un diffractomètre aux rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés dans les conditions reprises dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8 Conditions opératoires d'acquisition des diffractogrammes de rayons X.

Domaine	Domaine (° 2θ)	Pas (° 2θ)	Fente divergente	Ouverture détecteur (°)	Temps/pas (s)
Bas angles	0,45-7	0,0102	Variable 20 nm	0,9	2
Grands angles	4-80	0,0105	Fixe 0,2 °	2,9	0,5

Les différentes phases cristallographiques ont été identifiées à l'aide des fiches ICDD-JCPDS (de la base de données pdf2 et pdf4).

II.2.2 Taille de cristallites

Cette technique permet l'identification des phases cristallines et d'avoir des informations sur les tailles de cristallites, ceci grâce à l'équation de Scherrer :

$$d = \lambda / [\beta_i \cos (2\theta/2)]$$

où :

d : taille des cristallites selon l'axe défini par la raie choisie (hkl)

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda_{K\alpha_1 Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$)

β_i : largeur intégrable corrigée de la largeur instrumentale en radians

$(\beta_i)^2 = (\beta_{mesurée})^2 - (\beta_{instrumentale})^2$ et $\beta_{instrumentale} = 0.06^\circ$

2θ : position du pic (hkl) sur le diffractogramme

II.3 Manométrie d'adsorption-désorption d'azote

L'analyse texturale des catalyseurs (surface spécifique, taille des pores, volume poreux, géométrie des pores) est réalisée par adsorption-désorption d'azote à -196°C

(température d'ébullition de l'azote). Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide à 70°C pendant 12 h.

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) nous permet en effet d'obtenir ces différentes informations. Cette théorie se base sur l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{C V_M} + \frac{C - 1}{C V_M} \cdot \frac{P}{P^\circ}$$

Où

P : pression d'adsorption,

V : Volume de gaz adsorbé,

P° : pression de vapeur saturante de l'azote ,

C : Constante propre à l'azote $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ avec E₁ : l'enthalpie d'adsorption de la première couche, E_L : l'enthalpie de liquéfaction de l'azote (719,3J pour N₂) R : la constante des gaz parfait et T : la température,

V_M : Volume de gaz adsorbé.

II.3.1 Surface spécifique (S_{BET})

La surface spécifique (S_{BET}) d'un composé peut alors être calculée par la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{A}{m^s} = \frac{n_m^a}{m^s} \cdot N_A \cdot \sigma_m$$

Où:

S_{BET}: surface du solide adsorbant (m²)

m^s: masse de l'adsorbant (g)

N_A : nombre d'Avogadro (6,023 x 10²³ mol⁻¹)

n_m^a : quantité d'azote pour faire une monocouche sur le solide adsorbant

σ_m : aire occupée par une molécule d'azote adsorbée à la surface du solide recouvert par une monocouche (0,16257 nm²)

L'azote étant considéré comme un gaz parfait :

$$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1}) = 4,35 \cdot \frac{V_m^a}{m^s}$$

où : V_m^a (cm³): volume d'azote nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme du solide d'une monocouche.

II.3.2 Mesures de distribution/taille des pores et volumes poreux

Deux appareils sont utilisés pour l'analyse des paramètres texturaux. Un Sorptomatic 1990 (CE Instruments) au LMI et un ASAP 2020 (Micromeritics) à l'IRCELYON. Dans le premier

cas (LMI), le logiciel utilisé pour le calcul de surface est ADP (Advanced Data Processing V_{4.0}) et deux approximations sont réalisées. Une première qui est linéaire avec deux paramètres. Dans ce cas la régression se fait pour des pressions relative d'équilibre (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,3. La deuxième approximation est une approximation à trois paramètres faite pour des pressions relatives comprises entre 0,03 et 0,5. Dans le cas où la mesure est faite à l'IRCELYON, le logiciel utilisé est celui fourni avec l'appareil: Micromeritics et l'approximation est linéaire et réalisée pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,3. Les calculs de la taille moyenne, de la distribution de taille des pores ainsi que du volume poreux sont réalisés à partir de la branche d'adsorption utilisant la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) pour des pressions relatives comprises entre 0,42 et 0,96 (paramètres définis par de Boer) [121].

II.3.3 Les 6 types d'isothermes

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption est un indicateur important des caractéristiques texturales. En effet, une classification IUPAC a été faite en 1985 et reprend 5 types bien distincts d'isothermes auquel a été ajouté récemment un 6^{ème} type (Figure 25).

a) Isotherme de type I

Ce type d'isotherme est caractéristique de composés microporeux pour lesquels la taille des pores ne permet qu'une adsorption monocouche. Lorsque celle-ci est adsorbée, le volume adsorbé ne varie plus d'où la présence d'un plateau. Plus les micropores se remplissent à basse pression relative, plus la taille des pores est petite.

b) Isotherme de type II

Cette isotherme montre augmentation progressive de la quantité d'azote absorbé en fonction de la pression relative d'équilibre. Ce type d'isotherme est obtenu avec des composés non poreux ou avec des pores de taille macroscopique avec augmentation de la couche d'azote adsorbée dans les pores au fur et à mesure. Cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multicouches. Le point B sur la Figure 25 correspond à la formation d'une monocouche.

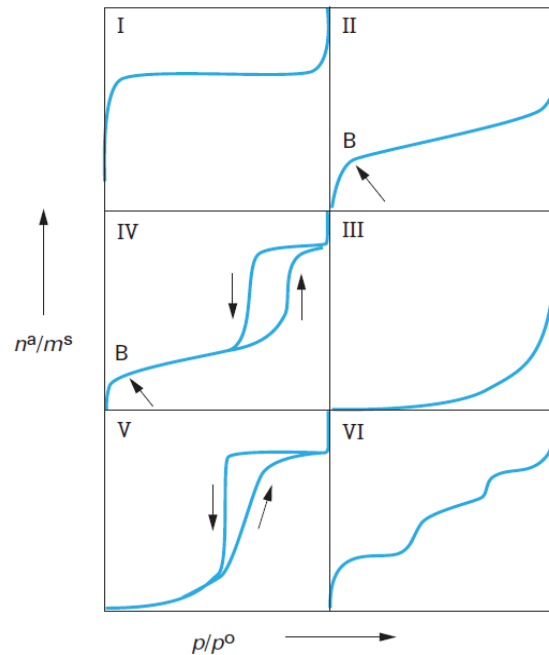


Figure 25 Classification IUPAC des isothermes d'adsorption physique

a) Isotherme de type III

Cette forme d'isotherme est peu courante. Elle correspond à un solide peu poreux ou macroporeux mais dont la surface n'a que peu d'interaction avec le gaz adsorbant (l'azote dans notre cas). Ce type est observé par exemple pour des matériaux hydrophobes où l'on tente d'adsorber de la vapeur d'eau.

b) Isotherme de type IV

Ce type d'isotherme correspond à l'adsorption sur des systèmes mésoporeux. Elle est similaire à l'isotherme de type II pour des pressions relatives basses. Elle fait intervenir un phénomène d'adsorption multicouche suivi d'un phénomène de remplissage par condensation capillaire qui s'accompagne d'une augmentation brutale du volume adsorbé. La condensation capillaire dans les mésopores se traduit par une condensation du gaz à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante. Ce phénomène de pression capillaire n'a pas toujours lieu à la même pression à l'adsorption et à la désorption et se traduit par un cycle d'hystérésis sur l'isotherme.

c) Isotherme de type V

Cette isotherme est similaire à celle de type III. Elle reflète les très faibles interactions entre l'adsorbant et d'adsorbat pour des systèmes mésoporeux.

d) Isotherme de type VI

Cette dernière isotherme est caractérisée par des marches successives qui s'expliquent par des énergies d'adsorption différentes d'une couche à l'autre.

II.3.4 Les formes de boucles d'hystérèse

La classification IUPAC définit 4 types de forme d'hystérèse (Figure 26).

a) Le type H1

Ce type H1 correspond à un matériau poreux résultant de l'agglomération de sphères relativement uniformes menant à une distribution de taille de pore très restreinte.

b) Le type H2

Le type H2 est une déformation du type H1 et correspond à une agrégation de sphères de taille et de forme moins régulière.

c) Le type H3

Ce type résulte de l'agrégation de particules en forme de feuillets et donne lieu à des pores en forme de fente.

d) Le type H4

Ce type est similaire au type H3 avec un arrangement menant à des pores plus étroits. Lorsqu'il est combiné à une Isotherme de type I, il est indicatif de microporosité.

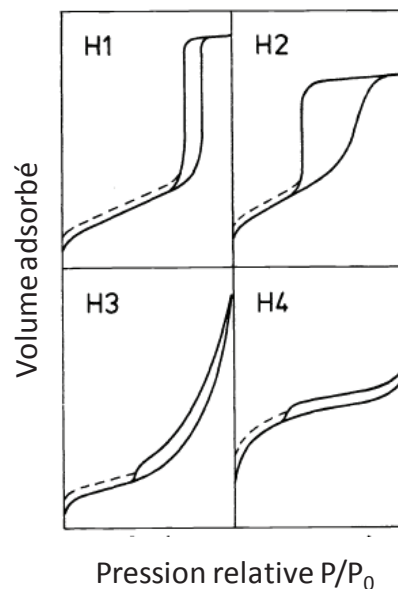


Figure 26 Classification IUPAC des hystérèses d'adsorption physique

II.4 Microscopie électronique à balayage

L'étude de microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un HITACHI S800 (centre commun de microscopie de l'Université Claude Bernard Lyon1). Les électrons sont produits par l'échauffement d'une pointe LaB₆ et sont accélérés par une tension de 15 kV. L'échantillon est métallisé à l'or et au palladium afin d'assurer l'écoulement des charges.

Le principe de la technique consiste à détecter les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon qui est bombardée par un faisceau d'électrons dit primaires. Les électrons secondaires émis par l'échantillon seront caractéristiques de la nature de celui-ci (composition chimique) et de la topographie de l'échantillon. Cela permet de réaliser une cartographie de l'échantillon.

II.5 Microscopie électronique en transmission

L'étude de microscopie électronique en transmission (MET) a été effectuée par F. Chassagneux (LMI) sur le microscope TOPCON EMB 02 (Institut Lumière Matière). Ce microscope dont le canon est muni d'une pointe LaB₆ fonctionne à 200 kV. Il possède une résolution point à point de 1,9 Å. Les images sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD Kenview. Avant les observations, les échantillons sont broyés et déposés sur une grille de cuivre couverte d'un film de carbone à trous. Un analyseur EDX Kevex permet de détecter les éléments. Les spectres EDX (Spectroscopie dispersive en énergie de photons X) nous ont permis de vérifier le rapport des différents éléments constituant les échantillons.

Le principe de la technique consiste à détecter les électrons traversant l'échantillon. En fonction de la densité, la nature chimique et l'épaisseur de l'échantillon, les énergies caractéristiques des électrons émis vont être modifiées.

II.6 ATG/ATD

Les analyses ATG/ATD ont été réalisées à la plateforme d'analyses thermiques de l'UCBL1 (R. Chirac et F. Toche). Les ATG/ATD ont été faites sur une thermobalance Mettler Toledo 851. Les échantillons sont placés dans une nacelle en alumine. Les conditions expérimentales sont les suivantes : 10mg d'échantillons sont placés dans des creusets d'alumine de 40 µL et une rampe de température de 20°C min⁻¹ jusqu'à 1200°C, sous flux d'air (50 mL min⁻¹). Après chauffage, l'échantillon est refroidi jusqu'à température ambiante par un flux d'air (30 mL min⁻¹).

III. Tests catalytiques

III.1 Solutions initiales de méthylamine

La solution de départ utilisée pour réaliser les tests est une solution faite par dilution avec de l'eau ultra pure d'une solution commerciale à 40 % en masse de méthylamine dans l'eau (Sigma-Aldrich). La méthylamine en solution est préférée à l'utilisation de sels de méthylammonium contenant un contre-ion dont l'influence dans la réaction d'oxydation n'est pas connue. La concentration de départ de la solution est fixée pour des raisons de facilités expérimentales à 30 mmol L⁻¹. Etant donné la volatilité de la méthylamine, les solutions de départ sont préparées tous les 6 tests catalytiques afin d'avoir des concentrations de départ similaires.

III.2 Description du réacteur d'Oxydation en Voie Humide

L'OVHC de la méthylamine est réalisée dans un réacteur fermé (autoclave) en Hastelloy C22. La composition de l'Hastelloy C22 est donnée dans le Tableau 9. Ce type d'alliage est utilisé car il est plus difficilement corrodé que les alliages communément utilisés tel l'inox, dans nos conditions de réaction.

Tableau 9 Composition de l'Hastelloy C22

Élément	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Co	Mn	V
% poids	56	22	13	3	3	2,5	0,5	0,3

Le réacteur se ferme à l'aide de 8 vis et l'étanchéité est assurée par un joint en téflon graphité (Figure 27). Le volume total du réacteur est de 280 mL. Le chauffage est assuré par un collier chauffant qui entoure le réacteur (2). Ce dernier est régulé à l'aide d'un thermocouple placé dans un doigt de gant qui plonge dans le milieu réactionnel (5). L'agitation du milieu réactionnel (1250 tours min⁻¹) est assurée par une tourelle à entraînement magnétique qui fait tourner une hélice de type Rushton à entraînement d'air (3). Elle est refroidie par un courant d'eau. La pression est lue à l'aide d'un manomètre avec un domaine de pression 0-200 bar ayant une précision de 5 bar (4). Les prélèvements de la phase liquide sont soutirés par la vanne de prélèvement (8). Deux vannes permettent l'arrivée d'air (6) et d'argon (7). L'évacuation des gaz se fait par la sortie (10).

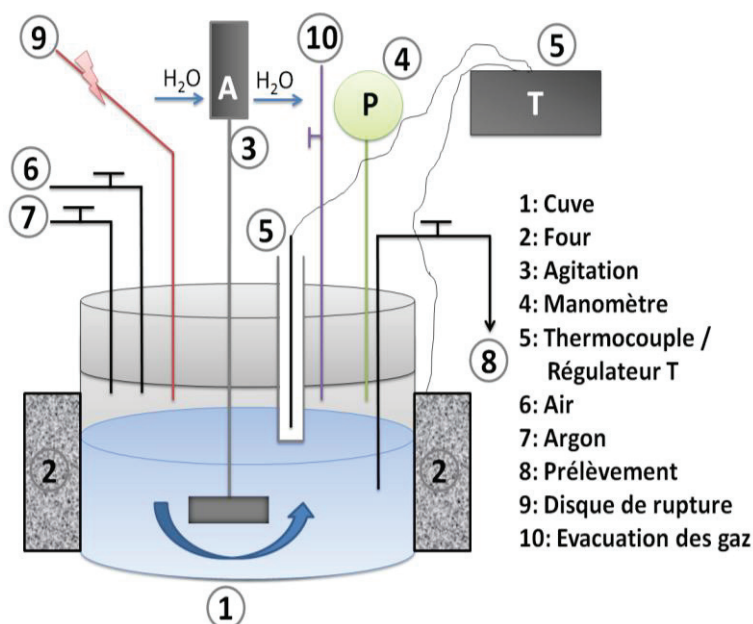


Figure 27 Schématisation du réacteur d'OVHC

Le réacteur est équipé de différents systèmes de sécurité :

- un disque de rupture pour une pression > 80 bar (9),
- pour éviter toute surchauffe, l'agitation magnétique et le four s'arrêtent si le débit d'eau de refroidissement est trop faible
- le four s'arrête si la température dépasse la valeur de sécurité fixée.

III.3 Protocole expérimental

Avant chaque test catalytique, un prélèvement (P0) est réalisé sur la solution avant de l'introduire. Ensuite, la masse de catalyseur désirée ainsi que 150 mL de la solution à traiter sont introduits dans le réacteur, qui est fermé hermétiquement par les 8 vis. 3 purges à l'argon sont réalisées pour éliminer toute trace d'oxygène. Pour cela, de l'argon est introduit jusqu'à atteindre une pression de 50 bar. L'agitation est mise en route une à deux minutes puis arrêtée et l'argon est purgé. L'opération est répétée trois fois. A la dernière purge, l'argon est évacué jusqu'à 10 bar de pression et un prélèvement est réalisé (P1). Ensuite l'argon est évacué jusqu'à une pression résiduelle de 6,9 bar, afin d'éviter tout phénomène d'ébullition. A cette pression, le four et l'agitation (1250 tours/min) sont mis en fonction. La température de 190°C est atteinte en 30 minutes avec un 'overshoot' de 4 à 5°C. Lorsque la température est atteinte, un prélèvement sous atmosphère inerte est réalisé (P2). L'air est introduit jusqu'à atteindre la pression désirée (50 bar) et un prélèvement est réalisé (P3). L'introduction de l'air est considérée comme le temps t_0 de la réaction. Des prélèvements de 1,5 mL de la phase aqueuse sont réalisés après 5, 10, 20, 30 minutes, puis 1 h et ensuite ils

sont réalisés toutes les heures et puis toutes les 2 heures durant les deuxièmes 24 heures. Soit un total de 20 prélèvements sur une manipulation de 30 h. Avant chaque prélèvement, 0,7 mL sont évacués afin d'éliminer tout résidu restant dans la tuyauterie et pouvant fausser les résultats. Après chaque prélèvement, de l'air est ajouté pour compenser la petite dépressurisation lors du prélèvement. A la fin de réaction, le four est retiré et le réacteur est refroidi. Un dernier prélèvement est réalisé à froid (25°C-25 bar) afin d'analyser les composés re-condensés. Le gaz restant est évacué et le réacteur est ouvert. Le contenu est filtré et le catalyseur récupéré est lavé avec quelques mL d'eau ultra pure et séché à l'étuve pendant une nuit (100°C). Tous les prélèvements sont stockés dans des tubes stériles en polypropylène et filtrés sur filtre seringue Milipore Durapore hydrophile (HVLP) 0,45 ou 0,22 μm .

Les conditions standard d'un test catalytique sont reprises dans le Tableau 10.

Tableau 10 conditions standard de test catalytiques

[Méthylamine]	30 mM
Volume solution	150 mL
Volume gaz	130 mL
Température	190°C
Vitesse d'agitation	1250 tours/min
Pression totale	50 bar
Pression Ar à froid	6,9 bar
Pression partielle d'air	27 bar
Pression partielle d'O₂	5,4 bar

IV. Analyse des prélèvements

IV.1 Chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet un dosage rapide et simple des ions en solution tels les ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate qui sont les différents produits de la réaction de l'OVHC de la méthylamine. La chromatographie ionique est schématisée sur la Figure 28. L'appareil utilisé (Metrohm 881 IC Pro) est constitué de deux modules d'analyses pour les anions et les cations. Pour chaque module, il y a un dispositif de préparation d'éluant appelé Dosino, permettant, à partir d'éluant concentré, la préparation d'éluant de travail dix fois moins concentré (Tableau 11). Les échantillons préalablement dilués (~250 fois) dans des flacons de 12 mL sont disposés sur un passeur de 36 échantillons (863 Compact Autosampler). Chaque module d'analyse est composé d'une pompe, d'un

système d'injection sous forme de boucle d'injection (20µL), d'une pré-colonne, d'une colonne et d'un conductimètre (Figure 28). L'unité d'analyse des anions est dotée d'un système de suppression après la colonne et avant le détecteur. Celui-ci permet l'élimination du signal dû à l'éluant et donc d'augmenter la sensibilité de l'appareil. Le supprimeur est composé d'un système rotatif de trois colonnes qui vont échanger les ions sodium venant de l'éluant avec des ions H⁺ afin de diminuer la conductivité. Ces colonnes sont régénérées tour à tour avec de l'acide sulfurique dilué.

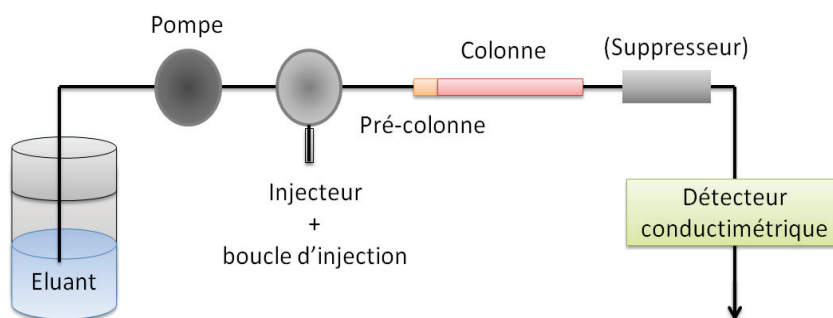
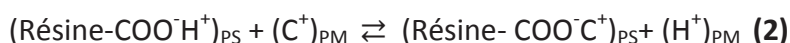
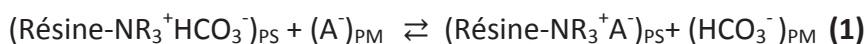


Figure 28 Schématisation de la chromatographie ionique.

Les différents composés ioniques sont séparés en fonction de leur charge électrostatique et leur taille. En effet, selon l'interaction que ceux-ci ont avec la phase stationnaire (PS), ils vont avoir un temps de rétention plus ou moins long. Les équations qui régissent les équilibres des ions entre la phase stationnaire (les colonnes) et la phase mobile (l'éluant) sont données ci-dessous.



Les conditions d'analyses ainsi que les colonnes utilisées sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 Conditions d'analyses et colonnes.

	Cations	Anions
Colonne	Metrosep C4 150/4,0	Metrosep A Supp 5 150/4,0
PS	Gel de silice avec groupes carboxyles	Alcool polyvinyle avec ammonium quaternaire
PM	HNO ₃ (1,7 mM) + acide pyridine-2-carboxylique (0,7 mM)	Na ₂ CO ₃ (3,2 mM) + NaHCO ₃ (1 mM)
Débit de l'éluant	0,9 mL min ⁻¹	0,7 mL min ⁻¹

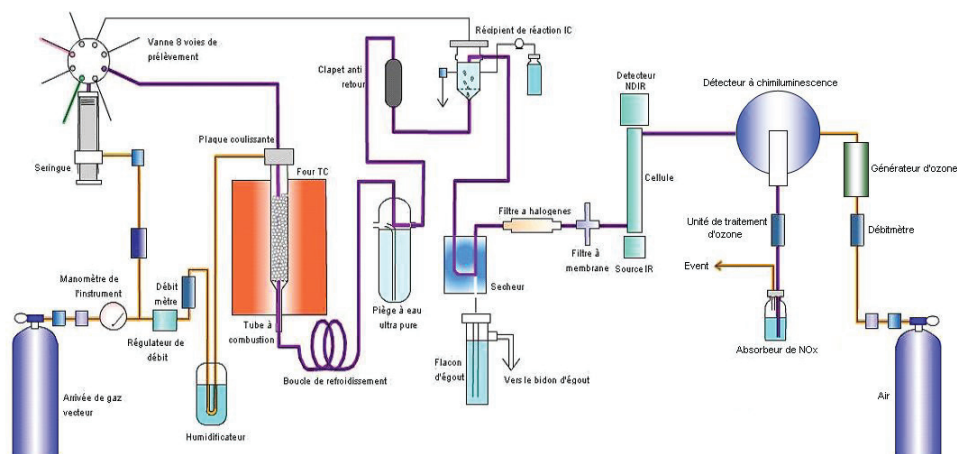
L'étalonnage des différents ions est réalisé pour la gamme 0-10 mg L⁻¹. Les différents composés utilisés pour l'étalonnage sont donnés dans le Tableau 12.

Tableau 12 Etalonnage pour Cl.

	Composé à doser	Composé utilisé pour l'étalonnage
Cations	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ (Sigma-Aldrich)
	NH_4^+	NH_4Cl (Sigma-Aldrich $p>99,8\%$)
Anions	NO_3^-	NaNO_3 (Sigma-Aldrich, $p>99,9\%$)
	NO_2^-	NaNO_2 (Sigma-Aldrich $p>97\%$)
	HCOO^-	HCOOH solution (Fluka $p\sim 98\%$)

IV.2 Carbone organique total (COT) – Azote total (TN)

Les mesures de carbone organique total (COT et azote totale (TN) sont réalisées pour s'assurer que tous les produits de dégradation de la méthylamine ont bien été identifiés. En effet, les mesures de COT et TN sont comparées aux résultats obtenus par sommation respectivement de tous les composés carbonés et azotés mesurés par chromatographie ionique. Ces mesures sont réalisées sur l'appareil TOC-V_{CSH} Shimadzu doté d'un module d'analyse d'azote total TNM-1 et d'un passeur d'échantillon (ASI-V) (Figure 29).

Figure 29 Schématisation de fonctionnement du COT Shimadzu TOC-V_{CSH} et du module TNM-1

IV.2.1 Le carbone organique total COT

La mesure du carbone organique total est la mesure du carbone organique non purgeable. Le carbone sous forme inorganique est transformé en CO_2 avant la mesure et éliminé par addition d' HCl 2 mol L^{-1} et bullage d'air. L'échantillon contenant le carbone organique restant (méthylamine et acide formique dans le cas présent) est chauffé dans un four à 720°C sur catalyseur et sous flux d'air. Le carbone organique est transformé en CO_2 par combustion de l'échantillon. L'air chargé en CO_2 est refroidi, asséché et la quantité de CO_2 est mesurée par infra-rouge. Deux à trois mesures sont faites pour chaque échantillon et la moyenne est retenue. Un étalonnage est réalisé régulièrement avec de l'hydrogénophthalate de potassium.

IV.2.2 L'azote total TN

Les composés azotés (méthylamine, ammonium, nitrite et nitrate dans cette étude) sont transformés en NO lorsque l'échantillon est chauffé dans le four à 720°C sous flux d'air en présence du catalyseur Pt/Al₂O₃. Le gaz produit est asséché et refroidi. Le NO va être ozoné grâce à un générateur d'ozone et former du NO₂^{*}. En retournant à l'état fondamental, il va libérer un photon. La quantité de photon émise est mesurée par chimiluminescence et permet la mesure de l'azote total contenu dans l'échantillon avec du KNO₃.

IV.3 pH

Le pH de la solution initiale et de chaque échantillon prélevé est mesuré à l'aide de l'appareil : pH M240 de Radiometer Analytical.

IV.4 Conversion, sélectivité, rendement et vitesse initiale

Pour chacun des tests catalytiques, différents paramètres vont être calculés pour permettre de comparer les catalyseurs entre eux. La conversion de la méthylamine, la sélectivité de la réaction en produit i pour une certaine conversion de la méthylamine, le rendement en ce même produit i et la vitesse initiale de dégradation de la méthylamine sont calculés de la manière suivante :

- La conversion de la méthylamine, Conv MA_t (%) :

$$ConvMA_t(\%) = \frac{[MA]_i - [MA]_t}{[MA]_i} * 100$$

où : i est le temps du prélèvement P1 c'est-à-dire le premier prélèvement dans le réacteur réalisé à froid en présence du catalyseur (§III.3 – CHPT II).

- La conversion de l'azote oxydable (les ions nitrate sont des espèces totalement oxydées), Conv Nox_t (%) :

$$ConvNox_t(\%) = \frac{[MA]_i - [Nox]_t}{[MA]_i} * 100$$

$$ConvNox_t(\%) = \frac{[MA]_i - ([MA]_t + [NH_4^+]_t + [NO_2^-]_t)}{[MA]_i} * 100$$

où : i est le temps du prélèvement P1 c'est-à-dire le premier prélèvement dans le réacteur réalisé à froid en présence du catalyseur (Chpt. II - §III.3).

- La sélectivité en un produit i pour un certain pourcentage de conversion de la méthylamine au temps t , $S_i^{Conv MA_t}(\%)$:

$$S_i^{Conv MA_t}(\%) = \frac{[i]_t}{[MA]_i - [MA]_t} * 100$$

- Le rendement en ce produit i pour un certain pourcentage de conversion de la méthylamine au temps t , $R_i^{Conv MA_t}(\%)$:

$$R_i^{Conv MA_t}(\%) = \frac{s i_t * Conv MA_t}{100}$$

- Vitesse initiale de dégradation de la méthylamine v_0 ($\text{mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cata.}}$):

$$v_0 = C * \frac{V}{m}$$

Où : C = coefficient directeur de la régression linéaire réalisée sur la concentration de la méthylamine en fonction du temps entre t_0 de la réaction et $t=30$ min ($\text{mmol L}^{-1} \text{h}$),

V = volume initial de solution dans le réacteur (0,150 L),

m = masse de catalyseur ou de manganèse dans le catalyseur (g).

- La concentration relative de méthylamine, C/C_0 , est le rapport : $C/C_0 = \frac{[MA]_t}{[MA]_i}$

V. Essais à blanc

V.1 Test sous argon

Différents essais à blanc ont été réalisés en absence de catalyseur. Dans un premier temps, un test a été réalisé sous argon uniquement pour observer la stabilité thermique de la méthylamine et l'équilibre liquide-gaz dans le réacteur.

La concentration de la méthylamine dans la solution en fonction du temps est reprise sur la Figure 30. Comme indiqué dans la légende de la figure, le symbole ■ représente la concentration en méthylamine dans le flacon avant transfert dans le réacteur. Une fois la solution transférée dans le réacteur (●), la concentration est mesurée à nouveau et reste identique ($32,5 \text{ mmol L}^{-1}$), signe que la méthylamine ne s'adsorbe pas sur les parois du réacteur à température ambiante. Lorsque le réacteur est chauffé à 190°C , la pression augmente de manière autogène pour atteindre une valeur de l'ordre de 20 bar. Ceci est dû aux 6,9 bar d'argon résiduels à T.A. et à la pression saturante de la méthylamine et de l'eau à cette température. Lorsque la température est de 190°C , la concentration aqueuse en

méthylamine (\blacktriangle) chute de 4 mmol L^{-1} ($28,5 \text{ mmol L}^{-1}$). Cette valeur est probablement due à la vaporisation de celle-ci dans la phase gaz. Des calculs de modélisation des équilibres liquide-gaz dans le réacteur seront réalisés (§VI) afin de vérifier si la valeur expérimentale correspond à la valeur théorique. Afin de se retrouver dans des conditions expérimentales proches de celles des tests catalytiques, la pression a été augmentée jusqu'à 50 bar avec de l'argon. La concentration en méthylamine (\blacklozenge à $t=0$) dans la solution n'est bien sûr pas influencée par cette variation de la pression dans le ciel gazeux.

Au fur et à mesure du temps, la concentration de méthylamine en solution semble diminuer. En effet, après 4h sous agitation à 190°C , elle est de $23,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Cette concentration semble toutefois se stabiliser pour atteindre une valeur de $22,5 \text{ mmol L}^{-1}$ au bout de 7,5 h.

Des ions ammonium et nitrate ont été détectés lors de ce test à blanc mais à des concentrations inférieures à $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Ces produits de dégradation de la méthylamine sont expliqués par la présence probable d'un peu d'oxygène dissous dans la solution initiale malgré les trois purges à l'argon.

Une mesure de la concentration en méthylamine une fois le réacteur refroidi a été réalisée afin de recondenser le ciel gazeux (\blacklozenge). La concentration de la méthylamine mesurée après refroidissement est de $27,2 \text{ mmol L}^{-1}$, soit à 1 mmol L^{-1} près la concentration mesurée à 190°C au départ alors que la valeur attendue est $32,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (la concentration de la solution initialement introduite dans le réacteur). La variation de la concentration en méthylamine au fur et à mesure du temps sous agitation est très probablement due au fait que les phases liquide-gaz n'ont pas atteint leur équilibre durant les 8h sous agitation.

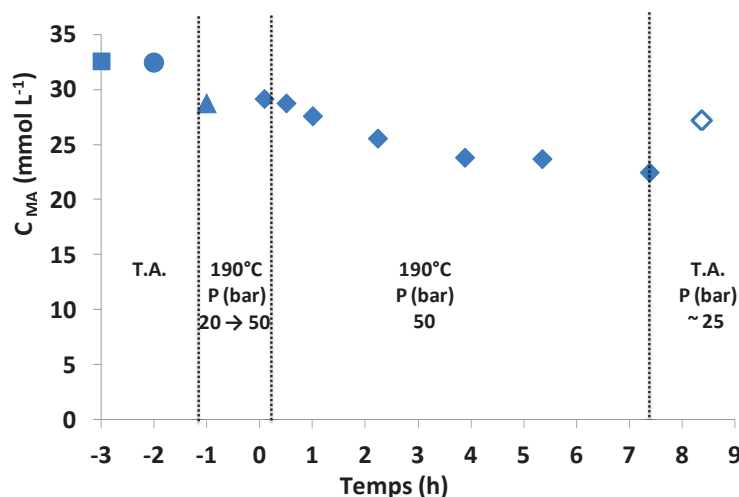


Figure 30 Test à blanc sous 50 bar d'argon sans catalyseur avec une solution de méthylamine de concentration initiale de 30 mmol L^{-1} .

■ C_{MA} à T.A. dans le flacon avant transfert dans le réacteur, ● C_{MA} à T.A. dans le réacteur à 6,9 bar d'Ar, ▲ C_{MA} à 190°C dans le réacteur à ~ 20 bar ($P_{Ar}+P_{H_2O}+P_{MA}$) ◆ C_{MA} à 190°C dans le réacteur à 50 bar ($P_{Ar}+P_{H_2O}+P_{MA}$), ◇ C_{MA} à T.A. dans le réacteur refroidi à ~ 25 bar

V.2 Test sous air sans catalyseur

Un test d'OVH de la méthylamine sous air sans catalyseur a également été réalisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 32 a et b.

Le point à $t=-5$ h correspond à la concentration nominale et au pH de la solution de méthylamine juste avant le chauffage du réacteur à 190°C. Le point $t=0$ correspond à l'introduction de l'air (§ III.3). Lors de la montée en température, la concentration de la méthylamine passe de 30 à 25 mmol L^{-1} , la différence étant attribuée au passage en partie en phase gaz de celle-ci.

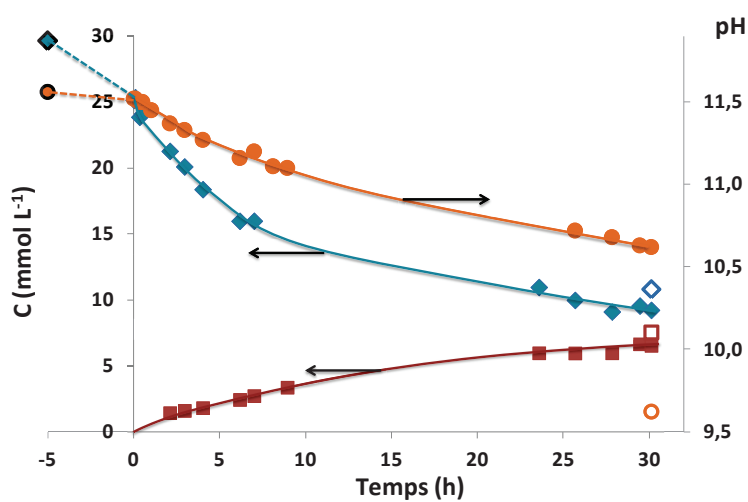


Figure 31 de la méthylamine ($T=190^{\circ}\text{C}$, $P_i=50$ bar) sous air. Concentrations de :
a) la méthylamine (\blacklozenge : 190°C \diamond : T.A.) et l'ammoniaque (\blacksquare : 190°C \square : T.A.), pH (\bullet : 190°C \circ : T.A.)

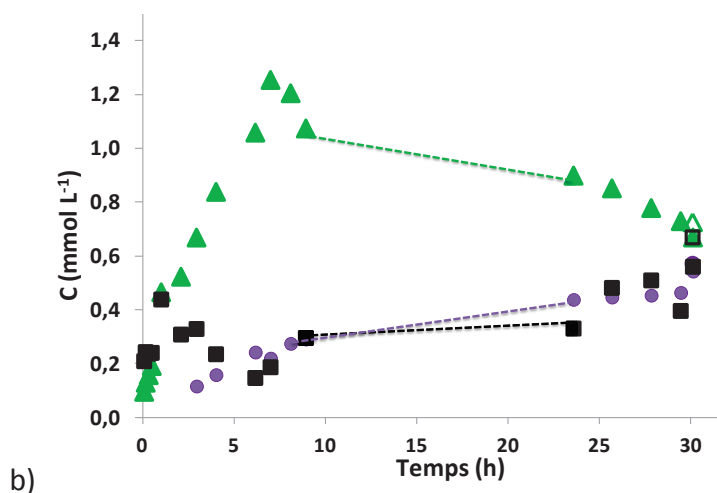


Figure 32 OVH de la méthylamine ($T=190^{\circ}\text{C}$, $P_i=50$ bar) sous air. Concentrations en :
ions formiate (\blacktriangle : 190°C \triangle : T.A.), nitrite (\bullet : 190°C \circ : T.A.) et nitrate (\blacksquare : 190°C \square : T.A.)
en fonction du temps de réaction.

On observe que la méthylamine se dégrade sous air sans catalyseur et produit en solution des ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate. Les différentes sélectivités des

produits en solution pour une conversion de la méthylamine de 63,5% sont reprises dans le Tableau 13.

Tableau 13 OVH de la méthylamine à 190°C sous pression totale de 50 bar : sélectivités

Conv. MA = 63,5% (30h de réaction - à froid)	
$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	40
S_{HCOO^-} (%)	3,5 %
$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	2,9 %
$S_{\text{NO}_3^-}$ (%)	3,6 %

Une baisse de pH lorsque le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante est observée. Celle-ci est attribuée à la recondensation du ciel gazeux et à la dissolution du CO_2 en espèce CO_3^{2-} , qui a pour impact, l'acidification du milieu.

Des mesures de TN et du TOC ont été réalisées pour savoir si toutes les espèces en solutions avaient bien été identifiées (Figure 33). Les différences respectives entre la somme de toutes les espèces azotées/carbonées mesurées par C.I. et les mesures réalisées par le TN/TOC sont attribuées à la précision des instruments et au facteur de dilution des échantillons (10x pour le TOC/TN et 250x pour la C.I.).

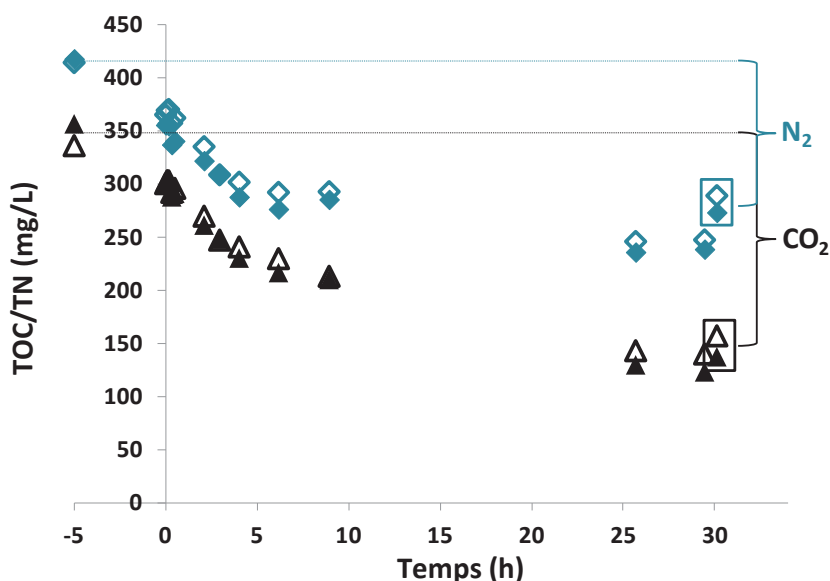


Figure 33 OVH de la méthylamine ($T=190^\circ\text{C}$, $P_t=50$ bar) sous air : mesure d'azote total (◆: C.I. ◇: TN) et de carbone total (▲: C.I. △: TOC). Les points encadrés sont des mesures à T.A. après refroidissement du réacteur.

La différence entre l'azote initialement introduit dans le réacteur et l'azote en solution mesuré en fin de réaction sera considérée comme étant devenu de l'azote moléculaire, N_2 . La différence entre le carbone initialement introduit et le carbone en solution mesuré en fin de réaction sera quant à lui considéré comme étant devenu du CO_2 [55, 122].

Par la suite, les analyses de carbone organique total et d'azote total ne seront plus montrées mais elles ont été utilisées tout au long de ce travail pour vérifier que tous les produits carbonés et azotés en solution ont bien été identifiés.

V.3 Supports seuls

Les supports seuls, TiO_2 , ZrO_2 , et CeO_2 , ont été testés. Ces tests ont été réalisés avec 0,3 g de support. Par comparaison au test réalisé sous air sans catalyseur, les supports seuls ne présentent aucune activité catalytique et les sélectivités des différents produits en solution sont identiques à celles du test sous air sans catalyseur.

VI. Modélisation des équilibres liquide-gaz dans le réacteur

Lorsque l'on introduit une solution de méthylamine initialement à 30 mmol L^{-1} dans le réacteur et que celui-ci est chauffé à 190°C , une partie de la méthylamine est vaporisée et n'est pas identifiée par chromatographie ionique qui mesure les espèces en solution. Une étude thermodynamique a été réalisée pour connaître théoriquement les concentrations de la méthylamine en phase gaz et en solution ($\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$ et $\text{CH}_3\text{-NH}_2$). Les paramètres de calculs utilisés sont repris dans le Tableau 10.

La solution binaire $\text{CH}_3\text{-NH}_2/\text{H}_2\text{O}$ est infiniment diluée en méthylamine étant donné la concentration de l'eau égale à $55,55 \text{ mol L}^{-1}$. Donc on peut dire que l'équilibre de l'eau liquide-vapeur suit la loi de Raoult et sa pression de vapeur saturante est donnée par la loi empirique de Duperray :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}(190^\circ\text{C}) = \left(\frac{190}{100}\right)^4$$

Et donc $P_{\text{H}_2\text{O}}(190^\circ\text{C}) = 13 \text{ bar}$ soit, $0,051 \text{ mol}$ d'eau sous forme de gaz. Ce qui peut être négligé en comparaison aux $55,55 \text{ mol L}^{-1} \times 0,150 \text{ L} = 8,3 \text{ moles}$ d'eau initialement présentes dans la phase liquide.

Pour ce qui est de la concentration en méthylamine (considérée comme un soluté) en phase gaz (g) et en phase liquide (l), elle suit la loi de Henry :

$$[\text{MA}]_g = \frac{1}{K_H^{CC}} [\text{MA}]_l$$

Le calcul de la composition du système gaz-liquide en méthylamine et méthylammonium repose sur les équations suivantes :

- Bilan matière : $C_0 V_l = [MA]_g V_g + [MA]_l V_l + [MAH^+]_l V_l$ (1)
- Neutralité électrique : $[MAH^+]_l + [H_3O^+]_l = [OH^-]_l$ (2)
- Autoprotolyse de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_l [OH^-]_l$ (3)
- Equilibre acido-basique MA/MAH⁺ : $K_b = [MAH^+]_l [OH^-]_l / [MA]_l$ (4)
- Loi de Henry : $K_H^{CC} = [MA]_l / [MA]_g$ (5)

K_e , K_b et K_H^{CC} sont des constantes qui varient en fonction de la température, les valeurs de la littérature pour le cas qui nous intéresse sont indiquées ci-dessous.

VI.1 K_e

Deux études de la variation de K_e en fonction de la température sont reprises. La première étude, donne une équation de K_e en fonction de la température [123] :

$$-\log K_e = 5839,50/T + 22,4773 \log T - 61,2062$$

Si on cette équation est appliquée à la température désirée, 190°C, on trouve que K_e (190°C) = $4,77 \cdot 10^{-12}$. Afin de s'assurer de la validité de cette étude, elle a été comparée à une seconde étude [124], qui donne des valeurs tous les 25°C. C'est pourquoi une courbe de tendance a été tracée afin d'extraire une équation de l'évolution du K_e en fonction de la température permettant de calculer la valeur de K_e à la température qui nous intéresse, à 190°C (Figure 34). La valeur de K_e extraite de la seconde étude est de $4,82 \cdot 10^{-12}$. On prendra par la suite la moyenne des deux études : $4,8 \cdot 10^{-12}$.

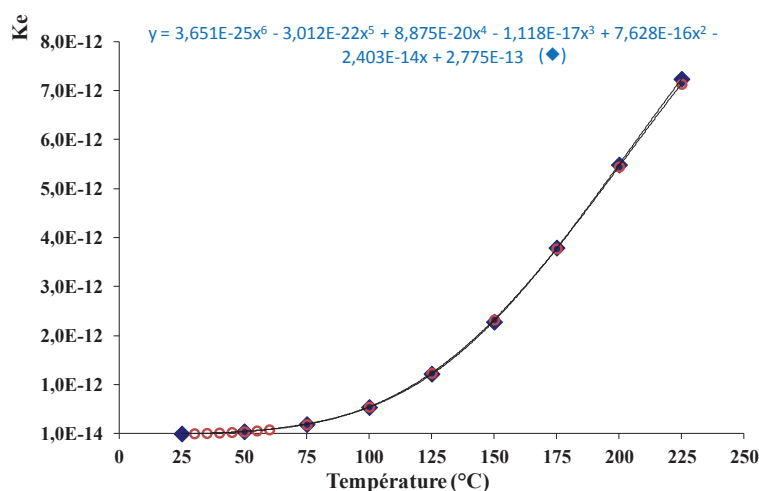


Figure 34 Variation de la constante d'ionisation de l'eau, K_e , en fonction de la température : étude 1(♦)[123] et étude 2(○) [124]

VI.2 K_b

Il est beaucoup moins aisé de trouver la variation de la constante K_b de la méthylamine en fonction de la température. Deux sources ne donnent la variation de K_b que pour des températures allant de 0 à 50 °C [116, 125]. La variation de K_b de l'ammoniac en fonction de la température est plus aisée à trouver dans la littérature [124, 126] (Figure 35). Etant donné le manque de données sur le sujet, pour notre étude, la variation du pK_b , en fonction de la température, de la méthylamine est assimilée à celle du pK_b de l'ammoniac. On obtient donc par extrapolation une valeur du K_b (190°C) de $1,08 \cdot 10^{-4}$. On remarque que la température tend à favoriser l'espèce MA au détriment de MAH^+ .

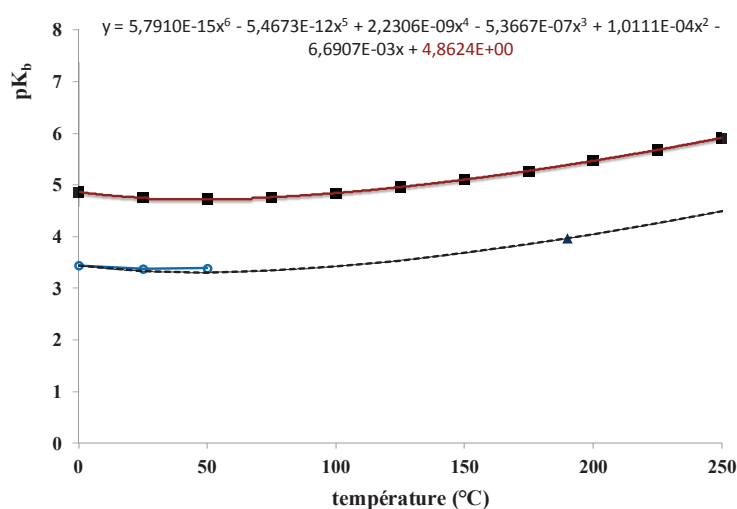


Figure 35 Variation du pK_b de l'ammoniac et de la méthylamine en fonction de la température.

(●) Méthylamine (--) modélisation de la variation (▲) valeur à 190°C, (■) ammoniac (-) modélisation de la variation.

VI.3 K_H^{CC}

Très peu de données sont disponibles sur la constante de Henry de la méthylamine. Seule une source a été trouvée qui montre que K_H^{CC} diminue avec la température, favorisant l'état gazeux à température élevée (Figure 36) [127, 128]. La valeur de K_H^{CC} de la méthylamine à 190°C est : 61.

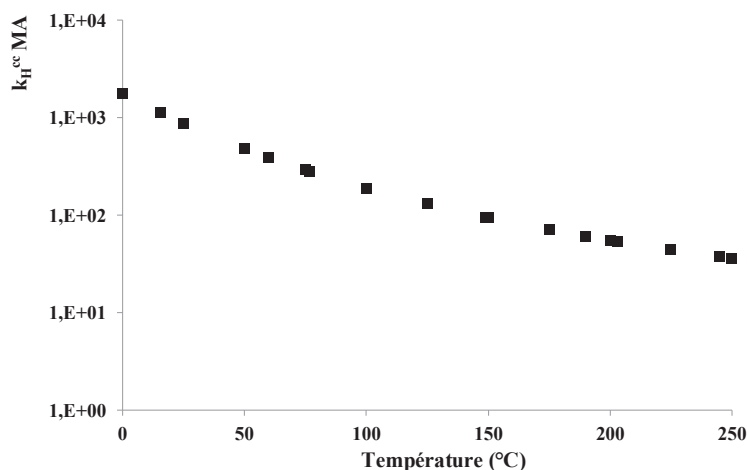


Figure 36 Variation de K_H^{CC} de la méthylamine en fonction de la température.

VI.4 $[MA]_l$, $[MAH^+]_l$ et $[MA]_g$ à l'équilibre à 190°C

A l'aide des constantes K_e , K_b et K_H^{CC} calculées précédemment pour une température de 190°C, un calcul des différentes concentrations ; $[MA]_g$, $[MA]_l$ et $[MAH^+]_l$ à l'équilibre est réalisé. La démarche de calcul est la suivante :

- 1) pH fixé entre 1 et 14
- 2) calcul de $[H_3O^+]_l = 10^{-pH}$
- 3) calcul de $[OH^-]_l$ à l'aide de l'équation (3) : autoprotolyse de l'eau
- 4) calcul de $[MAH^+]_l$ à l'aide de l'équation (2) : neutralité électrique
- 5) calcul de $[MA]_l$ à l'aide de l'équation (4) : équilibre acido-basique
- 6) calcul de $[MA]_g$ à l'aide de l'équation (5) : loi de Henry
- 7) calcul de $[MA]_0$ à l'aide de l'équation (1) : bilan matière

Les résultats sont donnés dans le Tableau 14. On constate à 190°C pour une concentration initiale en méthylamine de 30 mmol L⁻¹ que les valeurs sont les suivantes :

- pH = 8,56,
- $[MAH^+]_l = 1,74 \text{ mmol L}^{-1}$,
- $[MA]_l = 28,12 \text{ mmol L}^{-1}$
- $[MA]_g = 0,46 \text{ mmol L}^{-1}$

La majeure partie de la méthylamine est donc en phase liquide sous forme non-protonée et une très faible fraction se retrouve à l'état gazeux.

Tableau 14 Calcul des différentes concentrations $[MA]_g$, $[MA]_l$ et $[MAH^+]_l$ à l'équilibre.

pH	$[H^+]$ (mmol/L)	$[OH^-]$ (mmol/L)	$[MAH^+]$ (mmol/L)	$[MA]_l$ (mmol/L)	$[MA]_g$ (mmol/L)	C_0 (mmol/L)
0	1000	4,8E-09	-1000	-4,4E-05	-7,3E-07	-1,0E+03
1	100	4,8E-08	-100,00	-4,4E-05	-7,3E-07	-1,0E+02
2	10	4,8E-07	-10,00	-4,4E-05	-7,3E-07	-1,0E+01
3	1	4,8E-06	-1,00	-4,4E-05	-7,3E-07	-1,0E+00
4	1,0E-01	4,8E-05	-0,10	-4,4E-05	-7,3E-07	-1,0E-01
5	1,0E-02	4,8E-04	-0,01	-4,2E-05	-6,9E-07	-9,6E-03
6	1,0E-03	4,8E-03	0,00	0,00	0,00	0,00
7	1,0E-04	4,8E-02	0,05	0,02	0,00	0,07
8	1,0E-05	0,48	0,48	2,13	0,03	2,64
8,5	3,2E-06	1,52	1,52	21,33	0,35	23,15
8,51	3,1E-06	1,55	1,55	22,34	0,37	24,21
8,52	3,0E-06	1,59	1,59	23,39	0,38	25,31
8,53	3,0E-06	1,63	1,63	24,49	0,40	26,47
8,54	2,9E-06	1,66	1,66	25,65	0,42	27,68
8,55	2,8E-06	1,70	1,70	26,86	0,44	28,94
8,56	2,8E-06	1,74	1,74	28,12	0,46	30,27
8,57	2,7E-06	1,78	1,78	29,45	0,48	31,65
8,58	2,6E-06	1,82	1,82	30,84	0,51	33,10
8,59	2,6E-06	1,87	1,87	32,29	0,53	34,62
9	1,0E-06	4,8	4,80	2,1E+02	3,50	2,2E+02
10	1,0E-07	4,8E+01	4,8E+01	2,1E+04	3,5E+02	2,2E+04
11	1,0E-08	4,8E+02	4,8E+02	2,1E+06	3,5E+04	2,2E+06
12	1,0E-09	4,8E+03	4,8E+03	2,1E+08	3,5E+06	2,2E+08
13	1E-10	4,8E+04	4,8E+04	2,1E+10	3,5E+08	2,2E+10
14	1E-11	4,8E+05	4,8E+05	2,1E+12	3,5E+10	2,2E+12

Ces résultats ne sont pas en accord avec les valeurs trouvées expérimentalement (§ V.1). En effet, on trouvait que pour une concentration initialement à $32,5 \text{ mmol L}^{-1}$ à T.A., la concentration en phase liquide est de $28,5 \text{ mmol L}^{-1}$ après la montée en température, soit un écart de 4 mmol L^{-1} alors que la théorie prévoit un écart de $0,46 \text{ mmol L}^{-1}$.

Chapitre 3 – Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de la méthylamine en présence de catalyseurs Mn-Ti-O : Influence du mode de préparation du catalyseur

I. Synthèse des catalyseurs

Deux voies de synthèses ont été employées pour la préparation des catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de titane. Le détail des synthèses a été présenté dans le chapitre II-§ I.2. La première voie est une synthèse selon la méthode EISA (Evaporation Induced Self-Assembly) en milieu alcool qui consiste à évaporer lentement un sol d'oxyde de titane en présence d'un copolymère bloc. Elle est nommée voie **sol gel (S.G.)**. La seconde voie est une synthèse en milieu aqueux qui consiste à précipiter un oxyde de titane en présence d'un copolymère bloc puis à le vieillir en conditions hydrothermales. Cette deuxième voie est nommée voie **hydrothermale (H.)**. Ces catalyseurs sont synthétisés pour obtenir une charge massique finale en manganèse de 12 %.

Dans un premier temps, trois catalyseurs supportés de type MnO_x/TiO_2 vont être comparés. Les supports de TiO_2 utilisés sont : un support commercial, un support préparé par voie sol gel et un dernier par voie hydrothermale. La phase active d'oxyde de manganèse a été introduite 'a posteriori' par imprégnation du support avec une solution aqueuse contenant un sel de manganèse puis calcination (comme décrit dans le chpt II-§ I.1).

L'influence du mode d'insertion du manganèse a également été étudiée pour la synthèse par voie sol gel. Pour cela, le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp. a été comparé à un catalyseur synthétisé par cette même voie dont le manganèse a été introduit 'ab initio' lors de la synthèse de TiO_2 .

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1 Analyses élémentaires par ICP-OES

Des analyses élémentaires par ICP-OES ont été réalisées sur les solides avant et après test catalytique. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 15. Le but premier de ces analyses était de doser le manganèse dans le solide, mais au fur et à mesure des caractérisations sur les catalyseurs usagés, des phases cristallographiques contenant d'autres métaux ont été observées. Les éléments constituant le réacteur (Hastelloy C22, chp

II-§III.2) dans lequel sont réalisés les tests catalytiques ont donc été dosés sur certains catalyseurs après test.

Tableau 15 Analyses élémentaires par ICP-OES des catalyseurs Mn-Ti-O.

	% Mn (poids)		% Ti (poids)		Rapport Mn/Ti	
	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.
Mn-Ti-O Com.-Imp.	12,2	n-m	-	-	n-m	n-m
Mn-Ti-O H.-Imp.	15,5	n-m	-	-	n-m	n-m
Mn-Ti-O S.G.-A.I.	10,7	8,8	48,6	46,3	0,22	0,19
Mn-Ti-O S.G.-Imp.	12,2	10,8	46,9	45	0,26	0,24

	% Cr (poids)	% Ni (poids)	% Mo (poids)
	Ap. T.C.	Ap. T.C.	Ap. T.C.
Mn-Ti-O Com.-Imp.	n-m	n-m	n-m
Mn-Ti-O H.-Imp.	n-m	n-m	n-m
Mn-Ti-O S.G.-A.I.	n-d	1,1	n-d
Mn-Ti-O S.G.-Imp.	0,01	0,8	0,01

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique, n-d = non détecté et n-m=non mesuré

Sur les catalyseurs après test, dont l'analyse élémentaire a été réalisée, on observe une baisse de manganèse de l'ordre de 10 à 20 Une baisse de titane est également observée même si celle-ci est légèrement moins importante.

Certains métaux constituants de l'Hastelloy C22 ont également été détectés, notamment le nickel à une teneur massique de l'ordre du pourcent.

II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les catalyseurs Mn-Ti-O afin d'identifier les différentes phases cristallographiques constituant les catalyseurs et de calculer la taille moyenne des cristallites de chacune des phases (chpt II-§ II.2). De plus, l'analyse du catalyseur après test catalytique nous permet de voir si la structure cristallographique a évolué après réaction.

II.2.1 Catalyseur de référence : Mn-Ti-O Com.-Imp.

Les diffractogrammes de RX du support commercial seul (TiO₂ Com.-DT51) ainsi que du support commercial imprégné avant et après test catalytique sont présentés sur la Figure 37. Le support TiO₂ Com.-DT51 (Figure 37 a) présente une seule phase cristallographique, l'anatase, phase tétragonale de TiO₂. Le catalyseur Mn-Ti-O Com.-Imp. avant (Figure 37 b) et après test (Figure 37 c) catalytique est toujours constitué de la même phase

cristallographique de TiO₂. La taille moyenne des cristallites de l'anatase a été calculée avec la relation de Scherrer à partir de la raie (1 0 1) à 25,3°. Elle est estimée à 20 nm (Tableau 16) et ne semble influencée ni par l'imprégnation avec le précurseur de manganèse et la calcination qui suit, ni par les conditions expérimentales appliquées lors des tests catalytiques.

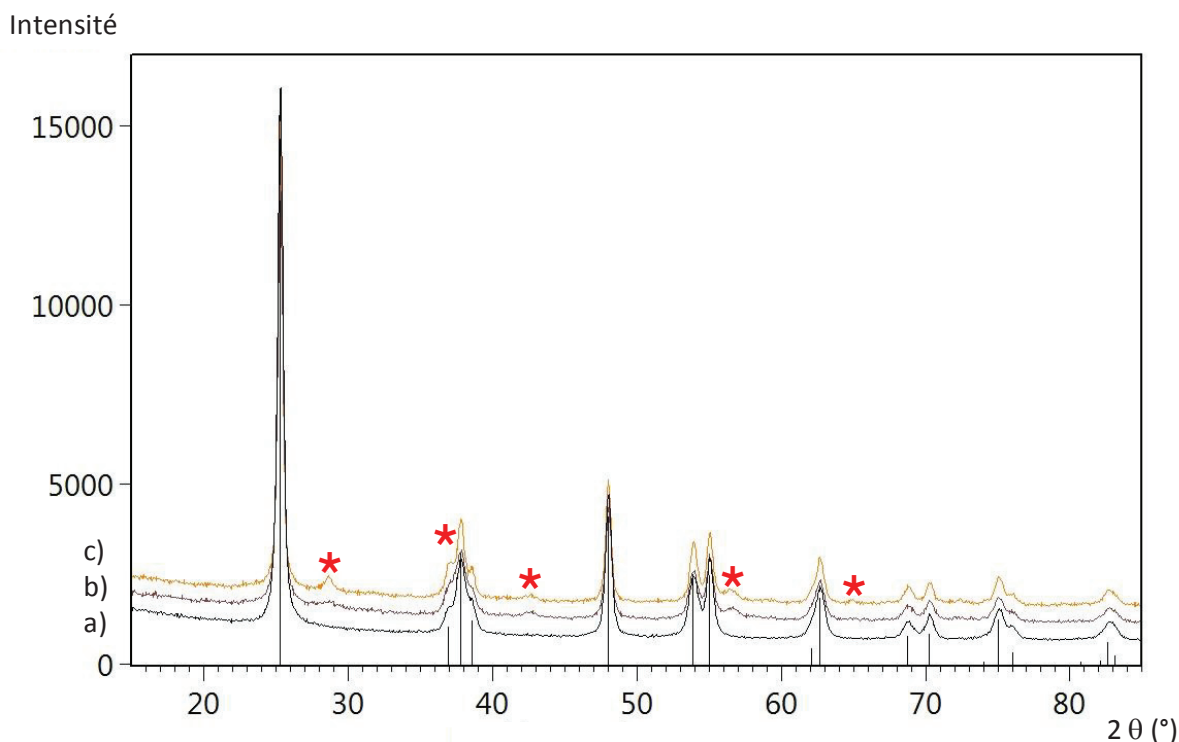


Figure 37 Diffractogrammes de rayons X pour:

a) TiO₂ com. (DT51), b) Mn-Ti-O Com.-Imp. (Avant test) et c) **Mn-Ti-O Com.-Imp. (Après test)**.

Traits noirs : raies de TiO₂ tétragonal, anatase (fiche JCPDS : 04-014-5762) (Annexe 1) et

*: raies caractéristiques de β-MnO₂ tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893) (Annexe 2).

Tableau 16 Taille moyenne des cristallites de TiO₂ et MnO₂ calculée par la méthode de Scherrer pour les catalyseurs Mn-Ti-O (TiO₂ : fiche JCPDS 04-014-5762 et β-MnO₂ : fiche JCPDS 04-007-3893).

	Taille cristallite TiO ₂ (nm) (1 0 1) (2θ=25,3°)		Taille cristallite MnO ₂ (nm) (1 1 0) (2θ=28,6°)	
	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.
TiO ₂ Com. (DT51)	17	-	-	-
Mn-Ti-O Com.-Imp.	18	21	n-e	10-15
TiO ₂ H.	6	-	-	-
Mn-Ti-O H.-Imp.	7	10	10-13	14
TiO ₂ S.G.	9	-	-	-
Mn-Ti-O S.G.-Imp.	9	10	-	n-e
Mn-Ti-O S.G.-A.I.	9	9	n-e	n-e

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique et n-e : taille non estimée.

Lorsque le support commercial est imprégné, Mn-Ti-O Com.-Imp., une phase cristallographique propre à l'oxyde de manganèse, β -MnO₂ de géométrie tétragonale (pyrolusite) est également identifiée (représentée sur la Figure 37 par des astérisques). La pyrolusite est très peu cristallisée pour le catalyseur avant test et l'est d'avantage après. La taille moyenne des cristallites de l'oxyde de manganèse pour le catalyseur après test est estimée entre 10 et 15 nm à l'aide de la relation de Scherrer appliquée à la raie (1 1 0) à $2\theta=28,6^\circ$ (Tableau 16).

II.2.2 Catalyseur Mn-Ti-O synthétisé par voie hydrothermale

Le TiO₂ synthétisé par voie hydrothermale, TiO₂ H., est également constitué de la phase anatase TiO₂ (Figure 38 a). Une raie de diffraction à $2\theta=29^\circ$ de faible intensité peut être signe d'une hydratation partielle du TiO₂ en TiO(OH)₂ (fiche JCPDS : 00-047-0124).

La taille moyenne des cristallites de TiO₂ synthétisé par voie hydrothermale est bien plus petite que celle du TiO₂ commercial, avec une taille de l'ordre de 6 nm pour le TiO₂ seul et de 7 et 10 nm pour TiO₂ imprégné, avant test et après test respectivement (Tableau 16). A nouveau, les conditions expérimentales de test catalytique ne semblent pas induire de variation significative de la taille des cristallites de TiO₂.

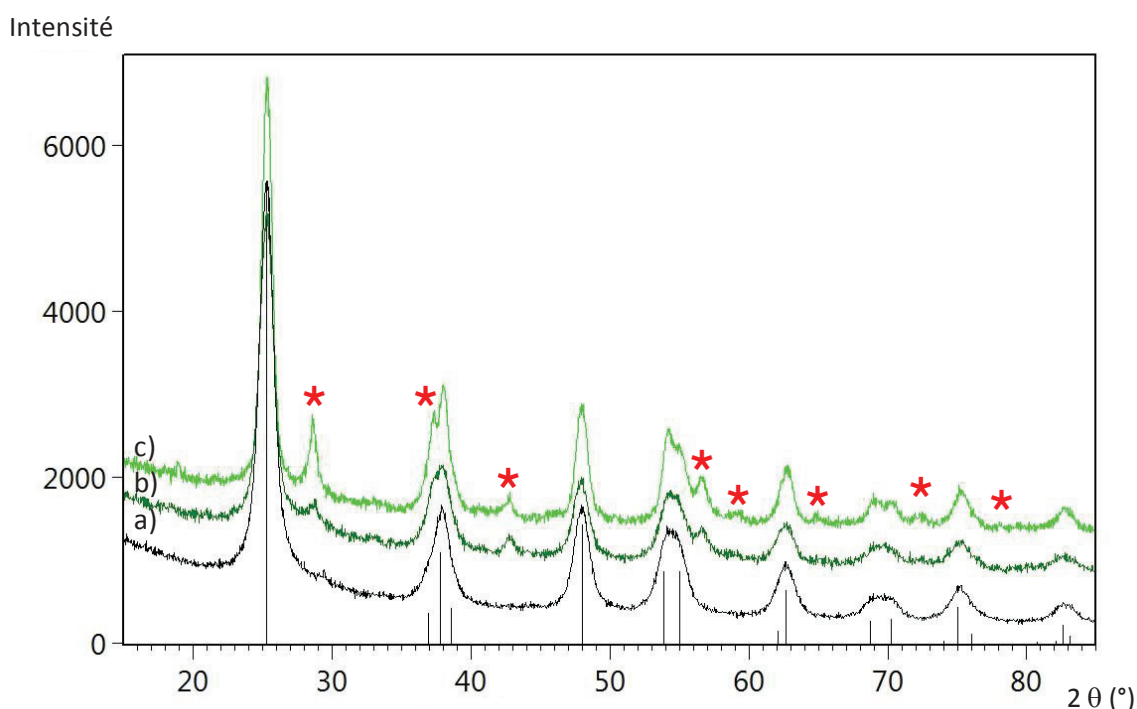


Figure 38 Diffractogrammes de rayons X pour:
a) TiO₂ H., b) Mn-Ti-O H.-Imp. (Avant test) et c) Mn-Ti-O H.-Imp. (Après test).
Traits noirs : raies de TiO₂ tétragonal, anatase (fiche JCPDS : 04-014-5762),
*: raies caractéristiques de β -MnO₂ tétragonal, pyrolusite, (fiche JCPDS : 04-007-3893).

Les diffractogrammes de TiO₂ H. imprégné, avant et après test catalytique, montrent également une phase β -MnO₂ (tétragonale : pyrolusite) (Figure 38 b et c). L'augmentation de l'intensité des raies de diffraction de cette phase après test catalytique indique un gain de cristallinité. La taille moyenne des cristallites de β -MnO₂ tétragonal sur le catalyseur est estimée entre 10 et 13 nm avant et environ 14 nm après test.

Une raie de faible intensité à $2\theta=18,9^\circ$ est également détectée sur le catalyseur après test. Cette raie révèle la formation d'une nouvelle phase. Le nickel n'a pas été dosé dans cet échantillon après test, toutefois, il y en a dans tous les solides usagés sur lesquels l'analyse a été réalisée et donc très probablement dans ce solide également. Plusieurs études (*Feng Q. et coll.*, *Xu Y. et coll.*, *J.E. Post et coll.* et *Wang H. et coll.*) montrent qu'un composé mixte de type Ni(OH)₂-MnO₂, en forme de feuillets, présente une raie à $2\theta=18,9^\circ$ [85, 129-133]. Il est donc possible, que cette raie reflète l'introduction du nickel dans une phase de MnO₂. La fiche JCPDS 04-015-5294 du composé Mn_{0,5}Ni_{0,5}O₂ présente cette raie à $2\theta=18,8^\circ$ il est donc également possible qu'une phase de ce type soit présente (Annexe 5).

II.2.3 Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

Le diffractogramme de TiO₂ synthétisé par voie sol gel, TiO₂ S.G., montre également la phase anatase (Figure 39 a). Cette phase est toujours présente après imprégnation, que ce soit avant (Figure 39 b) ou après test catalytique (Figure 39 c). La taille moyenne des cristallites d'anatase n'a guère évolué après test catalytique, elle passe de 9 nm avant test à 10 nm après test.

Lorsque TiO₂ S.G. est imprégné pour donner le solide Mn-Ti-O S.G.-Imp., des raies à $2\theta=28,6$; $42,8$; $56,5$; $58,7$ et $64,9^\circ$ apparaissent. Celles-ci peuvent être attribuées à la présence de MnO₂.

Après test, la raie à $2\theta=42,8^\circ$ diminue en intensité, mais semble toujours présente. Celle à $2\theta=28,6^\circ$ augmente en intensité. Le catalyseur évolue donc légèrement pendant le test.

Pour le composé avant test, une raie supplémentaire à $2\theta=18,9^\circ$ est observée. L'analyse a été répétée et le diffractogramme ne présente pas cette raie lors de la deuxième analyse. Celle-ci est donc attribuée à une pollution de l'échantillon.

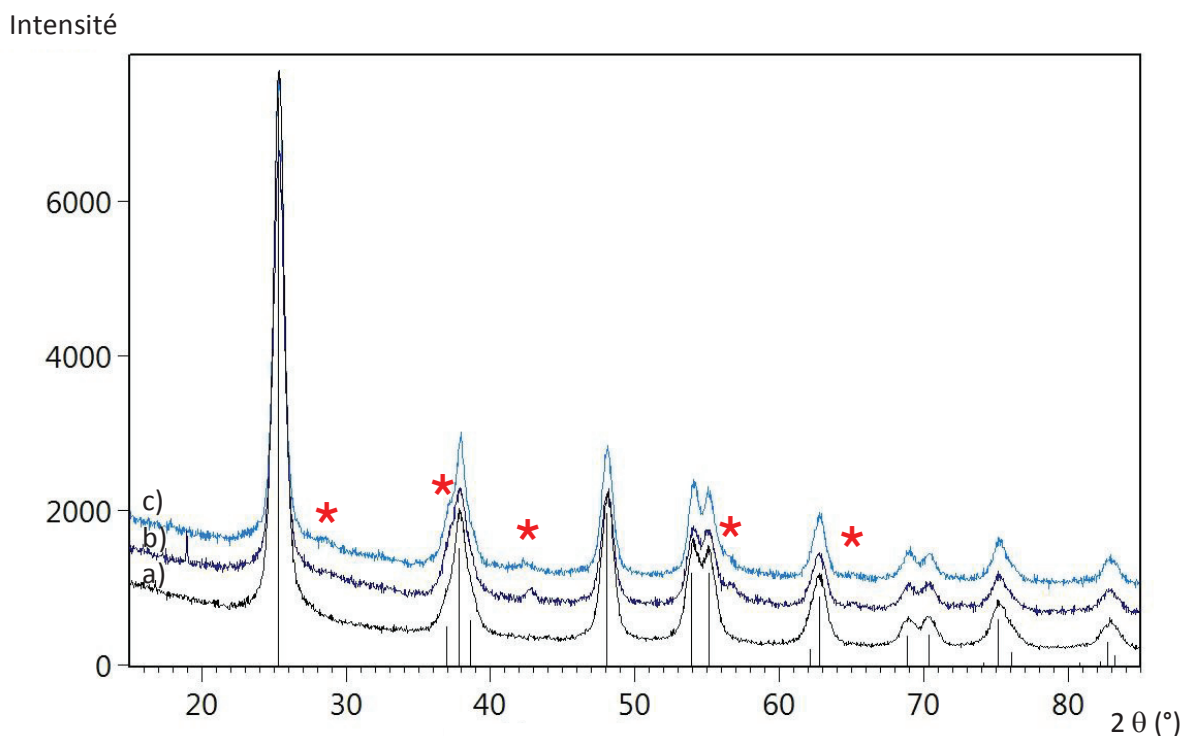


Figure 39 Diffractogrammes de rayons X pour: a) TiO_2 S.G., b) Mn-Ti-O S.G.-Imp (Avant test) et c) Mn-Ti-O S.G.-Imp (Après test). Traits noirs : raies de TiO_2 tétragonal, anatase (fiche JCPDS : 04-014-5762) et * : raies caractéristiques de MnO_2 (β - MnO_2 tétragonal : pyrolusite, fiche JCPDS : 04-007-3893-hexagonale : akhtenskite, fiche JCPDS : 01-089-5171).

b) Catalyseur 'ab initio'

Lorsque le manganèse est inséré 'ab initio' lors de la synthèse par voie sol gel, le diffractogramme montre une complexité plus importante que lorsque le manganèse est imprégné 'a posteriori' sur le TiO_2 préalablement synthétisé par cette même voie (Figure 40).

Le diffractogramme du catalyseur avant test catalytique (Figure 40 b) montre que TiO_2 est essentiellement cristallisé sous forme d'anatase mais aussi de brookite et de rutile. Certaines raies de la phase anatase, (1 0 5) et (0 0 4), sont légèrement décalées vers les plus grands angles, signe d'un phénomène de contraction de la maille cristalline. Plusieurs études proposent que la substitution des ions du titane par des ions du manganèse en soit la cause [134-136]. En effet, le rayon ionique des ions Mn^{4+} ($R_i=0,53 \text{ \AA}$, pour NC=6) ou (Mn^{3+} $R_i=0,58 \text{ \AA}$, pour NC=6 et bas spin et $0,65 \text{ \AA}$ pour haut spin) est inférieur au rayon ionique de Ti^{4+} ($R_i \text{ Ti}^{4+}=0,61 \text{ \AA}$, pour NC=6) [79]. Toutefois, certains auteurs (Z.V. Saponjic et coll.) mentionnent que cette substitution est faite par des ions Mn^{2+} ($R_i \text{ Mn}^{2+}=0,83 \text{ \AA}$ si NC=6 et $0,66 \text{ \AA}$ si NC=4 pour l'état haut spin) et dans ce cas, aucune contraction de la maille n'est alors observée [137]. Comme le montrent L. Wang et coll., la formation de rutile est un autre indice de la substitution de certains ions du titane par du manganèse [138].

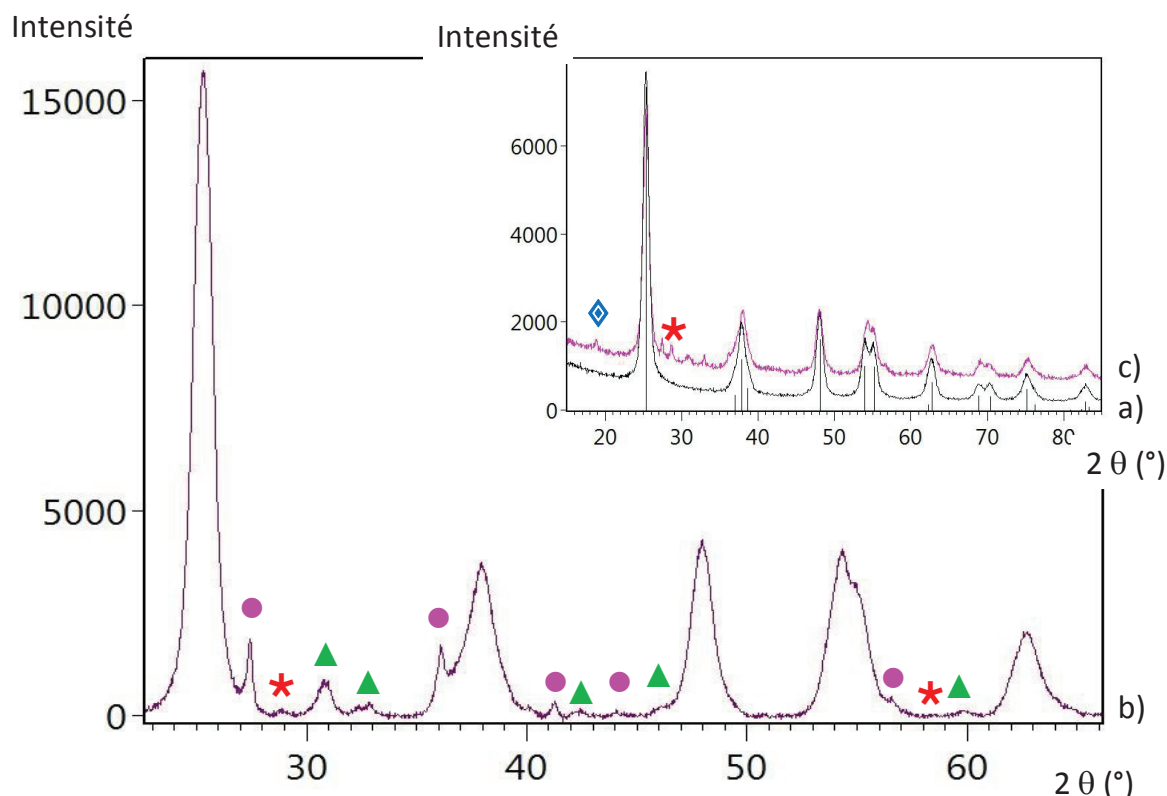


Figure 40 Diffractogrammes de rayons X pour:
 a) TiO_2 S.G., b) Mn-Ti-O S.G.-A.I. (Avant test) et c) Mn-Ti-O S.G.-A.I. (Après test).
 Traits noirs : pics de TiO_2 tétragonal, anatase (fiche JCPDS : 04-014-5762),
 * : raies caractéristiques de MnO_2 tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893), ▲ : raies caractéristiques de TiO_2 orthorhombique, brookite (fiche JCPDS : 01-072-0100) (Annexe 4),
 ● : raies caractéristiques de TiO_2 tétragonal, rutile (fiche JCPDS : 01-073-1765) (Annexe 3) et
 ◆ raie à $2\theta=18,8^\circ$

L'insertion du précurseur de manganèse lors de la synthèse n'influence pas la taille moyenne des cristallites d'anatase qui est, comme pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp., de 9 nm. La taille de ces cristallites n'évolue pas après test catalytique.

Une seule phase contenant du manganèse est détectée. Il s'agit très probablement d'une phase MnO_2 de géométrie tétragonale, la pyrolusite. Cette phase d'oxyde de manganèse gagne en cristallinité après test catalytique (Figure 40 c).

Après test catalytique, une raie à $2\theta=18,8^\circ$ est à nouveau identifiée. L'analyse élémentaire confirme la présence de nickel dans le solide après test (§II.1). Cette raie reflète donc très probablement la présence d'une nouvelle phase contenant ce métal et du manganèse comme pour le catalyseur Mn-Ti-O H.-Imp. après test (Annexe 5).

Remarque : une analyse DRX a été réalisée après plusieurs mois de stockage du catalyseur avant test et le diffractogramme montre qu'une phase de manganite, $\text{MnO}(\text{OH})$ (monoclinique), s'est formée (fiche JCPDS : 04-010-4788). Cela montre que le composé n'est pas complètement stable à long terme lorsqu'il est stocké dans un pilulier à l'air.

En résumé :

- la phase de TiO_2 anatase (tétraogonale), est présente dans tous les composés.
- L'insertion 'ab Initio' du manganèse pour le catalyseur préparé par voie sol gel (Mn-Ti-O S.G.-A.I.) influence la cristallisation de TiO_2 et fait apparaître des phases de rutil et de brookite. Le léger décalage des raies de l'anatase, (1 0 5) et (0 0 4), vers les plus grands angles pourrait traduire la substitution d'ions Ti^{4+} par des ions Mn^{3+} et Mn^{4+} . Après stockage sous air pendant une année environ, ce composé présente une phase de manganite.
- Une phase $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite) est présente dans tous les catalyseurs avant test et gagne en cristallinité après test.
- Les catalyseurs usagés (sauf Com.-Imp.) présentent une raie à $2\theta=18-19^\circ$ pouvant traduire la présence d'une autre phase d'oxyde de manganèse contenant du nickel.

II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption d'azote à -196°C

Les propriétés texturales (surface BET, volume et diamètre poreux moyens) des différents solides ont été déterminées par des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à -196°C . Les données sont rassemblées dans le Tableau 17 et les différentes parties qui suivent décrivent ces résultats.

Tableau 17 Propriétés texturales des catalyseurs Mn-Ti-O.

	% Mn (poids) ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		$V_{\text{poreux moy.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		$d_{\text{poreux moy.}}$ (nm)	
		Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.
TiO₂ Com. (DT51)	-	99	-	0,35	-	14	-
Mn-Ti-O Com.-Imp.	12,2	79	48	0,26	0,25	13	21
TiO₂ H.	-	211	-	0,32	-	6	-
Mn-Ti-O H.-Imp.	15,5	119	103	0,19	0,26	6	10
TiO₂ S.G.	-	131	-	0,26	-	8	-
Mn-Ti-O S.G.-A.I.	10,7	117	89	0,26	0,29	9	13
Mn-Ti-O S.G.-Imp.	12,2	91	74	0,17	0,17	8	10

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

II.3.1 Catalyseur de référence : Mn-Ti-O Com.-Imp.

Les isothermes du support commercial et de ce support imprégné, avant et après test catalytique, sont représentées sur la Figure 41.

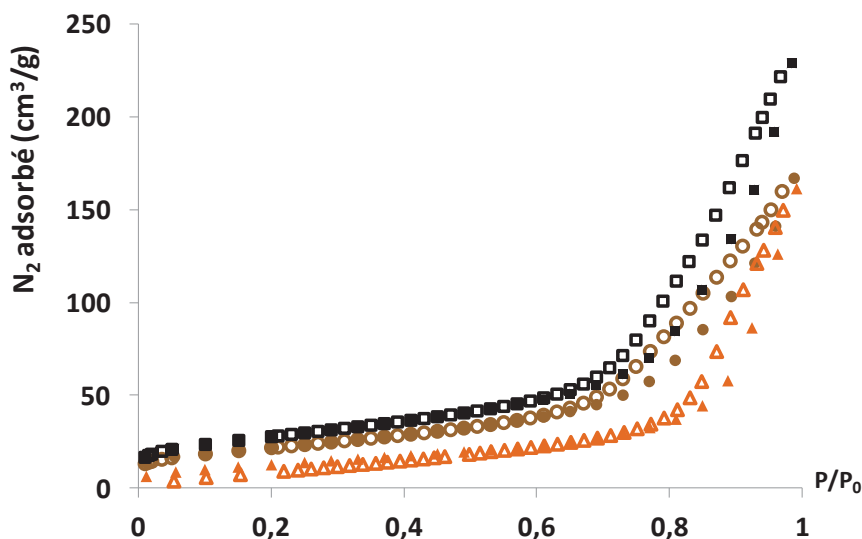


Figure 41 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour les composés :
 ■ TiO_2 Com., ● Mn-Ti-O Com.-Imp. (Avant test) et ▲ Mn-Ti-O com.-Imp. (Après test).
 Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Ces isothermes sont de type intermédiaire entre II et IV (Chpt II - § Erreur ! Source u renvoi introuvable.). En effet, on peut considérer ce type d'isotherme comme :

- soit une isotherme de type IV dont l'exploitation conduit à une distribution de taille de gros mésopores très étalée qui donne à l'isotherme une allure de type II.
- soit comme une isotherme de type II dont l'exploitation montre cependant l'existence de gros mésopores présentant une distribution de taille très étalée.

Après imprégnation du support par une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse et calcination (Mn-Ti-O Com.-Imp.), la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre poreux moyens diminuent et passent respectivement de 99 à $79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de $0,35$ à $0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ et de 14 à 13 nm (Tableau 17).

Après test catalytique, la surface spécifique diminue encore pour atteindre $48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ alors que le volume poreux reste similaire et que le diamètre quant à lui augmente fortement en passant de 13 à 21 nm .

II.3.2 Catalyseur Mn-Ti-O synthétisé par voie hydrothermale

La Figure 42 représente les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les composés synthétisés par voie hydrothermale. Toutes ces isothermes sont de type IV (CHPT II- § II.3.3) et correspondent donc à des isothermes de composés mésoporeux. La forme des boucles d'hystérèse peut être classée dans la catégorie H2 (Chpt II - § Erreur ! Source du envoi introuvable.).

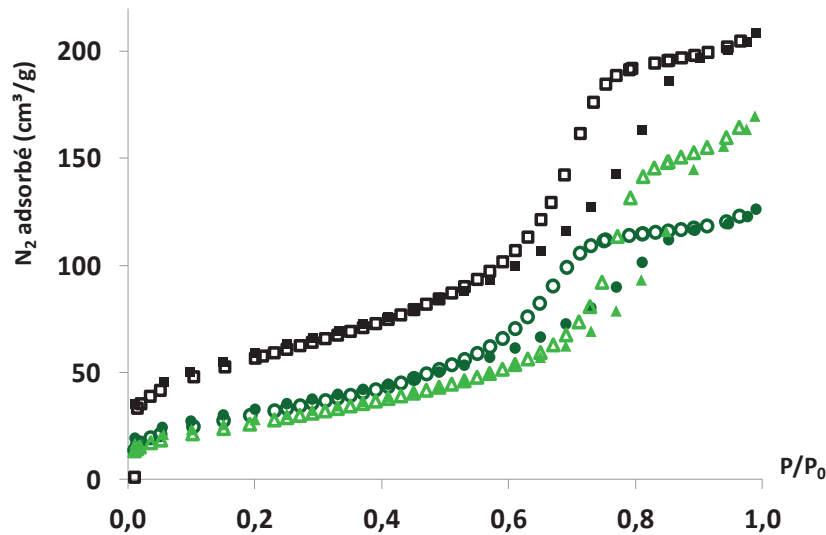


Figure 42 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour les composés :
 ■ TiO₂ H., ● Mn-Ti-O H.-Imp. (Avant test) et ▲ Mn-Ti-O H.-Imp. (Après test).
 Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Le TiO₂ synthétisé par voie hydrothermale (TiO₂ H.) présente une surface plus importante que le support commercial. En effet, sa surface spécifique est de 211 m² g⁻¹.

L'équipement utilisé ne permettait pas d'évaluer la microporosité, toutefois la forme de l'isotherme laisse supposer l'existence d'une microporosité. En effet, on observe que pour des très faibles valeurs de pressions relatives, le volume adsorbé est relativement important (jusqu'à 40 cm³ g⁻¹).

L'imprégnation du TiO₂ H. par une solution aqueuse de précurseur de manganèse et puis calcination (Mn-Ti-O H.-Imp.) induit une très nette diminution de la surface ainsi que du volume poreux par rapport au support seul, TiO₂ H. En effet le volume poreux passe de 0,32 cm³ g⁻¹ pour TiO₂ H. à 0,19 cm³ g⁻¹ pour Mn-Ti-O H.-Imp. et la surface spécifique de 211 à 119 m² g⁻¹. Le volume microporeux semble également avoir diminué.

Après test catalytique, le volume poreux est de 0,26 cm³ g⁻¹ et a donc légèrement augmenté. Le déplacement de l'hystérèse vers des valeurs de pressions relatives plus grandes traduit, quant à lui, l'augmentation du diamètre poreux moyen, celui-ci passant de 6 nm avant test à 10 nm après test. L'augmentation du diamètre poreux peut se traduire par la

croissance des cristallites d'oxyde de manganèse. La surface spécifique diminue encore et passe à $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

II.3.3 Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

La Figure 43 montre les isothermes du TiO₂ S.G. ainsi que celles de ce même composé imprégné par une solution contenant le précurseur de manganèse, avant et après test catalytique. Toutes ces isothermes sont comme dans le cas précédent, de type IV avec des boucles d'hystérèse de type H2.

Les isothermes des composés imprégnés, avant et après test catalytique, présentent des volumes d'azote adsorbés (pour une même masse de composé) inférieurs à ceux de TiO₂ S.G. sans manganèse et donc un volume poreux plus faible. La surface de TiO₂ S.G. est de 131 m² g⁻¹ alors que celle de TiO₂ S.G.-Imp. est de 91 m² g⁻¹ avant test et 74 m² g⁻¹ après test. L'hystérèse du composé après test est déplacée vers des pressions relatives plus grandes, traduisant une augmentation du diamètre poreux. En effet, celui-ci passe de 8 nm avant test à 10 nm après test (Tableau 17).

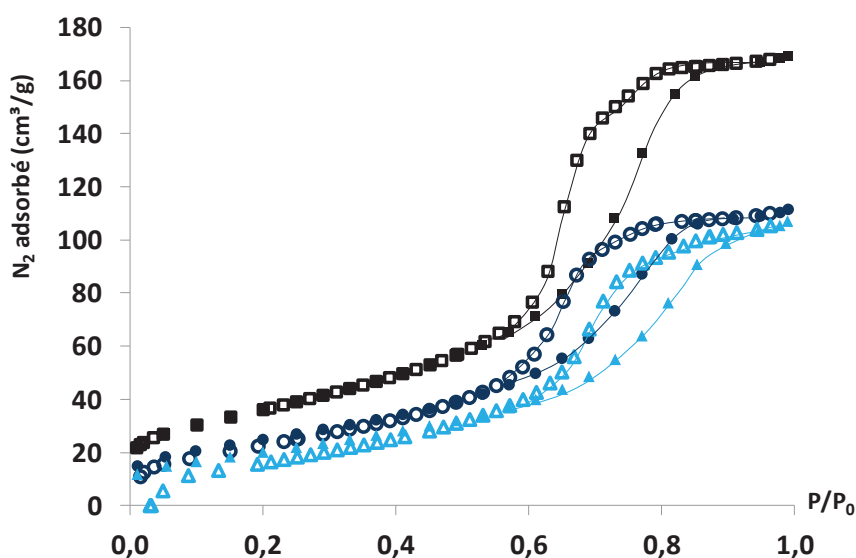


Figure 43 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour les composés : ■: TiO₂ S.G. (DT51), ● Mn-Ti-O S.G.-Imp (Avant test) et ▲ Mn-Ti-O S.G.-Imp. (Après test). Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

b) Catalyseur 'ab initio'

La Figure 44 présente les isothermes du TiO₂ S.G. ainsi que celles du composé préparé par cette même voie de synthèse mais avec incorporation 'ab initio' du manganèse (Mn-Ti-O S.G.-A.I.), avant et après test catalytique. Toutes ces isothermes sont très similaires à celles des composés synthétisés par voie hydrothermale.

L'incorporation 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse induit un déplacement de l'hystérèse vers des pressions relatives plus importantes et donc une augmentation du diamètre poreux moyen qui passe de 8 à 9 nm.

Après test catalytique, la surface spécifique diminue et passe de 117 à 89 m² g⁻¹ alors que le diamètre poreux moyen augmente encore de 9 à 13 nm.

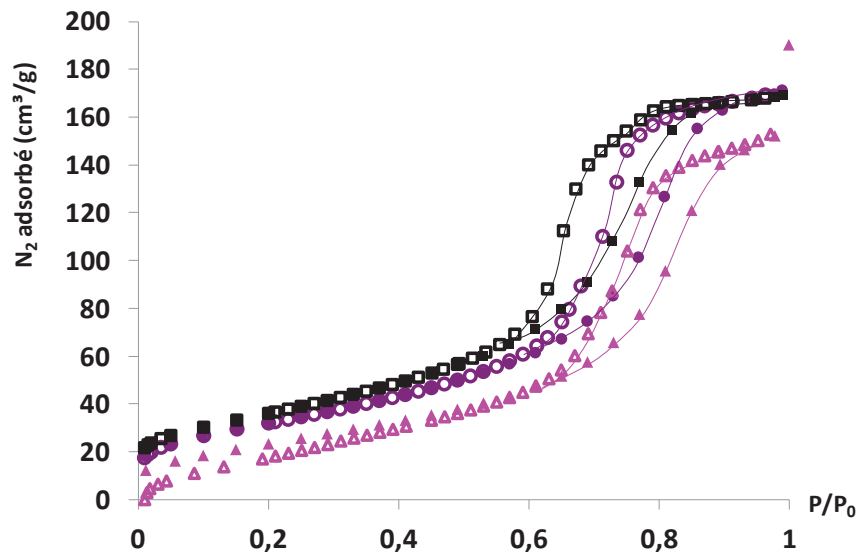


Figure 44 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour les composés : ■: TiO₂ S.G. (DT51), ● Mn-Ti-O S.G.-A.I. (Avant test) et ▲ Mn-Ti-O S.G.-A.I. (Après test). Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Les évolutions du volume poreux en fonction des diamètres poreux (BJH) sont reprises en Annexe 11.

En résumé :

- *Tous les solides étudiés présentent des isothermes caractéristiques de composés mésoporeux (type IV avec une hystérèse).*
- *L'insertion de manganèse par imprégnation avec une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse et puis calcination induit une nette diminution de la surface spécifique et du volume poreux moyen en comparaison au support seul. Cela est probablement dû à un phénomène de coalescence des plus petits pores sous l'effet du traitement thermique. La diminution de la surface spécifique pour le composé avec insertion 'ab initio' du manganèse (Mn-Ti-O S.G.-A.I.), en comparaison au support seul, est moins marquée*
- *Les solides usagés, présentent une surface spécifique diminuée ainsi qu'une nette augmentation des diamètres poreux moyens.*
- *En conclusion, les solides après tests catalytiques présentent des propriétés texturales qui ont évolué mais la porosité est globalement maintenue.*

II.4 Microscopie électronique à balayage, MEB

Un descriptif complet des clichés de microscopie à balayage pour tous les solides TiO_2 et Mn-Ti-O est donné en Annexe 12. De manière générale, la morphologie des solides Mn-Ti-O avant test catalytique est similaire à celle du support TiO_2 avec des agrégats de taille micrométrique. Après test catalytique, des aiguilles d'une taille de l'ordre du micromètre (ou de la centaine de nanomètres pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I.) recouvrent la surface des agrégats pour les catalyseurs préparés par voie hydrothermale et sol gel.

II.5 Microscopie électronique en transmission, MET

II.5.1 Catalyseurs avant test catalytique

Selon leur mode de préparation, les catalyseurs avant test sont constitués d'agrégats de cristallites de diverses tailles de l'ordre de (Figure 45) :

- 20 nm pour le catalyseur Mn-Ti-O Com.-Imp.,
- 5 nm pour le catalyseur Mn-Ti-O H.-Imp.,
- 10 nm pour les catalyseurs Mn-Ti-O S.G.-Imp. et A.I.

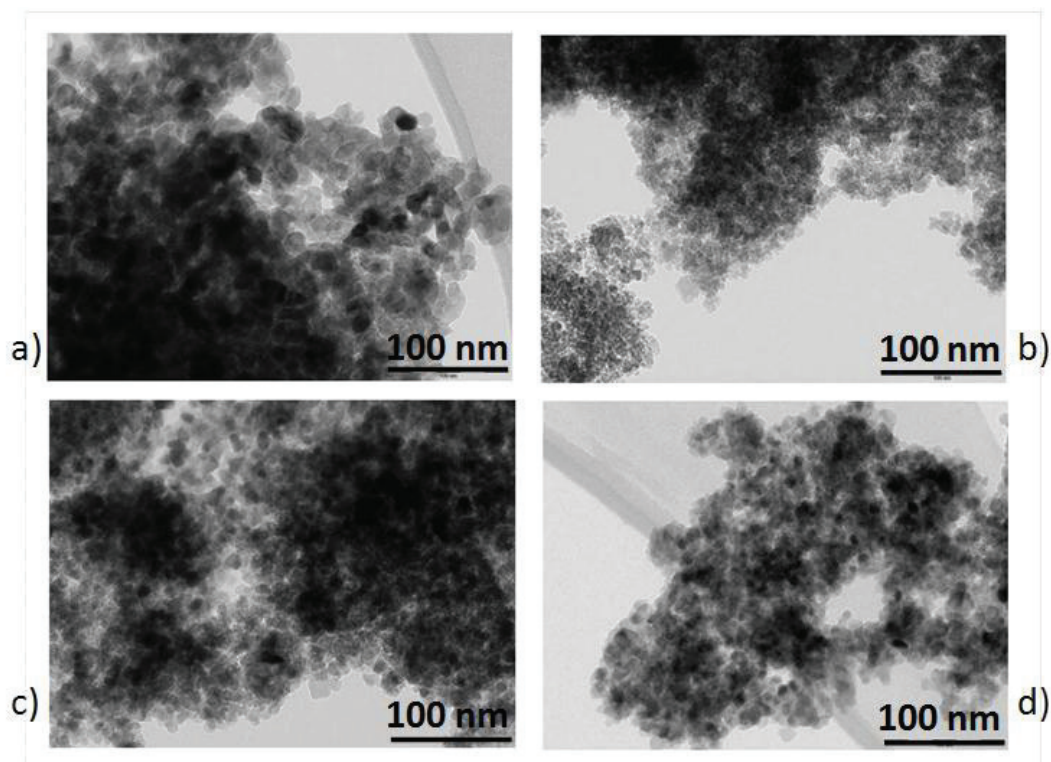


Figure 45 Images de microscopie en transmission (MET) des catalyseurs avant test catalytique.
a) Mn-Ti-O Com.-Imp., b) Mn-Ti-O H.- Imp., c) Mn-Ti-O S.G.- Imp. et d) Mn-Ti-O S.G.-A.I.

La porosité semble donc être inter-particulaire et aucune mésostructure organisée n'est observée. La mesure des distances inter-planaires sur les clichés de microscopie à

haute résolution et les clichés de diffraction électronique permettent de vérifier la présence de l'anatase.

II.5.2 Catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp. après test catalytique

Après test catalytique, l'allure des agrégats du catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp. et la taille des cristallites qui les constituent ont peu évolués (Figure 46). Par endroit, des aiguilles de plusieurs centaines de nanomètres apparaissent (Figure 46 c). Le cliché haute résolution (b) montre que certaines aiguilles présentent des plans avec une distance interréticulaire de 0,29-0,30 nm. Cette distance est proche de la distance $d(2\ 0\ 0)$ d'une phase NiMn_2O_4 cubique (fiche JCPDS : 01-07-0852).

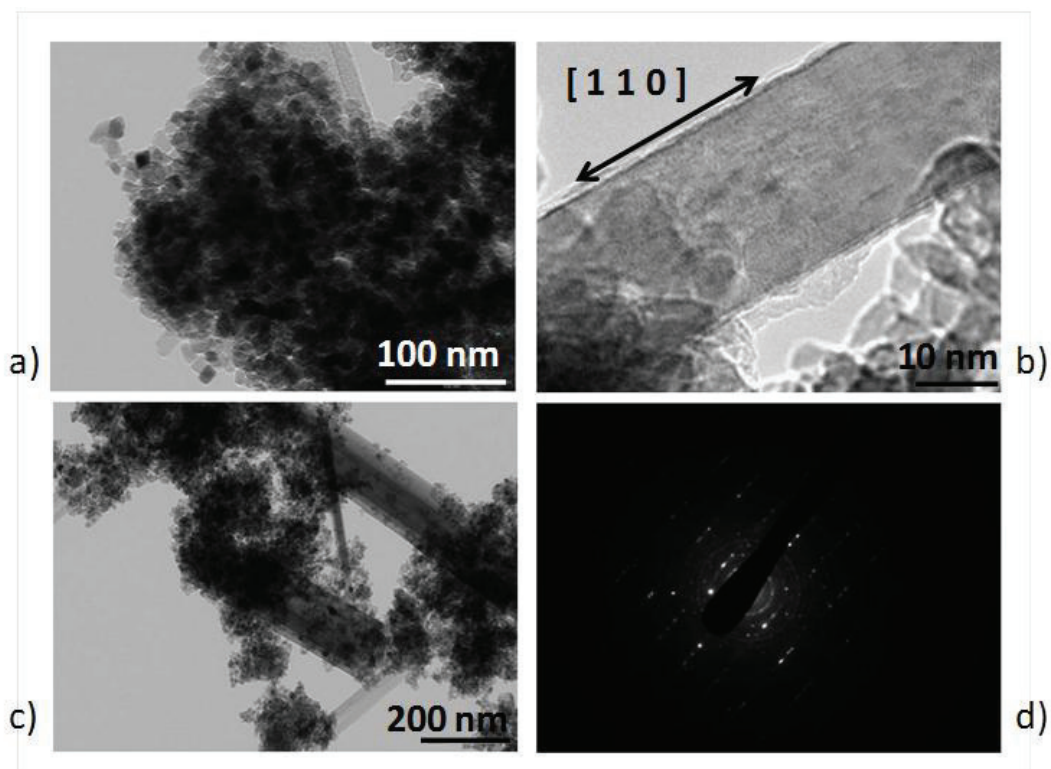


Figure 46 Images de microscopie à transmission (TEM) du catalyseur Mn-Ti-O S.G.- Imp. après test catalytique.

L'attribution du cliché de diffraction électronique (d) permet de confirmer la présence de pyrolusite et d'anatase. Une autre phase avec une distance interréticulaire de 0,71 nm n'a pas été identifiée clairement. Cependant cette distance est rencontrée dans toutes les structures de type birnessite, MnO_2 , sous forme lamellaire et elle correspond à l'écart entre deux feuillets [139].

II.6 Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles

II.6.1 Références de TiO_2 et MnO_2

a) TiO_2 S.G.

Afin de mieux comprendre et évaluer les phénomènes de thermogravimétrie sur les solides étudiés, des mesures ATG sur deux composés de références, TiO_2 (S.G.) et MnO_2 , ont été réalisées (Figure 47 et Figure 48).

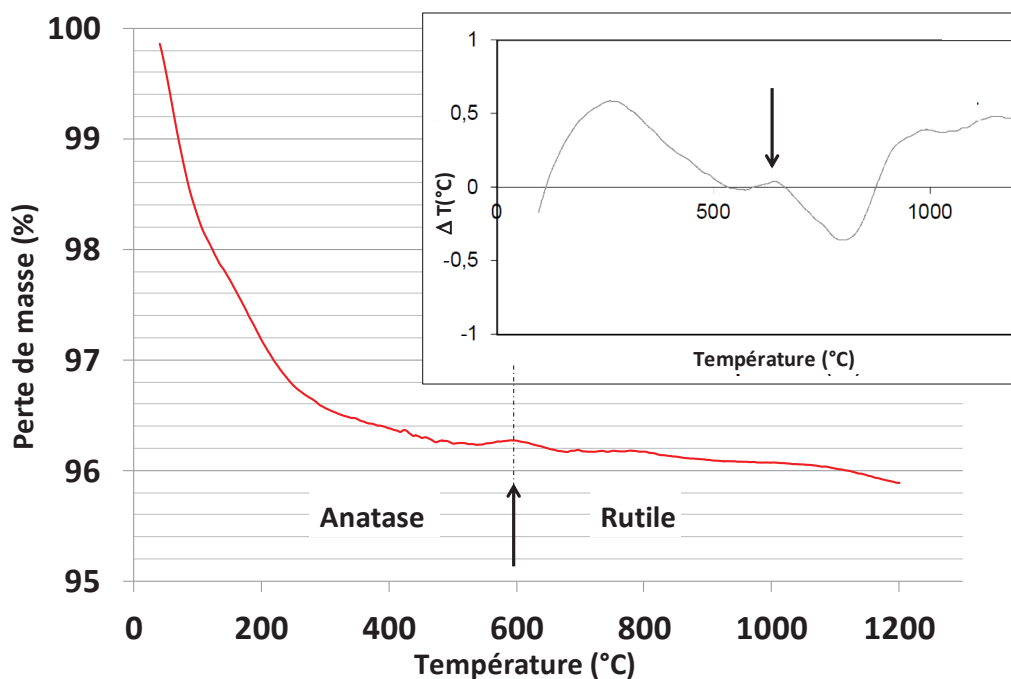


Figure 47 ATG du composé de référence TiO_2 S.G. Anatase, encart : signal ATD.

La perte de masse jusqu'à 300°C traduit, une perte d'eau (physisorbée (100°C) - adsorbée en surface sous formes d'hydroxydes (200°C) - adsorbée dans la masse sous forme d'hydroxydes également (300°C)) représentant près de 3,5 % de la masse initiale [140]. A 600°C, un signal exothermique en ATD (encart) montre la transition de phase de TiO_2 sous d'anatase en rutile [141].

b) MnO_2

Une analyse ATG sur un deuxième composé de référence, MnO_2 (préparé par la réduction de KMnO_4 par l'acétate de Mn II), a été réalisée. Quatre zones de température apparaissent (Figure 48).

La première zone de température correspond à la perte d'eau du composé (et potentiellement au passage de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$ (nsutite) à la phase $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)).

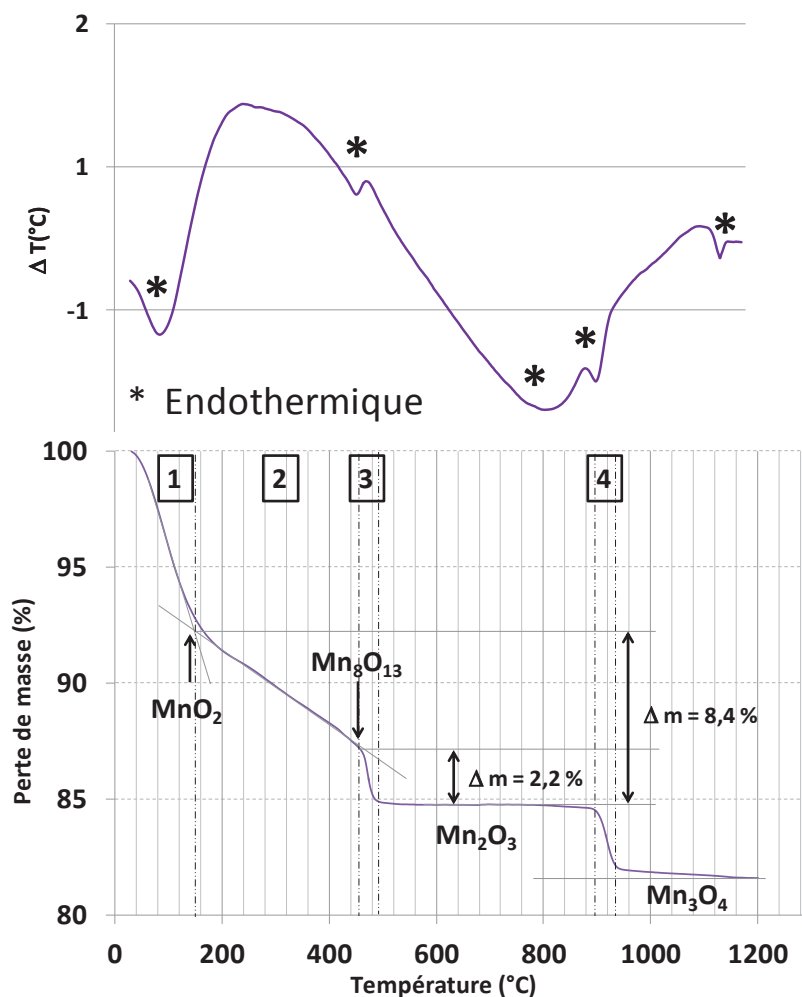


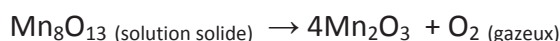
Figure 48 ATG et ATD du MnO₂ de référence.

La réduction de MnO₂ en Mn₂O₃ s'effectue en deux étapes. La première étape (zone de température 2) se manifeste par une perte de masse linéaire et pourrait s'expliquer par la réduction de MnO₂ en Mn₈O₁₃ (ou Mn₅O₈) (150-450 °C) selon l'équation suivante :



La perte de masse calculée liée à cette réduction est de 6,2%.

La deuxième étape, troisième zone de température, se manifeste par une marche et pourrait expliquer la réduction de Mn₈O₁₃ (ou Mn₅O₈) en Mn₂O₃. Cette transition plus brutale, est marquée par une perte de masse plus importante sur une petite gamme de températures, 450-490 °C. Cette réaction se produirait selon l'équation suivante :



La perte de masse calculée liée à la réduction de Mn₈O₁₃ en Mn₂O₃ est de 2,2 %.

La quatrième zone de température (890-935°C) correspond à la réduction de Mn₂O₃ en Mn₃O₄ [142]. La transition de phase α-Mn₃O₄ en β-Mn₃O₄ est observée à 1170°C sur l'analyse ATD par un signal endothermique. Les différentes pertes de masse mesurées liées à la réduction de l'oxyde de manganèse correspondent avec les valeurs théoriques calculées.

II.6.2 Comparaison des catalyseurs Mn-Ti-O avant test catalytique

Des mesures ATG et ATD sur les catalyseurs : Mn-Ti-O Com.-Imp., Mn-Ti-O S.G.-Imp. et Mn-Ti-O S.G.-A.I. avant et après test ont été réalisées et sont représentées sur la Figure 50.

La perte de masse avant 200°C, associée à la perte d'eau, pour les catalyseurs imprégnés, Mn-Ti-O Com.-Imp. et Mn-Ti-O S.G.-Imp., représente respectivement 1,4 et 1,2 % de la masse initiale. Celle pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I est plus importante, 3,2 % de la masse initiale.

Entre 200 et 600°C, la perte de masse reflète très certainement la réduction du manganèse Mn IV (MnO_2) en Mn III (Mn_2O_3). Cette perte est plus nette pour les catalyseurs Mn-Ti-O S.G.-Imp. (1 % entre 550 et 660°) et Mn-Ti-O Com.-Imp. Ceci révèle que dans ces deux composés, tout le manganèse est uniquement sous la forme MnO_2 , alors que la répartition du manganèse est plus complexe dans Mn-Ti-O S.G.-A.I.

La prise de masse à 640°C pour le composé Mn-Ti-O Com.-Imp. et à 660°C pour le composé Mn-Ti-O S.G.-Imp., associée au signal exothermique de la mesure ATD, reflète la transition de phase de l'anatase en rutile (Figure 47). Cette transition n'est pas manifeste pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I. Une étude réalisée par Wang L. et coll. montre que la présence de manganèse retarde la transition de phase de l'anatase en rutile. Celle-ci est d'autant plus retardée que la quantité de manganèse augmente [138].

Une perte de masse de 1,5 % entre 865 et 910°C pour le composé Mn-Ti-O Com.-Imp., de 1,5 % pour le composé Mn-Ti-O S.G.-Imp. entre 920 et 1000°C et de 1,4 % entre 920 et 1020°C pour le composé Mn-Ti-O S.G.-A.I., s'explique par la réduction du Mn III en Mn II. Cette réaction conduit à la formation de $MnTiO_3$ (pyrophanite, rhomboédrique) et TiO_2 (rutile, tétragonal). Ces composés ont été identifiés par analyse DRX du résidu solide récupéré après analyse ATG à 1200°C (Figure 49).

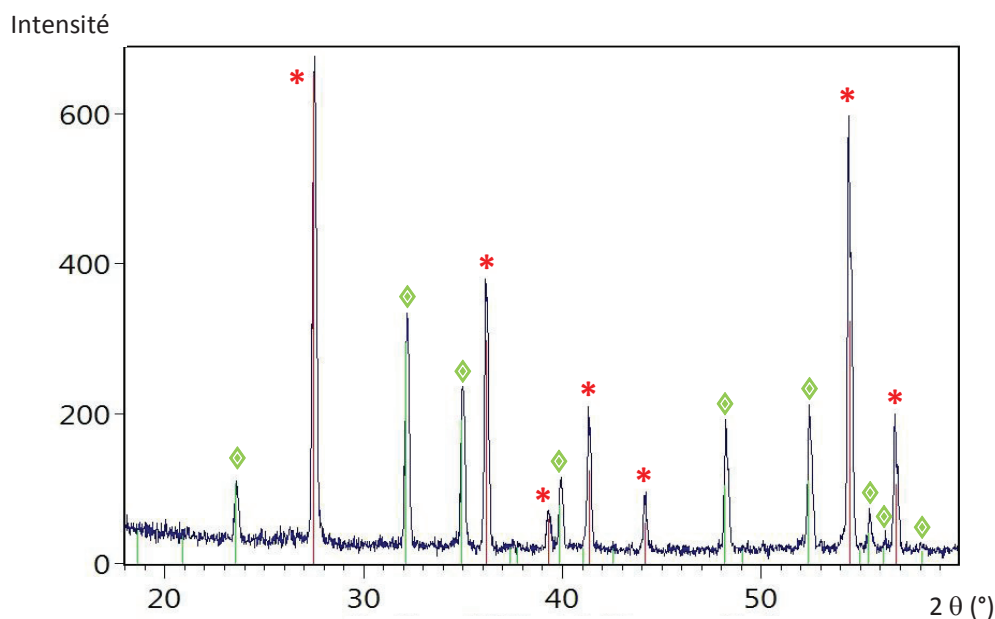


Figure 49 Diffractogramme de RX du composé **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** (avant test) après ATG.

- ◆ Raies caractéristiques de MnTiO_3 pyrophanite, rhomboédrique (fiche JCPDS : 01-089-3742),
- * raies caractéristiques de TiO_2 rutile, tétragonal (fiche JCPDS : 01-078-1510).

Rem. : les diffractogrammes de DRX après ATG des composés **Mn-Ti-O Com.-Imp.** et **Mn-Ti-O S.G.-A.I** sont similaires.

II.6.3 Mn-Ti-O Com.-Imp. avant et après test catalytique

La Figure 50 A montre les mesures ATG/ATD du solide **Mn-Ti-O Com.-Imp.** avant et après test catalytique.

D'importants changements sont observés sur l'analyse ATG. Après test catalytique, la réduction est plus étalée en température et donc la perte de masse plus linéaire. Les signaux endothermiques mesurés en ATD accompagnant la réduction sont de moins grandes intensités.

La perte de masse finale est plus faible. Celle-ci est sans doute partiellement due au niveau d'hydratation du composé au départ mais aussi probablement à une diminution soit, de la teneur en manganèse, soit de la proportion en Mn (IV) présent. En effet, la diminution de la perte de masse lors de la réduction du Mn III en Mn II est de 1,1-1,2 %, il y a donc soit moins de manganèse, soit autant mais déjà sous forme réduite.

Les solides après analyse ATG à 1200°C montrent tous les deux, deux phases cristallographiques, la pyrophanite, MnTiO_3 (rhomboédrique) et le rutile, (TiO_2 , tétragonal) (Annexe 13).

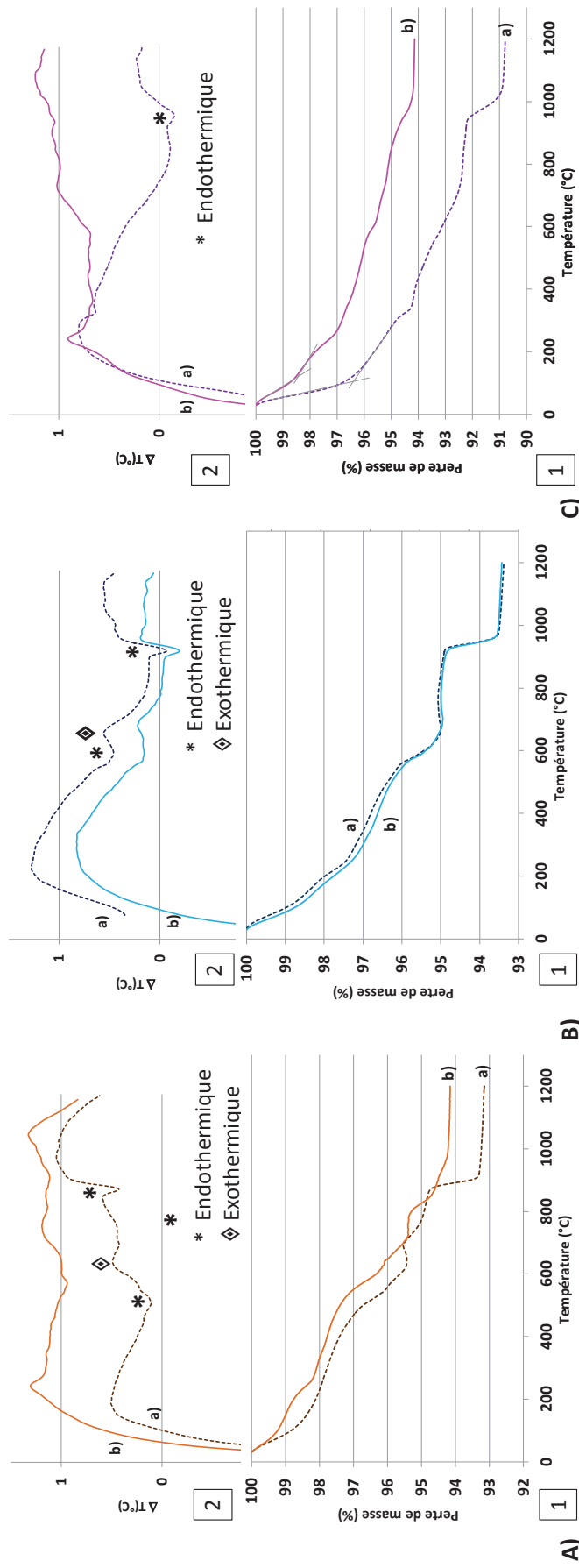


Figure 50 Mesures ATG/ATD A) 1) ATG et 2) ATD pour Mn-Ti-O Com.-Imp. a) avant (—) et b) après (---) et b) après (---) et b) après (---) test catalytique. a) avant (—) et b) après (---) et b) après (---) test catalytique.

II.6.4 Mn-Ti-O S.G.-Imp. avant et après test catalytique

La Figure 49 B montre les mesures ATG/ATD du solide Mn-Ti-O S.G.-Imp. avant et après test catalytique. L'allure générale de la perte de masse est la même. Toutefois, une faible variation de perte de masse à 900°C est observée (0,1 %). Elle indique très probablement une faible perte de manganèse. L'analyse élémentaire par ICP-OES confirme cette perte de masse, le catalyseur après test est chargé à 10,8 % (en poids) en manganèse alors que celui avant test l'était de 12,2 % (soit une perte de d'environ 10 % du manganèse).

La DRX des résidus obtenus après ATG révèle la présence de deux phases cristallographiques, MnTiO₃ (pyrophanite, rhomboédrique) et TiO₂ (rutile, tétragonal) sur les deux catalyseurs (Figure 49 et Annexe 13).

II.6.5 Mn-Ti-O S.G.-A.I. avant et après test catalytique

La Figure 50 C montre les analyses ATG/ATD du solide Mn-Ti-O S.G.-A.I. avant et après test catalytique. D'importantes modifications sont observées. En effet, l'ATG du solide usagé présente tout d'abord une perte d'eau moins importante mais aussi, une perte de masse en fonction de la température plus linéaire que celle du solide avant test. Toutefois, deux pertes marches sont observées à 560 et 930°C. Le signal ATD montre des phénomènes endothermiques de faible intensité à ces températures. Ces phénomènes sont probablement significatifs de la réduction du Mn IV en Mn III et du Mn III en Mn II respectivement.

La perte de masse à 930°C est moins importante pour le catalyseur usagé, et peut être à nouveau expliquée par une diminution de la charge en manganèse (ou de la proportion de Mn (IV) dans le catalyseur après test). L'analyse par ICP-OES confirme une perte de manganèse, avec une charge massique à 8,8 % en manganèse, au lieu de 10,7 % initialement, soit une perte de près de 20 % du manganèse.

L'analyse par DRX après ATG à 1200°C révèle les mêmes phases cristallographiques que celles identifiées pour le catalyseur avant test catalytique, la pyrophanite et le rutile. Toutefois, les proportions de ces phases ont évolué avec une diminution en intensité de la phase de pyrophanite (due à la perte de manganèse) (Annexe 13).

En résumé :

- Le témoin de MnO_2 présente deux étapes principales de réduction :

- du Mn IV en Mn III (MnO_2 en Mn_2O_3)

- du Mn III en Mn II (Mn_2O_3 en Mn_3O_4)

La première étape est vraisemblablement composée de deux étapes de réduction:

- de MnO_2 en un composé voisin de Mn_8O_{13} (réduction lente avec perte linéaire de masse sur la gamme de températures : 200-420°C)

- de Mn_8O_{13} en Mn_2O_3 (réduction rapide avec perte de masse importante sur la gamme de températures : 420-440°C)

- Le TiO_2 témoin présente un signal exothermique et une légère prise de masse à 650°C traduisant la transition de phase de l'anatase en rutile. Cette transition de phase est observée nettement pour le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** et ne l'est pas pour les autres.

- L'analyse ATG du catalyseur **Mn-Ti-O Com.-Imp.** après test présente des modifications importantes, avec une perte de masse plus linéaire et une perte de masse finale moins importante qui pourrait traduire une perte de manganèse lors du test catalytique (ou une réduction du manganèse lors du test).

- L'analyse ATG du catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** usagé est très similaire à celle du catalyseur avant test. Toutefois, une légère variation de la perte de masse due à la réduction du Mn III en Mn II signale une perte de manganèse lors du test, confirmée par analyse ICP-OES (-10 %).

- l'analyse ATG du solide **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** usagé montre d'importantes modifications du composé. En effet, une perte de masse plus linéaire est observée ainsi qu'une perte finale moins importante liée à une perte de manganèse de près de 20 % lors du test.

- Après analyses ATG/ATD les solides sont cristallisés en $MnTiO_3$ (pyrophanite, rhomboédrique) et TiO_2 (rutile, tétragonal). Les proportions de ces deux phases évoluent entre avant et après test catalytique. Une diminution de la proportion de pyrophanite traduit une perte de manganèse du catalyseur lors du test.

En conclusion,

- Les catalyseurs subissent d'importantes modifications lors des tests catalytiques. Le catalyseur le moins modifié est le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**, bien que celui-ci ait perdu près de 10 % du manganèse initialement présent sur le catalyseur avant test.

II.7 Discussion

II.7.1 Avant test catalytique

L'analyse par DRX des différents solides montre que tous les supports de TiO₂ utilisés sont majoritairement constitués d'une phase anatase (à géométrie tétragonale). Lorsque le manganèse est inséré 'ab initio' lors de la synthèse par voie sol-gel, deux phases supplémentaires de TiO₂ sont détectées, la brookite et le rutile. Dans le cas du catalyseur avec insertion 'ab initio' du manganèse, une partie du manganèse est insérée et/ou substituée dans l'oxyde de titane. Tous les catalyseurs présentent une phase β-MnO₂ (pyrolusite, tétragonale).

Concernant les propriétés texturales, les solides obtenus (avant test) sont mésoporeux avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 80-120 m² g⁻¹, des volumes poreux moyens de 0,2-0,3 cm³ g⁻¹ et des diamètres poreux moyens de 6-13 nm.

L'insertion 'ab initio' du manganèse donne lieu à un composé avec des caractéristiques texturales proches du composé sans manganèse alors que lorsque le manganèse est introduit 'a posteriori' par imprégnation et puis calcination, la surface spécifique et le volume poreux moyen diminuent en comparaison au support seul.

Les images de microscopie en transmission montrent l'agrégation de cristallites (d'anatase) de tailles allant de 5 à 20 nm selon le composé. Une porosité non organisée de type inter-particulaire est observée.

Les analyses ATG/ATD permettent de mettre en évidence les différentes étapes de réduction liées à la présence d'oxyde de manganèse. Ces analyses semblent confirmer que le manganèse n'est pas présent uniquement sous la forme MnO₂ dans le cas du composé avec insertion 'ab initio' du manganèse mais qu'une partie de celui-ci est insérée dans le dioxyde de titane

II.7.2 Après test catalytique

L'analyse élémentaire par ICP-OES met en évidence une perte de manganèse du catalyseur usagé (de 10 à 20 %) et l'introduction de nickel à raison de 1 % environ. Le nickel proviendrait de la corrosion de l'Hastelloy C22 constituant le réacteur dans lequel sont réalisés les tests.

L'analyse par diffraction des rayons X indique que la phase pyrolusite est systématiquement plus cristallisée sur le catalyseur usagé. Une nouvelle phase non clairement identifiée mais qui présente des similitudes avec MnO₂ de type hollandite ayant inséré des ions nickel est observée sur la plupart des solides usagés.

Après test catalytique, une diminution de la surface spécifique (50-105 m² g⁻¹) ainsi qu'une augmentation du diamètre poreux moyen sont observés (10-20 nm)

Les images de microscopie à balayage mettent en évidence un changement morphologique important, des aiguilles micrométriques se forment en surface des catalyseurs.

Les images de MET sur le solide Mn-Ti-O S.G.-Imp. usagé montrent la présence de grandes aiguilles de plusieurs centaines de nanomètres que l'on peut attribuer à la présence d'une phase de NiMn₂O₄.

L'analyse par DRX des résidus solides analysés par ATG/ATD à 1200°C, montre que les solides sont constitués d'une phase cristalline de MnTiO₃ (rhomboédrique) et d'une phase de TiO₂ (rutile, tétragonale). La comparaison des analyses ATG/ATD du catalyseur avant et après test met en évidence des changements du catalyseur usagé, notamment une perte de manganèse ou la formation de manganèse à un état d'oxydation inférieur à IV. La perte de manganèse des catalyseurs après test a été confirmée par analyse ICP-OES et près de 5-10 % du manganèse initial ont été perdus pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp. et près de 15-20 % pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I.

Des tests de recyclage de ces catalyseurs sont à envisager afin de vérifier si après un cycle catalytique, ceux-ci sont sous une forme stabilisée ou s'ils subissent encore des modifications lors des cycles suivants.

En conclusion, nous avons obtenu de l'anatase mésoporeuse supportant une phase β-MnO₂. La répartition du manganèse dans le catalyseur a pu être partiellement modulée par introduction d'une partie du manganèse dans le dioxyde de titane. Les conditions expérimentales de test induisent des modifications relativement importantes des catalyseurs. Notamment, une perte partielle du manganèse (de 10 à 20 %) (ou une possible réduction du Mn IV) et l'introduction de nickel (~1 %). La texture de l'anatase est préservée mais la répartition de l'oxyde de manganèse dans le catalyseur évolue, d'importants cristaux riches en manganèse sont formés sur les catalyseurs après test.

III. Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine

III.1 Mn-Ti-O imprégnés : influence du mode de préparation du support

L'OVHC d'une solution de méthylamine à 30 mmol L^{-1} a été étudiée à 190°C , sous 50 bar de pression totale ($p_{\text{O}_2} = 5,4 \text{ bar}$) et en présence de 0,3 g de catalyseur de nature Mn-Ti-O ($\text{Mn} \sim 12\% \text{ pds}$). Les évolutions de la concentration relative (C/C_0) en méthylamine en fonction du temps pour les catalyseurs imprégnés : **Mn-Ti-O Com.-Imp.**, **S.G.-Imp.** et **H.-Imp.** sont représentées sur la Figure 51 et les vitesses initiales de réaction sont rassemblées dans le Tableau 18 .

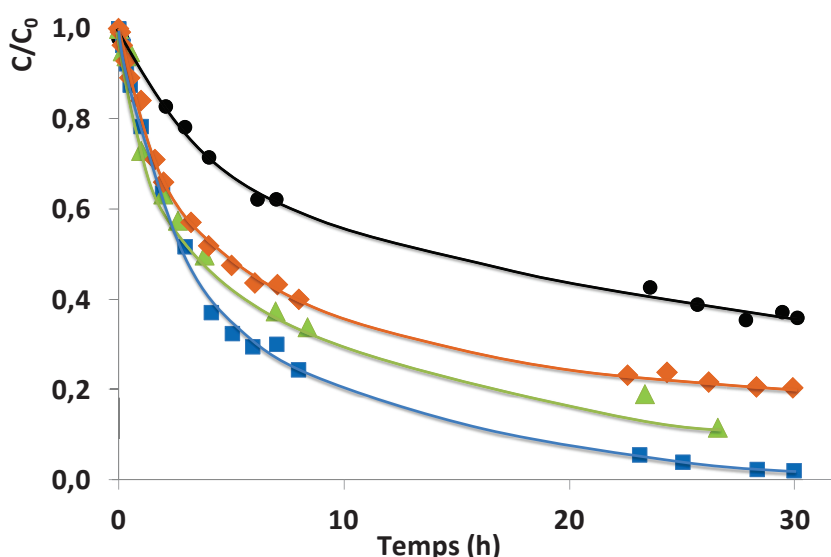


Figure 51 Evolution de la concentration relative de la méthylamine en fonction du temps : ● sans catalyseur ; ◆ Mn-Ti-O Com.-Imp. ; ▲ Mn-Ti-O H.-Imp. ; ■ Mn-Ti-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{\text{O}_2}=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O Imp.)

Tableau 18 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{\text{O}_2}=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O Imp.)

Mn-Ti-O	% Mn (poids) ^a	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{cata}}^{-1})^b$	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Mn}}^{-1})^b$
Com.-Imp.	12,2	3,2	26
H.-Imp.	15,5	3,2	21
S.G.-Imp.	12,2	3,9	32

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

^b vitesses calculées sur 0,5 h

Par comparaison avec l'essai sous air (sans catalyseur), l'ajout d'un catalyseur permet une conversion plus importante de la méthylamine pour un même temps de réaction. Les trois catalyseurs sont actifs dans l'OVHC de la méthylamine. Les vitesses initiales de dégradation de la méthylamine varient de $3,2 \text{ mmol}_{\text{MA}} \text{ h}^{-1} \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour les catalyseurs **Mn-Ti-O**

Com.-Imp. et **Mn-Ti-O H.-Imp.** à $3,9 \text{ mmol}_{\text{MA}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$ pour le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** soit respectivement 26, 21 et $32 \text{ mmol}_{\text{MA}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1}$ lorsque l'on exprime la vitesse initiale en fonction de la teneur massique en manganèse dans le catalyseur (Tableau 18). Le catalyseur TiO_2 synthétisé par voie sol-gel et imprégné 'a posteriori', **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**, est donc le catalyseur le plus actif avec une dégradation complète de la méthylamine en 30 h.

La dégradation catalytique de la méthylamine conduit à la production (en solution) d'ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate. La Figure 52 montre les évolutions des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps de réaction.

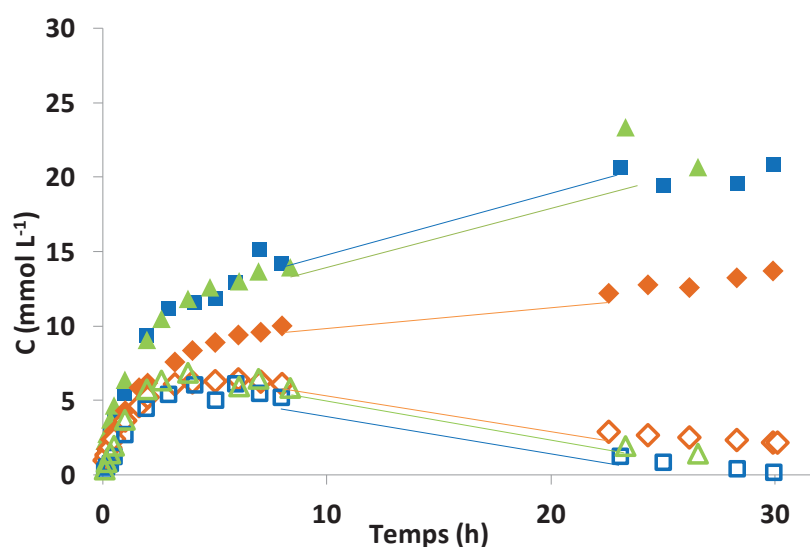


Figure 52 Evolution des concentrations en ions ammonium et formiates en fonction du temps :
 ◆ NH_4^+ , ◇ HCOO^- : Mn-Ti-O Com.-Imp., ▲ NH_4^+ , △ HCOO^- : Mn-Ti-O H.-Imp. et ■ NH_4^+ , □ HCOO^- : Mn-Ti-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=5,4 \text{ bar}$, $\text{PO}_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ti-O Imp.).

L'ion ammonium est le produit azoté en solution majoritaire et ce, quel que soit le catalyseur utilisé. En début de réaction, la concentration augmente fortement puis au fur et à mesure que la réaction avance, l'augmentation devient beaucoup plus faible. Les différentes sélectivités en ions ammonium pour une conversion de la méthylamine proche de 80 % sont données dans le Tableau 19. L'ion ammonium est proportionnellement produit en plus grande concentration avec le catalyseur synthétisé par voie hydrothermale (**Mn-Ti-O H.-Imp.**) avec une sélectivité de 74 % à 80 % de conversion de la méthylamine. Celui synthétisé par voie sol gel (**Mn-Ti-O S.G.-Imp.**) présente la sélectivité en ions ammonium la moins élevée de tous les catalyseurs. Toutefois l'ion ammonium reste le produit très majoritaire avec une sélectivité de 48 %.

Tableau 19 Sélectivités pour les produits en solution de dégradation pour l’OVHC de la MA (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, PO₂=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O Imp.).

Mn-Ti-O	Tps de reaction (h)	Conv. MA (%)	S _{NH₄⁺ (%)}	S _{HCOO⁻} (%)	S _{NO₂⁻} (%)	S _{NO₃⁻} (%)
Com.-Imp.	28,3	80,8	54,0	9,6	1,3	2,4
H.-Imp.	23,3	82,2	74,1	7,1	-	1,5
S.G.-Imp.	8,0	79,2	48,1	17,6	0,6	3,0

Les profils de concentration en ion formiate en fonction du temps sont très similaires pour tous les catalyseurs, bien que l’activité des catalyseurs pour la dégradation de la méthylamine soit différente. Dans un premier temps (t<2h), les ions formiate sont produits en même quantité que les ions ammonium. Par la suite, la concentration en ions formiate atteint une valeur maximale de l’ordre de 5 mmol L⁻¹ avant de diminuer avec l’avancement de la réaction et de finir par être nulle (ou presque) en fin de réaction (t>30 h). La sélectivité en ion formiate pour une conversion de la méthylamine d’environ 80 % est respectivement de 7, 10 et 17 % pour le catalyseur **Mn-Ti-O Com.-Imp.**, **Mn-Ti-O H.-Imp.** et **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** (Tableau 19). Cette observation est reliée au fait que ce dernier catalyseur est le plus actif pour la dégradation de la méthylamine et que les profils de concentration de l’ion formiate en fonction du temps sont les mêmes. A la fin de la réaction, la concentration en ions formiate tend vers une valeur nulle, et puisqu’aucun autre produit carboné en solution n’est détecté, on considère que l’ensemble du carbone initialement introduit par la méthylamine est complètement minéralisé en CO₂ [55, 122].

Les ions ammonium et formiate sont des produits primaires de la dégradation de la méthylamine. Ils sont produits dès le début de la dégradation de la méthylamine. Les courbes d’évolution du rendement pour ces ions en fonction de la conversion de la méthylamine montrent qu’ils sont produits dans un rapport ammonium:formiate proche de 1:1 à faible conversion de la méthylamine (Figure 53 c). Toutefois, pour une molécule de méthylamine convertie, il y a moins d’un ion ammonium et d’un ion formiate produit. En effet, la courbe de rendement de ces ions ne suit pas la bissectrice du graphique qui représente une sélectivité de 100 %. Cet écart révèle qu’il existe également d’autres produits primaires de réaction.

Au fur et à mesure de l’avancement de la réaction, le rendement en ion ammonium augmente constamment, signe d’une accumulation dans le milieu réactionnel (Figure 53a).

Le rendement en ions formiate quant à lui s’éloigne beaucoup plus rapidement pour atteindre un maximum avant de diminuer après 50 % de conversion de la méthylamine et finalement s’annuler en fin de réaction (Figure 53b). Les ions formiate sont donc minéralisés progressivement en dioxyde de carbone (et en eau) [55, 122].

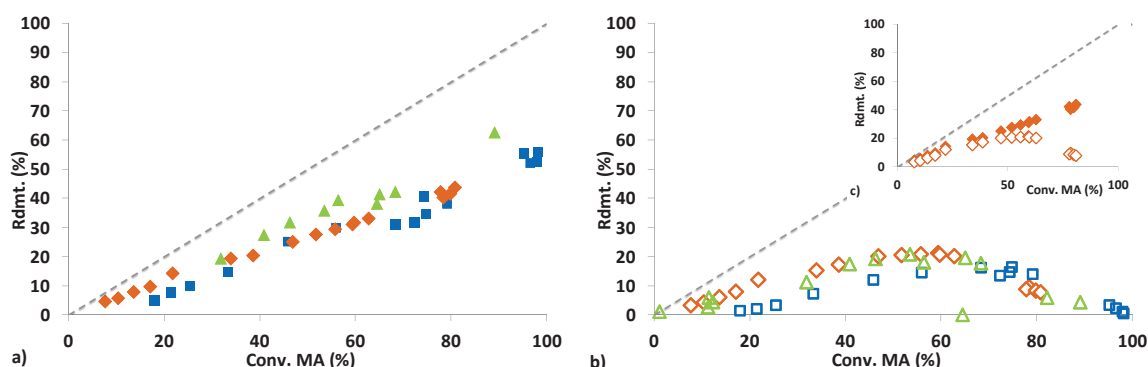


Figure 53 Rendement en ions a) ammonium et b) formiates en fonction de la conversion en méthylamine : \blacklozenge NH_4^+ , \diamond HCOO^- : Mn-Ti-O Com-Imp. ; \blacktriangle NH_4^+ , \triangle HCOO^- : Mn-Ti-O H.-Imp. ; \blacksquare NH_4^+ , \square HCOO^- : Mn-Ti-O S.G.-Imp. (---) sélectivité totale. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30$ mmol L^{-1} , 190°C , $P_T=50$ bar, $P_{O_2}=5,4$ bar, $0,3$ g de catalyseur Mn-Ti-O Imp.).

Les ions nitrite et nitrate sont formés à des concentrations maximales inférieures à 1 mmol L^{-1} (Figure 54). Les ions nitrite sont principalement détectés en début de réaction alors que les ions nitrate sont eux détectés tout au long de la réaction. La concentration en ions nitrate augmente sensiblement en cours de réaction, signe d'une très probable conversion des ions nitrite en ions nitrate. Les ions nitrate s'accumulent dans le milieu réactionnel.

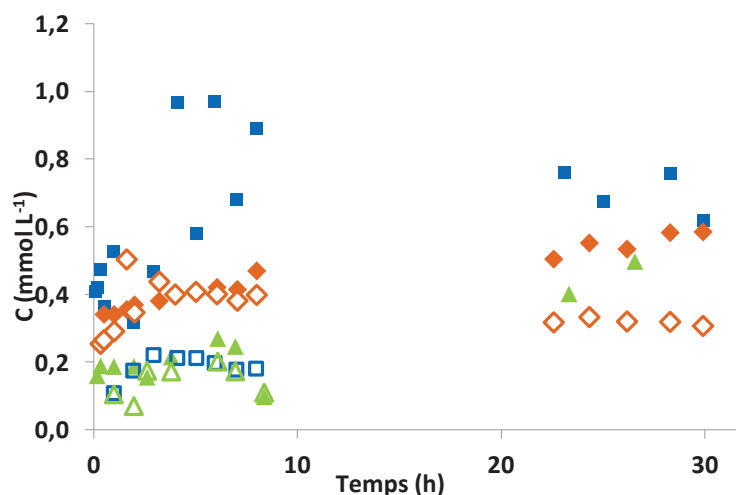


Figure 54 OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30$ mmol L^{-1} , 190°C , $P_T=50$ bar, $P_{O_2}=5,4$ bar, $0,3$ g de catalyseur) Catalyseurs Mn-Ti-O Imp. Concentrations en ions nitrates et nitrites en fonction du temps : \blacklozenge NO_3^- , \diamond NO_2^- : Mn-Ti-O Com-Imp. ; \blacktriangle NO_3^- , \triangle NO_2^- : Mn-Ti-O H.-Imp. ; \blacksquare NO_3^- , \square NO_2^- : Mn-Ti-O S.G.-Imp. Remarque : les fluctuations de la concentration en NO_3^- pour le catalyseur \blacksquare Mn-Ti-O S.G.-Imp. ne sont pas significatives et découlent d'erreurs liées à la sensibilité de l'analyse et au degré de dilution très important des échantillons.

La différence entre l'azote initialement introduit dans le réacteur (sous forme de méthylamine) et l'azote en solution mesuré (MA , NH_4^+ , NO_2^- et NO_3^-) en fin de réaction est considérée comme étant devenu de l'azote moléculaire, N_2 . La différence entre le carbone initialement introduit (sous forme de méthylamine) et le carbone en solution (MA , HCOO^-)

mesuré en fin de réaction est quant à lui considéré comme étant devenu du CO₂ [55, 122]. La fraction carbonée est donc totalement minéralisée en fin de réaction et la fraction azotée n'est que partiellement convertie en N₂. En effet, après 30 h de réaction seuls 28 % pour **Mn-Ti-O Com.-Imp.**, 26 % pour **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** et 15 % pour **Mn-Ti-O H.-Imp.** de l'azote initialement introduit sont sous forme de N₂.

Finalement, le pH de chaque échantillon prélevé est mesuré après refroidissement (Figure 55). L'évolution du pH en fonction du temps est la même pour tous les catalyseurs. Le pH initial est de l'ordre de 11,5-11,8 (en fonction de la concentration initiale en MA) et il diminue au fur et à mesure de l'avancement de la réaction pour atteindre des valeurs comprises entre 9,7 et 9,9 après 8 h de réaction. Par la suite, son évolution est limitée.

La diminution du pH s'explique par la conversion de la méthylamine, dont le pKa du couple CH₃-NH₃⁺/CH₃-NH₂ est de 10,6. Le pH reste toutefois basique tout au long de la réaction car NH₄⁺/NH₃, dont le pKa est de 9,2 restent majoritaires en solution. Le pH de l'échantillon prélevé lorsque tout le milieu réactionnel est refroidi et que la phase gaz condensable est recondensée, a également été mesuré (symboles ouverts). On observe une chute de pH de l'ordre de 1 à 2 unités par rapport au pH du dernier échantillon prélevé à chaud. Cette chute de pH est vraisemblablement liée à la solubilisation des espèces en phase gaz solubles en phase liquide et notamment à la dissolution du CO₂ produit par la réaction sous forme hydrogénocarbonate.

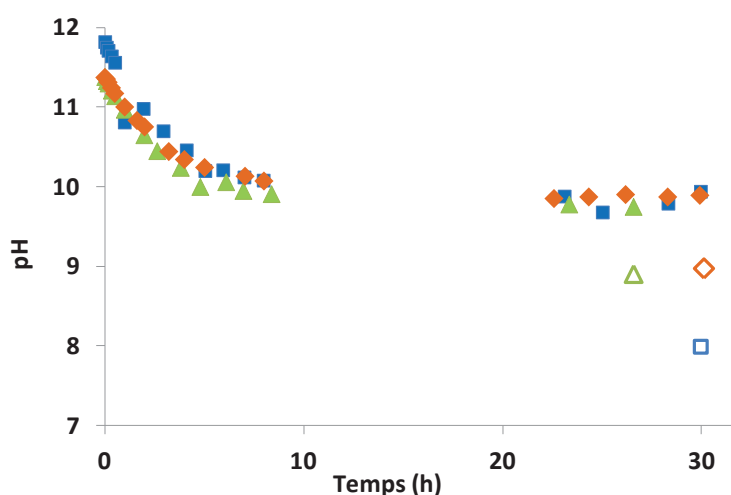


Figure 55 Evolution du pH en fonction du temps : **◆** : Mn-Ti-O Com.-Imp., **▲** : Mn-Ti-O H.-Imp. et **■** : Mn-Ti-O S.G.-Imp. Symboles fermés : réacteur à 190°C, symboles ouverts : réacteur à T.A. OVHC de la méthylamine (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, P_{O₂}=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O Imp.).

En résumé :

- Les catalyseurs Mn-Ti-O préparés par imprégnation du TiO₂ avec une solution aqueuse de manganèse sont actifs dans l'OVHC de la méthylamine
- Parmi ces catalyseurs, celui synthétisé par voie sol gel (**Mn-Ti-O S.G.-Imp**) montre une activité pour la dégradation de la méthylamine plus importante que les autres catalyseurs (**Mn-Ti-O Com.-Imp.** et **H.-Imp.**). La voie de préparation du support influence donc l'activité catalytique pour la dégradation de la méthylamine.
- En solution, les différents produits de dégradation de la méthylamine sont les ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate.
- Les ions nitrite et nitrate sont produits en solution à des concentrations maximales de 1 mmol L⁻¹.
- Les ions ammonium et formiate sont des produits primaires. Les concentrations maximales en ion formiate sont de l'ordre 5 mmol L⁻¹. Ils sont totalement minéralisés en CO₂ et H₂O en fin de réaction (30 h). L'ion ammonium est le produit majoritaire, avec des sélectivités supérieures à 50 % pour 80 % de conversion de la méthylamine. Cet ion s'accumule en solution (réfractaire)
- Après 30 h de réaction, 70 à 85 % de l'azote initialement introduit sous forme de méthylamine est sous forme de produits azotés en solution (72 % pour **Mn-Ti-O Com.-Imp.**, 74 % pour **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** et 85 % pour **Mn-Ti-O H.-Imp.**) et principalement d'ions ammonium. Le complément est de l'azote moléculaire, en phase gaz.

III.2 Mn-Ti-O S.G. : Influence du mode d'introduction du manganèse

L'influence du mode d'introduction du manganèse dans un catalyseur préparé par voie sol gel a été évaluée. Pour cela deux catalyseurs ont été préparés par cette voie (Chpt. II -§ I.2.1c) : (i) l'un par imprégnation du support, préalablement élaboré, avec une solution contenant le précurseur de manganèse et puis calcination (**Mn-Ti-O S.G.-Imp.** 12,2 % Mn poids) et (ii) l'autre par introduction 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse (**Mn-Ti-O S.G.-A.I.** 10,7 % Mn poids). Leurs performances catalytiques ont alors été comparées.

L'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps au cours de l'OVHC de la MA à 190°C pour ces deux catalyseurs est représentée sur la Figure 56. Le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** est plus actif que **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** avec des activités initiales de dégradation de la méthylamine de 5,4 et 3,9 mmol_{MA} h⁻¹ g_{cata}⁻¹ (soit 51 et 32 mmol_{MA} h⁻¹ g_{Mn}⁻¹) respectivement. La dégradation complète de la méthylamine pour le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** est atteinte au bout de 20 h de réaction environ alors qu'avec le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**, elle a lieu en 30 h.

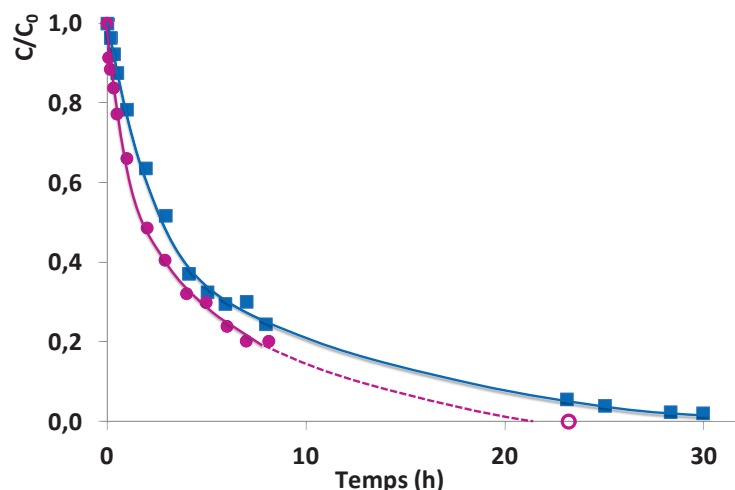


Figure 56 Evolution de la concentration relative (C/C_0) de la MA en fonction du temps : ■ Mn-Ti-O S.G.-Imp., ● Mn-Ti-O S.G.-A.I. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ti-O S.G.).

L'évolution de la concentration en ions ammonium et formiate en fonction du temps est représentée sur la Figure 57 a.

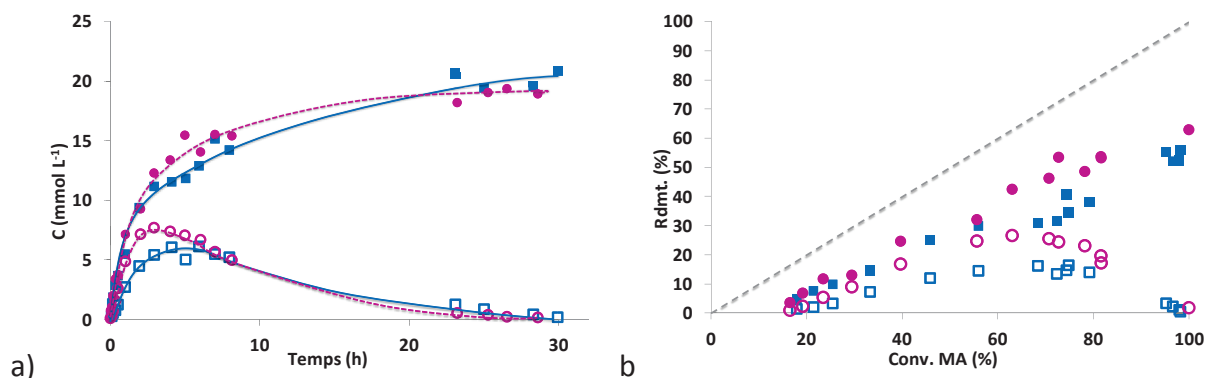


Figure 57 a) Concentrations en fonction du temps, b) rendements en fonction de la conversion de la MA : NH_4^+ : ■ Mn-Ti-O S.G.-Imp., ● Mn-Ti-O S.G.-A.I. et HCOO^- : □ Mn-Ti-O S.G.-Imp., ○ Mn-Ti-O S.G.-A.I. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ti-O S.G.).

Les concentrations en ions ammonium sont proches pour ces deux catalyseurs. Toutefois, lors de la réaction avec le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I, la concentration en ions ammonium reste constante au-delà de 23 h de réaction alors qu'elle continue à augmenter légèrement pour la réaction avec le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-Imp.. Cela est à relier, dans le premier cas, au fait que la dégradation de la méthylamine est complète et qu'il n'y a donc plus de production d'ions ammonium et que ceux-ci se sont accumulés dans le milieu réactionnel. Dans le deuxième cas, la méthylamine n'est pas encore totalement convertie et il y a encore production d'ions ammonium. Les rendements en ions ammonium en fonction

de la conversion de la méthylamine évoluent quasiment linéairement (sélectivité constante) et sont relativement proches pour les deux catalyseurs (Figure 57 b).

L'évolution des concentrations en ions formiate en fonction du temps de réaction est très proche pour les deux catalyseurs (Figure 57 a). Toutefois, la concentration maximale en ions formiate est plus élevée pour le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.**, qui est le plus actif pour la conversion de la méthylamine. La minéralisation totale des ions formiate a également lieu un peu plus rapidement pour ce même catalyseur.

La Figure 58 montre l'évolution des concentrations en ions nitrite et nitrate, présents à des concentrations maximales inférieures à 1 mmol L⁻¹. Très peu d'ions nitrite sont produits et uniquement en début de réaction. Les ions nitrate sont présents tout au long de la réaction et leur concentration est plus élevée pour le catalyseur préparé par imprégnation : **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**

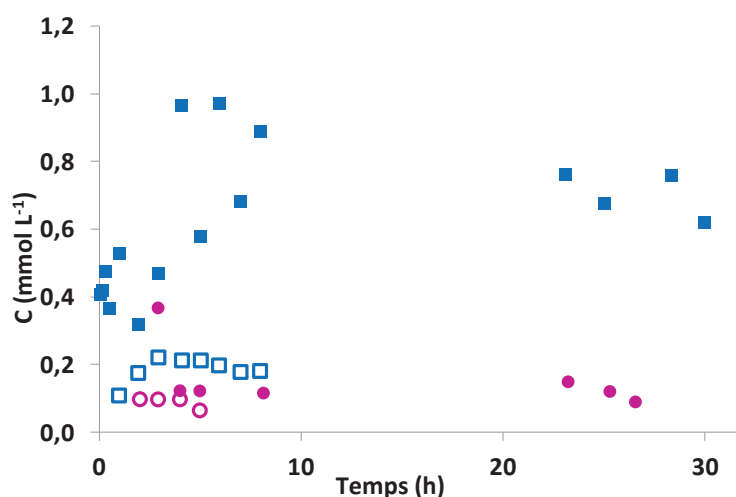


Figure 58 Evolution des concentrations en ions en fonction du temps : NO₃⁻ : ■ Mn-Ti-O S.G.-Imp., ● Mn-Ti-O S.G.-A.I. et NO₂⁻ : □ Mn-Ti-O S.G.-Imp., ○ Mn-Ti-O S.G.-A.I. OVHC de la méthylamine (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, PO₂=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O S.G.).

En résumé :

- Le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.**, dans lequel le manganèse a été introduit 'ab initio', permet d'atteindre une dégradation complète de la méthylamine en approximativement 20 h alors que 30 h sont nécessaires pour le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** Le mode d'insertion du manganèse influence donc significativement l'activité des catalyseurs pour la dégradation de la méthylamine. Par contre, il n'influence pas de manière significative les sélectivités des différents produits de dégradation de la méthylamine (A l'exception des ions nitrite qui sont formé à des concentrations plus importantes avec le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**).

III.3 Analyse élémentaire par ICP-OES des prélèvements liquides

Des analyses élémentaires par ICP-OES ont été réalisées sur les derniers prélèvements liquides et n’ont pas révélé la présence des éléments Ti et Mn, tout du moins à des concentrations supérieures à la limite de détection de l’appareillage, soit $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Suite à un léger changement de la couleur de la cuve du réacteur (devenue légèrement jaune), les métaux constituant l’Hastelloy C22 (chpt 2- § III.2) ont également été dosés par cette même méthode dans les solutions prélevées lors des tests et un faible phénomène de corrosion du réacteur a été identifié. En effet, le Tableau 20 montre la gamme de concentration des différents éléments identifiés en solution.

Tableau 20 Dosage, par ICP-OES, des métaux constituant l’Hastelloy C22 dans les prélèvements de tests catalytiques.

Fe	Mo	Ni	Cr
$< 0,1 \text{ mg L}^{-1}$	$2-3 \text{ mg L}^{-1}$	$< 0,3 \text{ mg L}^{-1}$	4 mg L^{-1}

III.4 Discussion

Les catalyseurs Mn-Ti-O sont actifs dans l’OVHC de la méthylamine à 190°C et sous 5,4 bar de pression partielle d’oxygène. Le mode de préparation du support influence significativement les performances du catalyseur pour la dégradation de la méthylamine. En effet, celui dont la synthèse du support TiO_2 est réalisée par voie sol gel, **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**, montre une activité pour la dégradation de la méthylamine plus importante que les autres catalyseurs préparés par imprégnation avec un temps pour la dégradation complète de la méthylamine plus court.

Le mode d’insertion du manganèse influence également l’activité du catalyseur pour la dégradation de la méthylamine. Le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** dont le manganèse a été introduit ‘ab initio’ lors de la synthèse dégrade complètement la méthylamine en approximativement 20 h alors que 30 h sont nécessaires en présence du catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**

Quel que soit le catalyseur, les différents produits de dégradation en solution de la méthylamine sont les ions ammonium/l’ammoniaque, les ions formiate/l’acide formique, les ions nitrate et nitrite. L’ammoniac et l’acide formique sont des produits primaires, formés dès le début de réaction et en quantité équimolaire. Les ions ammonium sont le produit azoté en solution majoritaire, avec des sélectivités de plus de 50 % à 80 % de conversion de la méthylamine. Ils sont réfractaires à toute transformation ultérieure et s’accumulent dans le milieu réactionnel tout au long de la réaction.

Les ions formiate sont produits à des concentrations maximales de 5 à 10 mmol L⁻¹ avant d'être complètement minéralisés en dioxyde de carbone et en eau en fin de réaction. La fraction carbonée de la méthylamine est donc totalement minéralisée en fin de réaction.

Les ions nitrite et nitrate quant à eux sont formés à des concentrations maximales de 1 mmol L⁻¹.

Après 30 h de réaction (et refroidissement du réacteur), 65 à 85 % de l'azote initialement introduit sous la forme de méthylamine (64 % pour Mn-Ti-O S.G.-A.I., 72 % pour Mn-Ti-O Com.-Imp., 74 % pour Mn-Ti-O S.G.-Imp. et 85% pour Mn-Ti-O H.-Imp.) est encore sous forme de produits azotés en solution, principalement sous forme d'ions ammonium ou de méthylamine non convertie. La part d'azote sous forme d'ions nitrite et nitrate est très faible. 15 à 35 % de l'azote initial n'est donc plus en phase liquide. Cette fraction correspond à l'azote converti en azote moléculaire qui est présent en phase gaz (Figure 59).

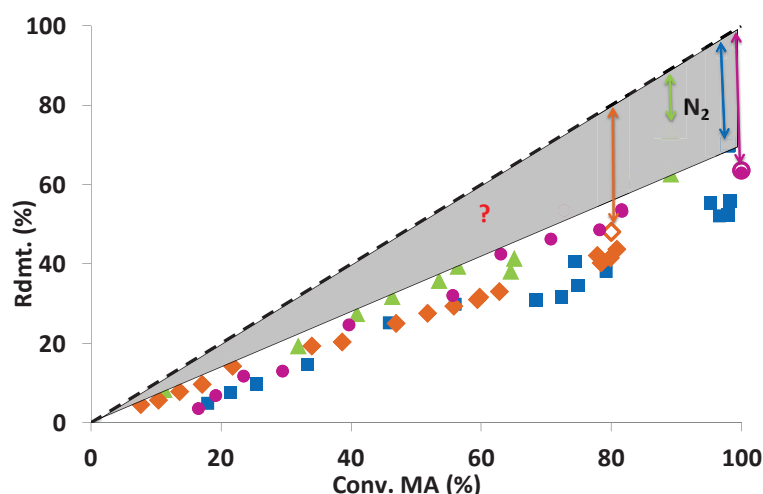


Figure 59 Evolution des rendements en phase liquide en ions ammonium en fonction de la conversion de la MA : ◆ : Mn-Ti-O Com.-Imp., ▲ : Mn-Ti-O H.-Imp., ■ : Mn-Ti-O S.G.-Imp. et ● Mn-Ti-O S.G.-A.I. Symboles ouverts : rendements après refroidissement du réacteur. (---) sélectivité totale. OVHC de la méthylamine (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, P_{O₂}=5,4 bar en présence de 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O)

Le rendement en ions ammonium augmente linéairement en fonction de la conversion de la méthylamine. La sélectivité de la réaction en ions ammonium est donc constante au cours du temps.

Le coefficient directeur des droites obtenues est de l'ordre de 0,5 pour les catalyseurs Mn-Ti-O Com.-Imp. et Mn-Ti-O S.G.-Imp. et de 0,7 pour les catalyseurs Mn-Ti-O H.-Imp. et Mn-Ti-O S.G.-A.I. Cela veut dire que dans les deux premiers cas, la sélectivité initiale de la réaction en ions ammonium est de 50 % et que celle-ci est de 70 % pour les deux autres cas.

Toutefois, une partie des ions ammonium/de l'ammoniac produits est à l'état gazeux et donc n'est pas prise en compte dans le calcul du rendement. La fraction menant directement à l'azote moléculaire est donc certainement surévaluée.

L'absence de conversion des ions ammonium jusqu'à ce que la conversion de la méthylamine soit quasi-totale pourrait avoir une double origine : (i) ces catalyseurs ne sont tout simplement pas actifs pour la conversion des ions ammonium ou (ii) les sites actifs du catalyseur sont saturés par la méthylamine (adsorption forte préférentielle) et ne deviennent accessibles aux ions ammonium qu'après conversion totale de celle-ci.

Seul le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I** atteint une conversion totale de la méthylamine avant l'arrêt de la réaction et permet de discuter ces hypothèses. Dans ce cas, la concentration en ions ammonium reste stable, même après conversion complète de la méthylamine (Figure 57 a). Ce catalyseur n'est donc pas actif pour la conversion des ions ammonium.

La sélectivité initiale en ions ammonium et formiate n'étant pas totale, une autre voie de conversion de la méthylamine reste à identifier. Au regard des bilans azote et carbone en phase liquide, cette voie semble directement conduire à la production de composés qui sont transférés en phase gaz. La proportion de cette dernière voie directe de la conversion de la méthylamine, matérialisée sur la Figure 59 par la zone grisée, s'élève à 30 % pour les catalyseurs **Mn-Ti-O H.-Imp.** et **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** et à 50 % pour les catalyseurs **Mn-Ti-O Com.-Imp.** et **Mn-Ti-O S.G.-Imp.**

La réaction de minéralisation complète de la méthylamine désirée est la suivante :



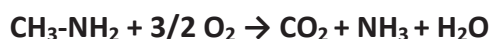
Or en solution, les ions formiate et ammonium sont rencontrés comme produits primaires de dégradation de la méthylamine et donc, la formation d'ammoniac et d'acide formique par dégradation de la méthylamine est expliquée par la réaction suivante :



L'acide formique est ensuite minéralisé en eau et dioxyde de carbone de la manière suivante :



Finalement, la réaction globale est :



Toutefois, la deuxième voie de dégradation de la méthylamine menant directement à des produits en phase gaz peut s'écrire comme l'équation de minéralisation complète de la méthylamine.

Un schéma réactionnel simplifié de la réaction d'OVHC de la méthylamine à 190°C en présence de tels catalyseurs pourrait être celui représenté sur Figure 69.

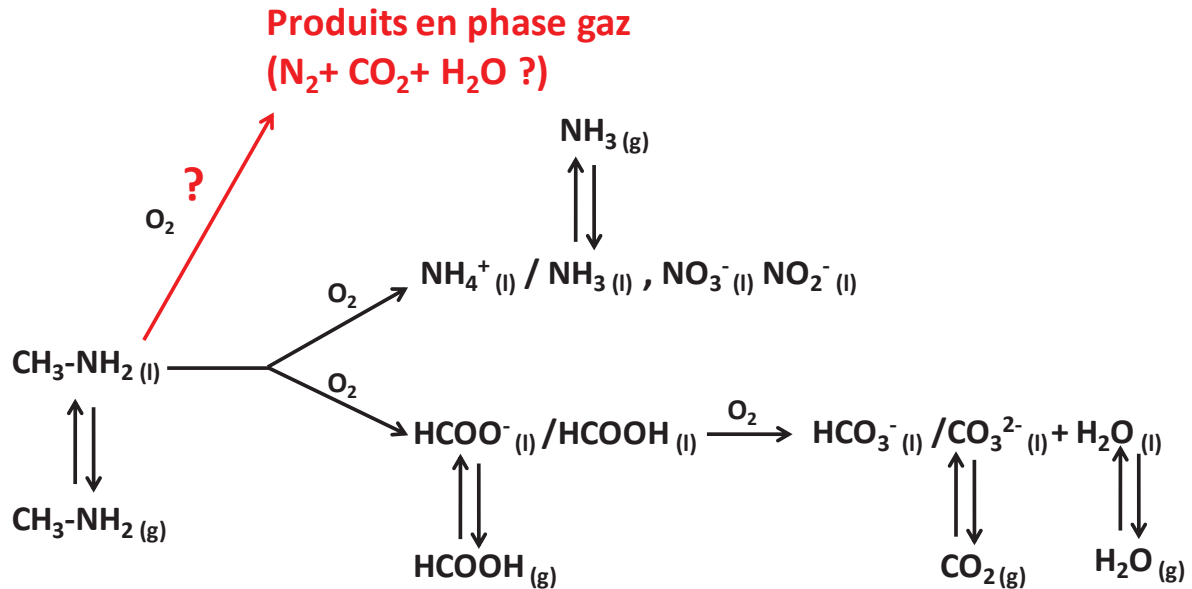


Figure 60 Schéma réactionnel simplifié de l'OVHC de la méthylamine (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, P_{O₂}=5,4 bar en présence de 0,3 g de catalyseur Mn-Ti-O.

Finalement, les différents catalyseurs Mn-Ti-O semblent se distinguer principalement par leur activité pour la dégradation de la méthylamine. Si on les compare, voici l'ordre du plus performant au moins performant :

Mn-Ti-O S.G.-A.I. > **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** > **Mn-Ti-O H.-Imp.** > **Mn-Ti-O Com.-Imp.**

Le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** qui se distingue des autres présente certaines caractéristiques différentes:

- ce catalyseur (Mn-Ti-O S.G.-A.I.) est le seul à présenter trois phases de TiO₂, (anatase, rutile et brookite). Il semblerait également que du manganèse soit en solution solide dans le TiO₂,
- l'analyse ATG montre une perte de masse bien plus linéaire que les autres catalyseurs confirmant un état différent du manganèse dans le catalyseur,
- le catalyseur usagé présente une composition relativement différente comparée au solide frais avec près de 20 % en moins de Mn et 1,1 % de Ni. (Cette variation de composition est bien plus importante que pour le solide Mn-Ti-O S.G.-Imp. qui après test contient 10 % en moins de Mn et 0,8 % de Ni).

Quant à la moins bonne performance du catalyseur **Mn-Ti-O Com.-Imp.**, elle peut peut-être être expliquée par:

- une modification importante des propriétés texturales du catalyseur usagé. En effet, la surface BET du composé usagé n'est plus que de 48 m² g⁻¹ pour 79 m² g⁻¹ pour le composé frais (bien que les autres catalyseurs présentent des modifications de leurs propriétés texturales, celles-ci ne sont pas aussi importantes),

- une taille des cristallites de TiO₂ bien plus importante (20 nm pour 9 nm pour **Mn-Ti-O S.G.-A.I.**)
- l'analyse ATG du solide usagé est très différente de celle du solide frais avec une perte de masse nettement moins importante qui reflète soit une importante perte de masse de Mn soit une modification importante de l'état du manganèse.

Les principaux facteurs pouvant donc peut-être influencer les performances catalytiques de dégradation de la méthylamine sont : l'état du manganèse dans le catalyseur (son degré d'oxydation, le fait que le manganèse soit (ou non) en solution solide dans TiO₂), la taille des cristallites, la/les phase(s) de cristallisation du TiO₂, la présence de nickel et la perte de manganèse lors du test.

IV. Conclusions

Des catalyseurs constitués d'oxydes de manganèse et de titane ont été préparés par voie sol gel et hydrothermale. Deux modes d'introduction du manganèse dans le solide ont été utilisés : (i) par imprégnation 'a posteriori' d'un support de TiO₂ avec une solution contenant le précurseur de manganèse et ensuite calcination et (ii) par introduction 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse.

Ces catalyseurs ont été évalués dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C sous 5,4 bar de pression partielle d'oxygène. Ils ont montré une activité significative pour la dégradation de la méthylamine dans ces conditions avec l'ordre suivant (du plus au moins performant) :

Mn-Ti-O S.G.-A.I. > Mn-Ti-O S.G.-Imp. > Mn-Ti-O H.-Imp. > Mn-Ti-O Com.-Imp.

Les différents produits de dégradation de la méthylamine sont les mêmes quel que soit le catalyseur, avec en solution des ions ammonium/de l'ammoniaque, des ions formiate/de l'acide formique, des ions nitrite et nitrate. En fin de réaction, les ions ammonium sont le produit majoritaire (car réfractaire) avec une sélectivité de l'ordre de 50 à 70 %. La fraction carbonée est totalement minéralisée en CO₂ et H₂O. La sélectivité initiale en ions ammonium et formiate n'étant pas totale, une autre voie de conversion de la méthylamine reste à identifier et représenterait au maximum 30 à 50 % de la conversion initiale de la méthylamine.

Des analyses sur les catalyseurs usagés ont montré que ceux-ci subissent des modifications importantes lors de leur utilisation pour la réaction d'OVHC de la méthylamine, notamment une perte partielle du manganèse (de 10 à 20 %) et une introduction de nickel (~1 %) provenant de la corrosion du réacteur.

Finalement, les principaux facteurs mis en évidence pouvant peut-être influencer les performances catalytique de dégradation de la méthylamine sont : l'état du manganèse dans le catalyseur (son degré d'oxydation, le fait que le manganèse soit (ou non) en solution solide dans TiO₂), la taille des cristallites, la/les phase(s) de cristallisation du TiO₂, la présence de nickel et la perte de manganèse lors du test.

Des tests de recyclage de ces catalyseurs sont à envisager afin de vérifier si après un cycle catalytique, ceux-ci sont sous une forme stabilisée ou s'ils subissent encore des modifications lors des cycles suivants.

Chapitre 4 – Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de la méthylamine en présence de catalyseurs Mn-Zr-O : Influence du mode de préparation du catalyseur

I. Synthèse des catalyseurs par voie sol gel

Une voie de synthèse sol gel a été explorée pour les composés à base de manganèse et zirconium [118]. La charge massique finale en manganèse visée est de 12 %. Deux modes d'insertion du manganèse ont été réalisés (i) par imprégnation du support **ZrO₂ S.G.** avec une solution aqueuse contenant un précurseur de manganèse: **Zr-Ti-O S.G.-Imp.** et (ii) par introduction 'ab initio' d'un précurseur de manganèse en même temps que le précurseur de zirconium lors de la synthèse : **Zr-Ti-O S.G.-A.I.** Les synthèses sont décrites en détail dans le Chpt. II - § I.3. Ces catalyseurs ont été comparés à un catalyseur de référence préparé par imprégnation d'une zircone commerciale : **Zr-Ti-O Com.-Imp.**

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1 Analyses élémentaires par ICP-OES

Les résultats des analyses élémentaires par ICP-OES des solides sont rassemblés dans le Tableau 21.

Tableau 21 Analyse élémentaire par ICP-OES des catalyseurs Mn-Zr-O.

	% Mn (poids)	
	Av.T.C.	Ap. T.C.
Mn-Zr-O Com.-Imp.	12,8	n-m
Mn-Zr-O S.G.-Imp.	11,7	n-m
Mn-Zr-O S.G.-A.I.	7,1	6,5

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique
et n-m=non mesuré

Lors du test catalytique, le catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. perd près de 10 % de sa charge massique initiale en manganèse.

II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X

II.2.1 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp.

La Figure 61 montre les diffractogrammes de rayons X de la zirconite commerciale et de ce support imprégné avant et après test catalytique. Le support seul est constitué essentiellement d'une phase de zirconite monoclinique (et d'un peu de zirconite de symétrie tétragonale) (Figure 62). L'encart de la Figure 61 semble montrer que cette dernière phase (tétragonale) n'est plus présente après imprégnation du catalyseur (et puis calcination) ni avant, ni après test catalytique (raie à $2\theta=30,2^\circ$ (1 0 1)). Une analyse par spectroscopie Raman permettrait de conclure sur la disparition de cette phase. La taille moyenne des cristallites de zirconite monoclinique est estimée à 9 nm pour tous les solides (Tableau 22).

Après imprégnation, on observe la phase β -MnO₂ (pyrolusite), la taille moyenne des cristallites est évaluée à 25-30 nm à l'aide de la raie $2\theta=37,3^\circ$ (1 0 1). Celle-ci n'a pas varié après test catalytique.

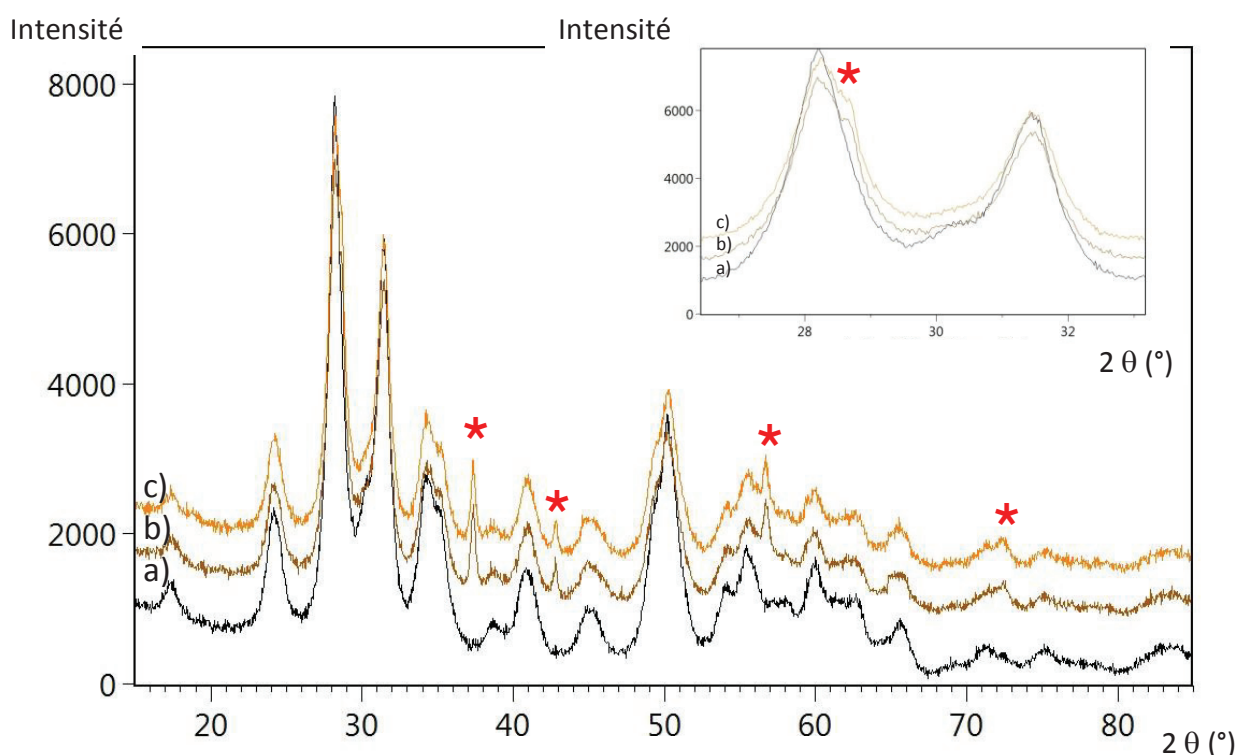


Figure 61 Diffractogrammes de rayons X pour:
 a) ZrO₂ Com., b) Mn-Zr-O Com.-Imp. (Avant test) et c) Mn-Zr-O Com.-Imp. (Après test).
 *: Raies caractéristiques de MnO₂ tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893).

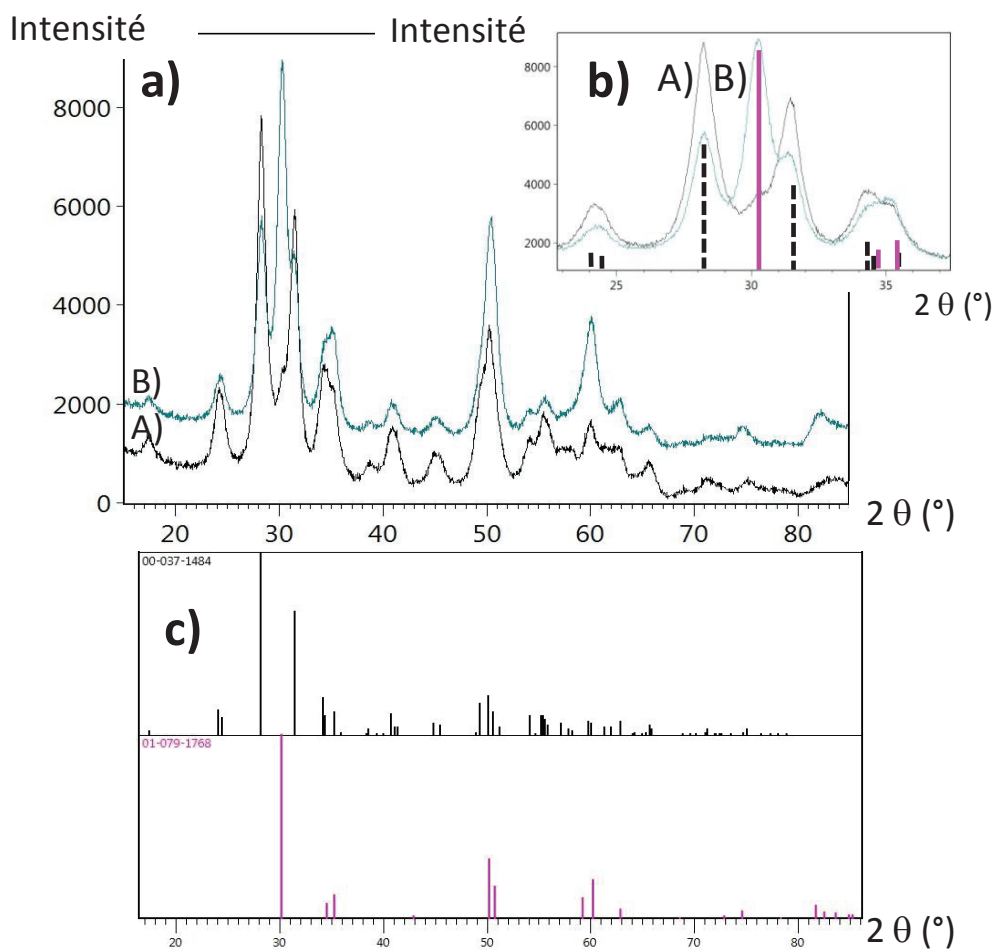


Figure 62 a) Diffractogrammes de rayons X pour: A) ZrO_2 Com.-Imp. et B) ZrO_2 S.G.-Imp. b) grossissement sur la zone $2\theta=23-38^\circ$ c) Fiche JCPDS 00-037-1484 : ZrO_2 monoclinique (Baddeleyite) et fiche JCPDS 01-079-1768 : ZrO_2 tétragonal.

Tableau 22 Estimation des tailles moyennes de cristallites de ZrO_2 , Mn_2O_3 et MnO_2 par la méthode de Scherrer pour les catalyseurs Mn-Zr-O

	ZrO_2 (t)	ZrO_2 (m)	Mn_2O_3 (c)	MnO_2 (t)
Taille cristallites (nm)	(1 0 1)	(1 1 1)	(2 2 2)	(1 0 1)
	($2\theta=30,2^\circ$)	($2\theta=31,5^\circ$)	($2\theta=32,9^\circ$)	($2\theta=37,3^\circ$)
ZrO_2 Com.	n-e	9	-	-
Mn-Zr-O Com.-Imp. ^a	-	9	-	25-30
Mn-Zr-O Com.-Imp. ^b	-	9	-	25-30
ZrO_2 S.G.	12	n-e	-	-
Mn-Zr-O S.G.-Imp. ^a	12	n-e	40-45	n-e
Mn-Zr-O S.G.-Imp. ^b	12	n-e	45-50	n-e
Mn-Zr-O S.G.-A.I. ^a	5	-	-	-
Mn-Zr-O S.G.-A.I. ^b	5	-	-	-

^a avant, ^b après test catalytique, n-e : non-estimées, t : tétragonal, m : monoclinique et c : cubique

II.2.2 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

La Figure 63 montre les diffractogrammes de rayons X de ZrO_2 S.G. et de ce même solide imprégné avant et après test catalytique. Le support de ZrO_2 S.G. seul présente principalement une phase tétragonale et en moins grande proportion une phase monoclinique de zircon (Figure 62). La taille moyenne des cristallites de la zircon tétragonale pour ZrO_2 S.G. et Mn-Zr-O S.G.-Imp. est estimée à 12 nm. Celle-ci n'évolue pas pour le solide usagé.

Après imprégnation et calcination, le manganèse cristallise, cette fois-ci, sous une phase Mn_2O_3 (bixbyite) majoritairement. Toutefois, une phase de pyrolusite est également identifiée par des raies de très faibles intensités. La phase Mn_2O_3 est légèrement plus cristallisée après test catalytique avec une taille moyenne de cristallites de 45-50 nm et 40-45 nm avant test.

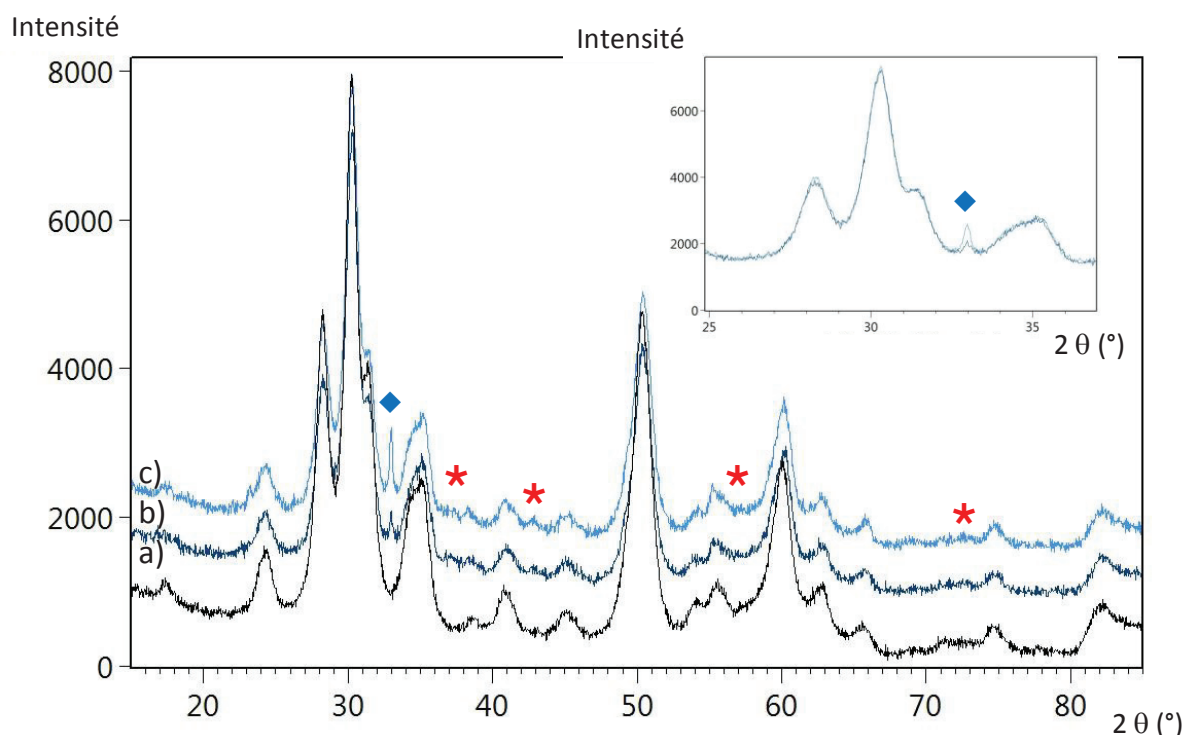


Figure 63 Diffractogrammes de rayons X pour:

a) ZrO_2 S.G., b) Mn-Zr-O S.G.-Imp (Avant test) et c) Mn-Zr-O S.G.-Imp. (Après test).

◆ : Raies caractéristiques de Mn_2O_3 cubique, bixbyite (fiche JCPDS : 04-007-0856) et

★ : raies caractéristiques de MnO_2 tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893).

b) Catalyseur 'ab initio'

La Figure 64 représente les diffractogrammes DRX du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. synthétisé avec incorporation 'ab initio' d'un précurseur de manganèse (avant et après test catalytique). Une seule phase de zircon avec une symétrie tétragonale (ou cubique) est

présente. Ces deux phases ne sont pas faciles à différencier, surtout que le composé n'est pas très cristallin. D'un point de vue thermodynamique, la phase tétragonale est plus stable que la phase cubique (§ III.1.1b)). Cependant certaines études (X. Jia et coll., F.C. Jentoft et coll., M. Valigi et coll.) ont montré que la phase cubique pouvait être stabilisée à température ambiante par introduction d'un autre ion métallique, tel que le manganèse, [143-145]. L'examen des largeurs des raies semble montrer que les raies à $2\theta=50$ et 60° sont doubles et qu'il s'agit donc d'une zirconite de géométrie tétragonale. La taille des cristallites de zirconite est estimée à 5 nm et n'évolue pas pour le solide usagé.

Aucune phase d'oxyde de manganèse n'est détectée. Cela peut être expliqué soit par une bonne dispersion de la phase active, soit par une substitution des ions zirconium par des ions manganèse (Mn^{3+} ou Mn^{4+}) dans le réseau de zirconite (solution solide) ou encore par le caractère amorphe de l'oxyde de manganèse. La deuxième hypothèse (la substitution) impliquerait très probablement un déplacement vers les grands angles des raies de la zirconite tétragonale ($R_i Mn^{4+}=0,53 \text{ \AA}$; $Mn^{3+}=0,58 \text{ \AA}$ à bas spin et $0,65 \text{ \AA}$ à haut spin; $R_i Mn^{2+}=0,67$ à bas spin et $0,83 \text{ \AA}$ à haut spin) et $Zr^{4+}=0,72 \text{ \AA}$ pour $NC=6$) [79, 146, 147]. Or on constate un léger déplacement de la raie (1 0 1) de $2\theta=30,2$ à $30,4^\circ$ [148]. L'observation de ce faible déplacement a été faite sur plusieurs échantillons et ne semble donc pas liée à un artefact dû à la préparation de l'échantillon. Ceci constitue un argument en faveur de la formation d'une solution solide Mn-Zr-O. Des observations similaires ont été faites par plusieurs auteurs [145, 149-152]. D'après ces études, la faible contraction de la maille cristallographique traduirait la formation d'une solution solide (avec environ 10 % de Mn), et la substitution d'une partie des ions Zr^{4+} par des ions plus petits comme Mn^{4+} ou Mn^{3+} . Le diffractogramme du solide usagé ne semble pas avoir évolué (encart Figure 64)

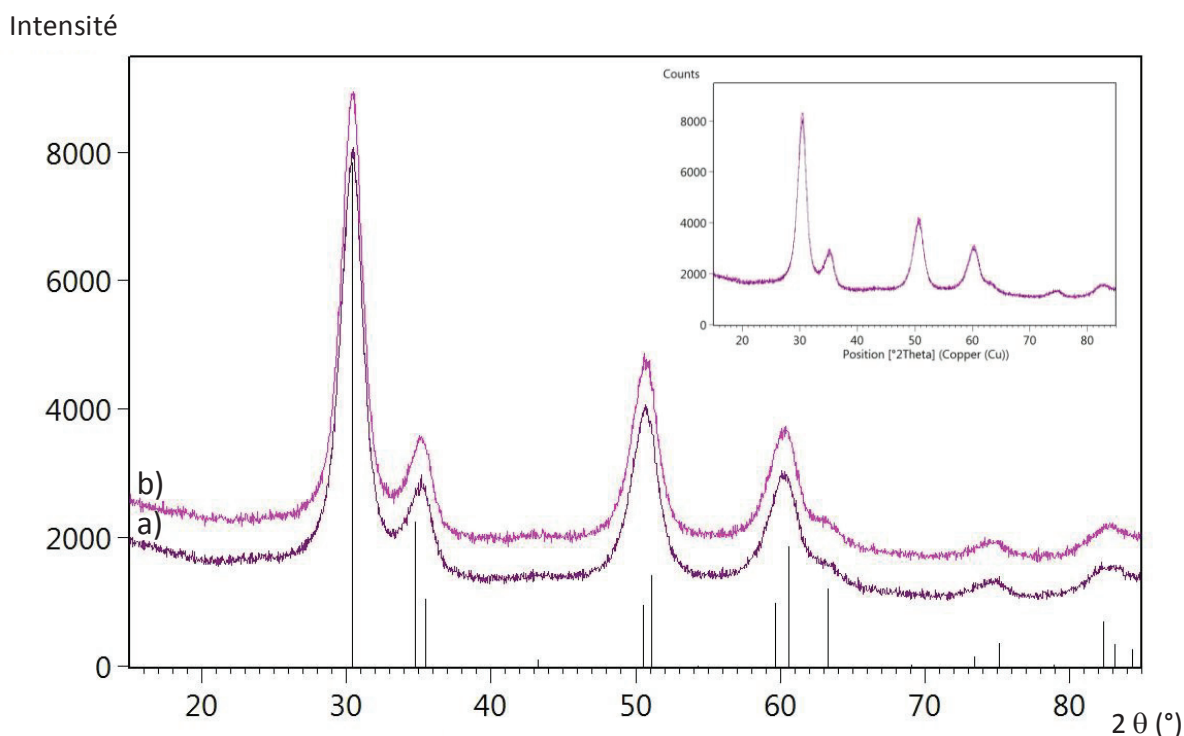


Figure 64 Diffractogrammes de rayons X pour:
a) Mn-Zr-O S.G.-A.I. (Avant test) et b) Mn-Zr-O S.G.-A.I. (Après test).
 Traits noirs : zircon de géométrie tétragonale (fiche JCPDS : 01-079-1768) .
 Encart : superposition du catalyseur avant et après test catalytique.

En résumé :

- Le catalyseur de référence est majoritairement constitué d'une phase de zircon monoclinique alors que le composé synthétisé par voie sol gel est quant à lui majoritairement constitué d'une phase tétragonale. Le solide dont l'introduction du manganèse est 'ab initio' ne présente qu'une phase tétragonale
- La β - MnO_2 , pyrolusite (tétragonale), est présente dans tous les catalyseurs imprégnés 'a posteriori' (surtout pour le catalyseur de référence : *Mn-Zr-O Com.-Imp.*). Une phase de Mn_2O_3 bixbyite est également détectée pour le catalyseur ZrO_2 S.G.-Imp. (c'est la phase majoritaire d'oxyde de manganèse).
- L'insertion 'ab Initio' du manganèse (*Mn-Zr-O S.G.-A.I.*) influence la cristallisation de ZrO_2 : une seule phase tétragonale de zircon est alors détectée. Le léger décalage de la raie (1 0 1) de la zircon tétragonale vers les plus grands angles pourrait traduire la substitution d'ions du zirconium par des ions manganèse (solution solide). Aucune phase d'oxyde de manganèse n'est détectée.
- Les catalyseurs après test ne semblent pas présenter de nouvelles phases cristallographiques.

II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption d'azote à -196°C

Les propriétés texturales (surface BET, volume et diamètre poreux moyens) des différents solides Mn-Zr-O sont rassemblées dans le Tableau 23 et sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

Tableau 23 Propriétés texturales des catalyseurs Mn-Zr-O.

Composé	% Mn (poids) ^a	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$		$V_{\text{poreux}} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$		$d_{\text{poreux moy.}} \text{ (nm)}$	
		Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.
ZrO ₂ Com.	-	126	-	0,21	-	6	-
Mn-Zr-O Com.-Imp.	12,8	89	80	0,14	0,13	6	6
ZrO ₂ S.G.	-	109	-	0,15	-	5	-
Mn-Zr-O S.G.-Imp.	11,7	72	71	0,1	0,09	5	5
Mn-Zr-O S.G.-A.I.	7,1	100	-	0,09	-	4	-

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique et

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test.

II.3.1 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à -196°C pour le support commercial et ce support imprégné, avant et après test catalytique, sont représentées sur la Figure 65.

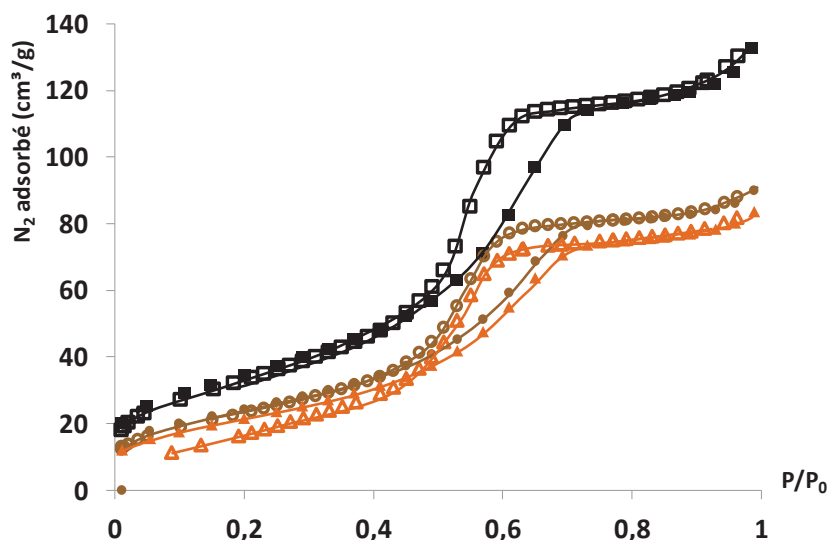


Figure 65 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour : ■ ZrO₂ Com., ● Mn-Zr-O Com.-Imp. (Avant test) et ▲ Mn-Zr-O com.-Imp. (Après test). Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Ces isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérèse de type H2, traduisant une structure mésoporeuse à large distribution de tailles de pores.

L'imprégnation du support commercial ZrO₂ Com. induit une nette diminution de la surface spécifique et du volume poreux moyen qui passe de 129 à 89 m² g⁻¹ et de 0,21 à 0,14 cm³ g⁻¹ respectivement. Le diamètre poreux moyen quant à lui, reste inchangé.

Le catalyseur usagé présente une très légère diminution de la surface spécifique (80 m² g⁻¹). Le volume poreux et le diamètre poreux moyens sont inchangés. Les propriétés texturales sont donc pour ce catalyseur peu influencées par les conditions expérimentales de test catalytique.

II.3.2 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

La Figure 66 montre les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote du ZrO₂ S.G. et celles de ce support imprégné ('a posteriori' par une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse et puis calciné), avant et après test catalytique.

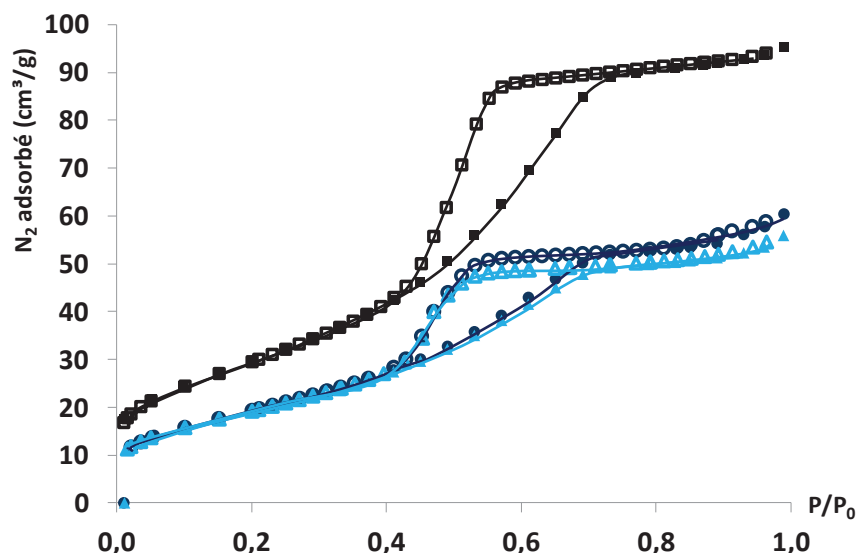


Figure 66 Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour:
 ■: ZrO₂ S.G., ● Mn-Zr-O S.G.-Imp (Avant test) et ▲ Mn-Zr-O S.G.-Imp. (Après test).
 Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Ces hystérèses sont, comme pour le composé de référence, caractéristiques de composés mésoporeux à large distribution de tailles de pores.

ZrO₂ S.G. présente une surface spécifique et un volume poreux de 109 m² g⁻¹ et 0,15 cm³ g⁻¹ respectivement, ce qui est légèrement inférieure à la zircone commerciale. Le diamètre poreux moyen est de taille similaire, 5 nm.

Lorsque ce support, ZrO₂ S.G., est imprégné 'a posteriori' et puis calciné, sa surface spécifique et son volume poreux moyen diminuent à 72 m² g⁻¹ et 0,10 cm³ g⁻¹ respectivement.

Les caractéristiques texturales de ce catalyseur après test catalytique sont inchangées.

b) Catalyseur 'ab initio'

La Figure 67 montre les isothermes de l'azote pour le solide Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant test catalytique.

Cette isotherme est de type IV. Ce solide présente une surface spécifique de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce qui est équivalent à celle du support ZrO_2 S.G. Le volume poreux moyen ($0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) est quant à lui, légèrement inférieur.

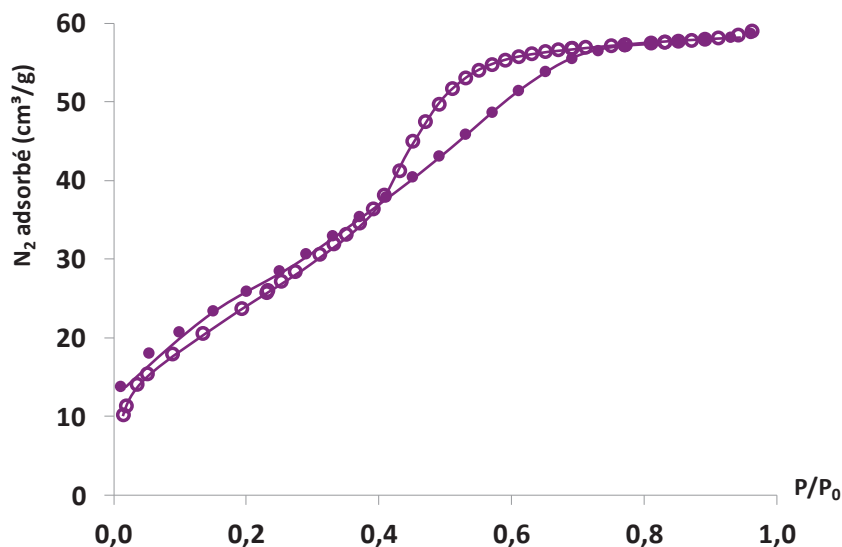


Figure 67 Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote à -196°C pour: ● Mn-Zr-O S.G.-A.I. (Avant test). Les symboles fermés représentent l'adsorption et les symboles ouverts la désorption.

Les évolutions du volume poreux en fonction des diamètres poreux (BJH) sont reprises en Annexe 11.

En résumé :

- Tous les solides étudiés présentent des isothermes caractéristiques de composés mésoporeux (avec une hystérèse de type IV).
- L'insertion de manganèse par imprégnation avec une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse et puis calcination induit une nette diminution de surface spécifique et du volume poreux comparé au support seul. Ce phénomène avait déjà été observé pour les catalyseurs Mn-Ti-O et cela est probablement dû à un phénomène de coalescence des plus petits pores sous l'effet du traitement thermique.
- L'insertion 'ab initio' du manganèse (Mn-Zr-O S.G.-A.I.) ne modifie pas la surface spécifique. Toutefois, le volume et le diamètre poreux moyens diminuent.
- Les caractéristiques texturales des catalyseurs usagés n'ont pas évolué.

II.4 Microscopie à balayage, MEB

Aucune modification morphologique importante n'apparaît sur les catalyseurs usagés, excepté pour le catalyseur synthétisé par la voie sol gel avec incorporation 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse (Figure 68). En effet, sur ce catalyseur après test catalytique, des aiguilles de taille micrométrique sont observées (Figure 68 f).

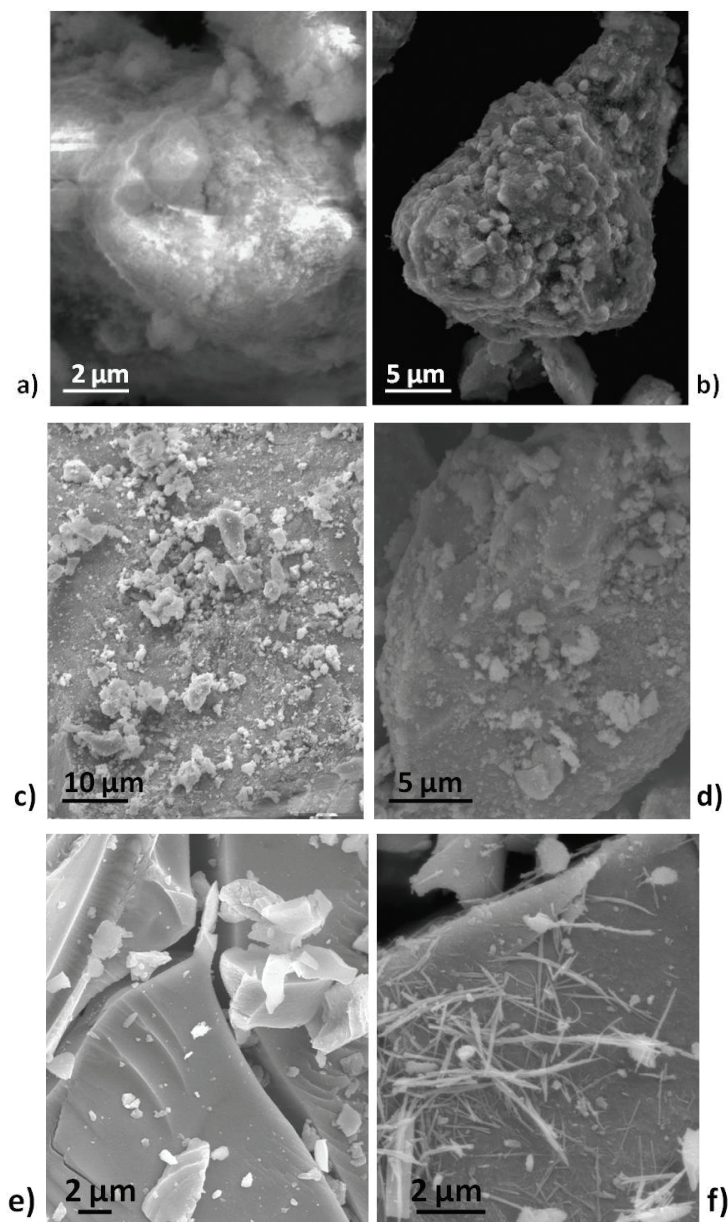


Figure 68 Images de microscopie à balayage des catalyseurs : Mn-Zr-O Com.-Imp. a) avant et b) après test, Mn-Zr-O S.G.-Imp. c) avant et d) après test et Mn-Zr-O S.G.-A.I. e) avant et f) après test.

II.5 Microscopie en transmission, MET

II.5.1 Catalyseurs Mn-Zr-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

• Avant test catalytique

Les images de microscopie en transmission du solide Mn-Zr-O S.G.-Imp. avant test catalytique montrent une texture mésoporeuse non organisée avec des cristallites de l'ordre de 10 nm (Figure 69). L'image haute résolution (Figure 69 c) permet d'identifier des cristallites de zirconie tétragonale et monoclinique. L'image b met en évidence la présence de gros cristaux hors de la mésostructure. Ceux-ci ont été identifiés, par mesure des distances interréticulaires, comme étant une phase de Mn_2O_3 (bixbyite, cubique, $d=0,38$ nm, plan (2 1 1)). Ce qui confirme les résultats d'analyse par DRX sur ce même solide. Le cliché de diffraction électronique confirme la présence de zirconie monoclinique et de bixbyite.

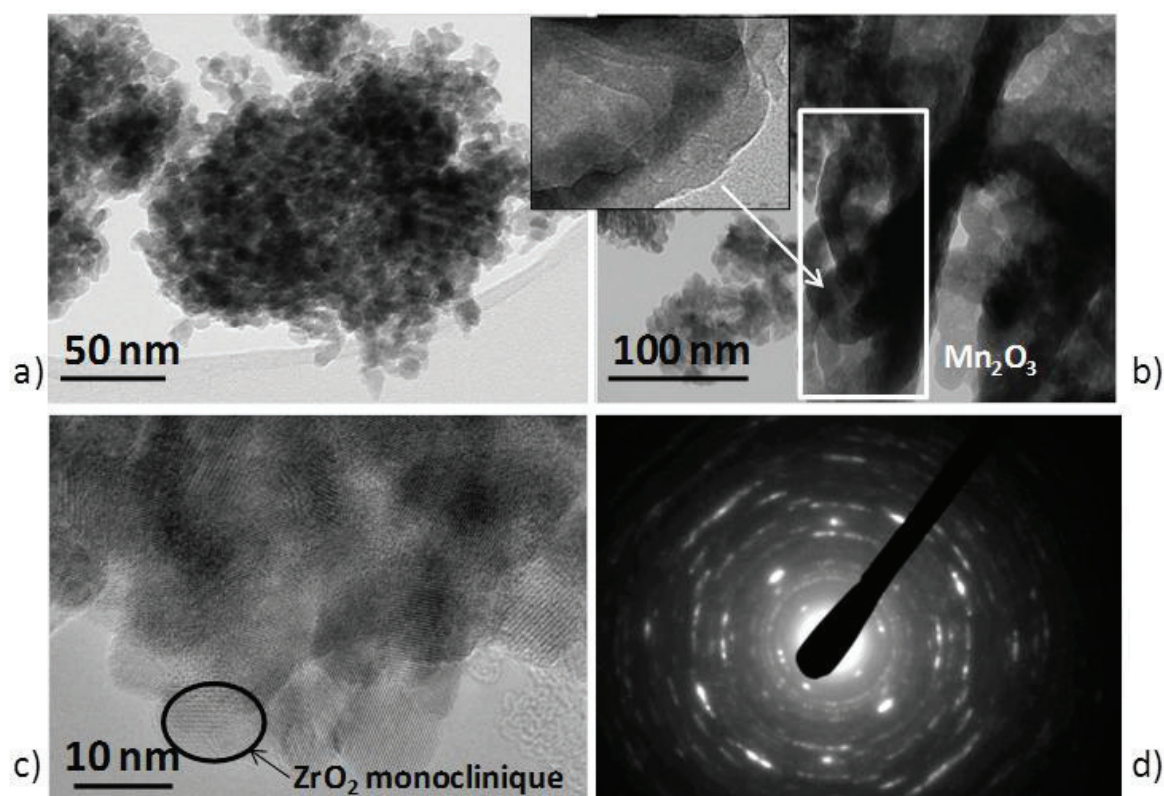


Figure 69 Clichés de MET et diffraction électronique du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-Imp. avant test catalytique

Une analyse EDX sur la zone encadrée sur la Figure 69 b confirme qu'il s'agit d'un oxyde de manganèse. En effet, le teneur en manganèse mesurée est de l'ordre de 85 % sur cette structure alors qu'elle est de 11 % en dehors de celle-ci (Annexe 14).

- Après test catalytique

Le composé Mn-Zr-O S.G.-Imp. usagé montre, en plus d'une texture mésoporeuse, une autre phase non poreuse (Figure 70 a). Une image haute résolution de la partie non poreuse est visible sur la Figure 70 b. La distance des plans interréticulaires est de 0,38 nm, ce qui est cohérent avec une phase de bixbyite (fiche JCPDS : 04-007-0856).

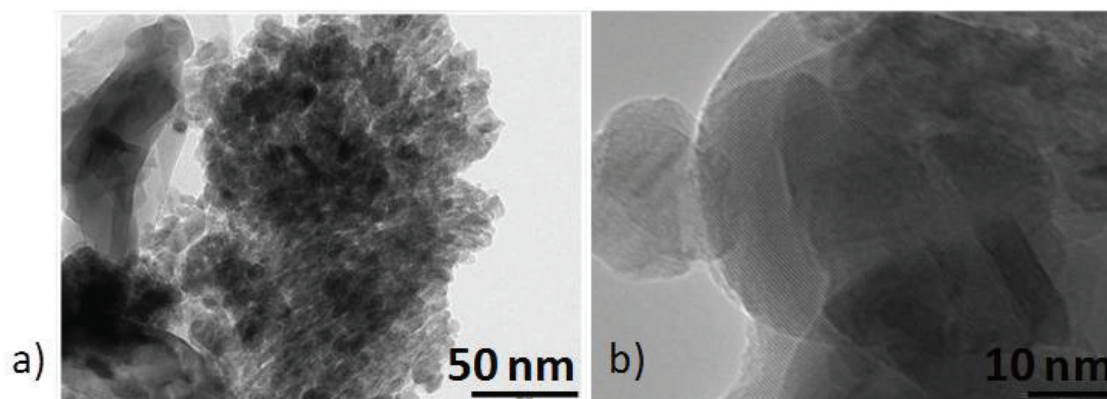


Figure 70 Clichés de MET du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-Imp. après test catalytique

L'analyse EDX sur cette partie non poreuse confirme que celle-ci est constituée d'un oxyde de manganèse (avec une teneur en manganèse est de 57 % alors que celle-ci est de 7 % sur la structure mésoporeuse) (Annexe 14).

b) Catalyseur 'ab initio' avant test

L'analyse par microscopie électronique en transmission du composé Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant test catalytique met en évidence la structure mésoporeuse du composé (Figure 71). La diffraction électronique montre la présence de zircone tétragonale peu cristallisée (fiche JCPDS 01-079-1768).

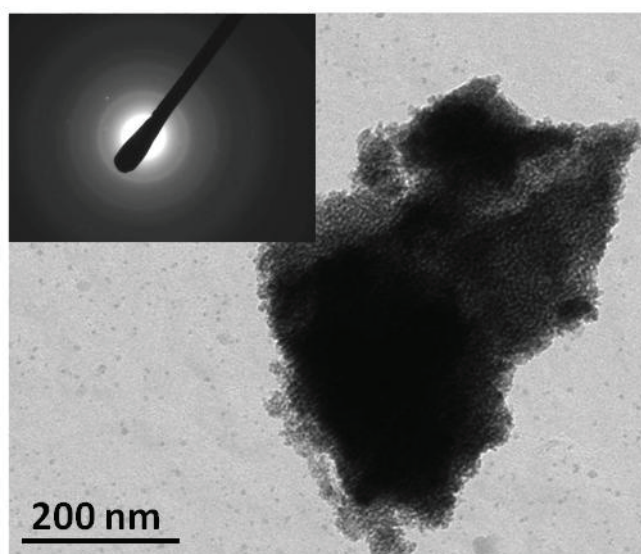


Figure 71 Clichés de MET et diffraction électronique du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant test catalytique

Des clichés sur ce composé après 2 ans de stockage révèlent l'apparition de cristaux en forme d'aiguilles hors de la mésostructure (Figure 72 a).

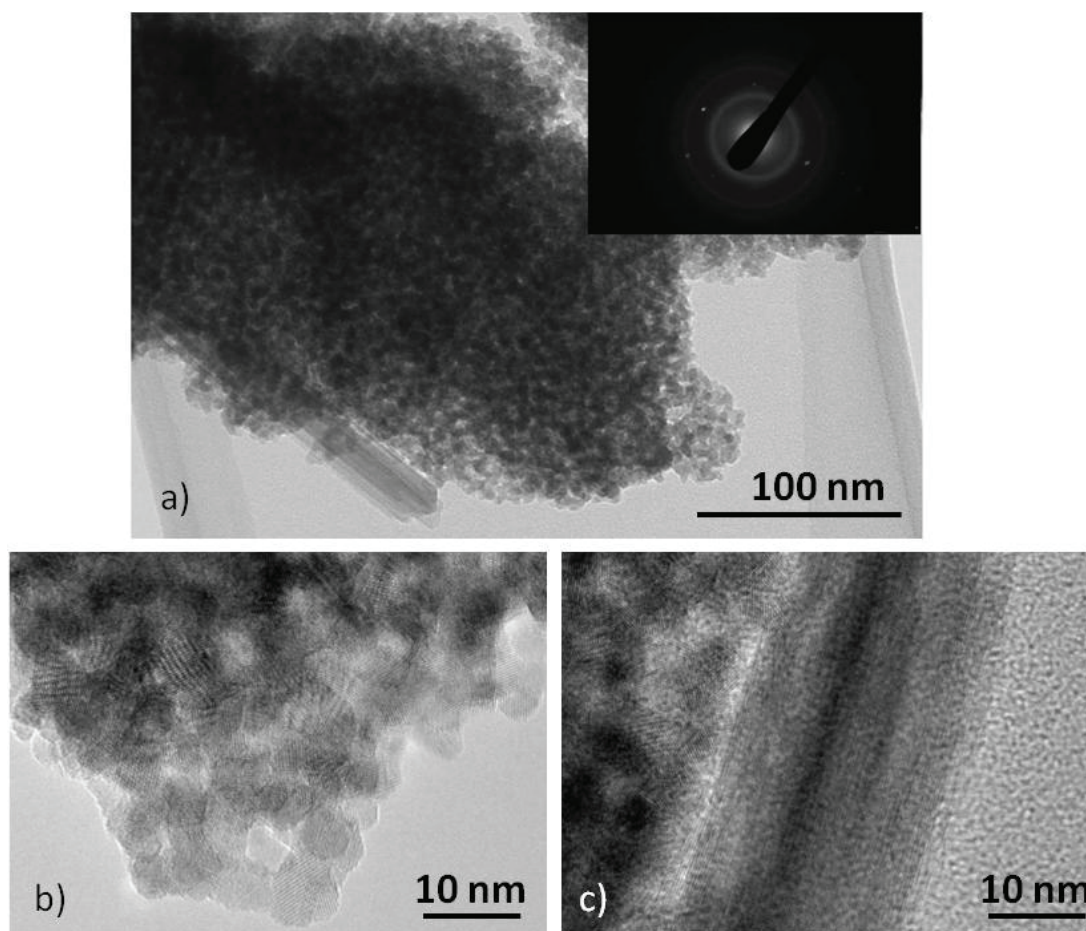


Figure 72 Clichés MET et diffraction électronique du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant test catalytique après 2 ans de stockage

Une analyse EDX a sur la structure en forme d'aiguille montre qu'il s'agit d'un oxyde de manganèse (49 % de manganèse) (Figure 72 c -Annexe 14). Les distances entre les plan interréticulaires de l'aiguille ont été mesurées (0,34 nm) et sont compatibles avec la présence d'une phase manganite ($\text{MnO}(\text{OH})$) (fiche JCPDS : 04-010-4788).

La Figure 72 b montre des cristallites de zircone tétragonale ($d=0,29$ nm) dont la taille est estimée à 5 nm.

II.6 Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles

II.6.1 Références de ZrO₂

Une analyse ATG/ATD a été réalisée sur une zircone tétragonale de référence et est représentée sur la Figure 73. A 600°C, une perte de masse accompagnée d'un signal exothermique en ATD pourrait montrer la transition de phase de la zircone tétragonale en zircone monoclinique [153].

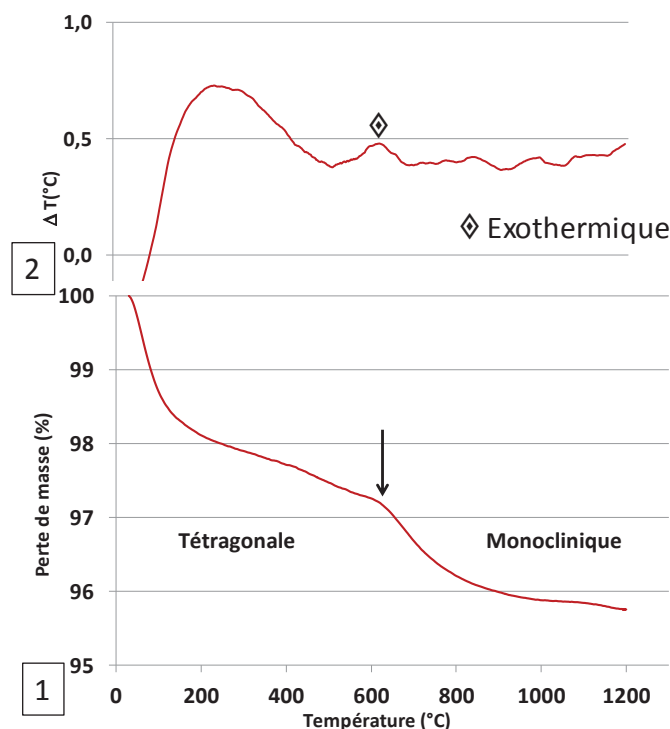


Figure 73 Mesures 1) ATG et 2) ATD de ZrO₂ tétragonale de référence

II.6.2 Comparaison des catalyseurs Mn-Zr-O avant test catalytique

Les analyses ATG/ATD des différents solides Mn-Zr-O avant et après test catalytique sont représentées à la Figure 74.

Seul le catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** présente deux paliers distincts à 505 ($\Delta m=1,6$ %) et 825°C ($\Delta m=0,6$ %) traduisant les deux étapes de réduction du manganèse. Celles-ci semblent décalées par rapport à la référence MnO₂ (Figure 48).

Les autres catalyseurs présentent une perte de masse en fonction de la température plus linéaire. Pour le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** des paliers peu définis à 530 et 990 °C sont observés.

Quasiment aucun palier n'est observé pour le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** L'absence de palier de réduction caractéristique du manganèse est à relier à l'absence d'oxyde de manganèse 'libre' et à l'existence d'une solution solide de manganèse dans la zircone.

L'analyse par DRX sur les résidus après analyse ATG des catalyseurs montre la présence de deux phases cristallographiques, la zircone monoclinique et Mn_3O_4 (Hausmannite, tétragonale)

II.6.3 Catalyseur de référence : Mn-Zr-O Com.-Imp.

Le catalyseur de référence, **Mn-Zr-O Com.-Imp.** usagé présente toujours deux pertes de masses distinctes liées à la réduction du manganèse (Figure 74 A). Toutefois, ces pertes de masse sont décalées vers de plus hautes températures, 555 et 945°C. La dernière réduction présente une perte de masse moins importante ($\Delta m=0,4\%$) et est plus étalée, ce qui traduit très probablement une perte de manganèse lors du test catalytique (ou une diminution de la teneur en Mn (IV)).

II.6.4 Mn-Zr-O S.G.-Imp. avant et après test catalytique

La perte de masse mesurée en ATG sur le catalyseur Mn-Zr-O S.G.-Imp. usagé est plus linéaire en comparaison au catalyseur avant test (Figure 74 B). On distingue à peine deux paliers (à 530 et 990 °C). La perte de masse finale est nettement moins importante ($\Delta m=5,1$ pour 5,8 % avant), traduisant très probablement une perte très importante de manganèse lors du test catalytique.

La DRX sur le résidu après analyse ATG/ATD du composé Mn-Zr-O S.G.-Imp. usagé montre que la phase de hausmannite (Mn_3O_4) est proportionnellement nettement moins présente dans le solide après test catalytique (Figure 71). Une raie à $2\theta=30,1^\circ$ est observée sur le diffractogramme du composé après test. Celle-ci pourrait être expliquée par la présence d'une phase contenant des métaux provenant de l'Hastelloy C22 comme par exemple, $NiCr_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ (fiche JCPDS : 01-071-0853).

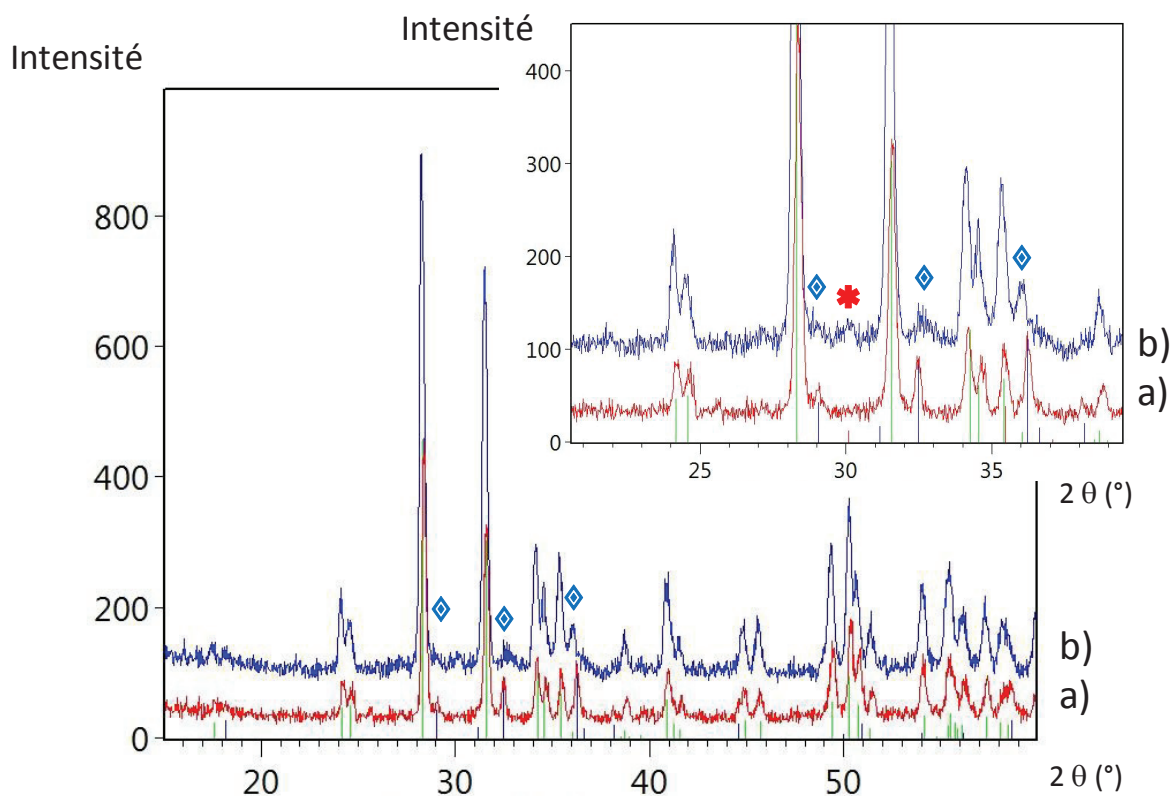


Figure 75 Analyse par DRX du solide Mn-Zr-O S.G.-Imp après analyse ATG. a) avant et b) après test catalytique. \diamond Raies caractéristiques de Mn_3O_4 Hausmannite, tétragonale (fiche JCPDS : 01-089-4837) et $*$ raie à $2\theta=30,1^\circ$.

En résumé :

- La zircone témoin (tétragonale) présente un signal exothermique et une perte de masse à 600°C pouvant traduire la transition de phase de la zircone tétragonale à la zircone monoclinique.
- Après analyses ATG/ATD tous les composés avant test présentent une phase Mn_3O_4 (Hausmannite, tétragonale) alors que les solides usagés ne présentent que partiellement (voire pas du tout) cette même phase et semblent présenter une autre forme plus complexe contenant du manganèse. Cette diminution de la proportion d'Hausmannite traduit une perte (ou transformation de l'état) de manganèse du catalyseur lors du test. La raie à $2\theta=30,1^\circ$ est détectée sur les catalyseurs (sol-gel) après test est probablement caractéristique de la cristallisation de l'oxyde de manganèse en présence de métaux de l'Hastelloy C22.
- L'analyse ATG du catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** usagé est similaire à celle avant test avec deux étapes de réduction distinctes.
- La perte de masse pour les autres solides est plus linéaire
- La perte de masse finale des catalyseurs après test est moins importante pour tous les catalyseurs, principalement pour les solides **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** Cette observation reflète une diminution de la quantité de manganèse (ou une transformation de l'état de celui-ci). La perte de manganèse est confirmée par analyse ICP-OES (~9 % Mn pds.) pour le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**

En conclusion,

- Les catalyseurs subissent d'importantes modifications lors des tests catalytiques, notamment une perte de manganèse (ou une diminution du Mn IV). Une partie de l'oxyde de manganèse semble s'être associée avec les métaux constituant l'Hastelloy C22.

II.7 Discussion

II.7.1 Avant test catalytique

Une voie de synthèse sol gel a été utilisée pour la préparation des catalyseurs. Le manganèse a été introduit soit (i) 'a posteriori' par imprégnation du support mésoporeux de ZrO₂ avec une solution contenant le précurseur de manganèse, soit (ii) par insertion 'ab initio' d'un précurseur de manganèse lors de la synthèse. Ces solides ont été comparés à un catalyseur de référence, un support commercial de ZrO₂ imprégné, Mn-Zr-O Com.-Imp.

Le support commercial de ZrO₂ est majoritairement cristallisé sous une phase de monoclinique alors que la zircone synthétisée par voie sol gel présente principalement la phase tétragonale.

Lorsque du manganèse est introduit 'ab initio', seule une phase tétragonale de zircone est identifiée. Toutefois un décalage des raies est observé et traduit la substitution de certains ions du zirconium par des ions du manganèse dans la maille cristalline. Aucune phase d'oxyde de manganèse n'est identifiée.

Lorsque le manganèse est introduit 'a posteriori' par imprégnation du support et puis calcination, une phase β -MnO₂ est identifiée lorsqu'il s'agit du support commercial et une phase de bixbyite, Mn₂O₃ est identifiée lorsqu'il s'agit du support préparé par voie sol gel.

Concernant les propriétés texturales, les solides obtenus sont mésoporeux avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 70-100 m² g⁻¹, des volumes poreux moyens de 0,1-0,15 cm³ g⁻¹ et des diamètres poreux moyens de 4-6 nm.

L'insertion 'ab initio' du manganèse donne lieu à un solide avec des caractéristiques texturales proches du composé sans manganèse alors que lorsque le manganèse est introduit 'a posteriori' par imprégnation et calciné, la surface spécifique diminue comparé au support seul.

Les images de MET du catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. avant test montrent une texture mésoporeuse avec une porosité inter particulaire. Les clichés sur ce même solide stocké deux ans montrent la présence d'aiguilles de manganite. Les images du composé Mn-Zr-O S.G.-Imp. montrent également une texture mésoporeuse avec des tailles moyennes de cristallites de zircone de 10 nm ainsi que des cristaux de bixbyite (Mn₂O₃).

Les analyses ATG/ATD mettent en évidence les différentes étapes de réduction liées à la présence d'oxyde de manganèse (ainsi que la transition de phase de ZrO_2 à géométrie tétragonale en celle à géométrie monoclinique). Les solides après analyse sont constitués d'une phase cristalline de ZrO_2 (monoclinique) et d'une phase de Mn_3O_4 (tétragonale). La comparaison des analyses ATG/ATD des différents catalyseurs avant test, et la présence de 'marches de réduction' permet d'avoir des informations sur la répartition du manganèse dans le solide.

II.7.2 Après test catalytique

L'analyse par DRX des solides usagés ne montre pas d'évolution significative. Aucune nouvelle phase n'est identifiée après test.

Aucune modification significative des paramètres texturaux n'est observée.

Les images de microscopies à balayage ne montrent pas de modification morphologique importante. Seule exception, le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** montre des aiguilles de taille micrométrique.

Les images de microscopie en transmission sur le solide **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** après test montrent la présence de cristaux de Mn_2O_3 .

La comparaison des analyses ATG/ATD sur les solides avant et après test met en évidence des changements sur les catalyseurs usagés, notamment une perte de la charge en manganèse lors des tests (ou un changement de son état) ainsi que des modifications de la cristallisation de l'oxyde de manganèse induite par la proximité d'autres éléments.

En conclusion, des solides mésoporeux de zircone tétragonale et monoclinique ont été obtenus. Si le catalyseur est supporté, une phase de $\beta-MnO_2/Mn_2O_3$ est observée. Lorsque le manganèse est introduit 'ab initio' lors de la synthèse, celui-ci est inséré dans le réseau cristallin de la zircone tétragonale. Les conditions expérimentales de test induisent des modifications sur les catalyseurs (notamment une perte de manganèse et/ou une modification de son état). Toutefois, les propriétés texturales des catalyseurs sont préservées.

III. Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine

III.1 Evolution des concentrations des espèces en solution en fonction du temps

L'OVHC d'une solution de méthylamine à 30 mmol L^{-1} à 190°C sous 50 bar de pression totale et en présence de 0,3 g de catalyseur a été étudiée sur des catalyseurs Mn-Zr-O dans le but de comparer l'influence de la nature du support. L'influence de la voie d'insertion du manganèse lors de la synthèse sol gel a également été étudiée.

Les évolutions de la concentration relative en méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs : **Mn-Zr-O Com.-Imp.**, **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** sont représentées sur la Figure 77. Les activités initiales sont données dans le Tableau 24.

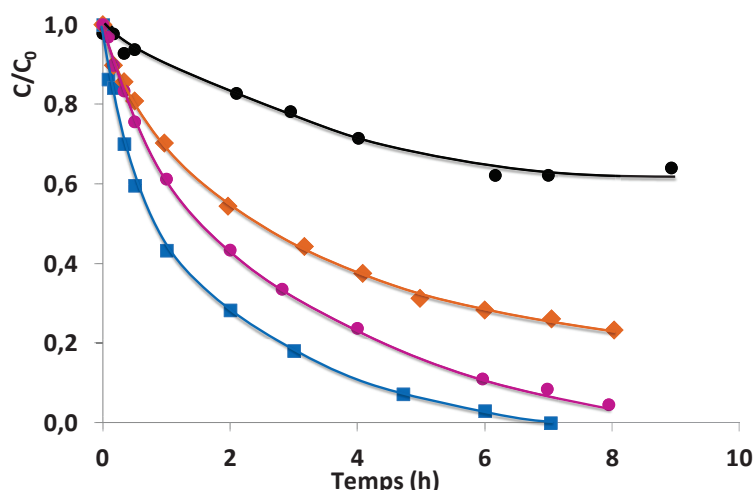


Figure 77 Evolution des concentrations relatives (C/C_0) de la méthylamine en fonction du temps: ● sans catalyseur, ◆ Mn-Zr-O Com.-Imp., ● Mn-Zr-O S.G.-A.I. et ■ Mn-Zr-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Zr-O).

Tableau 24 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Zr-O).

Mn-Zr-O	% Mn (pds.) ^a	v_0 ($\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$) ^b	v_0 ($\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Mn}}^{-1}$) ^b
Com.-Imp.	12,8	5,7	45
S.G.-Imp.	11,7	11,5	98
S.G.-A.I.	7,1	7,0	98

^aValeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

^bvitesses calculées sur 0,5 h

Comme les catalyseurs Mn-Ti-O, ces composés sont actifs dans l'OVHC de la méthylamine. Si on considère la vitesse exprimée par gramme de catalyseur, le catalyseur le plus actif est celui synthétisé par voie sol gel et imprégné 'a posteriori' (**Mn-Zr-O S.G.-Imp.**)

avec une activité initiale de $11,5 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata.}}^{-1}$. Toutefois, il faut noter que ce catalyseur est bien plus chargé en manganèse que celui préparé par incorporation 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse. Il est donc plus correct de comparer les activités initiales exprimées par gramme de manganèse et dans ce cas, les deux catalyseurs synthétisés par voie sol gel présentent des activités initiales identiques ($98 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1}$). Par comparaison avec les vitesses initiales calculées pour les catalyseurs de nature Mn-Ti-O (Tableau 18), ces catalyseurs Mn-Zr-O sont au moins trois fois plus actifs pour la dégradation de la méthylamine par OVHC.

La dégradation catalytique de la méthylamine en présence de ces catalyseurs conduit, comme pour les catalyseurs Mn-Ti-O, à la production d'ions ; NH_4^+ , HCOO^- , NO_3^- et NO_2^- en solution aqueuse.

La Figure 78 a montre l'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps.

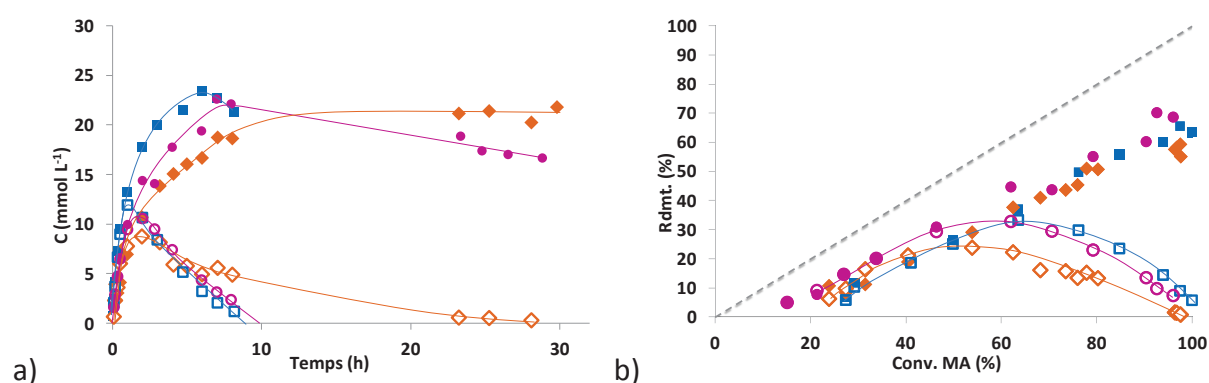


Figure 78 a) Evolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps b) Evolution des rendements en ions ammonium et formiate en fonction de la conversion en MA :
 ◆ NH_4^+ , ◇ HCOO^- : Mn-Zr-O Com-Imp. ; ● NH_4^+ , ○ HCOO^- : Mn-Zr-O S.G.-A.I.; ■ NH_4^+ , □ HCOO^- : Mn-Zr-O S.G.-Imp. (---) sélectivité totale. **Rem.** : Du fait d'une fuite sur le réacteur, la réaction avec Mn-Zr-O S.G.-Imp. n'a pas pu être poursuivie au-delà de 8 h. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $\text{PO}_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Zr-O).

Durant les premières heures de réaction, la concentration en ions ammonium augmente rapidement et atteint des concentrations de l'ordre de 20 à 25 mmol L^{-1} (après 6 h de réaction). Cette évolution en début de réaction est quasiment la même pour tous les catalyseurs. Il faut noter que cette concentration maximale n'est que de l'ordre de 10 à 15 mmol L^{-1} dans le cas des catalyseurs Mn-Ti-O. Après 6-7 h de réaction, deux comportements sont observés : (i) pour les catalyseurs **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**, la concentration en ions ammonium atteint un maximum puis diminue ensuite (pour atteindre un plateau de concentration voisine de 17 mmol L^{-1} dans le cas de **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**) (ii) dans le cas du catalyseur **Mn-Zr-O Com-Imp.**, la concentration en ions ammonium continue

d'augmenter légèrement jusqu'à 30 h de réaction. Ces observations sont à relier avec le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine. En effet, une diminution de la concentration en NH_4^+ ne semble possible qu'après une dégradation totale de la méthylamine (environ 7 h pour **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et 8 h pour **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**). Dans le cas des catalyseurs à base de Mn-Ti-O, seul le catalyseur **Mn-Ti-O S.G.-A.I.** permettait une dégradation totale de la méthylamine en approximativement 15 h. Toutefois, contrairement au cas présent, la concentration en ions ammonium ne varie plus, même après dégradation complète de la méthylamine. La nature du support catalytique, TiO_2 ou ZrO_2 , semble donc influencer la conversion successive des ions ammonium. Toutefois cette conversion n'est possible qu'après dégradation complète de la méthylamine (compétition d'adsorption) et semble s'arrêter après conversion d'environ 5 mmol L^{-1} (**Mn-Zr-O S.G.-A.I.**).

Les rendements en ions ammonium en fonction de la conversion en méthylamine évoluent de manière constante. La sélectivité en ions ammonium est donc également constante tout au long de la réaction et est voisine de 45-50 % (Figure 78b). Ainsi, même si les catalyseurs possèdent des activités différentes pour la dégradation de la méthylamine, aucun impact direct la sélectivité en ions ammonium n'est observé.

En tout début de réaction, les ions formiate sont formés en quantité équimolaire à avec les ions ammonium. Leur concentration atteint approximativement 10 mmol L^{-1} . Au-delà de ce temps, la concentration diminue et les ions formiate sont complètement minéralisés en CO_2 et H_2O après 8-10 h de réaction pour **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** et 24 h pour **Mn-Zr-O Com.-Imp.** De nouveau, on distingue deux profils différents : (i) pour les catalyseurs préparés par voie sol gel, le rendement en ions formiate en fonction de la conversion de la méthylamine ne semble diminuer qu'après une conversion de celle-ci de l'ordre de 60 % alors que dans le cas du support commercial imprégné, le rendement diminue pour une valeur de conversion de la méthylamine plus faible, d'environ 50 % (Figure 78b). Toutefois, à 100 % de conversion de la méthylamine, les ions formiate sont totalement minéralisés quel que soit le catalyseur.

Les sélectivités pour une conversion de la méthylamine d'environ 80 % sont rassemblées dans le Tableau 25.

Tableau 25 Sélectivités pour les produits en solution de dégradation de la MA par OVHC
 ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Zr-O Imp.).

Mn-Zr-O	Conv. MA (%)	$S_{NH_4^+}$ (%)	S_{HCOO^-} (%)	$S_{NO_2^-}$ (%)	$S_{NO_3^-}$ (%)
Com.-Imp.	80,3	63	17	0,3	1,2
S.G.-Imp.	76,2	65	39	0,4	-
S.G.-A.I.	79,2	70	29	0,4	0,6

Les ions nitrite et nitrate sont détectés à de très faibles concentrations, inférieures à 1 mmol L^{-1} (Figure 79). La concentration en ions nitrite ne semble guère varier au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Celle-ci diminue au-delà de 8 h de réaction pour le catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** alors qu'elle augmente légèrement pour le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** et que ces ions sont à peine détectés pour **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** La concentration en ions nitrate augmente tout au long de la réaction pour les catalyseurs **Mn-Zr-O Com.-Imp.** et **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**

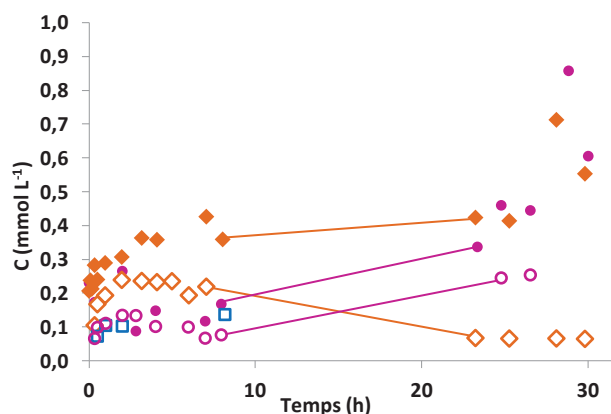


Figure 79 Evolution des concentrations en ions nitrate et nitrite en fonction du temps :
 ◆ NO_3^- , ◇ NO_2^- : Mn-Zr-O Com.-Imp., ● NO_3^- , ○ NO_2^- : Mn-Zr-O S.G.-A.I. et
 □ NO_2^- : Mn-Zr-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$,
 $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Zr-O Imp.).

Après 30 h de réaction, 65 à 70 % de l'azote initialement introduit sous forme de méthylamine a été converti en produits azotés en solution, principalement des ions ammonium. Par différence, nous considérons donc que 30 à 35 % de l'azote initial a été converti en azote moléculaire. Ce résultat est légèrement supérieur à celui obtenu avec les catalyseurs Mn-Ti-O. En ce qui concerne la fraction carbonée, aucun produit carboné en solution n'est détecté après 30 h de réaction. La totalité du carbone initialement introduit a donc été minéralisée en CO_2 (et H_2O).

Comme dans le cas des catalyseurs Mn-Ti-O, une seconde voie de conversion directe de la méthylamine en produits azotés et carbonés gazeux est envisagée. Cette voie correspondrait à 30-35 % de la conversion de la méthylamine (zone grisée Figure 80), ce qui représente une proportion légèrement plus importante que pour les catalyseurs Mn-Ti-O.

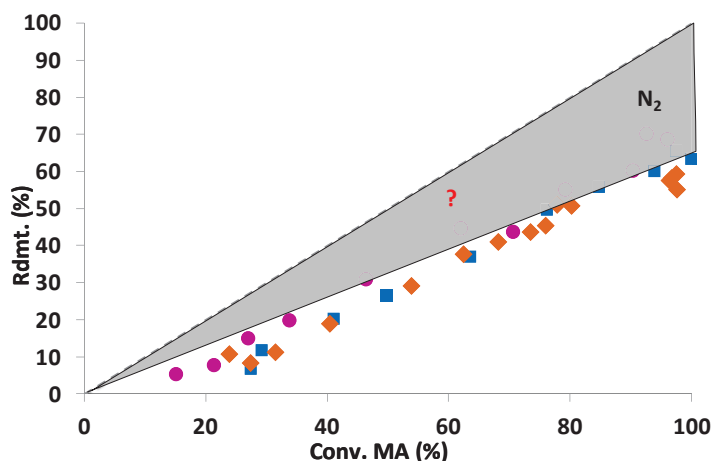


Figure 80 Evolution des rendements en ions ammonium en fonction de la conversion en MA :
 ◆ NH_4^+ , ◇ HCOO^- : Mn-Zr-O Com-Imp., ● NH_4^+ , ○ HCOO^- : Mn-Zr-O S.G.-A.I. et ■ NH_4^+ , □ HCOO^- : Mn-Zr-O S.G.-Imp. (---) sélectivité totale. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $\text{PO}_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Zr-O.

Comme pour les catalyseurs Mn-Ti-O, le calcul de rendement en ions ammonium ne tient pas compte de l'ammoniac en phase gaz et donc la voie de conversion de la méthylamine menant directement à l'azote moléculaire est certainement surévaluée.

L'évolution du pH en fonction du temps pour chaque échantillon est indiquée sur la Figure 81. Cette évolution est la même que celle observée pour les catalyseurs Mn-Ti-O. Le pH est de 11,5-11,7 en début de réaction et de 9,7-9,9 après 8 h de réaction. Il n'évolue guère par la suite. Le pH de la solution mesuré après refroidissement du réacteur (symboles ouverts) est inférieur de 1 à 2 unités de pH. Cette chute de pH est à relier au refroidissement de la phase gazeuse et à la condensation des espèces gazeuses condensables, notamment le dioxyde de carbone en hydrogénocarbonate.

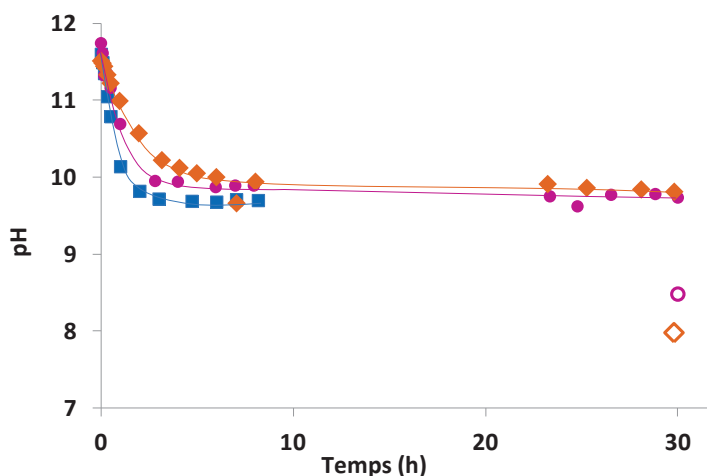


Figure 81 Evolution du pH en fonction du temps :
 ◆ 190°C , ◇ T.A. : Mn-Zr-O Com-Imp., ● 190°C , ○ T.A. Mn-Zr-O S.G.-A.I., ■ 190°C Mn-Zr-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $\text{PO}_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Zr-O Imp.).

III.2 Lixiviation

Des analyses ICP-OES ont été réalisées sur les échantillons liquides et n'ont pas détecté d'ions des éléments Zr et Mn à des concentrations supérieures à 0,1 mg L⁻¹.

III.3 Discussion

Les catalyseurs Mn-Zr-O sont actifs dans l'OVHC de la méthylamine. Ils le sont même plus que les catalyseurs Mn-Ti-O. Les catalyseurs préparés par voie sol gel dégradent complètement la méthylamine en 7-9 h de réaction alors que près de 30 h sont nécessaires pour le catalyseur de référence Mn-Zr-O. Le mode d'insertion du manganèse dans/sur le catalyseur synthétisé par voie sol gel ne semble pas influencer l'activité de dégradation de la méthylamine lorsque celle-ci est exprimée par gramme de manganèse.

En solution, les produits de dégradation de la méthylamine sont identiques à ceux identifiés avec les catalyseurs Mn-Ti-O. Quels que soient le catalyseur et la conversion de la méthylamine, la sélectivité en ions ammonium est quasiment constante, 65-70 %. La concentration en ions ammonium diminue de quelques mmol L⁻¹ après la dégradation complète de la méthylamine et passe d'environ 25 à 20 mmol L⁻¹ (avec le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.** mais elle atteint un plateau à 17 mmol L⁻¹). Cette conversion ultérieure des ions ammonium n'a pas été observée avec le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I. et serait donc propre à la nature du support zircone. Toutefois, il est difficile d'expliquer pourquoi cette conversion n'est que de quelques mmol L⁻¹ et pourquoi elle s'arrête ensuite à un plateau de concentration. Un phénomène d'empoisonnement du catalyseur par les ions ammonium n'est pas à exclure, même si aucune preuve n'a pu être apportée dans ce sens.

La partie carbonée de la méthylamine est totalement minéralisée en CO₂ et H₂O alors que seuls 30 à 35 % de l'azote initialement introduit sont minéralisés sous forme N₂.

Comme pour les catalyseurs Mn-Ti-O, une deuxième voie de conversion de la méthylamine est également envisagée. Celle-ci conduirait directement à la formation de composés azotés et carbonés allant dans la phase gaz et représenterait 30 à 35 % de la conversion initiale de la méthylamine.

Finalement, le catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** est donc nettement moins performant pour la dégradation de la méthylamine que les deux autres qui sont à peu près équivalents. Il est très difficile d'établir un lien entre les caractéristiques des différents solides et leur activité pour la dégradation de la méthylamine. En effet, ces solides sont tous très différents, le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** présente une phase de Mn₂O₃, celui préparé par voie sol gel avec introduction 'ab initio' de manganèse (**Mn-Zr-O S.G.-A.I.**) ne présente pas de phase

d'oxyde de manganèse et le manganèse semble être en solution solide dans la zircone tétragonale alors que le solide **Mn-Zr-O Com.-Imp.** quant à lui présente une phase de MnO₂. Il est donc difficile de savoir si la forme selon laquelle le manganèse a cristallisé joue un rôle sur l'activité du catalyseur. Le seul point similaire pour les deux catalyseurs préparés par voie sol gel est que la perte de masse en ATG est plus linéaire et que le solide **Mn-Zr-O Com.-Imp.** présente une perte avec des marches. L'état du manganèse semble donc plus proche pour les deux catalyseurs préparés par voie sol gel. En effet, il semble y avoir plus de Mn IV dans le catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** en comparaison aux deux autres catalyseurs.

IV. Conclusions

Des catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de zirconium ont été préparés par voie sol gel avec deux modes d'introduction du manganèse : (i) par imprégnation 'a posteriori' d'un support ZrO₂ avec une solution contenant le précurseur de manganèse et (ii) par introduction 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse.

Ces catalyseurs ont été évalués dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C sous 5,4 bar de pression partielle d'oxygène. Les catalyseurs préparés par voie sol gel ont montré une activité trois fois plus importante que les catalyseurs Mn-Ti-O pour la dégradation de la méthylamine avec une dégradation complète en 7-9 h dans les mêmes conditions. Le catalyseur de référence (Mn-Zr-O) est nettement moins performant avec une dégradation complète de la méthylamine en 30 h environ.

Les produits de dégradation de la méthylamine sont les mêmes que ceux identifiés avec l'utilisation des catalyseurs Mn-Ti-O.

Les ions ammonium s'accumulent dans le milieu réactionnel jusqu'à conversion complète de la méthylamine (adsorption préférentielle de la MA). Ensuite, une faible conversion de ceux-ci (quelques mmol L⁻¹) est observée (et un plateau de concentration est ensuite atteint pour le catalyseur **Mn-Zr-O S.G.-A.I.**)

En fin de réaction, la partie carbonée de la méthylamine est totalement minéralisée en CO₂ et H₂O alors que seuls 30 à 35 % de l'azote initialement introduit sont minéralisés sous forme N₂ et le reste est quasiment totalement sous forme d'ions ammonium.

Comme pour les catalyseurs Mn-Ti-O, une deuxième voie de conversion de la méthylamine est envisagée. Cette voie conduirait directement à la formation de composés azotés et carbonés allant dans la phase gaz et représenterait maximum 30 à 35 % de la conversion initiale de la méthylamine.

Des analyses sur les catalyseurs usagés ont montré que ceux-ci subissent des modifications dues aux conditions expérimentales du test catalytique, notamment une perte de manganèse et une association de l'oxyde de manganèse avec des éléments lixiviés constituant le réacteur. Toutefois, les propriétés texturales des catalyseurs sont préservées.

Finalement, le catalyseur **Mn-Zr-O Com.-Imp.** est donc nettement moins performant que les deux autres qui sont à peu près équivalents. Toutefois, il est très difficile d'établir un lien entre les caractéristiques des différents solides et leur performance catalytique pour la dégradation de la méthylamine.

Chapitre 5 – Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de la méthylamine en présence de catalyseurs Mn-Ce-O : Influence du mode de préparation du catalyseur

I. Synthèse des catalyseurs

Dans ce chapitre, différents catalyseurs de nature Mn-Ce-O ont été évalués et comparés à un catalyseur de **référence**, une cérine commerciale imprégnée **Mn-Ce-O Com.-Imp.**

Une voie de synthèse ‘**précipitation-redox**’ décrite par *F. Arena et coll.* a été reproduite [42]. Le solide obtenu **Mn-Ce-O Redox-A.I.** par cette méthode est décrit comme une association de deux phases, une phase d’oxyde de manganèse et une phase de cérine, intimement mélangées à l’échelle des cristallites. Ce solide a été démontré actif dans l’OVHC du phénol par ce même auteur, *F. Arena* (chpt I - § II.3.1) [43].

Une voie de synthèse par **nanomoulage** dans de la silice mésoporeuse a été explorée afin d’obtenir des oxydes mésoporeux nanostructurés. Un moule de silice, SBA-15, de mésostructure hexagonale a été utilisé. Avec ce mode de synthèse il a été tenté de contrôler l’emplacement du manganèse. Soit (i) le support de cérine est préalablement moulé dans un moule de silice puis démoulé et imprégné par une solution contenant le précurseur de manganèse, un catalyseur supporté de type MnO_x/CeO_2 est alors obtenu **Mn-Ce-O SBA-15-Imp.**, soit (ii) les deux précurseurs (de cérium et de manganèse) sont mélangés dans une solution qui est nanomoulée par la suite et une solution solide avec substitution des ions cérium par des ions du manganèse dans la cérine cubique est alors obtenue **Mn-Ce-O SBA-15-A.I.** Via ce type de synthèse, une conservation (au moins partielle) de la mésostructure poreuse du moule de silice est espérée [154, 155].

Des synthèses par voie **solvothermale** en présences d’agents organiques structurants ont été examinées également. Cette voie de synthèse permet d’obtenir des solides avec des morphologies variées, comme des sphères poreuses de cérine. Deux synthèses ont été réalisées, en utilisant premièrement la polyvinylpyrrolidone (PVP) (**Mn-Ce-O PVP-A.I.**) et deuxièmement l’acide oléique comme agents structurants [112, 120, 156]. Dans cette approche solvothermale, le mode d’insertion du manganèse a également été étudié (‘*ab initio*’ ou par imprégnation ‘*a posteriori*’) ainsi que l’influence de la charge en manganèse sur les performances catalytiques par la préparation de catalyseur chargés à 9,8, 2,6 et 1,2 % en manganèse (poids) (**Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.** et **Mn-Ce-O Ac.Oléi.-Imp.**).

Toutes ces synthèses sont décrites dans le chpt. II - §I.4.

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1 Analyses élémentaires des solides par ICP-OES

Les analyses élémentaires des solides sont rassemblées dans le Tableau 26.

Tableau 26 Analyses élémentaires par ICP-OES des catalyseurs Mn-Ce-O.

	% Mn (poids)		% Cr (poids)	% Ni (poids)	% Mo (poids)
	Av.T.C.	Ap. T.C.	Ap. T.C.	Ap. T.C.	Ap. T.C.
Mn-Ce-O Com.-Imp.	12,9	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O Redox-A.I.	11,7	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O SBA-15-Imp.	10,3	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O SBA-15-A.I.	11,6	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp.	12,6	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	10,4	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O PVP-A.I.	9,2	n-m	n-m	n-m	n-m
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	9,8	9,1	n-d	0,7	0,3
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	2,6	2,9	n-d	0,7	0,6
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	1,2	1,1	n-d	0,6	0,8

	Rapport Mn/Ce	
	Av.T.C.	Ap. T.C.
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	0,151	0,149
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	0,036	0,043
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.	0,016	0,016

Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique, n-d = non détecté et n-m=non mesuré

Pour les catalyseurs usagés, dont l'analyse élémentaire a été réalisée, on observe une perte de manganèse de l'ordre de 5-10 % (mais les rapports Mn/Ce ne varient pas). Certains métaux constituant l'Hastelloy C22 sont également détectés, dont le nickel et le molybdène, à des teneurs massiques de l'ordre du pourcent.

II.2 Propriétés structurales : Diffraction des Rayons X

II.2.1 Catalyseur de référence

Les diffractogrammes de rayons X du support commercial seul (CeO_2 Com.) ainsi que de ce support imprégné avant et après test catalytique sont présentés sur la Figure 82.

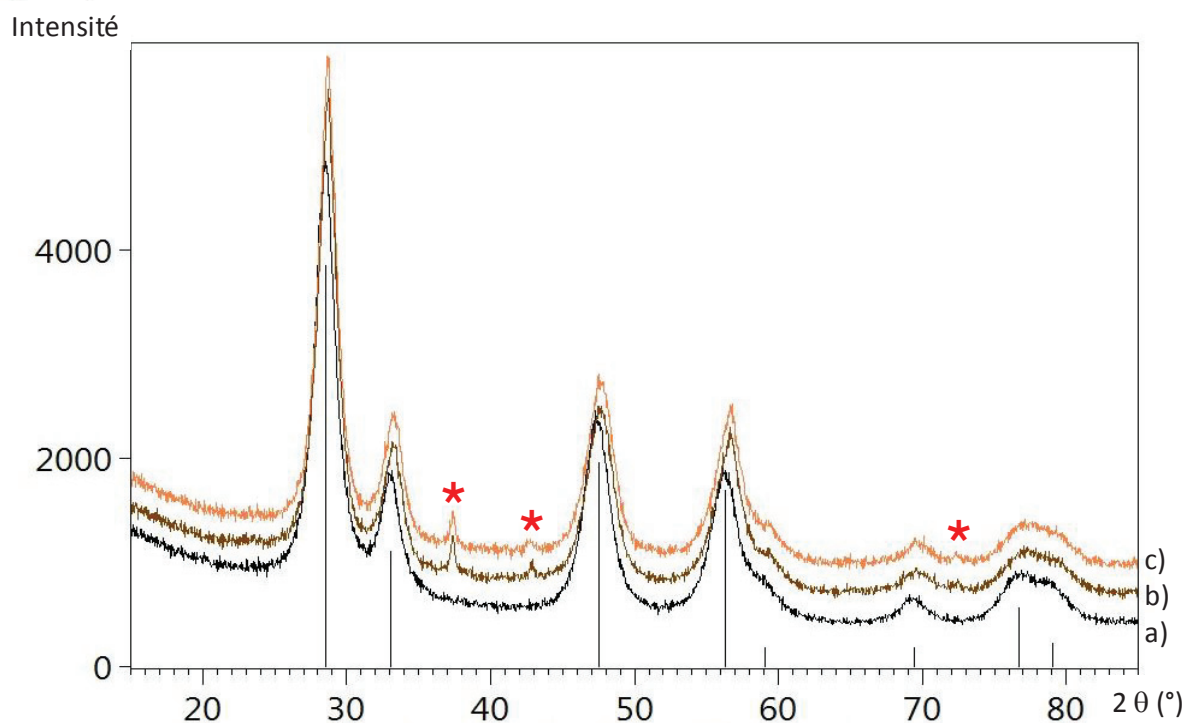


Figure 82 Diffractogrammes de rayons X pour: a) CeO_2 Com.,
 b) Mn-Ce-O Com.-Imp. (Avant test) et c) Mn-Ce-O Com.-Imp. (Après test).
 * : Raies caractéristiques de MnO_2 tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893).
 Traits noirs : Raies caractéristiques de CeO_2 cubique (fiche JCPDS : 00-04-0593) (Annexe 2)

La cérine est cristallisée avec une symétrie cubique et les cristallites ont une taille moyenne approximative de 5 nm. Après imprégnation du support et calcination, le solide présente une phase $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite) dont la taille moyenne des cristallites est estimée à 35-40 nm. Les tailles des cristallites de cérine et de pyrolusite du catalyseur après test catalytique sont inchangées (Tableau 27).

Tableau 27 Estimation des tailles moyennes de cristallites de CeO₂ et MnO₂ par la méthode de Scherrer pour les catalyseurs Mn-Ce-O (Annexe 1, Annexe 2 et Annexe 7)

Taille cristallites (nm)	% Mn (poids)	CeO ₂ (c) (1 1 1) (2θ=28,5°)	MnO ₂ * (2θ=37,3°)
CeO ₂ Com.	-	5	
Mn-Ce-O Com.-Imp. ^a	12,9	6	35-40
Mn-Ce-O Com.-Imp. ^b		6	35-40
Mn-Ce-O Redox.-A.I. ^b	11,7	5	
Mn-Ce-O Redox.-A.I. ^c		7	30
CeO ₂ SBA-15	-	7	
Mn-Ce-O SBA-15.-Imp. ^a	10,3	9	20-30
Mn-Ce-O SBA-15.-Imp. ^b		8	20-30
Mn-Ce-O SBA-15.-A.I. ^a	11,6	5	
Mn-Ce-O SBA-15.- A.I. ^b		6	40-60
CeO ₂ Ac. Oléi.	-	7	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp. ^a	12,6	7	10-15
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp. ^b		7	10-15
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^a	10,4	4	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^b		4-5	n-e
CeO ₂ PVP	-	20	
Mn-Ce-O PVP-A.I. ^a	9,2	7	
Mn-Ce-O PVP-A.I. ^b		7	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^a	9,8	4	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^b		5	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^a	2,6	7	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^b		6	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^a	1,2	6	
Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. ^b		7-8	

^a avant, ^b après test catalytique (1^{er} cycle), ^b après test catalytique (2^{ème} cycle),
n-e : non-estimées, c : cubique et t : tétragonal, *α, λ ou β MnO₂

II.2.2 Catalyseur préparé par redox-précipitation

La Figure 83 montre les diffractogrammes de rayons X du solide synthétisé par voie précipitation-redox (synthèse décrite par *F. Arena et coll.*), avant test catalytique, après le premier et deuxième cycle de test catalytique.

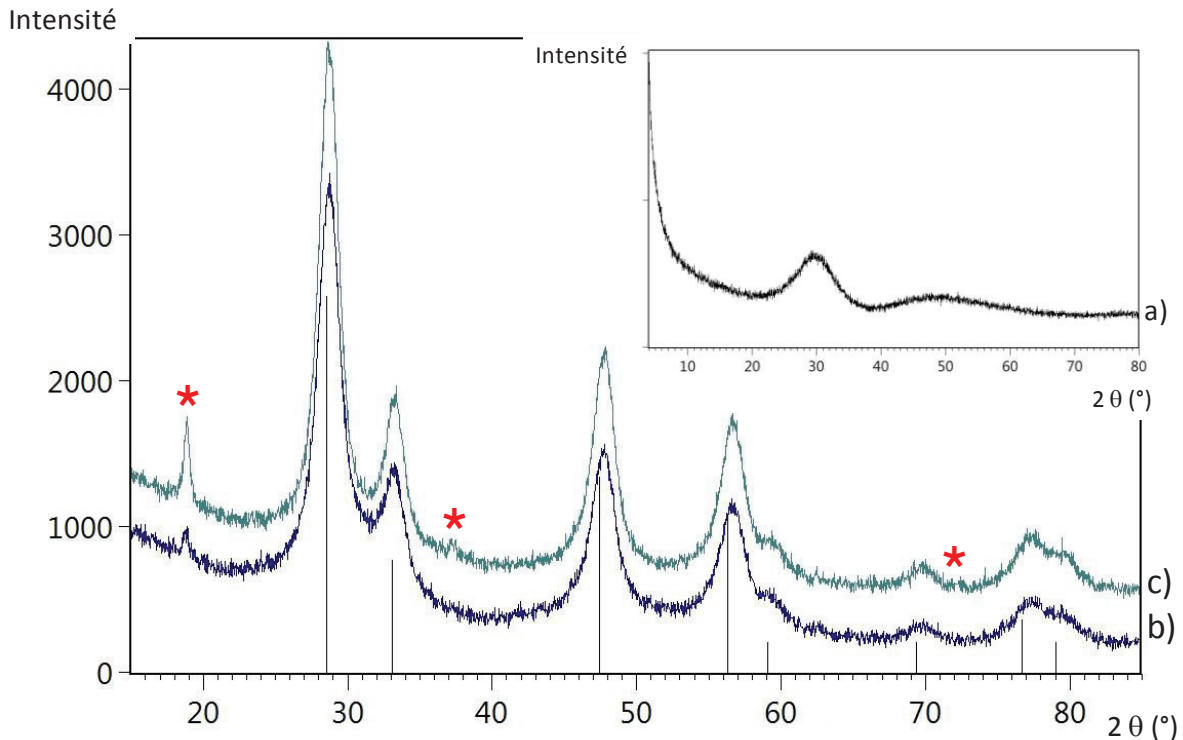


Figure 83 Diffractogrammes de rayons X pour: a) Mn-Ce-O Redox-A.I. (avant test), b) Mn-Ce-O Redox-A.I. (Après test 1^{er} cycle) et c) Mn-Ce-O Redox-A.I. (Après test 2^{ème} cycle). Traits noirs: CeO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394) et * : raies à 2θ=18,9 ; 37,3 et 72,5°

Avant test catalytique, le solide est très peu cristallin (Figure 83 a) et présente un signal très large entre 2θ=20 et 40° et un deuxième signal moins intense entre 2θ=40 et 60°.

Après le premier cycle catalytique, une phase très distincte de cérine cubique est identifiée. Toutefois, certaines raies sont décalées vers les plus grands angles, notamment les raies (1 1 1) et (2 2 0) qui sont à 2θ=28,8 et 47,9° respectivement. Ce décalage vers les plus grands angles est signe d'une contraction de la maille cristalline due à la substitution partielle des ions cérium par des ions du manganèse ($R_i \text{Mn}^{4+}=0,53$; $\text{Mn}^{3+}=0,58$; $\text{Mn}^{2+}=0,66$ et $R_i \text{Ce}^{4+}=0,87 \text{ \AA}$) [77, 79, 157-161]. La taille moyenne des cristallites de cérine est estimée à 5 nm après le premier cycle et à 7 nm après le deuxième (Tableau 27).

Des raies à 2θ=18,9 ; 37,3 et 72,5° apparaissent également et sont plus intenses après le deuxième cycle catalytique. Comme déjà mentionné, celles-ci peuvent être caractéristiques d'une phase mixte de type Ni(OH)₂-MnO₂ avec la phase hollandite α-MnO₂ (fiche JCPDS 00-044-0141, Annexe 7), λ-MnO₂ (fiche JCPDS 00-044-0992, Annexe 8) ou encore pyrolusite, β-MnO₂ (fiche JCPDS 04-007-3893) [130-133]. La fiche JCPDS 04-015-5294

du solide $Mn_{0,5}Ni_{0,5}O_2$ présente une raie à $2\theta=18,8^\circ$ et donc n'est pas à exclure non plus (Annexe 5). L'augmentation de l'intensité de cette raie après le deuxième cycle catalytique peut traduire un enrichissement en nickel.

La taille moyenne des cristallites de « MnO_2 » après le deuxième cycle est estimée à 30 nm.

II.2.3 Catalyseurs nanomoulés dans un moule de silice : SBA-15

a) Catalyseur imprégné

La Figure 84 montre les diffractogrammes de rayons X de la cérine nanomoulée dans un moule de SBA-15 (CeO_2 SBA-15) ainsi que de ce support imprégné avant et après test catalytique.

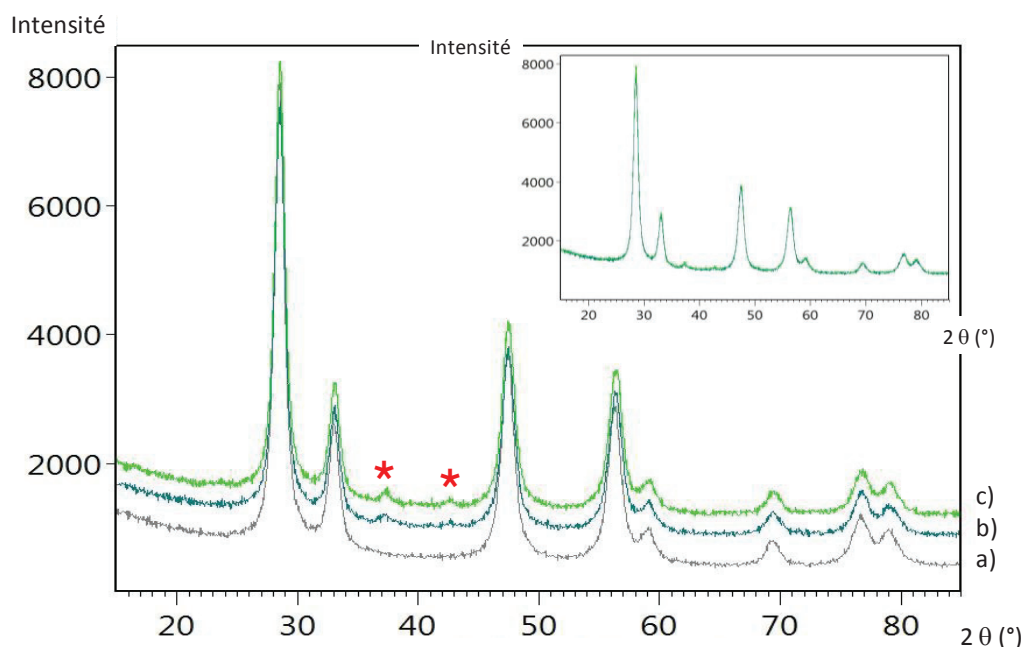


Figure 84 Diffractogrammes de rayons X pour: a) CeO_2 SBA-15, b) $Mn-Ce-O$ SBA-15-Imp. (avant test) et c) $Mn-Ce-O$ SBA-15-Imp. (après test).

*: Raies caractéristiques de MnO_2 tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893).

Encart : superposition des catalyseurs avant et après test catalytique.

La cérine nanomoulée dans le moule de silice est cristallisée avec une symétrie cubique et la taille de cristallites est de 7 nm (Tableau 27).

Lorsque ce support est imprégné et puis calciné, une phase $\beta-MnO_2$ avec une taille moyenne de cristallites estimée à 20-30 nm est identifiée.

Ces deux phases, de cérine et de $\beta-MnO_2$, sont également identifiées dans le catalyseur usagé et les tailles des cristallites n'ont pas évolué.

b) Catalyseurs 'ab initio'

Les diffractogrammes de DRX des catalyseurs préparés par nanomoulage dans la SBA-15 avec moulage simultané d'un mélange contenant les précurseurs de cérium et de manganèse sont représentés sur la Figure 85.

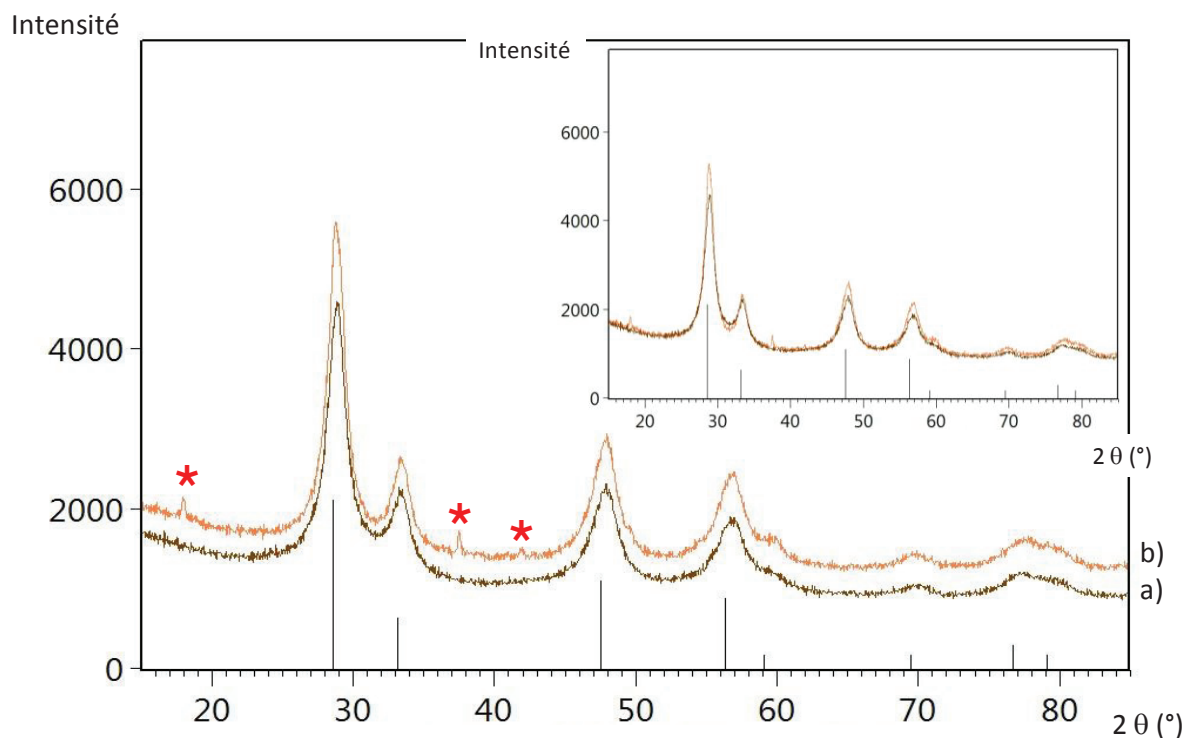


Figure 85 Diffractogrammes de rayons X pour : a) **Mn-Ce-O SBA-15-A.I. (avant test)** et b) **Mn-Ce-O SBA-15-A.I. (après test)** Traits noirs: CeO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394), * : raies à 2θ=18 ; 37,4 et 41,9°.

Encart : superposition des catalyseurs avant et après test catalytique.

Des raies caractéristiques de la cérine cubique sont observées. Celles-ci sont décalées vers les plus grands angles, notamment les raies (1 1 1) et (2 2 0) qui sont à 2θ=28,9° et 2θ=47,8° respectivement, signe à nouveau d'une contraction de la maille cristalline et donc de la formation d'une solution solide par incorporation des ions manganèse dans le réseau cristallin de la cérine. La taille moyenne des cristallites de cérine est estimée à 4-5 nm et n'évolue pas lors du test (Tableau 27).

Après test catalytique, trois pics à 2θ= 18; 37,4 et 41,9° sont observés. Comme pour le catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I., ces trois pics peuvent être caractéristiques d'une phase de MnO₂, notamment la phase α-MnO₂ tétragonale (I4/m), hollandite, mais il est possible que celle-ci contienne du Ni (ou/et du Mo)

La taille des cristallites de MnO₂ est estimée (à l'aide du pic à 2θ=37,4°) à 40-60 nm pour le catalyseur **Mn-Ce-O SBA-15-A.I. (après test)** (Tableau 27). Le décalage des raies caractéristiques de la cérine sur le composé après test catalytique n'a pas varié.

La Figure 86 montre l'analyse par DRX aux bas angles pour le moule de SBA-15, la cérine seule moulée et les Mn-Ce-O SBA-15-A.I. catalyseurs et Mn-Ce-O SBA-15-Imp.. La SBA-15 présente des raies de diffraction caractéristiques d'une mésostructure hexagonale [114]. Les solides nanomoulés ne conservent que partiellement cette organisation.

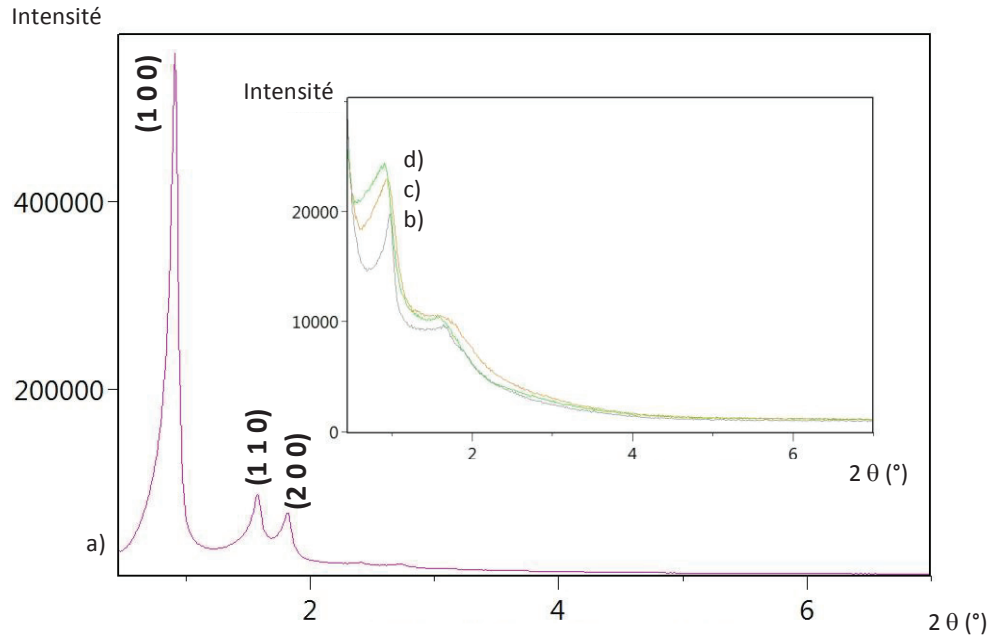


Figure 86 Diffractogrammes de rayons X aux bas angles pour :
a) SBA-15 b) CeO₂ SBA-15 c) Mn-Ce-O SBA-15-A.I. et d) Mn-Ce-O SBA-15-Imp. (avant test).

II.2.4 Catalyseurs préparés par voie solvothermale

a) Catalyseurs imprégnés

La Figure 87 montre les diffractogrammes de RX de la cérine préparée par voie solvothermale avec de l'acide oléique et de ce support imprégné et calciné, avant et après test catalytique, **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp..**

Intensité

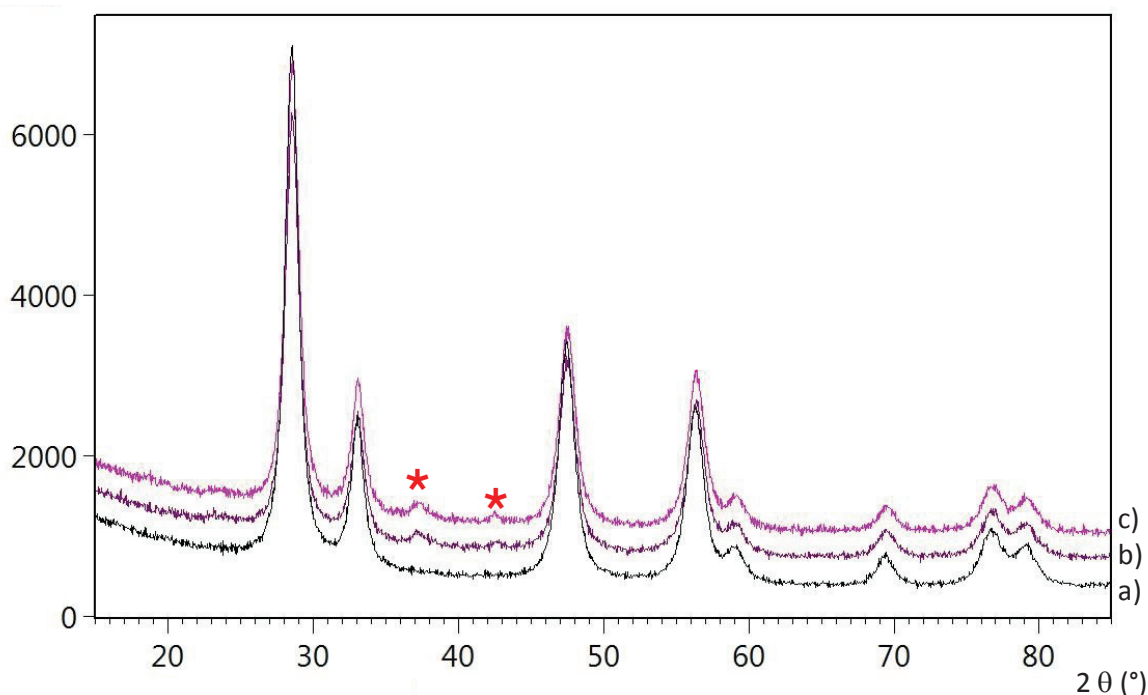


Figure 87 Diffractogrammes de rayons X pour:

a) CeO_2 Ac. Oléi, b) Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp. (avant test) et c) **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp. (après test)**

*: Raies caractéristiques de MnO_2 tétragonal, pyrolusite (fiche JCPDS : 04-007-3893).

Le support de cérine est cristallisé avec une structure cubique. La taille des cristallites est estimée à 7 nm et ne varie pas après imprégnation, avant et après test catalytique (Tableau 27). Lorsque le support est imprégné, une phase de $\beta\text{-MnO}_2$ est observée et est mieux cristallisée après test catalytique avec des tailles de cristallites estimées à 10-15 nm.

b) Catalyseurs 'ab initio'

• PVP

La Figure 88 montre les diffractogrammes de rayons X de la cérine synthétisée par voie solvothermale avec du PVP et du catalyseur préparé par cette même voie de synthèse avec incorporation 'ab initio' d'un précurseur de manganèse lors de la synthèse, avant et après test catalytique, [Mn-Ce-O PVP-A.I.](#)

Le support de cérine seul, est cristallisé avec une structure cubique. La taille des cristallites est estimée à 20 nm (Tableau 27).

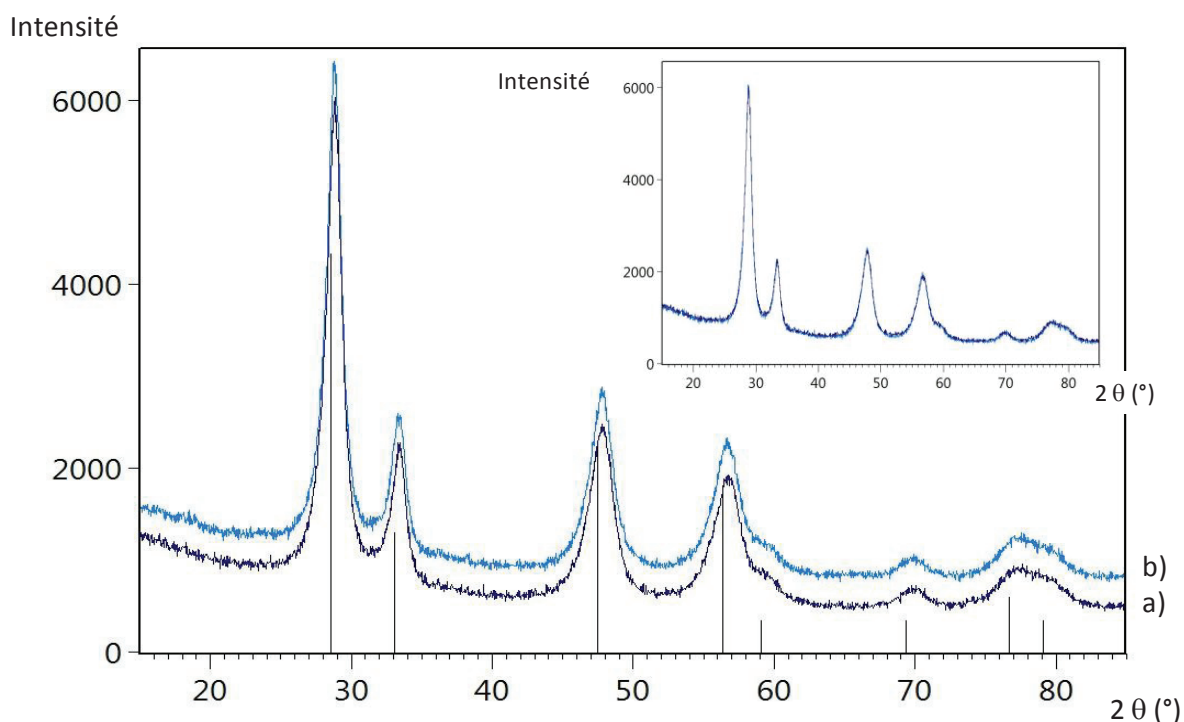


Figure 88 Diffractogrammes de rayons X pour: a) Mn-Ce-O PVP-A.I. (avant test) et c) Mn-Ce-O PVP-A.I. (après test). Traits verticaux, cérine cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394). Encart : superposition des catalyseurs avant et après test catalytique.

Lorsque du manganèse est inséré 'ab initio' lors de la synthèse, la phase de cérine cubique est toujours identifiée, cependant un décalage des raies, et donc une contraction de la maille, traduit l'incorporation du manganèse dans celle-ci. En effet, les raies (1 1 1) et (2 2 0) sont à $2\theta=28,7^\circ$ et $2\theta=47,8^\circ$ respectivement. La taille des cristallites de cérine diminue nettement avec l'insertion du manganèse et est estimée à 6-7 nm au lieu de 20 nm (Tableau 27). Aucune phase d'oxyde de manganèse n'est observée.

Après test catalytique, aucune nouvelle phase n'apparaît et la taille des cristallites n'évolue pas (Figure 88 encart).

- Acide oléique

Les diffractogrammes du support de cérine synthétisé par voie solvothermale avec de l'acide oléique et des catalyseurs préparés par cette même voie de synthèse avec incorporation 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse, **Mn-Ce-O Ac. Oléi.- A.I.**, avant et après test catalytique sont montrés sur la Figure 89.

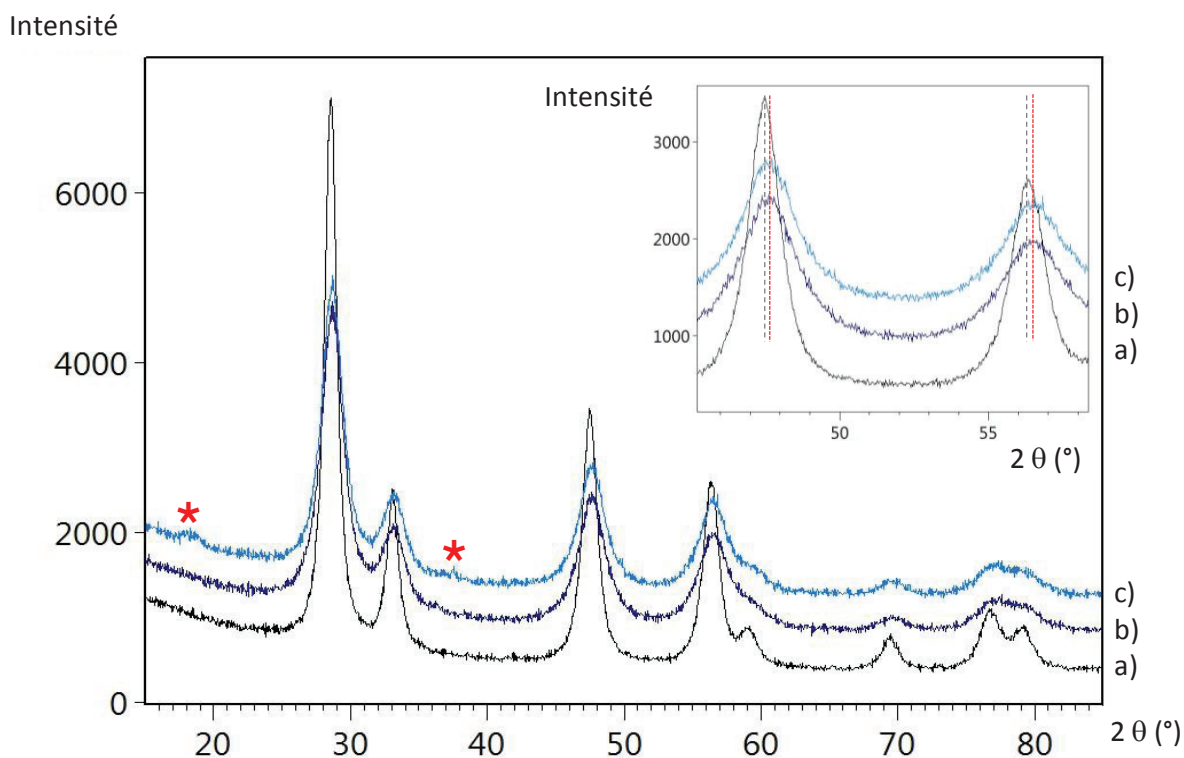


Figure 89 Diffractogrammes de rayons X pour:
a) CeO₂ Ac. Oléi, b) Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. (Mn 10,4 % pds.) (avant test) et c) Mn-Ce-O Ac. Oléi.- A.I. (après test). * : Raies à $2\theta=18,7$ et $37,5^\circ$

Le support de cérine est cristallisé avec une symétrie cubique. La taille des cristallites est estimée à 7nm (Tableau 27).

Lorsque le manganèse est inséré 'ab initio' lors de la synthèse, un décalage des raies de la cérine est observé (Encart Figure 89), les ions manganèse substituent une partie des ions du cérium. Les raies (1 1 1) et (2 2 0) sont à $2\theta=28,7^\circ$ et $2\theta=47,6^\circ$ respectivement.

La taille des cristallites est la même que celle estimée pour le support de cérine seul préparé par cette voie, à savoir 7 nm.

Après test catalytique, le décalage des raies de la cérine reste similaire. Deux raies à $2\theta=18,7$ et $37,5^\circ$ sont observées. A nouveau, celles-ci peuvent être attribuées à une phase de (M-)MnO₂ faiblement cristallisée avec une possible incorporation d'un métal de l'Hastelloy (M).

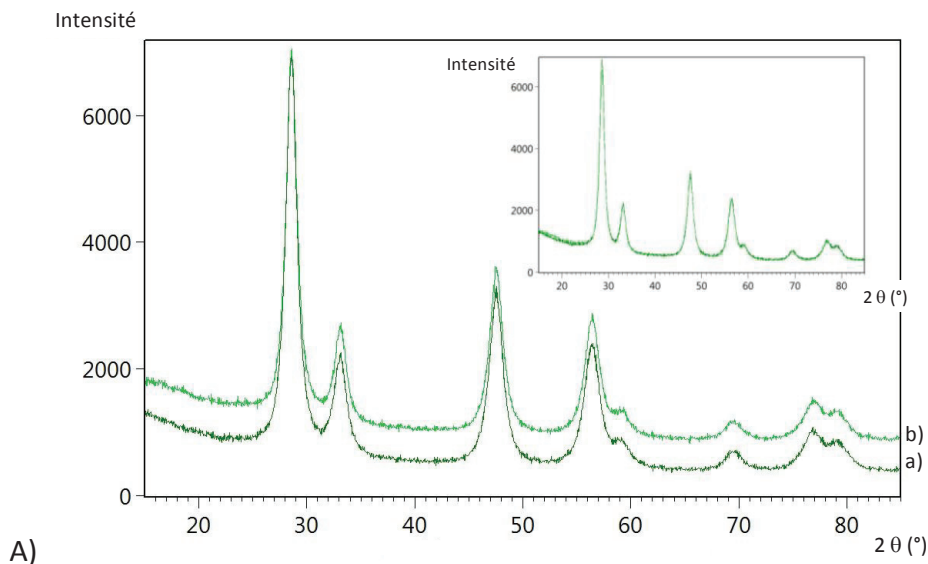
- Acide oléique -variation de la charge de manganèse

- Avant test

L'incorporation d'un précurseur de manganèse lors de la synthèse provoque un décalage des raies de la cérine, traduisant la substitution partielle des ions cérium par des ions manganèse (Figure 90). Plus la charge de manganèse est importante, plus le décalage est significatif. Aucune phase d'oxyde de manganèse n'est observée. La taille moyenne des cristallites de cérine est plus petite lorsque la charge en manganèse est plus importante (9,8 %) avec 4 nm alors que lorsque la charge est plus faible, elle est de 6-7 nm (1,2-2,6 %) (Tableau 27).

- Après test

La Figure 90 (b) montre l'analyse par DRX des composés après test catalytique. Aucun changement significatif n'est observé pour les catalyseurs chargés à 1,2 et 2,6 % en manganèse (A et B). Pour le catalyseur chargé à 9,8 % en manganèse (C), une raie à $2\theta=18,81^\circ$ est visible. Elle n'a pas été identifiée à une phase précise mais peut être signe à nouveau de la présence d'une phase oxyde contenant du nickel (et/ou du molybdène) et du manganèse. L'analyse élémentaire par ICP-OES met en évidence la présence de nickel et de molybdène dans le catalyseur après test à des taux massique de 0,7 et 0,3 %, respectivement.



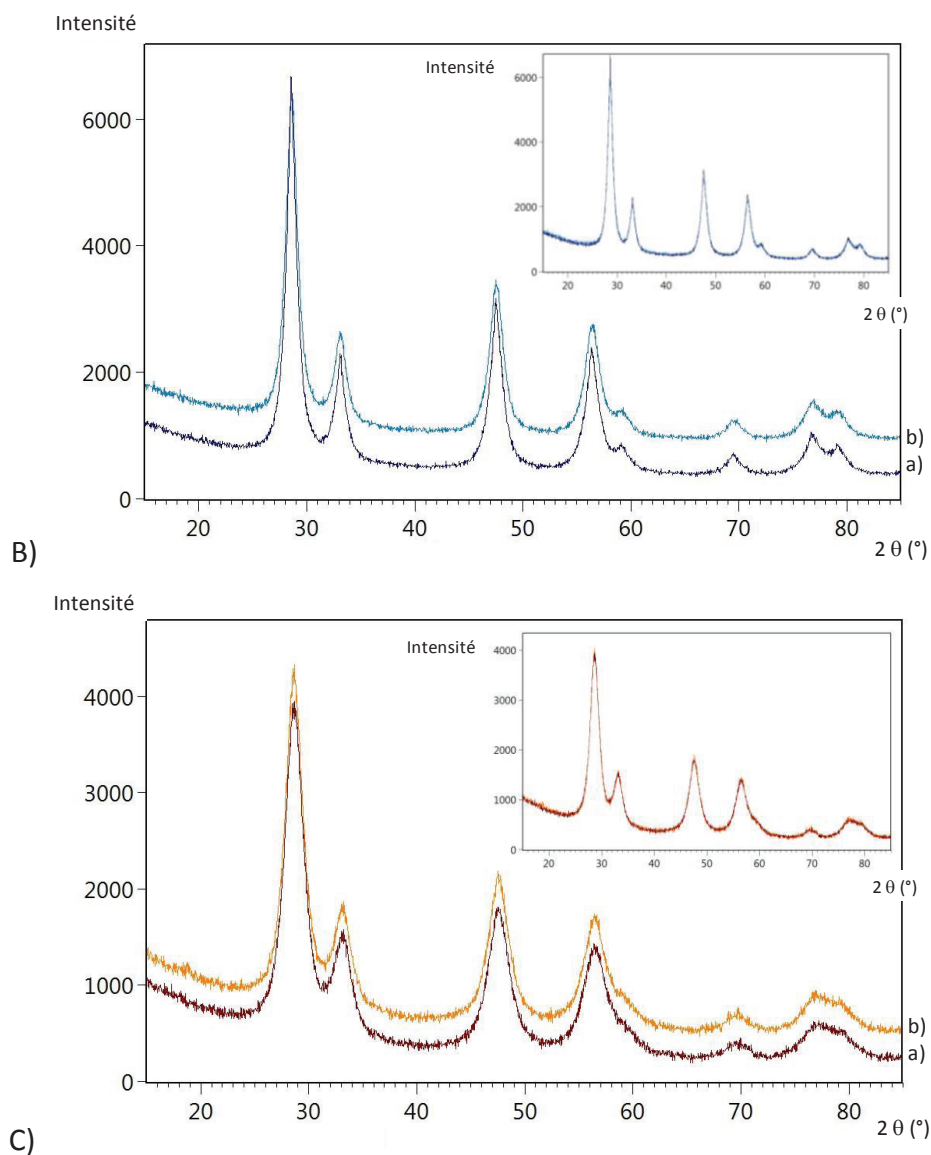


Figure 90 Diffractogrammes de rayons X pour: Mn-Ce-O Ac. Oléi A) 1,2 % B) 2,6 % et C) 9,8 % a) avant et b) après test. Encart : superposition des diffractogrammes des catalyseurs avant et après test catalytique.

En résumé :

- Tous les solides présentent une phase cubique de cérine (sauf Redox-A.I. avant test).
- Après imprégnation d'un support de cérine et calcination, une phase β -MnO₂ est identifiée.
- Lorsque le manganèse est introduit 'ab initio', aucune phase d'oxyde de manganèse n'est détectée et un décalage des raies de la cérine est observé sur les solides avant test (solution solide). Après test, des raies pouvant être attribuées à une phase de (α , λ) Ni-MnO₂ (ou Mo) sont observées.
- L'analyse aux bas angles pour les solides Mn-Ce-O SBA-15-A.I. et Mn-Ce-O SBA-15-Imp. montre que la mésostructure n'est que partiellement conservée.

II.3 Propriétés texturales : adsorption-désorption de l'azote à -196°C

Les propriétés texturales (surface BET, volume et diamètre poreux moyens) sont rassemblées dans le Tableau 28.

Tableau 28 Propriétés texturales des catalyseurs Mn-Ce-O.

Composé	% Mn (poids) ^a	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		V_{poreux} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)		$d_{\text{poreux moy.}}$ (nm)	
		Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.	Av.T.C.	Ap. T.C.
Mn-Ce-O Com.-Imp.	12,9	170	n-m	0,15	n-m	3,5	n-m
Mn-Ce-O Redox-A.I.	11,7	170	165*	0,4	n-m	7	n-m
CeO ₂ Ac.Oléi.	-	110	-	0,1	-	13	-
Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.	10,4	125	116	0,18	0,18	6	6
Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.	1,2	125	n-m	0,16	n-m	5	n-m
Mn-Ce-O SBA-15-Imp.	10,3	120	n-m	0,32	n-m	10	n-m
Mn-Ce-O SBA-15-A.I.	12	127	118	0,27	0,28	8	9
CeO ₂ PVP	-	65	n-m	0,04	n-m	10	n-m
Mn-Ce-O PVP-A.I.	9,2	140	n-m	0,16	n-m	9	n-m

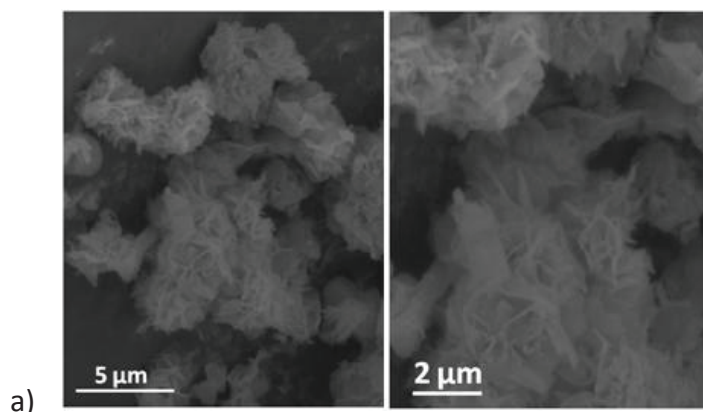
Av.T.C. = avant test catalytique, Ap.T.C. = après test catalytique, n-m = non mesuré, * après 1^{er} cycle catalytique et ^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test.

Les surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur pour tous les solides et sont comprises entre 120 et 170 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Les volume et diamètres poreux moyens sont compris entre 0,1 et 0,4 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ et 3 et 13 nm respectivement.

II.4 Microscopie à balayage, MEB

II.4.1 Catalyseurs Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. avant et après test catalytique

La charge en manganèse influence énormément la morphologie du solide Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. En effet, lorsque celle-ci est faible, la surface des agrégats présente un relief très important et lorsqu'elle augmente, la surface devient de plus en plus lisse (Figure 91).



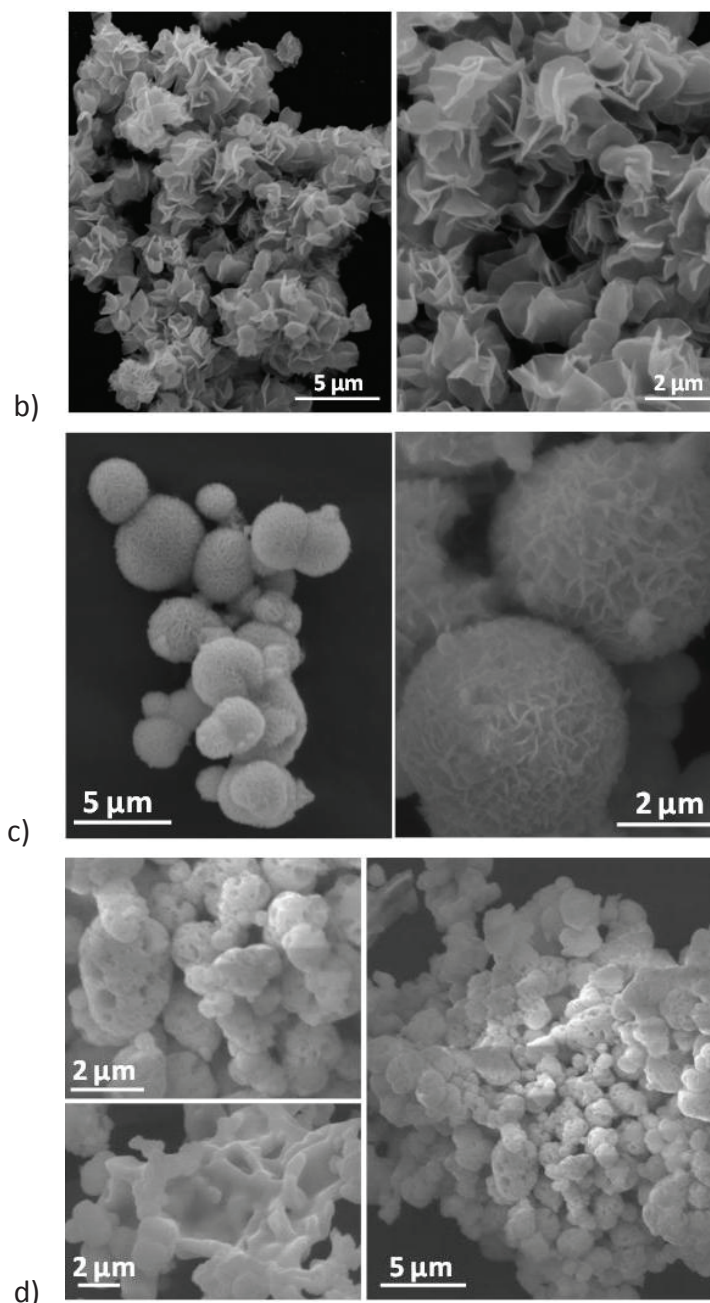


Figure 91 Images MEB du solide a) CeO₂ Ac. Oléi. et Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. b) 1,2 %, c) 2,6 % et d) 9,8 % Mn poids (avant test catalytique)

Pour une charge de 1,2 % des agrégats de plus de 10 micromètres sont observés avec une surface similaire sur tout l'agrégat et présentant des aspérités importantes (Figure 91 a).

Pour le solide chargé à 2,6% des sphères bien définies de 2 à 5 μm sont observées avec une surface plus lisse bien que présentant un relief régulier (Figure 91 b).

Lorsque la charge est de 9,8 %, deux morphologies sont observées, une première où la surface ressemble à une éponge avec une macroporosité importante et une deuxième qui ne semble pas être poreuse. Les agrégats observés sont formés d'entités de l'ordre du micromètre agrégées (Figure 91 c).

Après test catalytique, toutes ces morphologies ont évolué et on ne distingue plus réellement celles qui caractérisaient le solide avant test (Figure 92). Sur le solide chargé à 9,8 % après test, des aiguilles allant jusqu'à 5 μm de long sont observées et recouvrent l'entièreté de la surface du solide (Figure 92 c).

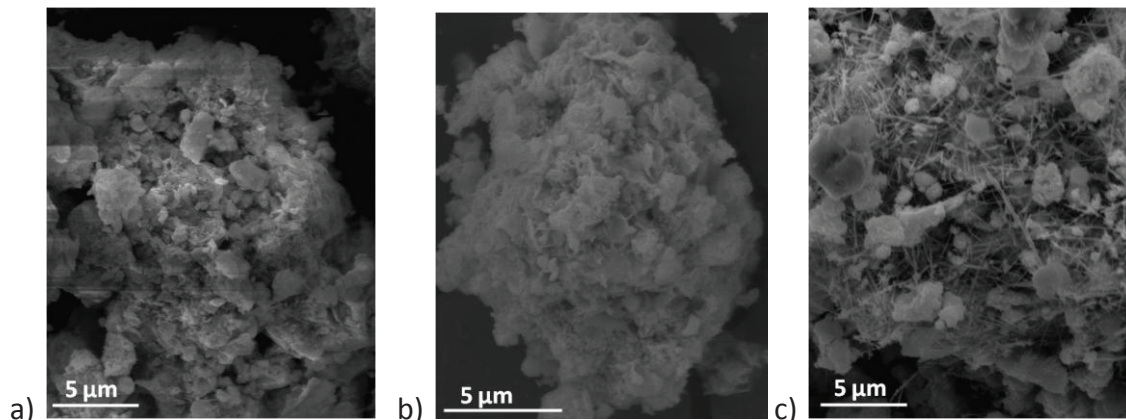


Figure 92 Images MEB du composé Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. a) 1,2 %, b) 2,6 % et c) 9,8 % Mn poids (après test catalytique)

II.4.2 Catalyseurs Mn-Ce-O PVP-A.I. avant et après test catalytique

La Figure 93 montre les clichés la cérine seule synthétisée par voie solvothermale avec du PVP comme agent structurant et avec introduction du manganèse lors de la synthèse, avant et après test catalytique.

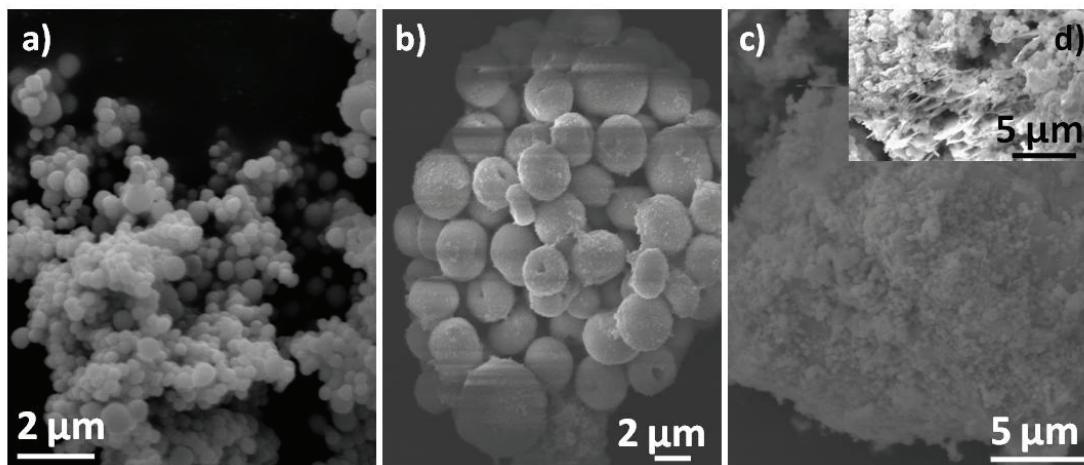


Figure 93 Images MEB du composé a) CeO_2 PVP, Mn-Ce-O PVP-A.I. b) avant test, c) et d) après test catalytique.

Lorsqu'il n'y a pas de manganèse, un agrégat de sphères d'une taille maximale d'un micromètre est observé. Lorsque du manganèse est introduit 'ab initio' lors de la synthèse, les entités sont bien plus grandes, de 2 à 5 μm , et semblent être des sphères creuses. Après test catalytique, la morphologie semble avoir évolué. En effet, des agrégats de plus de 100 micromètres sont observés et la surface de ceux-ci varie. Elle peut être en forme de feuillets

parsemés de sphères d'une taille maximum de 50 nm (d) ou être uniquement recouverte de sphères (c).

II.5 Microscopie à transmission, MET

II.5.1 Catalyseur Mn-Ce-O Com.-Imp. avant et après test catalytique

Les images MET avant et après test catalytique du catalyseur de référence montrent des cristallites d'une taille de 5 nm (Figure 94). Le cliché de diffraction électronique sur le solide avant test met en évidence la présence d'une phase cérine cubique et de β -MnO₂, pyrolusite. Après test catalytique de grandes aiguilles sont également observées. La distance interréticulaire (de la zone encadrée 1 en bas à droite) est de 0,31 nm ce qui peut correspondre à la phase β -MnO₂, pyrolusite (1 1 0) (Annexe 1). A droite (dans la zone encadrée 2), la distance interréticulaire est de 0,46 nm. Il est difficile d'attribuer une phase avec certitude à cette distance interréticulaire mais il peut s'agir de la phase de λ -MnO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-044-0992, Annexe 8).

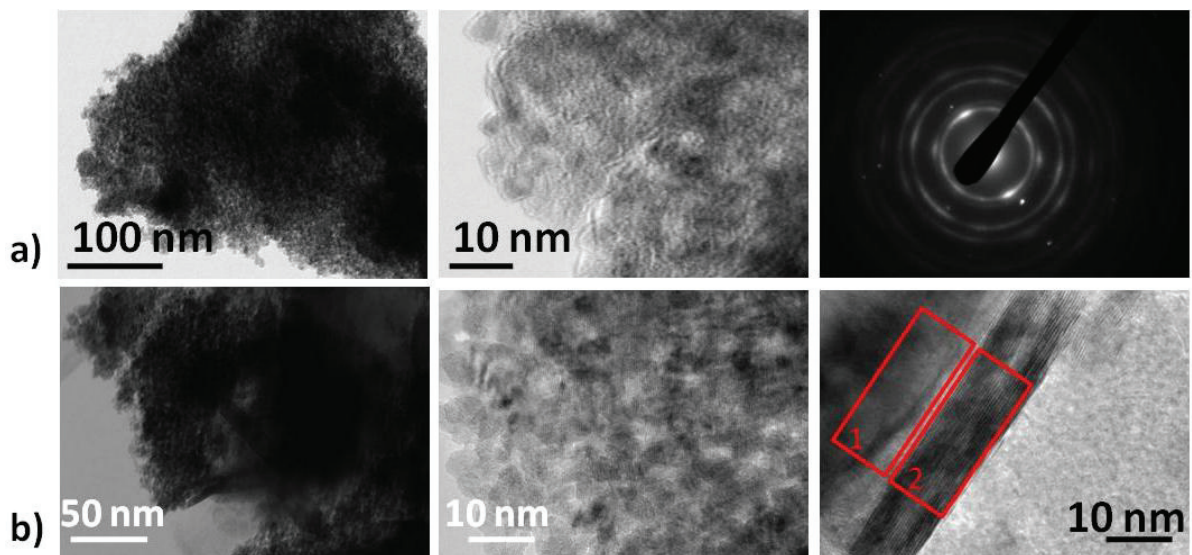


Figure 94 Clichés de MET du catalyseur Mn-Ce-O Com.-Imp. a) avant test et b) après test catalytique.

II.5.2 Catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I. avant et après test catalytique

Les images MET avant et après test catalytique du catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I. montrent des agrégats de cristallites d'une taille de 5 nm (Figure 95 a et c).

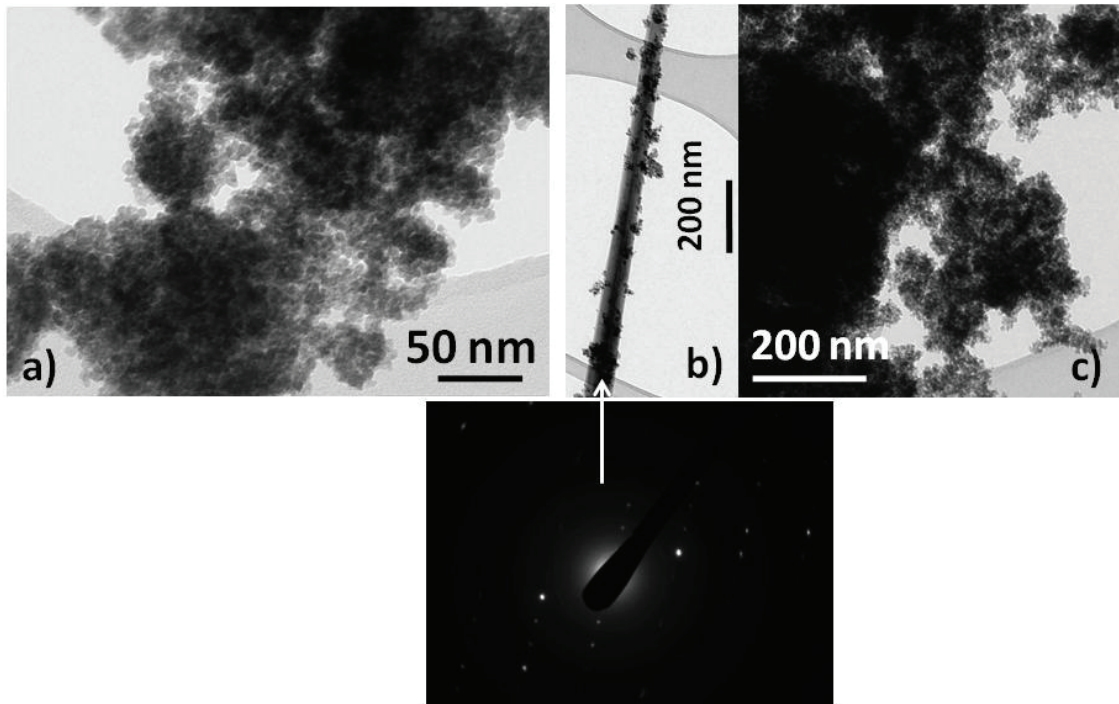


Figure 95 Clichés de MET du catalyseur Mn-Ce-O Redox.-A.I. a) avant test, b) et c) après test catalytique.

Après test catalytique, une première image montre qu'en apparence le matériau présente le même aspect que le solide avant test (Figure 95 c). Néanmoins, l'analyse EDX de cette zone révèle la présence de nickel avec un rapport élémentaire Ce:Mn:Ni de 1:0,7:0,5. Une autre zone du catalyseur après test montre la présence de grandes aiguilles de l'ordre du micromètre. L'analyse EDX associée montre que ces aiguilles contiennent du manganèse et du nickel (Mn:Ni de 1:0,4). Par ailleurs, le diffractogramme de diffraction électronique semble correspondre à la phase α -MnO₂ hollandite (fiche JCPDS : 00-044-0141, Annexe 7). Il est donc possible, qu'il s'agisse d'une phase proche de la hollandite ayant inséré des ions du nickel.

II.5.3 Catalyseur Mn-Ce-O SBA-15-Imp./A.I. avant test catalytique

Les clichés MET des composés Mn-Ce-O moulés dans la SBA 15 avec introduction ‘ab initio’ et ‘a posteriori’ du manganèse montrent que mésostructure du nanomoule de silice est partiellement conservée. Elle l’est d’autant plus, lorsque l’insertion du manganèse se fait ‘ab initio’.

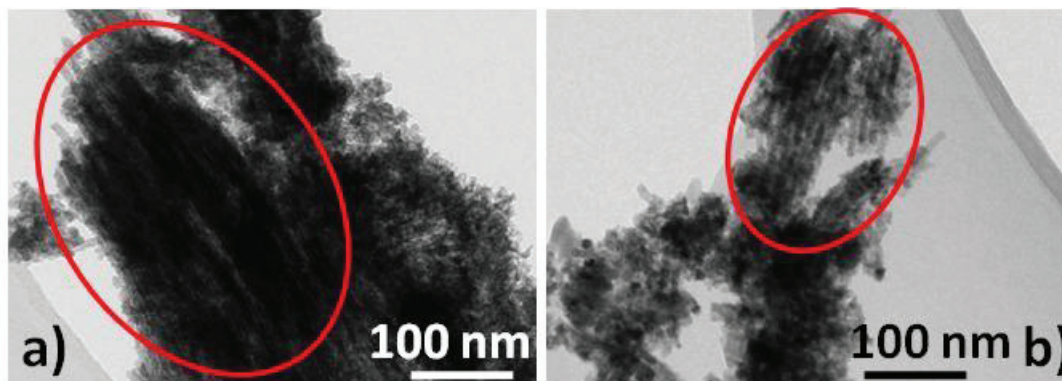


Figure 96 Clichés de MET des catalyseurs Mn-Ce-O SBA-15 a) A.I. et b) Imp.

II.5.4 Catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. (10,4 % Mn poids) avant et après test catalytique

Les clichés MET de la cérine préparée par voie solvothermale avec de l’acide oléique comme agent structurant montrent des agrégats désorganisés de cristallites de 5 à 10 nm (Figure 97 a₁). Le cliché de diffraction électronique met en évidence la présence de cérine texturée (anneaux avec spots, Figure 97 a₂).

Lorsque du manganèse est introduit ‘ab initio’ pendant la synthèse, des agrégats similaires sont observés avec des cristallites de même taille (Figure 97 b₁). Le cliché de diffraction électronique met en évidence la présence de cérine non texturée (anneaux continus, Figure 97 b₂).

Après test catalytique avec ce dernier composé, des agrégats similaires sont observés (Figure 97 c₁). L’analyse EDX sur cet agrégat montre une composition élémentaire de Ce:Mn de 1:0,57. Des aiguilles de plusieurs centaines de nanomètres sont également présentes (Figure 97 c₃₋₅). L’analyse EDX du cliché Figure 97 c₄ donne une composition Mn:Ce de 1:0,13. Ces aiguilles contiennent donc principalement du manganèse (Annexe 15).

Les distances interréticulaires calculées sur le cliché Figure 97 c₃ dans l’encadré sont de 0,48-0,49 nm ce qui pourrait correspondre à la phase α -MnO₂ (Annexe 7). Par contre, sur le cliché Figure 97 c₅, les distances sont de 0,46 nm et donc pourraient correspondre à la λ -MnO₂ cubique (Annexe 8)

Un cliché de diffraction électronique sur une de ces aiguilles met en évidence la présence de la phase α -MnO₂ (Figure 97 c₂).

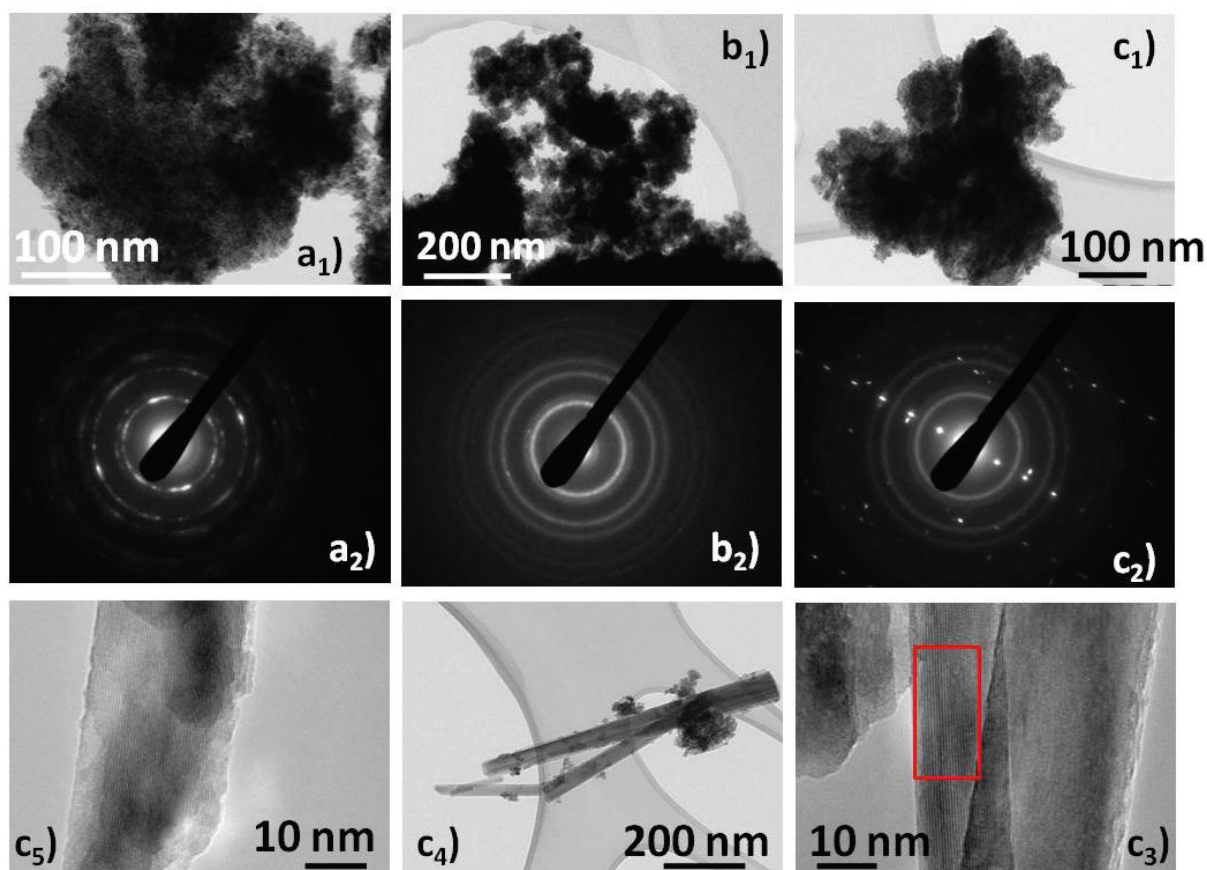


Figure 97 Clichés de MET des composés : a) CeO₂ Ac. Oléi., Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. () b) avant test et c) après test catalytique.

II.5.5 Catalyseur Mn-Ce-O PVP-A.I. avant et après test catalytique

Les clichés MET de la cérine seule préparée avec du PVP montrent des agrégats sphériques d'une taille de l'ordre de 200 nm (Figure 98 a₁). Le cliché de diffraction électronique met en évidence la présence de cérine cubique (Figure 98 a₂). Cette cérine est texturée. En effet, les anneaux de diffractions sont discontinus et ponctués de spots qui traduisent une orientation cristallographique commune de milliers de cristallites constituant l'agrégat.

Lorsque du manganèse est introduit 'ab initio' lors de la synthèse, des agrégats sphériques sont également observés, leur taille est plus petite (~100 nm) et ceux-ci paraissent moins denses (Figure 98 b₁). Le cliché de diffraction électronique met en évidence la présence de cérine cubique dont les cristallites ne présentent pas d'orientation privilégiée. En effet, les anneaux sont d'intensité uniforme sur toute leur circonférence (Figure 98 b₂).

Ce solide usagé subit d'importantes modifications morphologiques. Les agrégats sont regroupés entre eux, de plus grosse taille (~200 nm) et paraissent plus denses (Figure 98 c₁).

Une analyse EDX révèle à nouveau la présence de nickel (Ce:Mn:Ni de 1:0,36:0,22) (Annexe 15).

Des structures allongées de plusieurs centaines de nanomètres sont également observées (Figure 98 c₂)

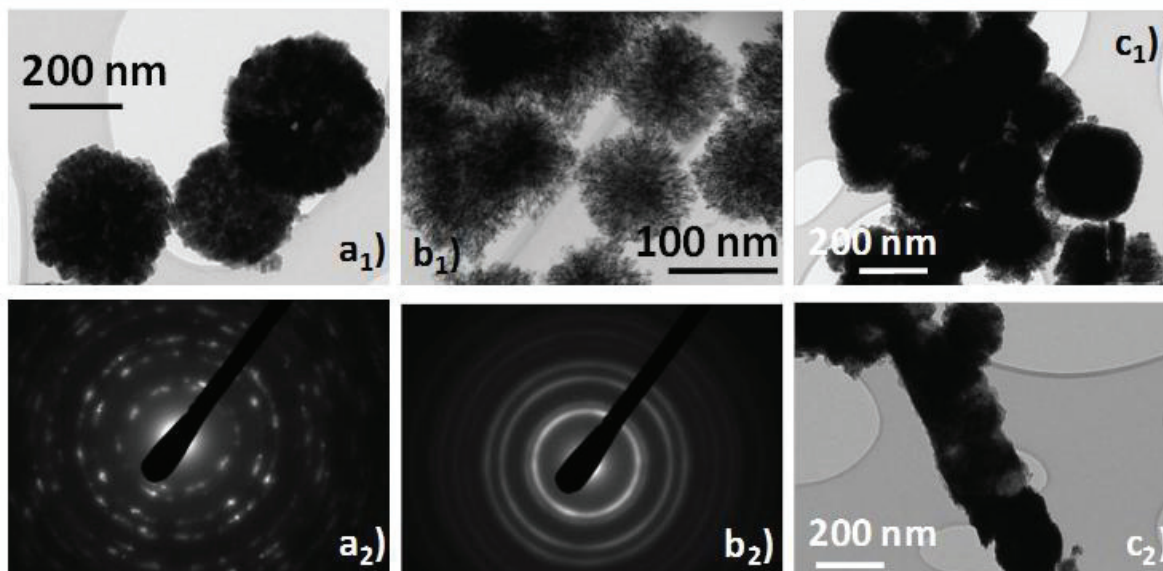


Figure 98 Clichés de MET des composés : a) CeO₂ PVP, Mn-Ce-O PVP.-A.I. b) avant test et c) après test catalytique.

II.6 Analyses thermogravimétriques/thermodifférentielles

II.6.1 Catalyseur de référence : Mn-Ce-O Com.-Imp. avant et après test catalytique

La Figure 100 A montre l'analyse ATG/ATD du composé Mn-Ce-O Com.-Imp. avant et après test catalytique. Sur le composé avant test, deux marches de réduction bien distinctes accompagnées de signaux endothermiques sont observés à 535 et 885 °C. La première est très probablement liée à la réduction du Mn (IV) en Mn (III) et la deuxième du Mn (III) en Mn (II). La première marche de réduction est décalée vers les plus hautes températures par rapport à celle du solide MnO₂ de référence mais la deuxième est à une température quasiment identique.

L'analyse DRX du résidu après analyse ATG (de couleur marron clair) montre qu'il contient de la cérine cubique et de l'hausmannite tétragonale Mn₃O₄ (Figure 99 a).

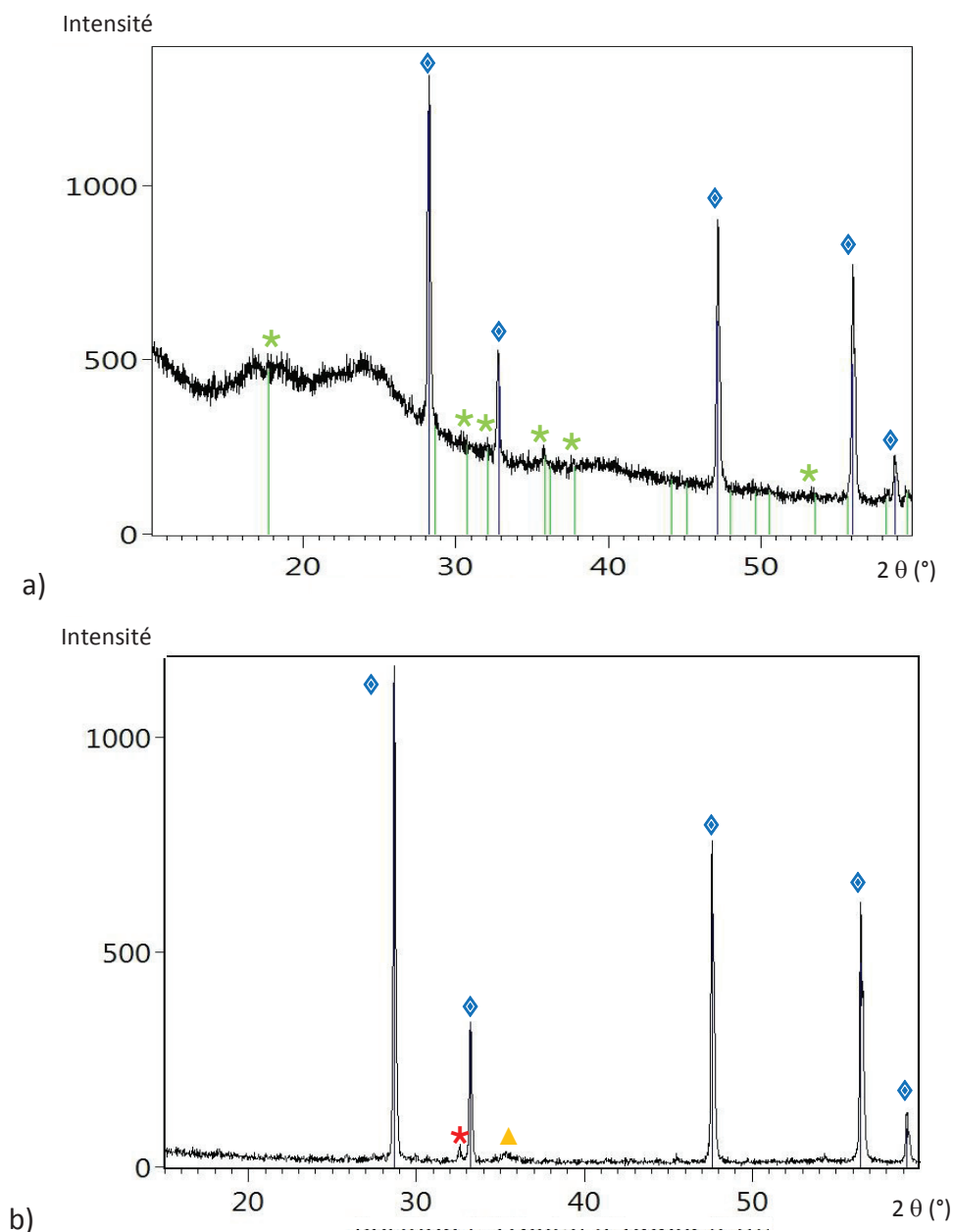


Figure 99 Analyse par DRX des composés Mn-Ce-O Com.-Imp. après analyse ATG/ATD
 a) avant test et b) après test. \blacklozenge CeO_2 cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394), \blacktriangle NiMn_2O_4 (fiche JCPDS : 01-084-0542) et \blackstar raie non identifiée à $2\theta=32,6^\circ$

L'analyse ATG/ATD du composé après test catalytique montre une perte de masse avec deux marches moins prononcées à 570 et 885°C. La première est accompagnée d'un signal ATD endothermique et est décalée vers les plus hautes températures. La deuxième est moins importante (0,43 % de perte sur le solide avant test et 0,35 % sur le solide usagé) et ne semble pas accompagnée d'un signal ATD. La perte de masse finale à 1200°C du solide usagé est moins importante que celle de celui avant test. Il semblerait donc que le catalyseur après test contienne moins de Mn (IV) 'libre' que celui avant test.

L'analyse par DRX du solide usagé après analyse en ATG/ATD montre une phase de cérine cubique et deux raies à $2\theta=32,6$ et $35,4^\circ$ (Figure 99 b). La raie à $2\theta= 35,4^\circ$ n'a pas été

attribuée avec certitude mais peut correspondre à une phase de NiMn_2O_4 cubique (fiche JCPDS : 01-084-0542) (Annexe 10). Celle à $2\theta=32,6^\circ$ n'a pas été attribuée.

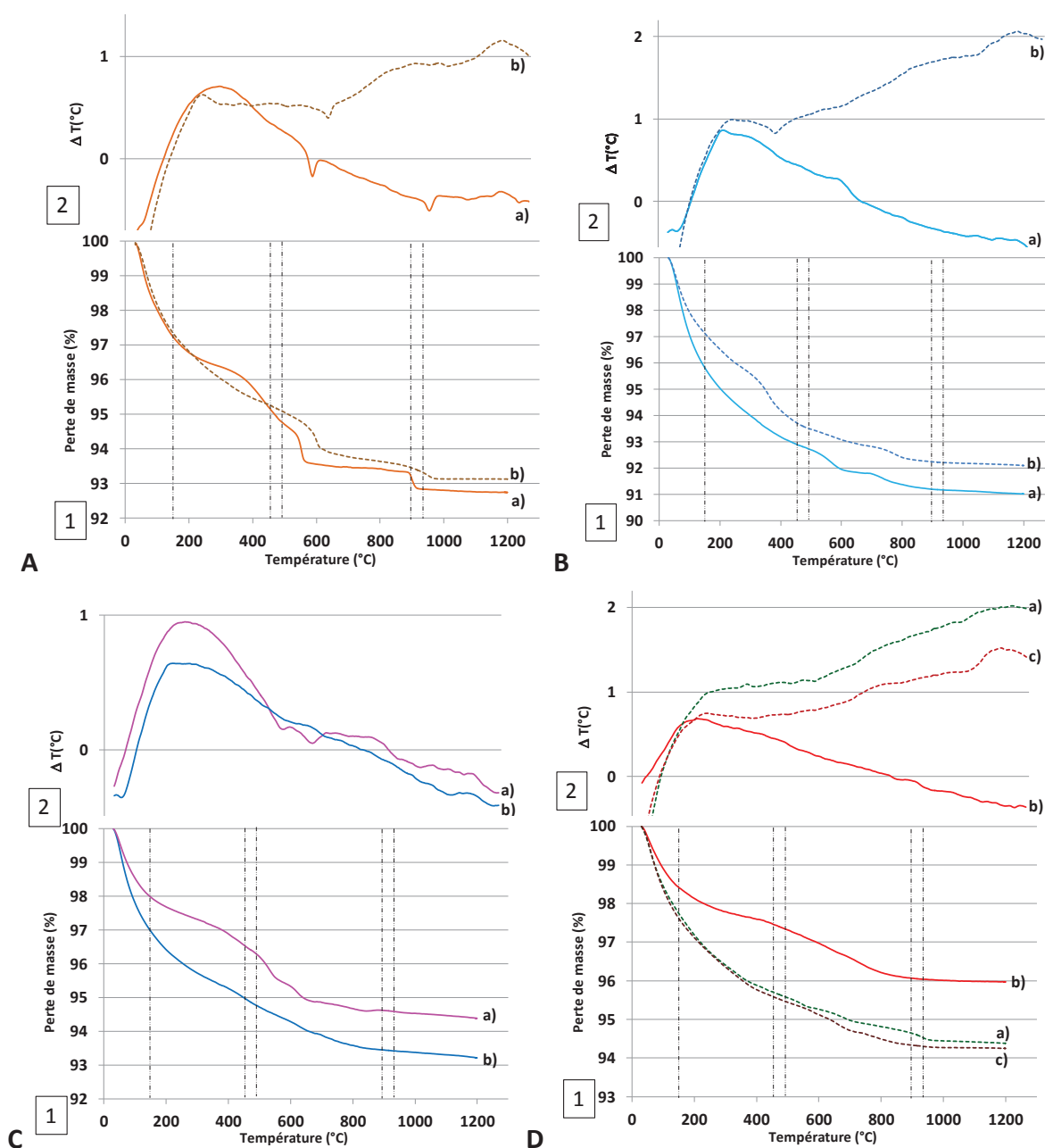


Figure 100 Analyse 1) ATG et 2) ATD pour les composés Mn-Ce-O A) Com.-Imp. a) avant et b) après test, B) Redox-A.I. a) avant et b) après test (2^{ème} cycle), C) SBA-15 a) Imp. et b) A.I. et D) PVP a) PVP-A.I. après test et b) Ac.Oléi.-A.I. avant et c) Ac.Oléi.-A.I. après test.

Rem : Le composé Ac.Oléi.-A.I avant test provient d'un lot de synthèse différent du solide utilisé pour le test catalytique, et n'est montré uniquement qu'à titre indicatif. Le composé PVP-A.I. avant test n'a pas été analysé.

II.6.2 Catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I. avant et après test catalytique

La Figure 100 B montre l'analyse ATG/ATD du solide Mn-Ce-O Redox-A.I. avant et après test catalytique. L'analyse du solide avant test montre deux marches de réduction du manganèse à 560 et 700°C. L'analyse DRX du résidu après analyse montre une phase cérine cubique et Mn_3O_4 , hausmannite tétragonale (Figure 101 a).

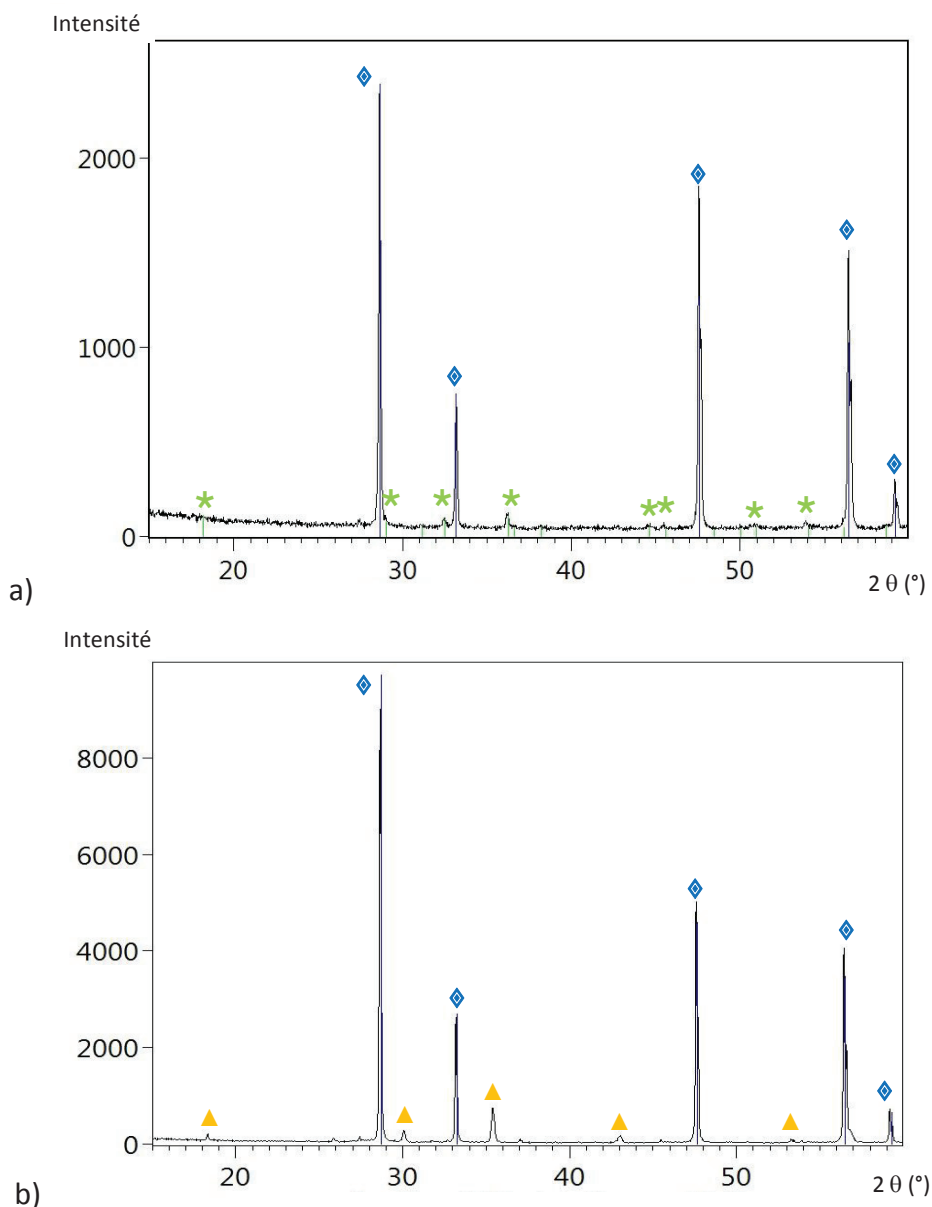


Figure 101 Analyse par DRX du composé Mn-Ce-O Redox.-Imp. a) avant test et b) après test (après analyse ATG/ATD). \blacklozenge CeO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394), \blackstar Mn₃O₄ tétragonal, Hausmannite (fiche JCPDS : 01-089-4837) (Annexe 9) et \blacktriangle Mn₂NiO₄ cubique (fiche JCPDS : 01-084-0542).

L'analyse du composé après test catalytique semble montrer une seule marche de réduction à 730°C, légèrement décalée vers les plus hautes températures par rapport à la deuxième marche du solide avant test. La perte de masse finale est nettement moins

importante, révélant qu'il y a moins de Mn (IV) 'libre'. L'analyse par DRX du résidu montre des phases cérine et Mn_2NiO_4 cubiques.

II.6.3 Catalyseur Mn-Ce-O SBA-15 A.I./Imp. avant test catalytique

La Figure 100 C montre l'analyse ATG/ATD des composés nanomoulés dans la SBA 15, Mn-Ce-O SBA-15, avec introduction 'ab initio' et 'a posteriori' du manganèse, avant test catalytique.

Le composé imprégné montre deux faibles marches de réduction très rapprochées, à 500 et 600°C, accompagnées de signaux ATD faiblement endothermiques. Le composé 'ab initio' montre une réduction linéaire. Cela est probablement lié au fait qu'aucune phase d'oxyde de manganèse n'est détectée sur ce composé et que le manganèse est en solution solide dans la cérine.

L'analyse DRX des résidus montre la présence d'une phase cérine cubique. (Figure 102).

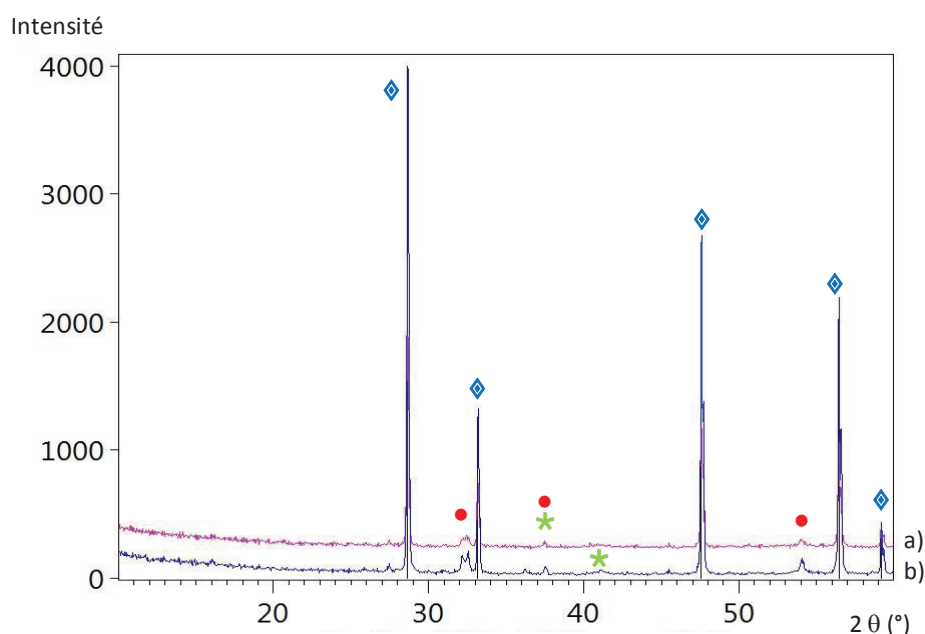


Figure 102 Analyse par DRX des composés Mn-Ce-O SBA-15 a) Imp. et b) A.I. (avant test) après analyse ATG/ATD. \diamond CeO_2 cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394), \bullet $CeNa_2O_3$ cubique (fiche JCPDS : 01-077-0189) et \star $Mn_8Na_2O_{16}$ tétragonal (fiche JCPDS : 00-029-1244).

Aucune raie caractéristique d'une phase d'oxyde de manganèse pur n'est observée (Ces résidus sont de couleur noire et non de couleur marron clair comme ceux précédemment décrits qui contenaient Mn_3O_4). Toutefois, des raies sont observées et peuvent être attribuées à des phases contenant du sodium et du manganèse ou du sodium et du cérium. Le sodium proviendrait de l'étape de démoulage avec une solution de NaOH (bien que l'analyse élémentaire indique que celui-ci est présent à moins de 0,3 % en masse).

II.6.4 Catalyseurs Mn-Ce-O préparés par voie solvothermale

La Figure 100 D montre l'analyse ATG/ATD des composés Mn-Ce-O préparés par voie solvothermale (PVP et de l'acide oléique). La perte de masse est relativement linéaire pour tous les solides ce qui confirme l'absence d'une phase de type MnO_x . L'analyse par DRX des résidus après analyse ATG/ATD pour les solides Mn-Ce-O Ac.Oléi. avant et après test catalytique montrent toutes deux de la cérine cubique (Figure 103). Avant test, une phase de Mn_3O_4 est identifiée. Après test, le solide contient une phase de Mn_2NiO_4 cubique. Cela indique une évolution significative du composé (de l'état du manganèse) après test.

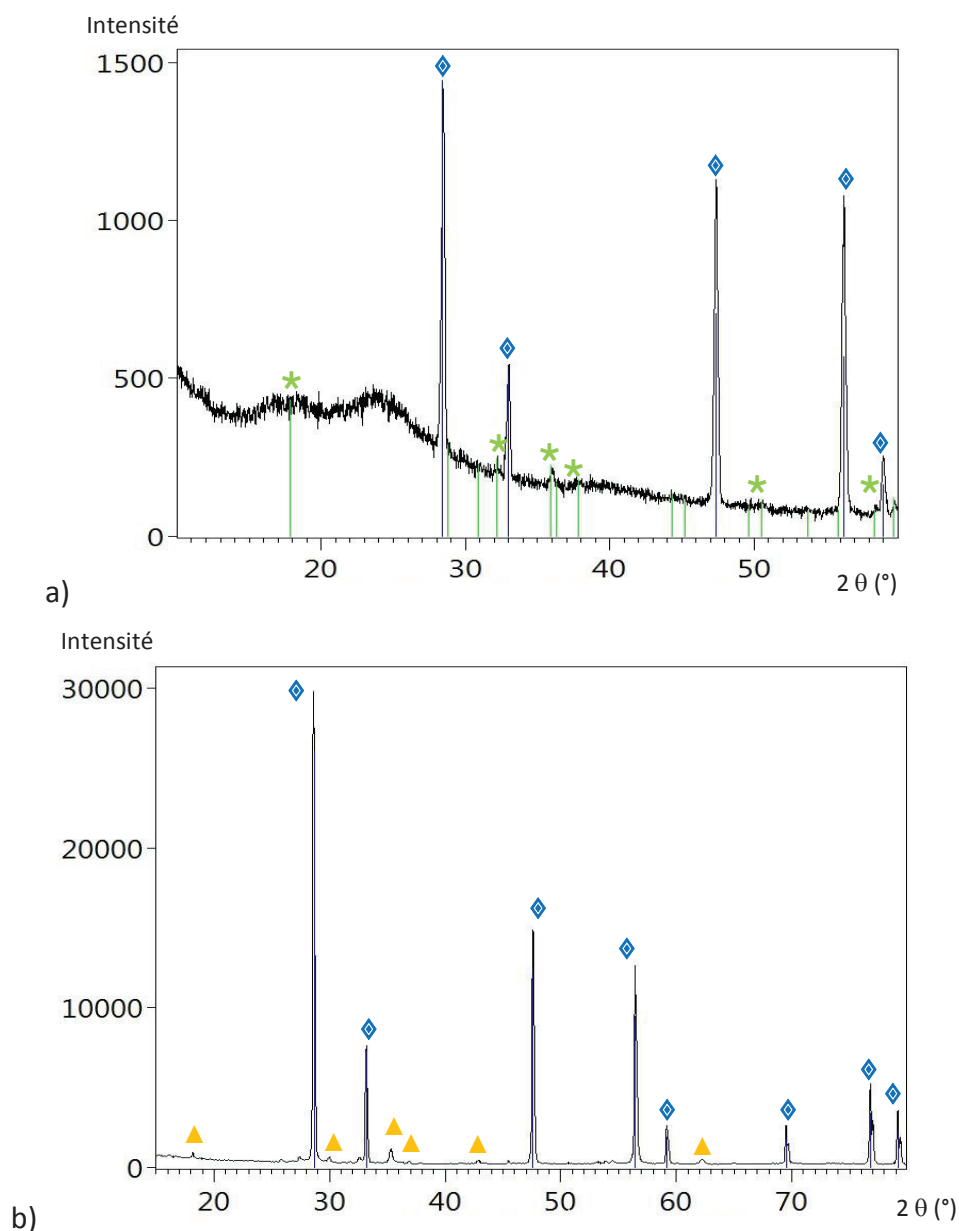


Figure 103 analyse par DRX du composé Mn-Ce-O Ac.Oléi. a) avant test et b) après test (après analyse ATG/ATD). ◆ CeO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394), ★ Mn₃O₄ tétragonal, Hausmannite (fiche JCPDS : 01-089-4837) et ▲ Mn₂NiO₄ cubique (fiche JCPDS : 01-084-0542).

L'analyse par DRX du résidu obtenu après l'analyse ATG/ATD du solide Mn-Ce-O PVP. usagé montre une phase cérine cubique ainsi que la phase Mn_2NiO_4 cubique (comme pour le solide préparé en présence d'acide oléique) (Figure 104)

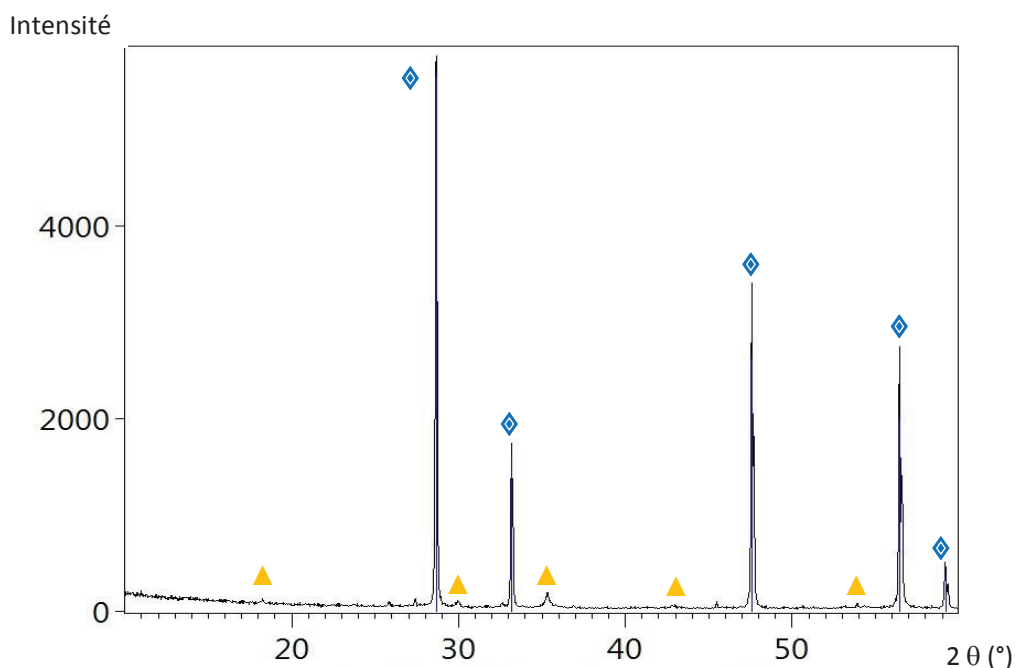


Figure 104 Analyse par DRX du composé Mn-Ce-O PVP après test (après analyse ATG/ATD).

◆ CeO₂ cubique (fiche JCPDS : 00-034-0394) et ▲ Mn₂NiO₄ cubique (fiche JCPDS : 01-084-0542).

En résumé :

- Seul le catalyseur *Mn-Ce-O Com.-Imp.* présente deux marches de réduction bien distinctes, les autres catalyseurs présentent des pertes de masse plus linéaires.
- L'analyse par DRX des résidus après analyse ATG/ATD montre que les catalyseurs avant test sont constitués d'une phase CeO₂ cubique et d'une phase Mn₃O₄, hausmanite (sauf pour les catalyseurs nanomoulés où des phases contenant du sodium semblent être identifiées).
- Après test, les analyse ATG indiquent des pertes de masse plus linéaires et moins importantes que celles du catalyseur avant test, signe soit d'une diminution de la quantité de manganèse dans le catalyseur après test, soit d'une transformation de l'état du manganèse lors des tests.
- L'analyse par DRX des résidus après analyse ATG/ATD (après test), fait toujours apparaître une phase de cérine cubique mais aussi une phase Mn₂NiO₄, signe d'une incorporation de nickel dans le catalyseur lors des tests.

II.7 Discussion

II.7.1 Avant test catalytique

Tous les solides étudiés dans ce chapitre présentent une phase cristallographique de cérine cubique. Lorsqu'il s'agit de catalyseurs imprégnés, une phase β -MnO₂ pyrolusite est identifiée. Lorsque le manganèse est inséré 'ab initio' lors de la synthèse, il n'y a aucune autre raie que celles de la cérine. Toutefois les raies de la cérine sont décalées vers les plus grands angles, signe d'une substitution partielle des ions du cérium par ceux du manganèse (solution solide). D'après l'analyse DRX aux bas angles, lorsqu'un moule de silice (SBA-15) est utilisé, une partie de la mésostructure est conservée.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs Mn-Ce-O sont comprises entre 120 et 170 m²g⁻¹, les volumes et diamètres poreux moyens entre 0,15 et 0,4 cm³ g⁻¹ et entre 3,5 et 13 nm respectivement.

Les clichés de microscopie à balayage des composés préparés par voie solvothermale avec de l'acide oléique comme agent structurant illustrent l'influence de la charge en manganèse sur la morphologie du solide.

Les clichés de microscopie en transmission montrent que les solides Mn-Ce-O avant test présentent des agrégats de cristallites de tailles allant de 5 à 15 nm. Ces agrégats ne sont la plupart du temps pas organisés. Font exceptions, le solide Mn-Ce-O PVP-A.I. où des sphères sont observées et les solides nanomoulés, Mn-Ce-O SBA-15, où une organisation partielle de la mésostructure poreuse est conservée.

Les analyses ATG/ATD mettent en évidence les différentes étapes de réduction liées à la présence d'oxyde de manganèse. Les diffractogrammes de RX des solides traités à 1200°C, résidus de l'analyse ATG/ATD montrent que les solides sont constitués d'une phase cristalline CeO₂ (cubique) et de différentes phases contenant du manganèse, notamment une phase Mn₃O₄ (tétragonale) sur les solides Com.-Imp, Ac.Oléi., et Redox-Al. avant test et une phase avec du manganèse moins réduit et du sodium pour les composés nanomoulés.

La comparaison des analyses ATG/ATD des différents catalyseurs avant test, et la présence de 'marches de réduction' permet d'avoir des informations sur l'état du manganèse dans le solide.

II.7.2 Après test catalytique

Lorsqu'une phase de β -MnO₂ pyrolusite est déjà identifiée sur le catalyseur avant test, elle est très légèrement plus cristallisée après test. Lorsqu'aucune phase d'oxyde de manganèse n'est observée avant test, il arrive qu'après test, une phase de MnO₂ (α , λ ou β) soit observée. Celle-ci peut avoir inséré du Ni (ou Mo). Mais il est également possible qu'aucune phase autre que la cérine cubique ne soit observée après test (PVP, Ac. Oléi. 9,8 %).

Les propriétés texturales de certains solides ont été évaluées, elles n'ont pas évolué.

Les clichés de microscopie à balayage des solides Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I., avec différentes charges en manganèse, après test montrent que la morphologie a évolué de manière importante. En effet, on ne voit plus du tout la morphologie caractéristique du composé avant test et des aiguilles sont observées sur le composé chargé à 9,8 %. Sur le composé PVP-A.I. une structure en feuillets est observée qui n'était pas présente avant test.

Les clichés de microscopie en transmission montrent la présence d'aiguilles sur les solides usagés. Des analyses EDX mettent en évidence la présence de manganèse, de cérium et de nickel. Différentes phases MnO₂ (α , β et λ) ont été identifiées, soit par microscopie haute résolution (mesure des distances interréticulaires), soit par diffraction électronique. Ces phases ne sont pas toujours identiques à celles trouvées par l'analyse DRX, toutefois l'analyse est plus locale.

La comparaison des analyses ATG/ATD sur les solides avant et après test met en évidence soit une perte de manganèse soit un changement de son état lors des tests. L'analyse DRX de tous les résidus Mn-Ce-O après test (après analyse ATG/ATD) indique que l'oxyde de manganèse ne cristallise plus sous la forme de Mn₃O₄ mais sous une autre forme, Mn₂NiO₄ cubique, ce qui confirme l'association (partielle) avec du nickel. Le manganèse sur le catalyseur après test a donc des caractéristiques différentes de celui avant test.

III. Oxydation en Voie Humide Catalytique de la méthylamine

A l'issue des deux premiers chapitres, nous avons conclu que la nature du support (TiO_2 ou ZrO_2) influence l'activité du catalyseur dans l'OVHC de la méthylamine. En effet, les catalyseurs supportés sur ZrO_2 présentaient une activité plus importante que ceux supportés sur TiO_2 . Cette partie présente les résultats catalytiques avec un autre oxyde, CeO_2 , comme support.

III.1 Influence de la nature du support (TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2)

Un support commercial de CeO_2 a été imprégné avec une solution aqueuse contenant le précurseur de manganèse, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, puis calciné afin d'obtenir un catalyseur de référence, noté **Mn-Ce-O Com.-Imp.** (chpt II - §1.1). L'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps montre que ce catalyseur, **Mn-Ce-O Com.-Imp.**, est encore bien plus actif dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C et dégrade la méthylamine entièrement (30 mmol L^{-1}) en 2 h (Figure 105).

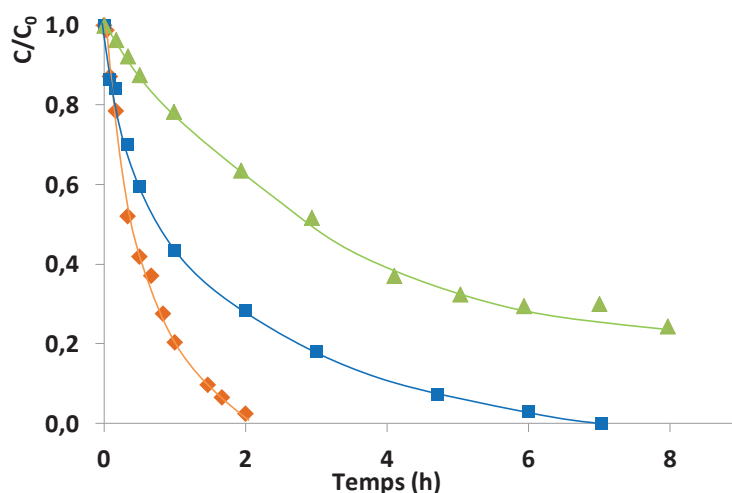


Figure 105 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs : ◆ Mn-Ce-O Com.-Imp.; ▲ Mn-Ti-O S.G.-Imp.; ■ Mn-Zr-O S.G.-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur)

En effet, la vitesse initiale de dégradation de la méthylamine avec le catalyseur **Mn-Ce-O Com.-Imp.** est de $135 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1}$ (Tableau 29), soit une activité 1,4 et 4,2 fois plus élevée que celle des catalyseurs **Mn-Zr-O S.G.-Imp.** et **Mn-Ti-O S.G.-Imp.** respectivement, qui étaient les plus actifs dans leur série respective.

Tableau 29 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA. (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, PO₂=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur Mn-Ce-O).

Catalyseur	% Mn (poids) ^a	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{cata} ⁻¹) ^b	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{Mn} ⁻¹) ^b
Mn-Ce-O Com.-Imp.	12,9	17,4	135
Mn-Zr-O S.G.-Imp.	11,7	11,5	98
Mn-Ti-O S.G.-Imp.	12,2	3,9	32

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test,

^b vitesses initiales calculées sur 0,5 h.

La différence d'activité des catalyseurs pour la dégradation de la méthylamine semble être influencée par la nature du support [44, 65, 162]. Plusieurs études ont mis en évidence l'influence du support dans des réactions d'oxydation. *J. Wang et coll.* montrent que pour une même phase active RuO₂, le support (CeO₂, ZrO₂ et TiO₂) influence les performances catalytiques dans l'OVHC de l'acide acétique [44]. L'activité catalytique est, du plus au moins actif : RuO₂/CeO₂ > RuO₂/ZrO₂ > RuO₂/TiO₂. Ils attribuent la différence d'activité à la concentration des défauts en oxygène dans le support. En effet, ils ont mis en évidence la concentration en défaut en oxygène dans les différents supports par des mesures XPS, à savoir, du plus au moins concentré : CeO₂ > ZrO₂ > TiO₂. Ce classement correspond à l'ordre d'activité des catalyseurs. Ce facteur pourrait également expliquer la différence d'activité dans notre cas des catalyseurs pour l'OVHC de la méthylamine.

Cet ordre, CeO₂ > ZrO₂ > TiO₂, correspond également à celui de basicité des supports (du plus basique au plus acide) (Chpt. I -§ III.1.2). Ces propriétés acido-basiques ont très probablement un rôle dans la mise en contact des réactifs et donc sur les performances catalytiques.

Plusieurs travaux montrent que pour des supports ZrO₂ et CeO₂, l'insertion d'un cation, comme le manganèse, en substitution des ions zirconium ou cérium entraîne la formation de Mn III et Mn II et de défauts d'oxygène. Ces modifications semblent augmenter l'activité de ces composés dans les réactions d'oxydation [101, 163]. Principalement car l'insertion du manganèse dans le réseau augmente la quantité de vacances en oxygène et améliore sa diffusion.

De nombreuses études ont mis en évidence un effet de synergie entre MnO_x et CeO₂ dans les réactions d'oxydation comme détaillé dans le chpt I-§ III.2.2 [97, 101]. Le mécanisme proposé est un procédé d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles d'oxydo-réduction Mn⁴⁺/Mn³⁺ et Ce⁴⁺/Ce³⁺. Ce mécanisme est représenté sur la Figure 106.

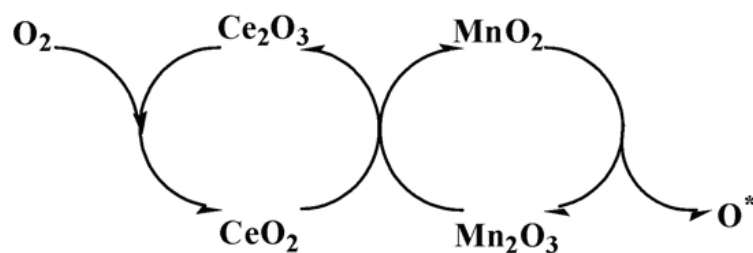


Figure 106 Mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers des cycles d'oxydo-réduction Mn⁴⁺/M³⁺ et Ce⁴⁺/Ce³⁺ [102].

Compte tenu de l'activité de ce catalyseur de référence supporté sur CeO₂ dans la dégradation de la méthylamine comparée aux catalyseurs supportés sur TiO₂ ou ZrO₂, d'autres catalyseurs à base de manganèse et de cérium (Mn-Ce-O) ont été étudiés.

III.2 Catalyseurs Mn-Ce-O préparés par voie redox-précipitation

La Figure 107 compare l'évolution des concentrations relatives en méthylamine en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs **Mn-Ce-O Com.-Imp.** et **Mn-Ce-O Redox-A.I.**

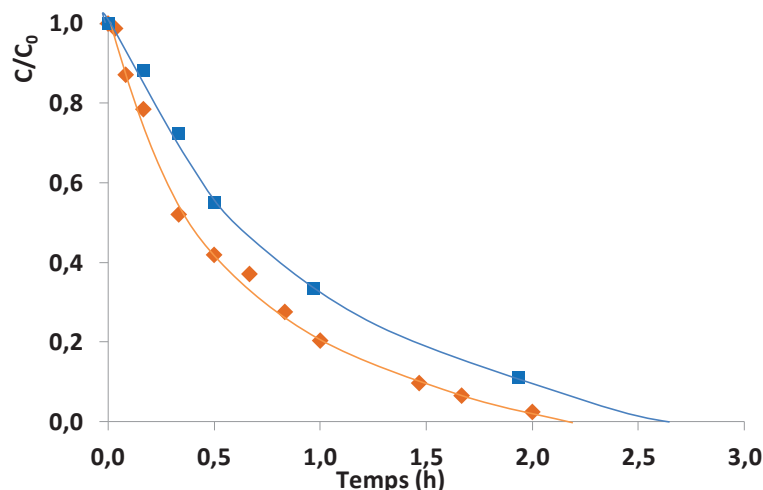


Figure 107 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C₀) en fonction du temps pour les catalyseurs : ■ Mn-Ce-O Redox-A.I. et ◆ Mn-Ce-O Com.-Imp.

OVHC de la méthylamine (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, P_{O₂}=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur)

L'activité initiale du catalyseur de référence, **Mn-Ce-O Com.-Imp.**, est plus élevée que celle du catalyseur préparé par redox-précipitation (Tableau 30). Toutefois, le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine n'est que légèrement supérieur avec le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** alors que celui-ci contient légèrement moins de manganèse. De ce fait, les activités exprimées par gramme de manganèse sont totalement comparables, à l'erreur expérimentale près.

Tableau 30 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA (C₀MA=30 mmol L⁻¹, 190 °C, P_T=50 bar, PO₂=5,4 bar, 0,3 g de catalyseur) Catalyseurs Mn-Ce-O.

Catalyseur Mn-Ce-O	% Mn (poids) ^a	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{cata} ⁻¹) ^b	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{Mn} ⁻¹) ^b
Com.-Imp.	12,9	17,4	135
Redox-A.I.	11,7	13,1	112

^aValeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test^bvitesses calculées sur 0,5 h

Un catalyseur très similaire synthétisé selon le même procédé (par *F. Arena et coll.*) a également été évalué dans l'OVHC du phénol [41]. Toutefois, les caractéristiques de ce catalyseur Mn-Ce-O sont légèrement différentes, il présente une surface BET plus faible (99 m² g⁻¹) et une charge en manganèse plus importante (20,9 %). Il a été testé en réacteur semi continu dans les conditions suivantes : T=100°C, P_{Tot}=10 bar PO₂=9 bar, V_{réacteur}=0,25 L, [catalyseur]=5 g L⁻¹ et [phénol]= 10,6 mmol L⁻¹. Si on compare son activité pour la dégradation du phénol à 100°C à celle pour la méthylamine à 190°C, on constate qu'il est plus actif dans l'OVHC de la méthylamine (Tableau 31).

Tableau 31 Comparaison des vitesses initiales de conversion de la méthylamine et du phénol au cours de l'OVHC avec des catalyseurs Mn-Ce-O Redox-A.I. (travaux présentés ici et [41]).

substrat	% Mn (poids)	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{cata} ⁻¹)	v ₀ (mmol h ⁻¹ g _{Mn} ⁻¹) ^b
Méthylamine	11,7	13,1	112
Phénol	20,9	5,3	25

En présence de ces catalyseurs Mn-Ce-O, les produits en solution de dégradation de la méthylamine sont identiques à ceux détectés avec les catalyseurs Mn-Ti-O et Mn-Zr-O. Ce sont les ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate (Figure 108 a et c).

Les concentrations en ions ammonium atteignent un maximum de l'ordre de 25 mmol L⁻¹ après 2 et 2,9 h pour **Mn-Ce-O Com.-Imp.** et **Mn-Ce-O Redox-A.I.** respectivement. Ces temps correspondent aux temps nécessaires à ces catalyseurs pour atteindre une dégradation complète de la méthylamine. Après ce maximum, la concentration en ions ammonium diminue jusqu'à atteindre un plateau à 18 mmol L⁻¹ pour le catalyseur de référence et 14 mmol L⁻¹ pour le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** Ce dernier catalyseur semble donc plus efficace dans la conversion des ions ammonium que le catalyseur de référence. L'évolution des rendements en ions ammonium en fonction de la conversion de la méthylamine est représentée sur la Figure 108 b. Cette évolution, identique et linéaire pour les deux catalyseurs, montre que, tant que la méthylamine n'est pas totalement dégradée, les ions ammonium s'accumulent dans le milieu réactionnel. Il semble donc y avoir une compétition d'adsorption entre la méthylamine et les ions ammonium, empêchant ainsi l'adsorption et la conversion de ces derniers.

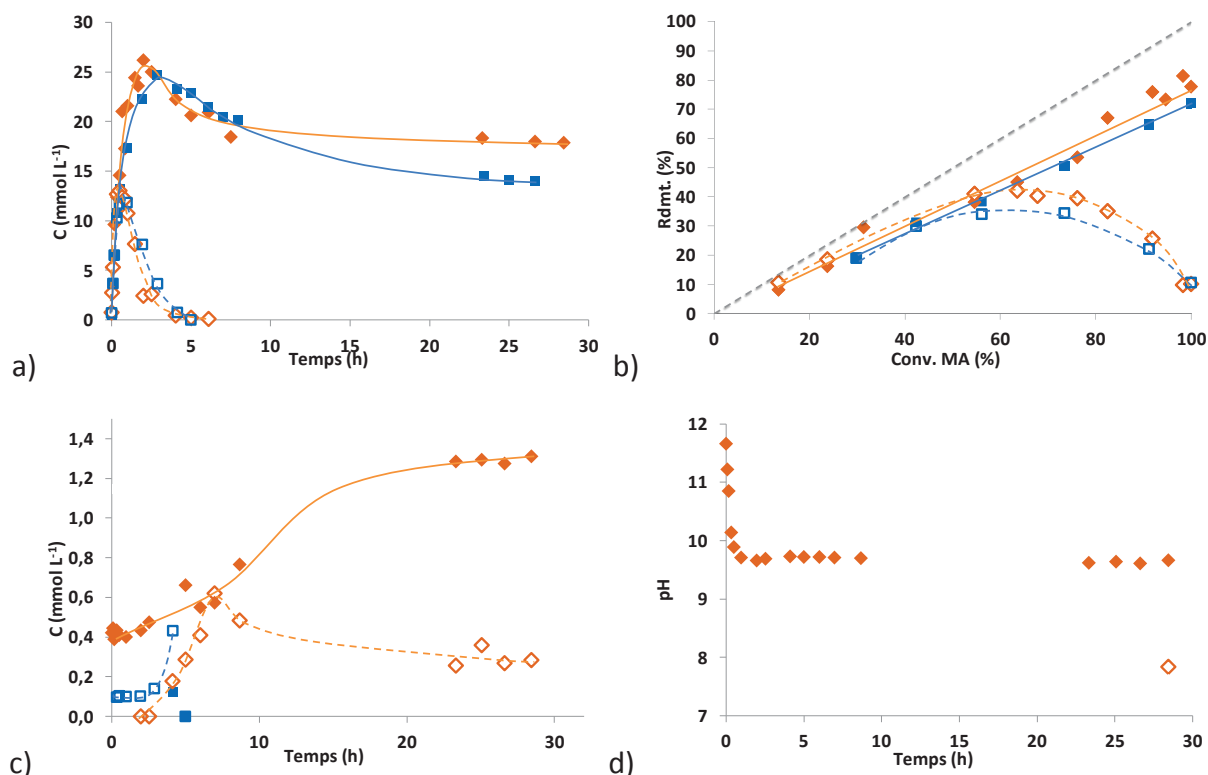


Figure 108 OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O) a) et c) Evolution des concentrations des produits en solution de dégradation de la MA en fonction du temps, b) évolution des rendements en fonction de la conversion globale de la méthylamine et d) évolution du pH en fonction du temps.

a) et b) $\blacklozenge \text{NH}_4^+$ $\diamond \text{HCOO}^-$: Mn-Ce-O Com.-Imp., $\blacksquare \text{NH}_4^+$ $\square \text{HCOO}^-$: Mn-Ce-O Redox-A.I.

c) $\blacklozenge \text{NO}_3^-$ $\diamond \text{NO}_2^-$: Mn-Ce-O Com.-Imp., $\blacksquare \text{NO}_3^-$ $\square \text{NO}_2^-$: Mn-Ce-O Redox-A.I.

d) \blacklozenge pH Mn-Ce-O Com.-Imp. \diamond pH après refroidissement du réacteur

Rem. : le pH n'a pas été mesuré pour les prélèvements effectués lors la réaction avec le catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I.

Les profils d'évolution des concentrations en ions formiate en fonction du temps sont identiques pour les deux catalyseurs avec un maximum de concentration de 13 mmol L^{-1} après 30 min de réaction. Une minéralisation totale en CO_2 et H_2O est obtenue après 5 h de réaction. L'évolution des rendements en ions formiate en fonction de la conversion de la méthylamine est la même pour les deux catalyseurs. Le rendement atteint un maximum à 70 % de conversion de la méthylamine avant d'être nul en fin de réaction.

La concentration en ions nitrate est nettement supérieure pour le catalyseur de référence, **Mn-Ce-O Com.-Imp.** comparée au catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.**, même si elle reste faible. En effet, après 30 h de réaction, la concentration atteint des valeurs de $1,4 \text{ mmol L}^{-1}$ alors que ces ions sont identifiés à des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ et uniquement en début de réaction (5 h) pour le catalyseur préparé par redox-précipitation. La concentration en ions nitrate augmente de $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ entre 10 et 20 h de réaction pour le catalyseur de référence avant d'atteindre un plateau au-delà de ce temps de réaction. Pour le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.**, les ions nitrite sont, comme les ions nitrate, détectés en

début de réaction jusqu'à des concentrations de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ puis ne sont plus détectés au-delà de 5 h de réaction. Pour le catalyseur **Mn-Ce-O Com.-Imp.**, une concentration maximale ($0,6 \text{ mmol L}^{-1}$) est observée après 8 h de réaction et celle-ci diminue par la suite pour atteindre un plateau de concentration de l'ordre de $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ en fin de réaction.

L'évolution du pH en fonction du temps de réaction est donnée pour le catalyseur **Mn-Ce-O Com.-Imp.** (Figure 108 d). Elle est similaire à celles observées avec les catalyseurs Mn-Ti-O et Mn-Zr-O, à la différence près que la baisse de pH avant d'atteindre le plateau a lieu plus rapidement qu'avec les autres catalyseurs. Ceci est à relier à la dégradation plus rapide de la méthylamine avec les catalyseurs à base de cérium.

Le Tableau 32 donne la composition finale du milieu réactionnel (après environ 30 h de réaction et refroidissement du milieu réactionnel à T.A.) en produit azotés. Il apparaît que le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** est nettement plus sélectif en azote moléculaire, avec plus de 51 %, par rapport au catalyseur de référence (33 %).

Tableau 32 Composition du mélange réactionnel en produits azotés en fin de réaction (28-29 h, après condensation de la phase gaz à T.A.).
OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur)

Tps de réaction (h)	catalyseur	NH_4^+ (%)	NO_2^- (%)	NO_3^- (%)	N_2 (%)
28,4	Com.-Imp.	61,6	1,1	4,7	32,6
28,9	Redox-A.I.	48,4	-	-	51,6

En résumé :

- Le catalyseur préparé par 'précipitation-redox', **Mn-Ce-O Redox-A.I.** (comme décrit par F.Arena [42]) présente une activité similaire à celle du catalyseur de référence (**Mn-Ce-O Com.-Imp.**) pour la dégradation de la méthylamine qui est complète en approximativement 2,5 h.
- Ce catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** est légèrement actif dans la conversion des ions ammonium, mais uniquement après dégradation complète de la méthylamine (compétition d'adsorption). Toutefois, au-delà de 20 h de réaction, la concentration atteint une valeur plateau qui n'évolue plus (15 mmol L^{-1}).
- Les ions formiate sont totalement minéralisés en CO_2 et H_2O après 5 h de réaction.
- Les ions nitrite et nitrate sont présents à des concentrations inférieures à $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ et uniquement au cours des 5 premières heures de réaction pour le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.**
- Le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** est nettement plus sélectif en azote moléculaire (51 % après 29 h de réaction) que le catalyseur de référence (33 %).

Le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** est donc performant dans l'OVHC de la méthylamine avec une dégradation complète de la méthylamine en deux heures et demie, 50% de l'azote initialement introduit est minéralisé en azote moléculaire et la partie carbonée de la méthylamine est totalement minéralisée en CO₂ et H₂O. Toutefois, ce catalyseur montre des modifications structurales très importantes après test catalytique (chpt V-§). Un test de recyclage a donc été réalisé afin de voir si celui-ci était toujours actif. Pour cela, le catalyseur utilisé lors du premier test (réalisé deux fois) a été lavé avec une dizaine de mL d'eau ultra pure, séché à l'air ambiant et réutilisé avec une nouvelle solution de méthylamine.

La Figure 109 montre les résultats obtenus lors du recyclage du catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.**

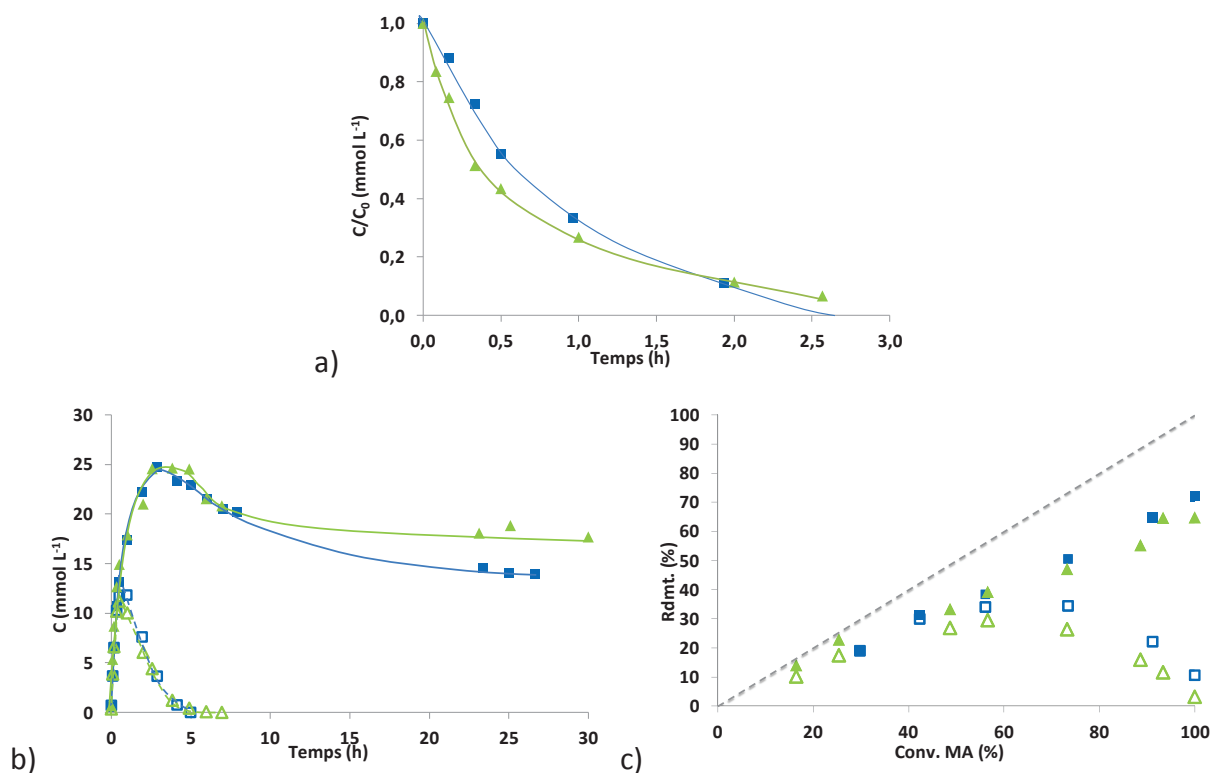


Figure 109 a) évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps, b) évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps, c) évolution des rendements en ions ammonium et formiate en fonction de la conversion globale de la MA, ■ 1^{er} cycle, ▲ 2^{ème} cycle (symboles fermés : ions ammonium, symboles ouverts : ions formiate) OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I.)

L'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps est modifiée par rapport au premier essai et la vitesse initiale de dégradation de la méthylamine est plus élevée (183 pour le deuxième cycle vs 112 mmol h⁻¹ g_{Mn}⁻¹ pour le premier cycle). En revanche, le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine est plus long (Figure 109 a).

L'évolution de la concentration en ions ammonium et formiate en fonction du temps diffère uniquement par la valeur finale de concentration en ions ammonium au plateau, qui est légèrement supérieure, 20 mmol L⁻¹ lors du deuxième cycle (Figure 109 b). L'évolution des rendements en ions ammonium et formiate en fonction de la conversion de la méthylamine est inchangée (Figure 109 c). Les concentrations en ions nitrite et nitrate sont comme lors du premier cycle, très faibles (< 0,5 mmol L⁻¹). Ces ions ne sont détectés qu'en début de réaction. Ainsi, malgré l'évolution structurale du catalyseur, les performances de celui-ci dans l'OVHC de la méthylamine n'ont que très légèrement été touchées.

III.3 Catalyseurs nanomoulés dans la silice SBA-15

L'influence de la mésosstructure poreuse et du mode d'insertion du manganèse, 'ab initio' ou par imprégnation 'a posteriori', sur les performances catalytiques ont été étudié pour la voie de synthèse par nanomoulage dans un moule de silice SBA-15. L'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps de réaction pour ces catalyseurs est présentée sur la Figure 110. Les vitesses initiales de dégradation de la méthylamine sont rassemblées dans Tableau 33 .

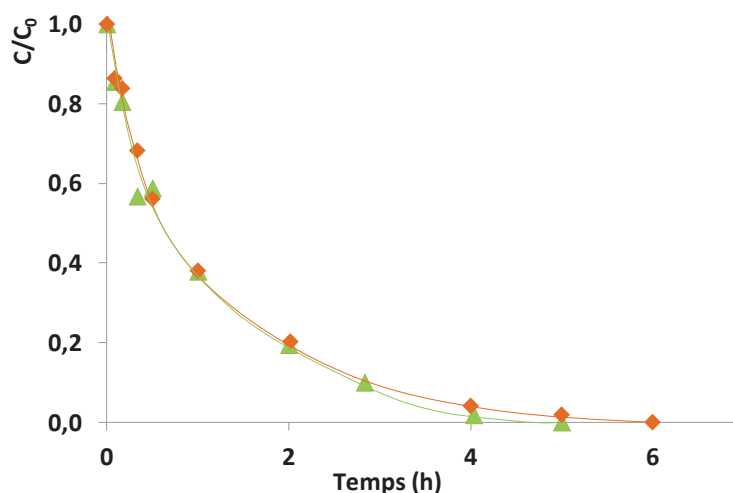


Figure 110 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs : \blacklozenge Mn-Ce-O SBA-15-A.I. et \blacktriangle Mn-Ce-O SBA-15-Imp. OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30$ mmol L⁻¹, 190 °C, $P_T=50$ bar, $PO_2=5,4$ bar, 0,3 g de catalyseur).

Tableau 33 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0MA=30$ mmol L⁻¹, 190 °C, $P_T=50$ bar, $PO_2=5,4$ bar, 0,3 g de catalyseur Mn-Ce-O).

Mn-Ce-O	% Mn (poids) ^a	v_0 (mmol h ⁻¹ g _{cata} ⁻¹) ^b	v_0 (mmol h ⁻¹ g _{Mn} ⁻¹) ^b
SBA-15-A.I.	12,0	14,1	118
SBA-15-Imp.	10,3	11,9	116

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

^b vitesses calculées sur 0,5 h

Les vitesses initiales pour ces catalyseurs sont identiques avec une dégradation complète la méthylamine en approximativement 5 h (Tableau 33 et Figure 110). La mésostructure poreuse et le mode d'insertion du manganèse ne semblent donc pas influencer de manière significative ni l'activité initiale, ni le temps nécessaire pour la dégradation totale de la méthylamine.

La Figure 111 montre l'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps de réaction. La concentration maximale en ions ammonium est légèrement supérieure pour le catalyseur imprégné, mais le plateau final de concentration est identique. L'évolution de la concentration en ions formiate en fonction du temps est identique pour les deux catalyseurs.

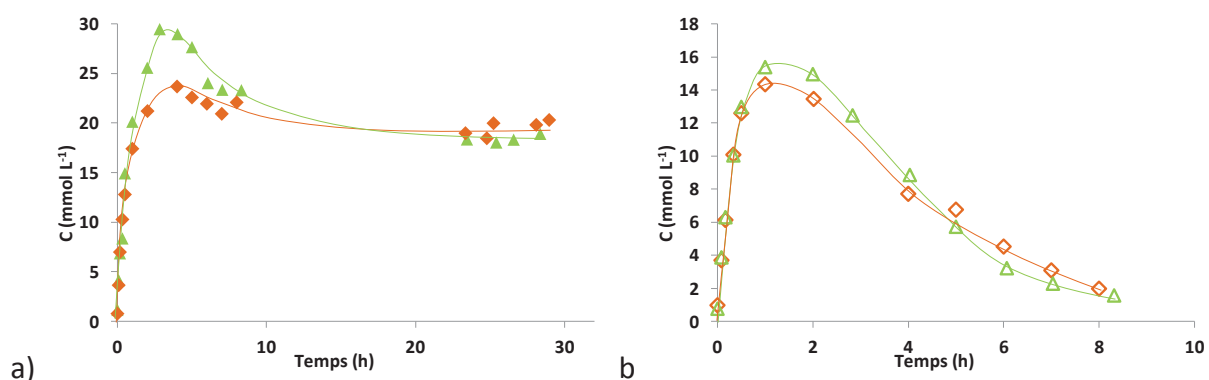


Figure 111 Evolution de la concentration en fonction du temps en : a) NH_4^+ et b) HCOO^- .

◆ NH_4^+ ◇ HCOO^- : Mn-Ce-O SBA-15-A.I. et ▲ NH_4^+ △ HCOO^- : Mn-Ce-O SBA-15-Imp.
OVHC de la MA ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O).

A nouveau, la mésostructure et le mode d'insertion du manganèse ne semblent pas avoir d'impact réel ni sur la production d'ions ammonium et formiate ni sur la conversion (partielle dans le cas des ions ammonium) de ceux-ci.

Les concentrations en ions nitrite et nitrate en fonction du temps sont identiques pour les deux catalyseurs. Ces ions sont produits en très faibles concentrations ($< 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ pour les ions nitrate et $< 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ pour les ions nitrite).

L'évolution du pH en fonction du temps pour ces catalyseurs nanomoulés est la même que celle obtenue avec le catalyseur de référence (Figure 108).

La composition finale du mélange réactionnel (après 30 h de réaction) est quasiment identique pour tous les catalyseurs nanomoulés, avec 30 % de l'azote initialement introduit par la méthylamine convertis en azote moléculaire.

En résumé :

- Afin d'étudier les influences d'une mésostructure poreuse et du mode d'insertion du manganèse, des catalyseurs nanomoulés dans un moule de silice mésoporeuse (SBA-15) ont été préparés.

Quel que soit le mode d'insertion du manganèse, ces catalyseurs présentent des activités initiales et des temps de dégradation de la méthylamine identiques. Les différents produits de dégradation sont identiques à ceux détectés précédemment et les sélectivités sont totalement comparables. En fin de réaction (30 h), l'ion ammonium reste le produit azoté majoritaire (65-70 %), la fraction carbonée de la méthylamine est totalement minéralisée et la sélectivité en azote moléculaire atteint 30 %.

III.4 Catalyseurs préparés par voie solvothermale

D'autres matériaux de type sphères poreuses de cérine ont été réalisées par synthèse solvothermale à l'aide de deux agents structurants (acide oléique et PVP)

III.4.1 Mn-Ce-O Ac.Oléi. –Influence du mode d'insertion du manganèse

L'impact du mode d'insertion du manganèse lors de la préparation a été étudié sur des solides préparés par voie solvothermale utilisant l'acide oléique comme agent structurant (chpt II -§ I.4.3b). Les deux catalyseurs issus soit, de l'imprégnation de la cérine préalablement synthétisée, **Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp.**, soit de l'introduction 'ab initio' du manganèse lors de la synthèse, **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.**, ont été comparés. La Figure 112 montre l'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps.

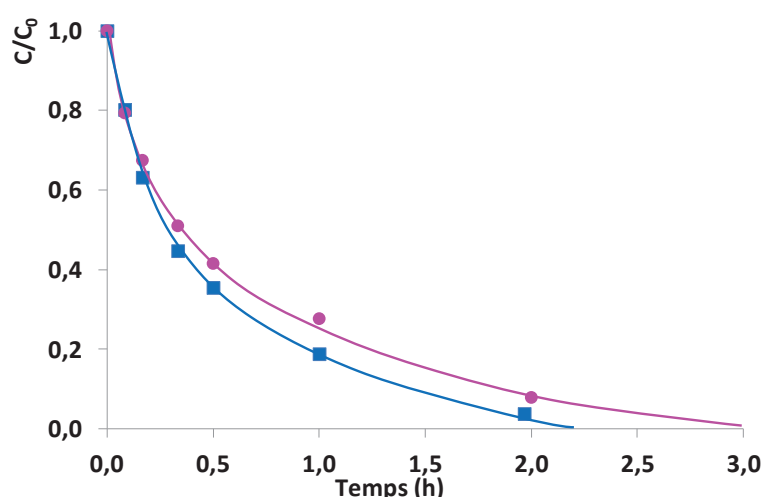


Figure 112 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs : ■ Mn-Ce-O Ac. Oléi.-Imp. ● Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur).

Les activités initiales de ces deux catalyseurs, exprimées par unité de masse de catalyseur, sont comparables (Tableau 34). Toutefois, le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.** étant moins chargé en manganèse, l'activité de ce dernier rapportée à la quantité de manganèse présent dans le catalyseur, est sensiblement supérieure.

Tableau 34 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi).

Mn-Ce-O	% Mn (poids) ^a	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1})$ ^b	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1})$ ^b
Ac. Olei.-Imp.	12,6	21,2	167
Ac. Olei.-A.I.	10,4	20,2	195

^aValeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

^bvitesses calculées sur 0,5 h

La Figure 113 a montre l'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps.

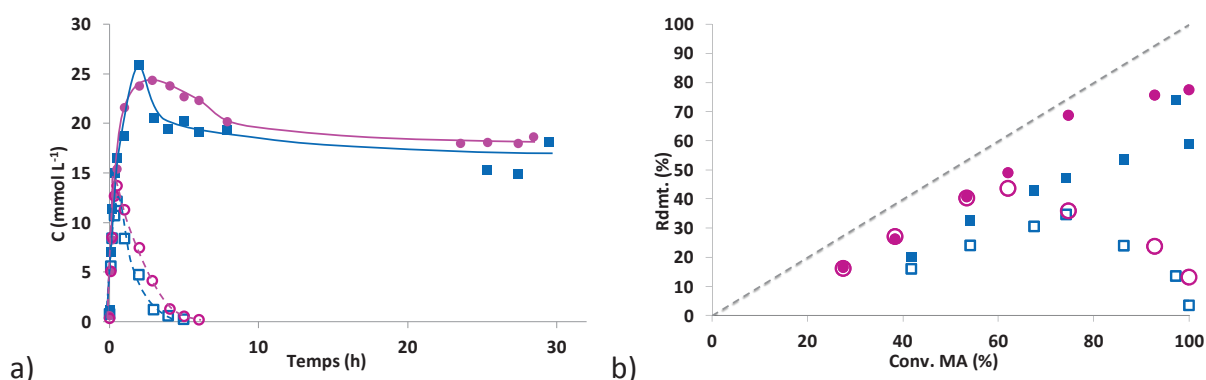


Figure 113 a) concentrations en fonction du temps et b) rendement en fonction de la conversion de la MA : ■ NH₄⁺, □ HCOO⁻ Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp. ● NH₄⁺, ○ HCOO⁻ : Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur).

L'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps est la même que celle observée pour les autres catalyseurs Mn-Ce-O. Toutefois, la conversion des ions ammonium après le maximum de concentration semble être plus rapide pour le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp.**, même si la concentration finale en ions ammonium est quasiment identique pour les deux catalyseurs. L'évolution des rendements en ions ammonium en fonction de la conversion globale de la méthylamine est linéaire pour le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.** (les ions ammonium s'accumulent dans le milieu réactionnel). Ceci n'est pas le cas pour le catalyseur préparé par imprégnation, pour lequel, une conversion des ions ammonium semble cette fois-ci possible avant d'atteindre une dégradation complète de la méthylamine.

Le maximum de concentration en ions formiate (13 mmol L^{-1}) est atteint au bout d'un même temps de réaction pour les deux catalyseurs, soit après 30 min. Au-delà de 6 h de réaction, ces ions sont complètement minéralisés en CO_2 et H_2O . Les rendements maximum

en ions formiate sont légèrement supérieurs dans le cas de ces catalyseurs préparés par voie solvothermale. Ils sont également atteints à plus basse conversion de la méthylamine pour le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.** Cependant, à conversion totale de la méthylamine, ces ions sont complètement minéralisés, quelle que soit la voie de synthèse du catalyseur.

La Figure 114 montre l'évolution des concentrations en ions nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction. Les ions nitrite sont produits à des concentrations maximales légèrement supérieures pour le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.** Cependant en fin de réaction (après 30 h), les concentrations sont identiques. Les ions nitrate sont produits à des concentrations nettement plus élevées pour ce dernier catalyseur. En effet au bout de 30 h de réaction, la concentration atteint $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ alors que celle obtenue en présence du catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp.** n'est que de $1,1 \text{ mmol L}^{-1}$. Cette augmentation ne correspond pas uniquement à l'oxydation des ions nitrite en nitrate, puisque celle-ci ne pourrait expliquer qu'une augmentation de l'ordre de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Elle pourrait provenir de l'oxydation de composés azotés présents en phase gaz (méthylamine, ammoniac).

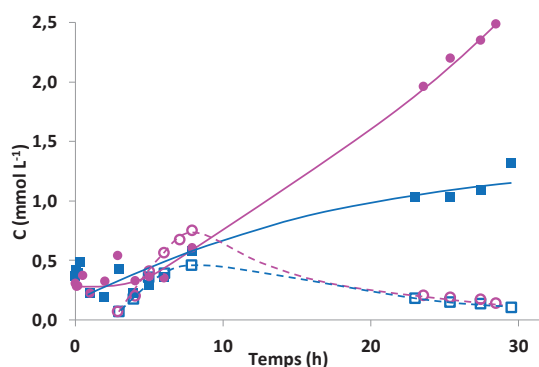


Figure 114 Concentrations en fonction du temps :

■ NO_3^- , □ NO_2^- : Mn-Ti-O S.G.-Imp., ● NO_3^- , ○ NO_2^- : Mn-Ti-O S.G.-A.I.

OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur).

En fin de réaction (30 h), la fraction carbonée est totalement minéralisée en CO_2 alors que seuls 25 et 30 % sont sous forme d'azote moléculaire pour les catalyseurs **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.** et **Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp.** respectivement.

III.4.2 Mn-Ce-O PVP-A.I. et Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.

Un dernier catalyseur présentant une morphologie particulière de type sphérique a pu être préparé par voie solvothermale et évalué dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C . Ce catalyseur a été synthétisé en milieu alcool avec la polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent structurant : **Mn-Ce-O PVP-A.I.** Il sera comparé à celui décrit précédemment, **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.** Dans ce cas, la dégradation de la méthylamine étant extrêmement rapide, les masses du catalyseur introduites dans le réacteur ont été abaissées à $0,1 \text{ g}$. La Figure 115

montre l'évolution des concentrations relatives en méthylamine en fonction du temps. Pour cette masse, les activités initiales de dégradation de la méthylamine ont été calculées et sont données dans le Tableau 35.

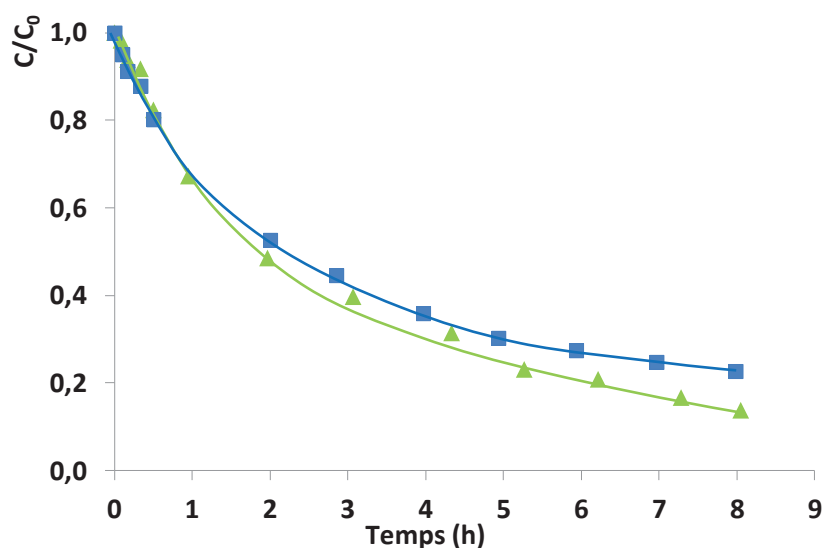


Figure 115 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs : ■ Mn-Ce-O PVP-A.I. ▲ Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur).

Tableau 35 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O voie solvothér.).

Mn-Ce-O	% Mn (poids) ^a	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1})$ ^b	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1})$ ^b
PVP-A.I.	9,2	14,0	152
Ac. Olei.-A.I.	9,8	13,6	139

^aValeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test

^bvitesses calculées sur 0,5 h

Les deux catalyseurs présentent des activités initiales du même ordre de grandeur. De plus, près de 80 % de la méthylamine initialement introduite sont dégradés en approximativement 8 h dans les deux cas.

La Figure 116 a montre l'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps. Ces concentrations sont légèrement moins élevées pour le catalyseur **Mn-Ce-O PVP-A.I.** Néanmoins, l'évolution des rendements en ions ammonium en fonction de la conversion de la méthylamine est similaire pour les deux catalyseurs. Dans le cas des ions formiate, des rendements maximum légèrement plus faibles sont obtenus pour **Mn-Ce-O PVP-A.I.** Cependant, à conversion totale de la méthylamine, ceux-ci sont totalement convertis dans les deux cas (Figure 116 b).

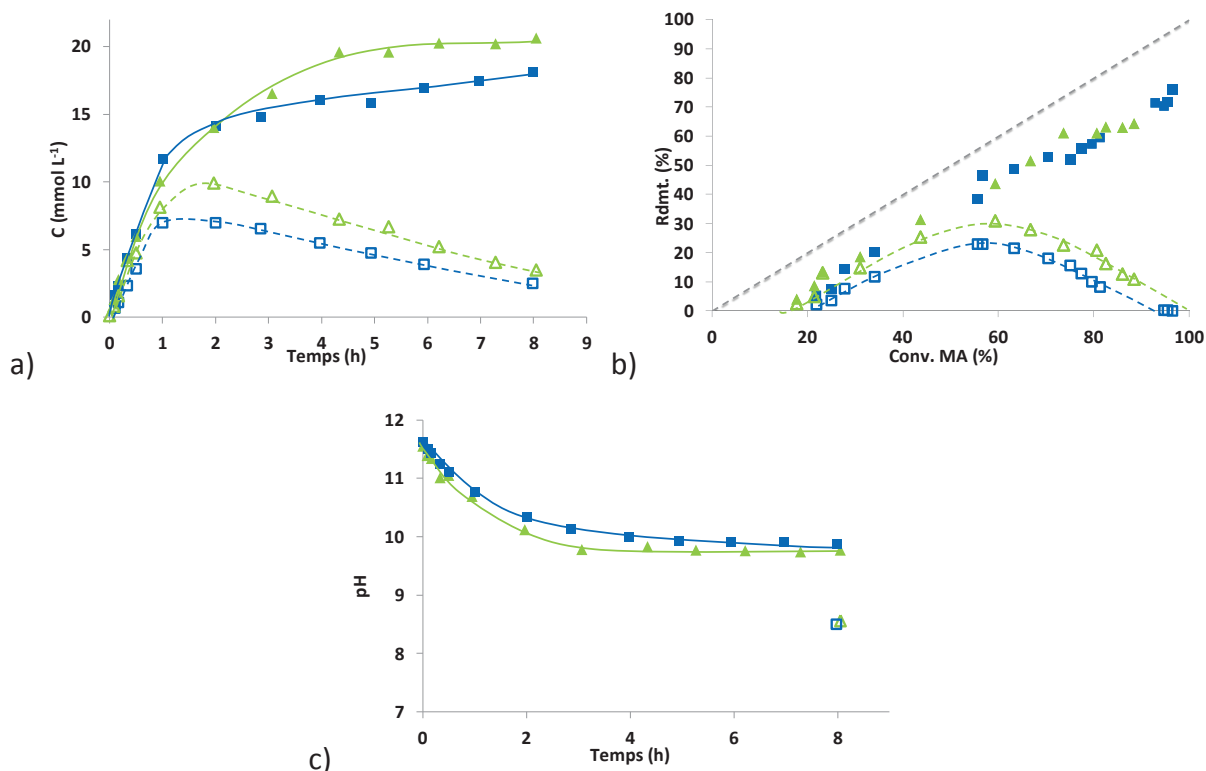


Figure 116 OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O voie solvothermale). a) Concentration en fonction du temps, b) rendements en fonction de la conversion de la méthylamine pour : NH_4^+ (symboles fermés) et HCOO^- (symboles ouverts) et c) pH en fonction du temps (symboles ouverts : après refroidissement du réacteur)
 ■ Mn-Ce-O PVP-A.I. ▲ Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I.

Quel que soit le catalyseur, les ions nitrite et nitrate sont détectés à des concentrations inférieures à $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$.

L'évolution du pH en fonction du temps est montrée à la Figure 116c. Elle est similaire pour les deux catalyseurs.

En résumé :

- L'influence du mode d'insertion du manganèse a été étudiée sur des catalyseurs préparés par voie solvothermale avec de l'acide oléique comme agent structurant.
- Le mode d'insertion du manganèse pour ce système, ne semble pas avoir d'influence marquée sur les performances catalytique de celui-ci dans l'OVHC de la méthylamine. Bien que l'activité initiale du catalyseur avec introduction 'ab initio' du manganèse soit légèrement plus élevée, le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine est plus long. Ces catalyseurs ne se distinguent pas du point de vue des sélectivités en les différents produits de dégradation.
- En fin de réaction (30 h), la partie carbonée est totalement minéralisée, la partie azotée est partiellement minéralisée en N_2 , 25 et 30 % pour Mn-Ce-O Ac. Olei-A.I. et Mn-Ce-O Ac. Olei-Imp. respectivement.

• Un dernier type de cérine de morphologie sphérique a été étudié (**Mn-Ce-O PVP-A.I.**) et les performances catalytiques dans l'OVHC de la méthylamine sont identiques à celles obtenues avec le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-A.I.**

III.5 Analyses ICP-OES

Des analyses ICP-OES ont été réalisées sur les prélèvements liquides. Les ions des éléments Ce et Mn ont été détectés à des concentrations de 1,7 et 0,6 mg L⁻¹ respectivement, soit moins de 1 % de la masse initialement introduite pour chacun de ces éléments.

La couleur de la cuve du réacteur est devenue plus jaune encore après cette série de tests et donc les métaux constituant l'Hastelloy C22 (chpt 2- § III.2) ont également été dosés, par cette même méthode, dans les solutions prélevées lors des tests. Un phénomène important de corrosion du réacteur est identifié. En effet, le Tableau 36 montre les différents éléments identifiés en solution et la gamme de concentration dans laquelle ils ont été mesurés.

Tableau 36 Dosage, par ICP-OES, des métaux constituant l'Hastelloy C22 dans les prélèvements de tests catalytiques avec les catalyseurs Mn-Ce-O.

Fe	Mo	Ni	Cr
< 0,1 mg L ⁻¹	2,5-15 mg L ⁻¹	0,3-4 mg L ⁻¹	10-18 mg L ⁻¹

III.6 Discussion

Les catalyseurs Mn-Ce-O sont actifs dans l'OVHC de la méthylamine. Ceux-ci sont même quatre à cinq fois plus actifs que les catalyseurs Mn-Ti-O présentés dans le premier chapitre et une fois et demi plus actifs que les catalyseurs Mn-Zr-O présentés dans le deuxième chapitre. En effet, dans de mêmes conditions expérimentales, 2 à 6 h sont nécessaires pour la dégradation complète de la méthylamine avec les catalyseurs Mn-Ce-O alors que 7-8 h et 30 h sont nécessaires pour les catalyseurs Mn-Zr-O et Mn-Ti-O respectivement. La nature du catalyseur (TiO₂, ZrO₂ et CeO₂) semble donc avoir une influence. Les performances sont donc, semble-t-il, fonction de la concentration en défauts en oxygène dans les différents solides et de la présence de manganèse à différentes valences. De plus, la combinaison MnO_x-CeO₂ montre un effet de synergie permettant une activation et le transfert de l'oxygène au travers des cycles d'oxydo-réduction Mn⁴⁺/Mn³⁺ et Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Comme montré dans le Tableau 37, la voie de synthèse des catalyseurs Mn-Ce-O n'a qu'une influence très légère sur les performances catalytiques pour la dégradation de la méthylamine. Si on considère la vitesse initiale de dégradation de la méthylamine, les catalyseurs préparés par voie solvothermale avec de l'acide oléique comme agent structurant montrent une activité légèrement supérieure (principalement celui préparé 'ab initio' si on considère l'activité exprimée par gramme de manganèse).

Par contre, si l'on s'intéresse au temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine, le catalyseur Mn-Ce-O Com.-Imp. est le plus performant avec 2 h et les solides nanomoulés les moins performants avec 5-6 h.

Tableau 37 Performances principales des catalyseurs Mn-Ce-O dans l'OVHC de la MA

Mn-Ce-O	Com.-Imp.	Redox-A.I.	Ac.Oléi.-A.I.	Ac.Oléi.-Imp.	SBA-15-A.I.	SBA-15-Imp.
% Mn (poids) ^a	12,9	9,2	10,4	12,6	12,0	10,3
v_0 (mmol h ⁻¹ g _{cata} ⁻¹) ^b	135	112	195	167	118	116
v_0 (mmol h ⁻¹ g _{Mn} ⁻¹) ^b	17,4	13,1	21,2	21,2	14,1	11,9
T. deg MA (h) ^c	2	2,5	3	2,2	6	5
% N ₂ (t ~30 h)	33	52	25	30	30	30

^a Valeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test, ^b vitesses calculées sur 0,5 h et ^c temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine.

Pour les voies de synthèse par nanomoulage et solvothermale avec de l'acide oléique, le mode d'insertion du manganèse a été étudié. Celui-ci n'influence ni l'activité initiale de dégradation de la méthylamine, ni le temps nécessaire à une dégradation complète de celle-ci pour les catalyseurs nanomoulés. Pour les catalyseurs préparés par voie solvothermale avec de l'acide oléique, lorsque le manganèse est inséré 'ab initio', l'activité initiale est plus élevée, si elle est exprimée en fonction de la masse de manganèse. Toutefois, le temps nécessaire pour la dégradation de la méthylamine est légèrement plus long. Le mode d'insertion du manganèse dans ces catalyseurs n'a donc pas d'influence significative pour l'OVHC de la méthylamine.

Une cérine avec une morphologie sphérique a également été étudiée (PVP). A nouveau, l'activité de dégradation de la méthylamine est la même.

En solution, les produits de dégradation de la méthylamine sont identiques à ceux identifiés en présence des catalyseurs Mn-Zr-O et Mn-Ti-O, c'est-à-dire NH₃/NH₄⁺, HCOOH/HCOO⁻, NO₂⁻ et NO₃⁻. L'ammoniaque (les ions ammonium) et l'acide formique (les ions formiate) sont, également avec ces catalyseurs, des produits primaires et les ions nitrite et nitrate sont produits dans de très faibles quantités (< 2,5 mmol L⁻¹)

Les ions formiate atteignent des rendements maximum de 30 à 40 % et sont totalement (ou presque) minéralisés en CO₂ et H₂O à conversion totale de la méthylamine.

Les ions ammonium atteignent un maximum de concentration d'environ 25 mmol L⁻¹ au moment où la méthylamine est complètement minéralisée (où légèrement avant pour le catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Olei.-Imp.**). Leur sélectivité est constante jusqu'à conversion complète de la méthylamine (Figure 117). Ces ions sont, par la suite, partiellement minéralisés (quelques mmol L⁻¹). Au-delà de 20 h de réaction, la concentration atteint une valeur plateau qui n'évolue plus (~20 mmol L⁻¹).

Un phénomène d'adsorption préférentielle de la méthylamine par rapport aux ions ammonium est donc observé. Il est difficile d'expliquer pourquoi la conversion des ions ammonium n'est que partielle. On observe par contre que cette conversion ne semble pouvoir avoir lieu que lorsqu'il y a encore des ions formiate dans le milieu réactionnel. Des expérimentations supplémentaires seront réalisées afin de vérifier s'il y a un lien entre la présence d'acide formique/d'ions formiate (et d'espèce acide de manière générale) et la conversion d'ions ammonium avec ces catalyseurs.

En fin de réaction (30 h), la fraction carbonée de la méthylamine est donc totalement minéralisée en CO₂ alors que la fraction azotée ne l'est que partiellement en N₂. En effet, seuls 25 à 52 % sont sous cette forme (25-30 % pour tous les catalyseurs sauf pour le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.** avec 52 %) (Tableau 37). Cette fraction est plus importante que pour les catalyseurs à base de titane et de zirconium avec 15 à 35 %.

L'azote moléculaire en fin de réaction est formé selon deux voies différentes. Il provient de : (i) la conversion des ions ammonium après dégradation de la méthylamine et (ii) de la conversion directe de la méthylamine.

Cette deuxième voie représente environ 15-20 % de la conversion initiale de la méthylamine (Figure 117). A nouveau, celle-ci est certainement surévaluée en raison de la présence d'ammoniac en phase gaz qui n'est pas comptabilisé pour le calcul des rendements.

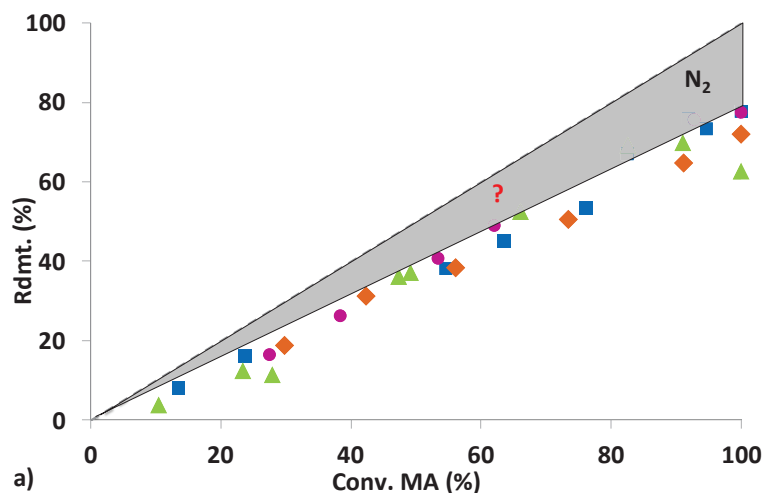


Figure 117 OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O). Rendements en ions ammonium en fonction de la conversion en MA :

◆ NH_4^+ : Mn-Ce-O Redox-A .I. ; ● NH_4^+ : Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I.; ■ NH_4^+ : Mn-Ce-O Com.-Imp. et ▲ NH_4^+ : Mn-Ce-O SBA-15.-Imp. (---) sélectivité totale.

Donc, même si la quantité d'azote moléculaire en fin de réaction est plus importante qu'avec les catalyseurs Mn-Ti-O et Mn-Zr-O (surtout pour le catalyseur **Mn-Ce-O Redox-A.I.**), celui-ci ne provient pas majoritairement comme pour ces catalyseurs de la conversion directe de la méthylamine. En effet, de manière générale, sur les 30 mmol L^{-1} de méthylamine initialement introduit, en fin de réaction, 20 mmol L^{-1} sont sous forme d'ions ammonium, et 10 mmol L^{-1} sous forme d'azote moléculaire, dont 5 mmol L^{-1} proviennent directement de la conversion de la méthylamine et 5 mmol L^{-1} proviennent de la conversion des ions ammonium.

Etant donné les mêmes activités de tous les catalyseurs Mn-Ce-O dans l'OVHC de la méthylamine, il est difficile d'établir un lien entre les différentes caractéristiques des solides et leur performance catalytique. Il est important de noter que des analyses élémentaires sur les prélèvements en solution et sur les solides après test mettent en évidence la présence d'éléments constituant de l'Hastelloy C22 (alliage du réacteur) dont, le Ni et le Mo à raison de 0,7 % dans certains solides.

III.7 Etudes complémentaires pour la compréhension de la réaction d'OVHC de la MA

III.7.1 Conversion des ions ammonium

Lors des études d'OVHC de la MA, les catalyseurs Mn-Ce-O se sont avérés très peu efficaces pour la minéralisation des ions ammonium produits. Seule une faible proportion est convertie après dégradation complète de la méthylamine. Un phénomène d'adsorption préférentielle de la méthylamine par rapport aux ions ammonium explique pourquoi ceux-ci ne peuvent pas être minéralisés avant dégradation complète de la méthylamine. Toutefois, cela n'explique pas pourquoi seule une faible proportion est minéralisée une fois la méthylamine complètement dégradée.

Trois raisons peuvent être envisagées pour expliquer cela : (i) un phénomène d'empoisonnement du catalyseur et donc une désactivation de celui-ci, (ii) les catalyseurs développés ne sont pas efficaces dans l'OVHC de l'ammoniaque dans nos conditions réactionnelles ou (iii) la conversion n'est possible uniquement lorsqu'il reste des ions formiate dans le milieu réactionnel et qu'il n'y a plus de méthylamine.

Afin de trancher entre ces hypothèses, différentes manipulations ont été réalisées.

- en partant directement d'une solution d'ammoniaque à 30 mmol L⁻¹ en présence du catalyseur MnO₂/CeO₂ Com.-Imp.
- en partant directement d'une solution d'ammoniaque à 30 mmol L⁻¹ en présence d'acide formique à 30 et 80 mmol L⁻¹ en présence du catalyseur MnO₂/CeO₂ Com.-Imp.,

a) OVHC d'une solution d'ammoniaque

L'évolution de la concentration relative en ammoniaque en fonction du temps est représentée sur la Figure 118 pour l'essai d'oxydation de l'ammoniaque en présence de MnO₂/CeO₂ Com.-Imp.

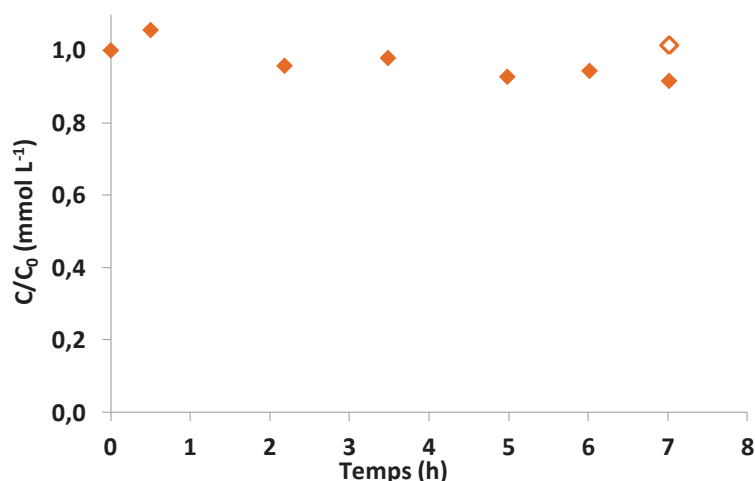


Figure 118 Evolution de la concentration relative de l'ammoniaque (C/C_0) en fonction du temps au cours de l'OVHC d'une solution d'ammoniaque ($C_0\text{NH}_4^+=30\text{ mmol L}^{-1}$, 190 °C , $P_T=50\text{ bar}$, $PO_2=5,4\text{ bar}$, $0,3\text{ g}$ de catalyseur $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2\text{ Com.-Imp.}$). Symbole ouvert : après refroidissement du réacteur.

La concentration relative en ammoniaque n'évolue que très peu en 8 h de réaction. De plus, après refroidissement du réacteur en fin de réaction et recondensation des composés condensables présents en phase gaz, nous pouvons noter que la concentration relative en ammoniaque retourne à une valeur proche de 1. Il n'y a donc aucune conversion ni en phase liquide ni en phase gaz. Ce catalyseur n'est donc pas actif dans l'OVHC de l'ammoniaque dans ces conditions.

b) OVHC d'une solution d'ammoniaque en présence d'acide formique

L'influence de la présence d'acide formique/d'ions formiate à différentes concentrations (30 et 80 mmol L⁻¹), a été réalisée. La Figure 119 représente les évolutions des concentrations relatives en ammoniaque et des concentrations en acide formique en fonction du temps de réaction.

On observe que contrairement à la manipulation réalisée sans acide formique, une minéralisation partielle de l'ammoniaque est observée en début de réaction et semble liée à la présence d'acide formique. Par contre, après 2 h de réaction, l'acide formique est complètement minéralisé et il ne semble plus y avoir de conversion ultérieure de l'ammoniaque. Bien que le temps nécessaire à la conversion complète de l'acide formique soit le même selon que la concentration initiale soit de 30 ou 80 mmol L⁻¹, à plus forte concentration, la minéralisation de l'ammoniaque est légèrement plus importante.

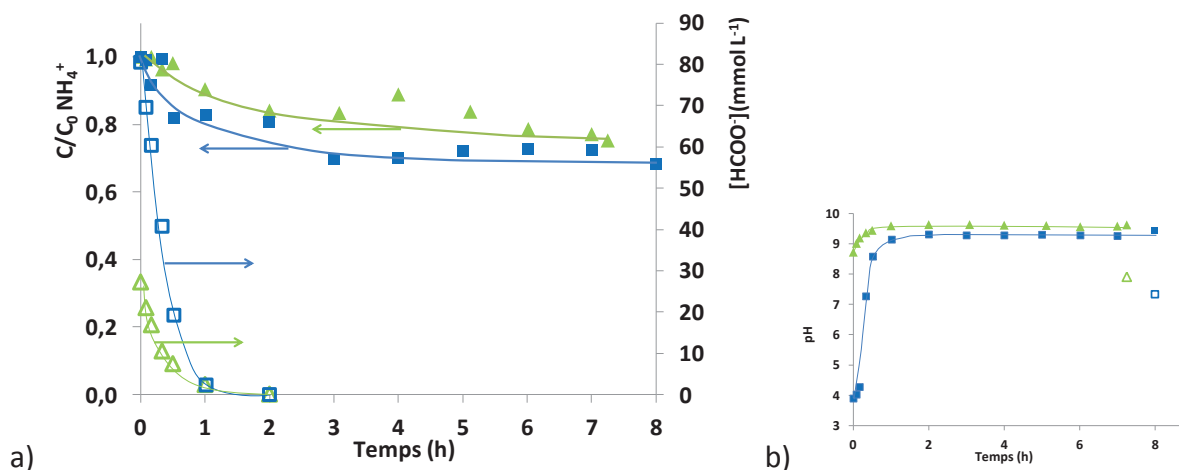


Figure 119 a) Evolution de la concentration relative de l'ammoniaque (C/C_0) en fonction du temps au cours de l'OVHC d'une solution d'ammoniaque en présence d'acide formique ($C_0 \text{ NH}_4^+ = 30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T = 50 \text{ bar}$, $P_{O_2} = 5,4 \text{ bar}$, $0,3 \text{ g}$ de catalyseur $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2 \text{ Com.-Imp.}$). $C_0 \text{ HCOO}^- = \blacksquare 80 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\blacktriangle = 30 \text{ mmol L}^{-1}$. Symboles fermés : NH_4^+ et symboles ouverts : HCOO^- et b) pH en fonction du temps. $C_0 \text{ HCOO}^- = \blacksquare 80 \text{ mmol L}^{-1}$ et $\blacktriangle = 30 \text{ mmol L}^{-1}$. Symboles ouverts : pH à froid.

Lors des manipulations avec une solution de méthylamine, le pH atteint un plateau avant (ou à) conversion complète de la méthylamine.

La présence d'acide formique/d'ions formiate joue donc un rôle dans la dégradation de l'ammoniaque/des ions ammonium. Lorsque l'on ajoute de l'acide formique dans la solution initiale, on ajoute des espèces H^+ et HCOO^- . Même si c'est très probablement la présence de l'espèce H^+ qui permet la dégradation de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ on ne peut exclure sans manipulation complémentaire que ce n'est pas la dégradation des espèces HCOO^- qui permet la dégradation de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. De plus, la conversion des ions ammonium s'arrête au même moment que la conversion complète des ions formiate. Il serait donc nécessaire de faire une manipulation avec un autre acide afin d'élucider la question.

III.7.2 Influence de la charge en manganèse

L'influence de la charge en manganèse sur les performances catalytiques du catalyseur Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I. a été étudiée. Pour cela, des catalyseurs à 1,2, 2,6 et 9,8 % en masse de manganèse ont été préparés. L'analyse par DRX de ces catalyseurs indique qu'ils sont tous constitués d'une phase de cérine cubique avec du manganèse en solution solide et ne montrent aucune phase d'oxyde de manganèse (chpt V- § II).

Afin de limiter la vitesse de dégradation de la méthylamine et de permettre une meilleure comparaison des différents catalyseurs, la masse de catalyseur introduite dans le réacteur a été réduite à $0,1 \text{ g}$.

La Figure 120 montre l'évolution de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps de réaction en présence de catalyseurs **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.** à différentes charges en manganèse. Les vitesses initiales de dégradation de la méthylamine sont données dans le Tableau 38.

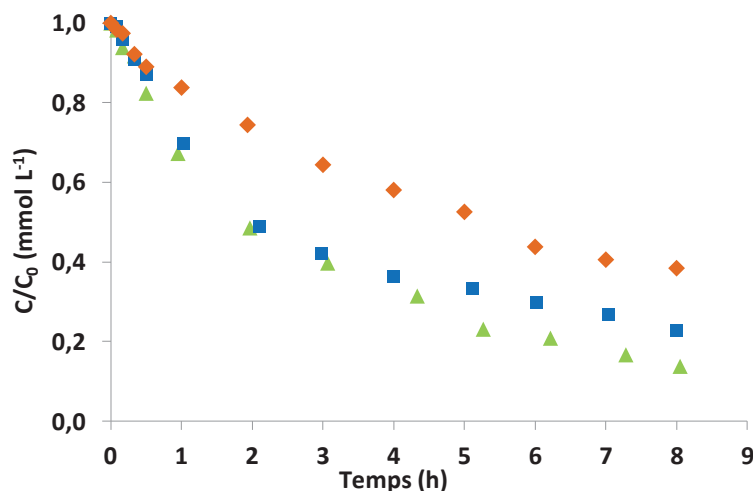


Figure 120 Evolution de la concentration relative de la méthylamine (C/C_0) en fonction du temps pour les catalyseurs Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. à : $\color{orange}\blacklozenge$ 1,2 %, $\color{blue}\blacksquare$ 2,6 %, $\color{green}\blacktriangle$ 9,8 % en Mn (pds.). OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, 0,1 g de catalyseur).

Tableau 38 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, 190°C , $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, 0,3 g de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.).

% Mn (poids) ^a	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1})$ ^b	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1})$ ^b
1,2	9,8	817
2,6	10,5	404
9,8	13,6	138

^aValeurs déterminées par analyse ICP-OES sur le catalyseur avant test,
^bvitesse calculées sur 0,5 h.

L'activité initiale de dégradation de la méthylamine rapportée à la masse de manganèse dans le catalyseur est la plus grande pour le catalyseur le moins chargé en manganèse (1,2 %) avec $817 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{Mn}}^{-1}$ (Tableau 38). L'activité initiale (par gramme de manganèse) décroît donc avec l'augmentation de la charge en manganèse. En l'absence de caractéristiques de dispersion de l'oxyde de manganèse, il n'est pas possible de discuter de ces grandes différences.

Au cours des trois premières heures de réaction, l'évolution de la concentration relative en méthylamine est la même pour les catalyseurs chargés à 2,6 et 9,8 % en manganèse. Par la suite, ces deux catalyseurs se différencient et le catalyseur le plus chargé en manganèse est alors le plus performant dans la dégradation de la méthylamine. Le catalyseur chargé à 1,2 % est le moins actif.

L'évolution des concentrations en ions ammonium et formiate en fonction du temps est donnée sur la Figure 121 a.

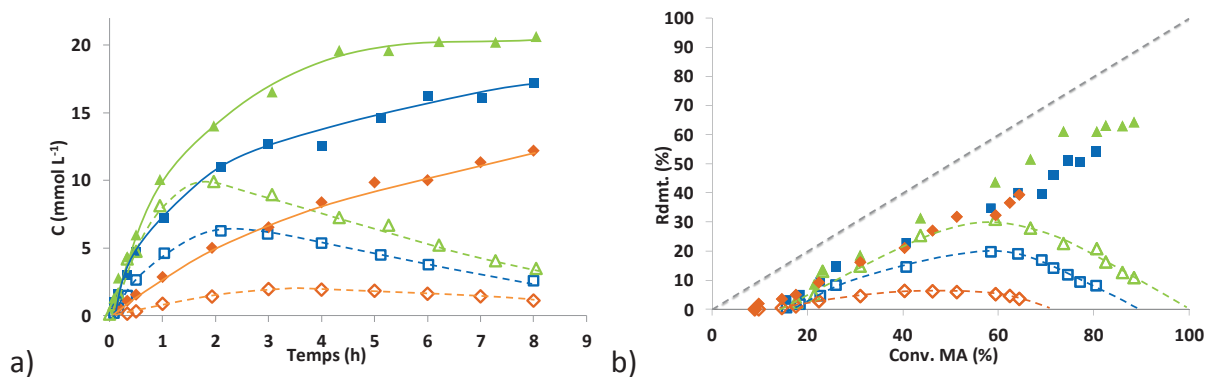


Figure 121 OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I.) a) concentration en fonction du temps b) rendements en fonction de la conversion de la MA : \blacklozenge 1,2 %, \blacksquare 2,6 %, \blacktriangle 9,8 %. (Symboles fermés : NH_4^+ , symboles ouverts : HCOO^-)

Les ions ammonium sont le produit majoritaire et l'évolution des rendements en fonction de la conversion en méthylamine montre une évolution identique pour tous les catalyseurs, quelle que soit leur charge en manganèse.

En revanche, la concentration en ions formiates atteint un maximum variable après 2 à 3 h de réaction, selon la charge en manganèse. Au-delà, la concentration diminue et ils sont finalement minéralisés en CO_2 et H_2O . L'évolution des rendements en ions formiate en fonction de la conversion globale de la méthylamine est également impactée par la charge en manganèse. Une charge plus faible en manganèse favoriserait donc la minéralisation des ions formiate.

La Figure 122 montre l'évolution des concentrations en ions nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction. Ces évolutions sont également très différentes selon la charge en manganèse dans le catalyseur. Pour le catalyseur le plus chargé (9,8 %), la concentration en ions nitrate atteint un maximum de $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ après 2 h de réaction puis diminue jusqu'à $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ après 8 h de réaction. Pour le catalyseur chargé à 1,2 %, cette concentration augmente jusqu'à 4 h de réaction et atteint ensuite un plateau à $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$. En revanche, ces ions ne sont pas détectés avec le catalyseur chargé à 2,6 %. Pour les ions nitrite, le maximum de concentration le plus haut est obtenu pour le catalyseur le moins chargé, avec $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ après 8 h de réaction. Pour le catalyseur chargé à 2,6 %, la concentration augmente les deux premières heures de réaction et atteint un plateau à $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ par la suite. Pour le catalyseur le plus chargé (9,8 %), un maximum de concentration est atteint après 3 h de réaction à $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ avant d'atteindre $0,07 \text{ mmol L}^{-1}$ après 8 h de réaction.

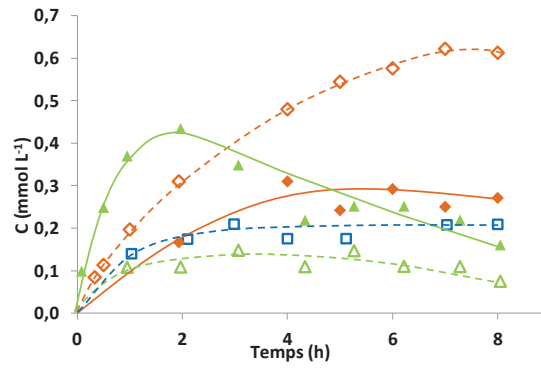


Figure 122 OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I.) Concentration en fonction du temps, symboles fermés : NO_3^- , symboles ouverts : NO_2^- : \blacklozenge 1,2 %, \blacksquare 2,6 %, \blacktriangle 9,8 %.

Ainsi, plus le catalyseur est chargé en manganèse, plus la concentration en ions nitrite est faible. La teneur en manganèse semble donc avoir un rôle important dans la détermination de la sélectivité en ions nitrite.

La Figure 123 a montre l'évolution du pH du milieu réactionnel en fonction du temps de réaction.

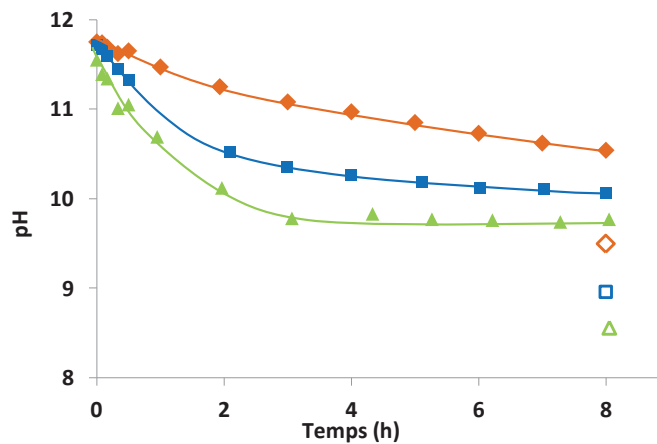


Figure 123 pH en fonction du temps pour Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. chargé à : \blacklozenge 1,2 %, \blacksquare 2,6 % et \blacktriangle 9,8 %. (symboles ouverts : pH du mélange réactionnel refroidi à T.A.) OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur).

Plus le catalyseur est chargé en manganèse, plus la baisse de pH est importante car celle-ci est directement liée à la concentration en méthylamine dans le milieu réactionnel Figure 123.

Lorsque le réacteur est refroidi en fin de réaction et que les espèces solubles présentes en phase gazeuse ont été dissoutes, une différence de pH est observée par rapport au pH du prélèvement réalisé à chaud (Tableau 39). Cette différence est d'autant plus importante que la charge en manganèse est élevée, ce qui, à nouveau est probablement lié au taux de conversion de la méthylamine.

Tableau 39 OVHC de la méthylamine ($C_0MA=30 \text{ mmol L}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=5,4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I.) pH à 8 h de réaction et chute de pH après refroidissement

% Mn (poids) ^a	pH à T.A. ^b	Chute de pH ^c
1,2	9,5	1
2,6	9	1,1
9,8	8,6	1,2

^a mesure ICP-OES, ^b mesure après 8 h de réaction, ^c différence de pH entre celui mesuré après 8 h de réaction sur le mélange réactionnel à 190°C et celui mesurée lorsque le réacteur est refroidi et les espèces gazeuses dissoutes.

Cette observation est liée au fait que plus le catalyseur est chargé en manganèse, plus celui-ci a converti de la méthylamine après 8 h de réaction. Et la quantité de CO_2 produite (et indirectement la quantité d'hydrogénocarbonate) est directement liée à la quantité de méthylamine convertie.

III.7.3 Influence de la température de réaction

L'étude de l'influence de la température dans la gamme $175\text{-}205^\circ\text{C}$ a été réalisée sur des solutions de méthylamine à 20 mmol L^{-1} , sous 50 bar de pression totale ($P_{O_2}=4 \text{ bar}$) et en présence de $0,1 \text{ g}$ de catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. 1,2 % Mn** (poids). Pour permettre une comparaison des résultats, la pression partielle totale et la pression partielle en oxygène ont été maintenues constantes. Pour cela, après chauffage jusqu'à la température de réaction désirée et stabilisation du système, de l'argon est introduit jusqu'à une pression de 30 bar et de l'air est alors ajouté jusqu'à atteindre une pression totale de 50 bar. La pression partielle en oxygène est ainsi de 4 bar.

La Figure 124 montre les évolutions de la concentration relative en méthylamine en fonction du temps lors des tests réalisés à 175, 190 et 205°C . Les vitesses initiales de dégradation de la méthylamine ont été calculées et sont rassemblées dans le Tableau 40.

Comme attendu, la vitesse initiale de dégradation de la méthylamine augmente avec la température. Après 8 h de réaction, 80 % de la méthylamine initialement introduite est dégradée à 205°C alors que seuls 50 et 35% sont dégradés à 190 et 175°C respectivement.

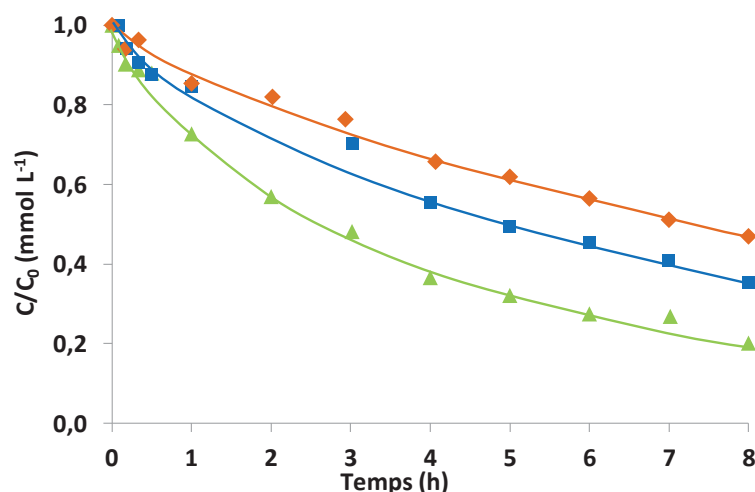


Figure 124 OVHC de la méthylamine ($C_0MA=20 \text{ mmol L}^{-1}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. 1,2% Mn (poids). C/C_0 en fonction du temps à : \blacklozenge 175°C , \blacksquare 190°C et \blacktriangle 205°C .

Tableau 40 Vitesses initiales de conversion de la méthylamine au cours de l'OVHC de la MA. ($C_0MA=20 \text{ mmol L}^{-1}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $PO_2=4 \text{ bar}$, $0,1 \text{ g}$ de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. 1,2% Mn pds.)

T ($^\circ\text{C}$)	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{cata}}^{-1})^b$	$v_0 \text{ (mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{Mn}}^{-1})^b$
175	3,6	297
190	6,4	537
205	9,2	770

^b vitesses calculées sur 0,5 h

A partir de ces résultats et en appliquant la loi d'Arrhenius (Équation 3), l'énergie d'activation apparente de la réaction a pu être calculée. En effet, la loi d'Arrhenius est rappelée ci-dessous :

$$\ln v_0 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Équation 3

où :

v_0 : vitesse initiale de réaction ($\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$)

A : constante

E_a : énergie d'activation (J mol^{-1})

T : température (K)

R : constante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Le tracé de $\ln v_0$ en fonction de $1/T$ permet ainsi d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation, E_a à partir du coefficient directeur de la droite $-E_a/R$ (Figure 125). En présence du catalyseur **Mn-Ce-O Ac. Oléi.-A.I. 1,2 % Mn** (poids), l'énergie d'activation (E_a) apparente de la réaction est donc de 57 kJ mol^{-1} .

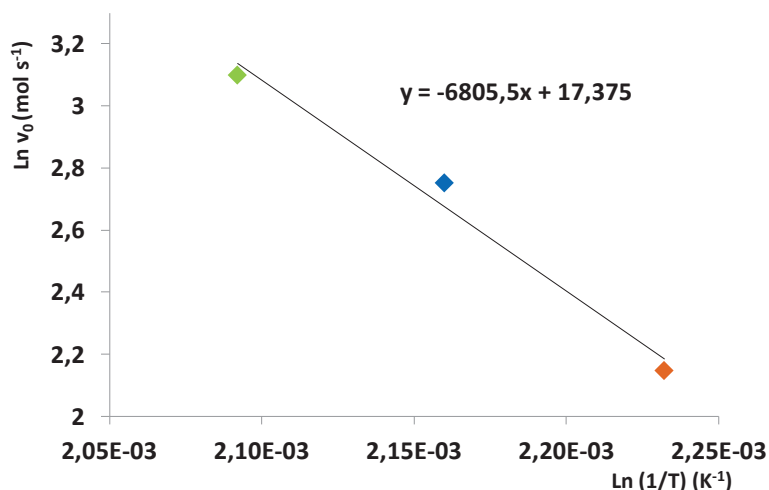


Figure 125 Tracé pour le calcul de E_a avec la loi d'Arrhenius. \blacklozenge 175°C, \blacksquare 190°C et \blacktriangle 205°C. ($C_0\text{MA}=20 \text{ mmol L}^{-1}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=4 \text{ bar}$, 0,1 g de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. 1,2% Mn pds.) Par ailleurs, la nature des produits en solution de dégradation de la méthylamine est identique quelle que soit la température de réaction (Figure 126).

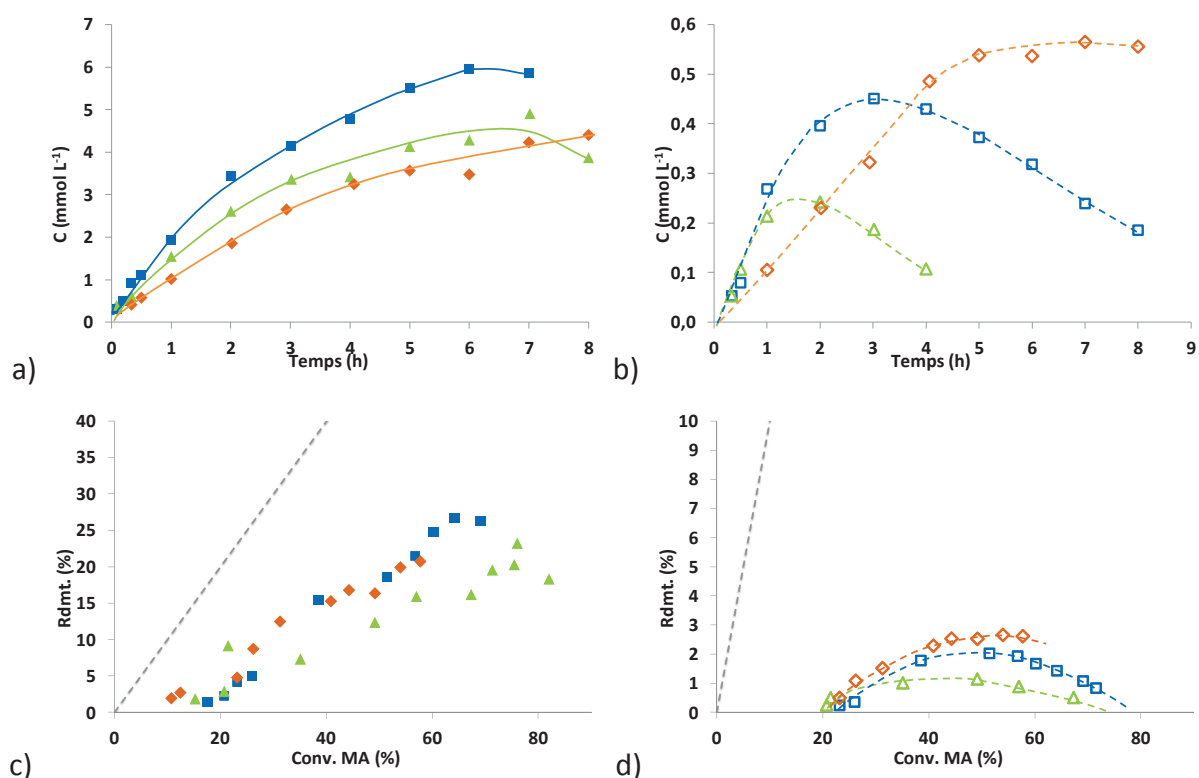


Figure 126 Concentrations en fonction du temps en : a) NH_4^+ et b) HCOO^- et rendements en fonction de la conversion de la méthylamine : c) NH_4^+ et d) HCOO^- . \blacklozenge 175°C, \blacksquare 190°C et \blacktriangle 205°C. OVHC de la méthylamine ($C_0\text{MA}=20 \text{ mmol L}^{-1}$, $P_T=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=4 \text{ bar}$, 0,1 g de catalyseur Mn-Ce-O Ac. Oléi-A.I. 1,2% Mn pds.).

La concentration en ions ammonium est la plus élevée à 190°C. A 190 et 205°C, la concentration en ions ammonium diminue au-delà de 6 et 8 h de réaction respectivement. En fin de réaction, la concentration résiduelle en ions ammonium est supérieure à 190°C. Par

ailleurs, le profil d'évolution du rendement en ions ammonium en fonction de la conversion globale de la méthylamine est identique pour les tests à 175 et 190°C. Les rendements en ions ammonium sont sensiblement inférieurs pour le test à 205°C.

Les ions formiate sont présents en solution en concentration d'autant plus grande que la température est basse. De la même façon, le maximum de concentration est atteint plus rapidement à haute température. Le rendement en ions formiate ne dépasse pas 2 à 3 %, quelles que soient la conversion de la méthylamine et la température de réaction. Dans tous les cas, le rendement en ions formiate est quasiment nul dès 80 % de conversion de la méthylamine.

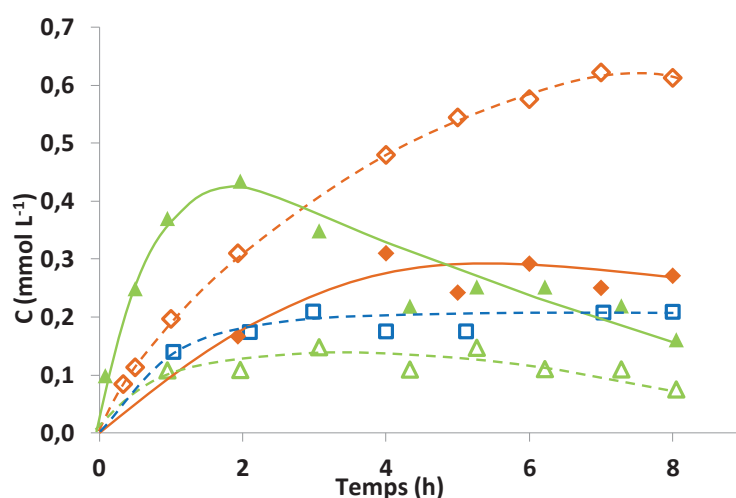


Figure 127 Concentrations en fonction du temps : 175°C ◆ : NO₃⁻ ◇ : NO₂⁻, 190°C □ : NO₂⁻ et 205°C ▲ : NO₃⁻ △ : NO₂⁻. OVHC de la méthylamine (C₀MA=20 mmol L⁻¹, P_T=50 bar, P_{O₂}=4 bar, 0,1 g de catalyseur Ac. Oléi-A.I. 1,2% Mn pds.).

Quelle que soit la température, les ions nitrite et nitrate sont produits en très faible concentration. Toutefois, les ions nitrite sont produits en plus grande concentration lorsque la température est plus basse. Les ions nitrate ne sont pas détectés à 190°C et sont produits en concentration plus importante à 205°C mais sont par la suite convertis. Après 8 h de réaction à 205°C, ils atteignent des concentrations inférieures à celles obtenues à 175°C.

En conclusion, la température influence donc la vitesse de dégradation de la méthylamine ainsi que les sélectivités en les différents produits de dégradation de celle-ci.

IV. Conclusions

Des catalyseurs à base d'oxydes de manganèse et de cérium ont été préparés par différentes voies de synthèse, notamment par une voie redox-précipitation, une voie de nanomoulage dans la silice ou encore par voie solvothermale.

Ces catalyseurs, évalués dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C sous 5,4 bar de pression partielle d'oxygène ont montré une activité dans la dégradation de la méthylamine quatre à cinq fois plus importante que les catalyseurs Mn-Ti-O et une fois et demi plus importante que les catalyseurs Mn-Zr-O. Les produits de dégradation en solution sont les mêmes que ceux obtenus avec les catalyseurs Mn-Ti-O et Mn-Zr-O. La nature de l'oxyde métallique (TiO_2 , ZrO_2 et CeO_2) semble avoir une influence sur les performances catalytiques de celui-ci pour la dégradation de la méthylamine. Elles seraient, semble-t-il, fonction de la concentration en défauts en oxygène et de la présence de plusieurs valences du manganèse dans les différents solides. De plus, plusieurs études montrent que la combinaison $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ présente un effet de synergie permettant une activation et le transfert de l'oxygène au travers des cycles d'oxydo-réduction $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

La voie de synthèse du catalyseur n'a qu'une très faible influence sur la vitesse initiale et le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine. Les catalyseurs Mn-Ce-O Ac. Oléi. sont sensiblement plus actifs si l'on considère la vitesse initiale, mais le catalyseur Mn-Ce-O Com. est celui en présence duquel le temps nécessaire à la dégradation totale de la méthylamine est le plus court avec 2 h.

Le mode d'introduction du manganèse étudié pour les voies de synthèse par nanomoulage et solvothermale avec de l'acide oléique, n'influence ni l'activité initiale ni le temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine.

Quel que soit le catalyseur, la fraction carbonée est complètement minéralisée en fin de réaction. Seuls 25-30 % (52 % pour le catalyseur Mn-Ce-O Redox-A.I.) de la fraction azotée sont minéralisés en N_2 , le reste étant majoritairement en solution sous forme d'ions ammonium. En effet, celui-ci s'accumule dans le milieu réactionnel jusqu'à conversion complète de la méthylamine (phénomène d'adsorption préférentielle) et est partiellement converti par la suite. Des manipulations complémentaires ont permis de conclure que l'ion ammonium est converti uniquement en présence d'acide formique dans le milieu réactionnel, et la conversion des ions ammonium s'arrête dès la conversion totale des ions formiate. Les ions nitrite et nitrate sont produits quant à eux dans de très faibles concentrations ($<2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

Les solides après test ont été caractérisés. Ceux-ci montrent d'importantes modifications, notamment une diminution de la présence de Mn IV et la présence de nickel (et de molybdène) provenant de la cuve du réacteur. Le nickel semble former une phase cristallographique de type oxyde mixte avec le manganèse.

Des tests de recyclage ont été réalisés sur le catalyseur préparé par 'précipitation-redox' et bien qu'après le premier cycle le solide ait évolué, les performances catalytiques lors du deuxième cycle sont très proches de celles obtenues lors du premier.

Bien qu'ayant des caractéristiques différentes, tous les catalyseurs Mn-Ce-O évalués montrent des performances similaires dans l'OVHC de la méthylamine. Il n'a donc pas été possible d'établir un lien entre les différentes caractéristiques des solides et leur performance catalytique.

Chapitre 6 - Conclusion générale et perspectives

Des catalyseurs constitués d'oxydes de manganèse associés aux dioxydes de titane, zirconium et cérium (Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O) ont été préparés par différentes voies de synthèse.

Pour la préparation des catalyseurs Mn-Ti-O, une voie sol gel mettant en œuvre des polymères à bloc ainsi qu'une voie hydrothermale ont été utilisées. Pour la préparation des catalyseurs Mn-Zr-O la voie sol gel a également été utilisée. Finalement pour la préparation des catalyseurs Mn-Ce-O, diverses voies de synthèse ont été utilisées : une voie redox-précipitation, une voie de nanomoulage dans un moule de silice et une voie solvothermale.

Le mode d'introduction du manganèse dans le catalyseur a été étudié pour certaines voies de synthèses. Pour cela (i) soit le support a été préalablement synthétisé puis imprégné 'a posteriori' par une solution contenant le précurseur de manganèse et ensuite calciné, (ii) soit le manganèse a été introduit 'ab initio' lors de la synthèse.

Pour tous les catalyseurs, lorsque le manganèse a été introduit 'a posteriori' par imprégnation, une phase cristallographique β -MnO₂ tétragonale, pyrolusite, est identifiée (sauf pour le solide Mn-Zr-O S.G.-Imp. où il s'agit de Mn₂O₃ cubique, la bixbyite). Lorsque le manganèse a été introduit 'ab initio', seul le composé Mn-Ti-O S.G.-A.I. présente une phase pyrolusite ; dans les autres cas, aucune phase cristallographique d'oxyde de manganèse n'a été observée. Toutefois pour certains catalyseurs, une modification des paramètres caractéristiques de la maille cristalline est constatée, signe de l'introduction du manganèse dans celle-ci et de la formation d'une solution solide.

Les propriétés texturales des catalyseurs sont relativement différentes selon la voie de synthèse utilisée et la nature du catalyseur. Toutefois, tous les solides préparés sont mésoporeux et ont des surfaces spécifiques, des volumes et diamètres poreux moyens de l'ordre de 70 à 130 m² g⁻¹, 0,1 à 0,3 cm³ g⁻¹ et 4 à 15 nm respectivement.

Des analyses ATG/ATD ont été réalisées jusqu'à 1200°C et ont mis en évidence les différentes étapes de réduction du manganèse ainsi que les transitions de phases de TiO₂ et de ZrO₂. Les étapes de réduction du manganèse sont plus nettement observées sur les catalyseurs dont le manganèse a été introduit 'a posteriori' par imprégnation d'un support préalablement synthétisé. Lorsque le manganèse a été introduit 'ab initio' lors de la synthèse, la réduction en fonction de la température est quasiment linéaire.

Tous ces catalyseurs ont été évalués dans l'OVHC de la méthylamine à 190°C sous une pression totale de 50 bar (dont 5,4 d'O₂) et sont actifs pour la dégradation de la méthylamine.

Ceux à base de cérium sont les plus actifs (115-195 mmol h⁻¹ g_{Mn}⁻¹) et le sont près de deux fois plus que ceux à base de zirconium (45-100 mmol h⁻¹ g_{Mn}⁻¹) et trois à huit fois plus que ceux à base de titane (20-30 mmol h⁻¹ g_{Mn}⁻¹), avec une dégradation complète de la méthylamine (30 mmol L⁻¹) en 2, 7 et 30 h pour les meilleurs catalyseurs.

Pour des catalyseurs supportés dont la nature du support est différente mais dont les propriétés texturales sont similaires et présentant une même phase d'oxyde de manganèse avec des tailles de cristallites comparables, les performances catalytiques pour la dégradation de la méthylamine sont différentes. La nature du catalyseur (TiO₂, ZrO₂ et CeO₂) semble donc avoir une influence sur les performances catalytiques de celui-ci pour la dégradation de la méthylamine. Ces performances sont probablement fonction de la concentration en défauts en oxygène dans les différents solides et de la présence du manganèse à plusieurs valences. De plus, plusieurs études montrent que la combinaison MnO_x-CeO₂ présente un effet de synergie permettant une activation et le transfert de l'oxygène au travers des cycles d'oxydo-réduction Mn⁴⁺/Mn³⁺ et Ce⁴⁺/Ce³⁺.

Pour les catalyseurs supportés à base de titane, le mode de préparation du support est important pour l'activité du catalyseur en dégradation de la méthylamine. En effet, le catalyseur dont le support TiO₂ a été préparé par voie sol gel est le plus actif. Le mode d'introduction du manganèse dans le catalyseur a également une influence. Celui dont le manganèse a été inséré 'ab initio' lors de la synthèse par voie sol gel est plus actif encore que celui dont le support a été imprégné 'a posteriori'.

Pour les catalyseurs à base de zirconium et de cérium, la voie de préparation du catalyseur a une influence sur l'activité de dégradation de la méthylamine (même si elle est très légère dans le cas des catalyseurs Mn-Ce-O) et le mode d'insertion du manganèse n'en a pas de manière significative.

Quel que soit le catalyseur, les différents produits de dégradation en solution de la méthylamine sont les ions ammonium, formiate, nitrite et nitrate. Les ions nitrite et nitrate sont produits en très faibles quantités (< 2,5 mmol L⁻¹). Les ions ammonium et formiate sont des produits primaires, formés dès le début de réaction et en quantité équimolaire.

Quelle que soit la nature du catalyseur, les ions formiate atteignent un maximum de concentration et de rendement et puis ceux-ci diminuent jusqu'à être nuls en fin de réaction. Les ions formiate sont donc complètement minéralisés en CO₂ et H₂O après 30 h.

Le maximum de rendement (de concentration) en ions formiate évolue en fonction de la nature du catalyseur et de son activité pour la dégradation de la méthylamine. En effet, ces maxima sont de 20 % (5 mmol L⁻¹), 20 à 30 % (10 mmol L⁻¹) et 30 à 40% (15 mmol L⁻¹) pour les catalyseurs Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O respectivement. De plus, ces maxima sont atteints à des conversions de la méthylamine respectives, de 50, 60 et 70 %. Plus le catalyseur est actif pour la dégradation de la méthylamine, plus les ions formiate atteindront un maximum de rendement à conversion importante et plus celui-ci sera élevé.

Quelle que soit la nature du catalyseur, les ions ammonium sont le produit majoritaire en solution. Avec les catalyseurs Mn-Ti-O, leur concentration ne cesse d'augmenter jusqu'en fin de réaction et atteint des valeurs de 15 à 20 mmol L⁻¹. Lorsque des catalyseurs Mn-Zr-O sont utilisés, la concentration atteint un maximum après 8 h de réaction (20 à 25 mmol L⁻¹), temps nécessaire à la dégradation complète de la méthylamine. Une minéralisation partielle de ces ions (quelques mmol L⁻¹) est ensuite observée, mais un plateau de concentration (~17 mmol L⁻¹) semble être atteint pour le catalyseur Mn-Zr-O S.G.-A.I. Avec les catalyseurs Mn-Ce-O, un maximum de concentration (~25 mmol L⁻¹) est également atteint au moment où la méthylamine est totalement convertie (ou légèrement avant), puis une minéralisation partielle d'environ 5 mmol L⁻¹ est également observée avant d'atteindre un plateau de concentration au-delà de 20 h de réaction (15 à 20 mmol L⁻¹).

Pour tous ces catalyseurs, l'évolution des rendements en ions ammonium en fonction de la conversion de la méthylamine est linéaire et donc la sélectivité en ces ions est constante jusqu'à conversion complète de la méthylamine. Les ions ammonium s'accumulent donc dans le milieu réactionnel jusqu'à conversion complète de celle-ci. Une adsorption préférentielle de la méthylamine au détriment des ions ammonium sur les catalyseurs est probablement la raison de ce phénomène.

De plus, des manipulations complémentaires ont démontré que la conversion des ions ammonium ne semble avoir lieu qu'en présence d'acide formique dans le milieu réactionnel.

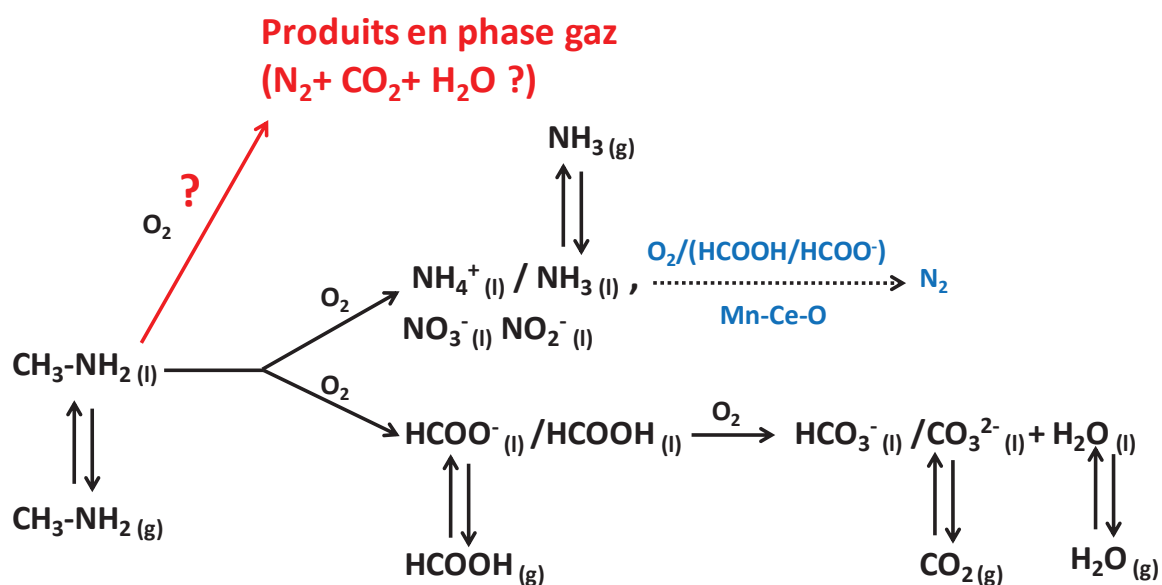
Les ions nitrite et nitrate sont formés à des concentrations maximales de 2,5 mmol L⁻¹. Dans quasiment tous les cas, les ions nitrite atteignent un maximum de concentration après 8 h de réaction et leur concentration diminue par la suite pour atteindre un plateau

au-delà de 20 h de réaction. La concentration en ions nitrate augmente tout au long de la réaction et plus particulièrement au-delà de 10 h de réaction. L'augmentation de la concentration ne semble pas directement liée à l'oxydation des ions nitrite en nitrate.

La sélectivité initiale en ions ammonium n'étant pas totale, celle en ions nitrite et nitrate négligeable, une autre voie de conversion de la méthylamine menant directement à des produits en phase gaz (N_2 et CO_2) a été envisagée. La proportion de cette voie de dégradation varie selon la nature du support et représenterait au maximum 15 à 20 % de la conversion initiale de la méthylamine pour les catalyseurs Mn-Ce-O et 40 à 50 % pour les catalyseurs Mn-Ti-O et Mn-Zr-O. Toutefois, il est important de noter que la sélectivité en ions ammonium est sous-évaluée, car de l'ammoniac est présent en phase gaz et n'est pas comptabilisé pour le calcul des sélectivités en phases liquides et donc la deuxième voie de conversion de la méthylamine est surévaluée.

En conclusion, en fin de réaction, la partie carbonée de la méthylamine est totalement minéralisée en CO_2 et H_2O . Après refroidissement du milieu réactionnel, une chute du pH est observée. Celle-ci est probablement liée à la dissolution dans le milieu basique du CO_2 en ions hydrogénocarbonate, ce qui a pour conséquence une acidification du milieu. Concernant la partie azotée initialement introduite par la méthylamine, 15 à 35 %, 30 à 35 % et 30 à 50 % sont sous forme d'azote moléculaire pour les catalyseurs Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O respectivement, le reste étant quasiment totalement des ions ammonium.

Le schéma de la réaction d'OVHC de la méthylamine avec les différents catalyseurs (Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O) peut être représenté de la manière suivante :



Les catalyseurs utilisés pour les tests catalytiques ont par la suite été caractérisés. D'importantes modifications sont observées sur certains catalyseurs après test, notamment, une diminution du Mn IV libre et l'introduction de métaux provenant de la corrosion de la cuve du réacteur.

En effet, l'analyse élémentaire par ICP-OES, l'analyse DRX, les clichés de microscopie haute résolution et l'EDX ainsi que l'analyse DRX après ATG/ATD mettent en évidence la présence de nickel (et de molybdène) dans les catalyseurs après test. L'analyse DRX semble montrer que nickel forme une phase d'oxyde mixte avec le manganèse, ce qui est confirmé par la microscopie haute résolution et l'analyse EDX.

En conclusion, les catalyseurs Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O sont actifs pour la dégradation de la méthylamine par OVHC à 190°C. Ceux à base d'oxydes de manganèse et cérium sont les plus actifs. La partie carbonée de la méthylamine est complètement minéralisée en dioxyde de carbone, toutefois, seuls 50 % maximum de la partie azotée est minéralisé en azote moléculaire, le reste étant sous forme d'ions ammonium. D'importantes modifications sont observées sur les catalyseurs après test, notamment une perte de manganèse et l'introduction de métaux provenant de la corrosion de la cuve du réacteur.

Il serait intéressant pour la suite de ce travail, de mieux comprendre l'influence de la nature du support sur les performances de dégradation de la méthylamine. Pour cela, une caractérisation plus complète des catalyseurs devra être envisagée.

Bien que ce type de catalyseurs soit adéquat pour la dégradation de la méthylamine, en particulier Mn-Ce-O, ils ne le sont pas pour la conversion de l'ammoniaque/des ions ammoniums dans ces conditions. Il serait donc intéressant de mieux en comprendre la raison (conditions acido-basiques du milieu,...) et soit, de modifier les conditions réactionnelles, soit de trouver nouvelles formulations catalytiques (peut-être combiner les catalyseurs utilisés dans ce travail à une phase active de type métal noble).

Finalement, si des manipulations supplémentaires devaient être réalisées, il faudrait les faire dans un réacteur plus adapté et non sujet à la corrosion dans les conditions de réaction.

Références bibliographiques

- [1] UNESCO, La 4e édition du Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau (WWDR4), 2009.
- [2] M.D. R. N. Cochran, US 4398041 A, Process for manufacturing alkylamines, 1983.
- [3] D.R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen, Catal. Today 37 (1997) 71-102.
- [4] W.K. G. Hildebrandt, US 1956950 A, Manufacture of laevo-1-phenyl-2-methylaminopropanol-1, USA, 1934.
- [5] T.A. Unger, Pesticide synthesis handbook, 1996.
- [6] R.N. Harger, J. Am. Chem. Soc. 41 (1919) 270-276.
- [7] S.T. M. Bisson, A. Pichard, Seuils de Toxicité Aiguë, INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques), 2003.
- [8] N. Kurashima, Y. Makino, S. Sekita, Y. Urano, T. Nagano, Anal. Chem. 76 (2004) 4233-4236.
- [9] C.F. Yang, C.C. Wang, C.H. Tseng, Int. Biodeterior. Biodegrad. 85 (2013) 583-586.
- [10] S. Rappert, R. Muller, Waste Manage. 25 (2005) 940-954.
- [11] S.G. Kim, H.S. Bae, S.T. Lee, Arch. Microbiol. 176 (2001) 271-277.
- [12] S.Y. Hwang, L.D. Schmidt, J. Catal. 114 (1988) 230-245.
- [13] N.S. Borgharkar, M.A. Abraham, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 4501-4513.
- [14] E.C. Tuazon, R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, Res. Chem. Intermed. 20 (1994) 303-320.
- [15] J. Lv, Y.M. Li, Y. Song, Water Res. 47 (2013) 4993-5002.
- [16] K.M. Benjamin, P.E. Savage, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 5318-5324.
- [17] H. Li, Y. Oshima, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8756-8764.
- [18] A. Kachina, S. Preis, G.C. Lluellas, J. Kallas, Int. J. Photoenergy (2007) 1-6.
- [19] S. Helali, E. Puzenat, N. Perol, M.J. Safi, C. Guillard, Appl. Catal. A-Gen. 402 (2011) 201-207.
- [20] M. Besson, C. Descorme, M. Bernardi, P. Gallezot, F. di Gregorio, N. Grosjean, D.P. Minh, A. Pintar, Environ. Technol. 31 (2010) 1441-1447.
- [21] S.K. Bhargava, J. Tardio, H. Jani, D.B. Akolekar, K. Foeger, M. Hoang, Catal. Surv. Asia 11 (2007) 70-86.
- [22] F. Zimmermann, US 2665249 A, Waste disposal, 1954.
- [23] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2-48.
- [24] F. Luck, Catal. Today 27 (1996) 195-202.
- [25] F. Luck, Catal. Today 53 (1999) 81-91.
- [26] A. Cybulski, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4007-4033.
- [27] A. Pintar, Catal. Today 77 (2003) 451-465.
- [28] K.H. Kim, S.K. Ihm, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 16-34.
- [29] S.D. Cramer, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 300-305.
- [30] J.A. Heimbuch, J. Hazard. Mater. 12 (1985) 187-200.
- [31] S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas, D.B. McLurgh, Chem. Eng. J. 73 (1999) 143-160.
- [32] G. Antonini, Techniques de l'ingénieur G 2051 (2005).
- [33] J. Levec, A. Pintar, Catal. Today 124 (2007) 172-184.
- [34] A.F.J. Santiago, J.F. Sousa, R.C. Guedes, C.E.M. Jeronimo, M. Benachour, J. Hazard. Mater. 138 (2006) 325-330.
- [35] A. Pintar, J. Batista, T. Tisler, Appl. Catal. B-Environ. 84 (2008) 30-41.
- [36] J. Barbier-Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, Top. Catal. 33 (2005) 77-86.

- [37] E. Castillejos-Lopez, A. Maroto-Valiente, D.M. Nevskaja, V. Munoz, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today* 143 (2009) 355-363.
- [38] S.K. Kim, S.K. Ihm, *Top. Catal.* 33 (2005) 171-179.
- [39] K.H. Kim, J.R. Kim, S.K. Ihm, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1158-1162.
- [40] F. Arena, R. Giovenco, T. Torre, A. Venuto, A. Parmaliana, *Appl. Catal. B-Environ.* 45 (2003) 51-62.
- [41] F. Arena, J. Negro, A. Parmaliana, L. Spadaro, G. Trunfio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 6724-6731.
- [42] F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, L. Spadaro, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 539-545.
- [43] F. Arena, G. Trunfio, J. Negro, L. Spadaro, *Appl. Catal. B-Environ.* 85 (2008) 40-47.
- [44] J.B. Wang, W.P. Zhu, X.W. He, S.X. Yang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 2163-2167.
- [45] N.D. Tran, M. Besson, C. Descorme, *New J. Chem.* 35 (2011) 2095-2104.
- [46] L. Oliviero, J. Barbier-Jr, D. Duprez, *Appl. Catal. B-Environ.* 40 (2003) 163-184.
- [47] H.T. Gomes, P. Selvam, S.E. Dapurkar, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *Microporous Mesoporous Mat.* 86 (2005) 287-294.
- [48] H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro, I. Moreira, M. Rosario, A.M.T. Silva, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 420-426.
- [49] R. Levi, M. Milman, M.V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5165-5170.
- [50] M. Abecassis-Wolfovich, M.V. Landau, A. Brenner, M. Herskowitz, *J. Catal.* 247 (2007) 201-213.
- [51] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Appl. Catal. B-Environ.* 97 (2010) 276-283.
- [52] Y.N. N. Okada, Y. Harada, US Patent 4141828, 1977.
- [53] S. Imamura, A. Doi, S. Ishida, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 24 (1985) 75-80.
- [54] G.D. M. Chakchouk, J. N. Foussard H. Debellefontaine, *Environ. Technol.* (1995) 645-655.
- [55] G. Deiber, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Pollut.* 96 (1997) 311-319.
- [56] J. Barbier-Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catal. Today* 75 (2002) 29-34.
- [57] R. Ukropec, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, R.A. van Santen, *Appl. Catal. B-Environ.* 23 (1999) 45-57.
- [58] M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, *Appl. Catal. B-Environ.* 128 (2012) 64-71.
- [59] C. Aguilar, R. Garcia, G. Soto-Garrido, R. Arriagada, *Top. Catal.* 33 (2005) 201-206.
- [60] C. Aguilar, R. Garcia, G. Soto-Garrido, R. Arriagada, *Appl. Catal. B-Environ.* 46 (2003) 229-237.
- [61] A.Y. Song, G.X. Lu, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 1212-1223.
- [62] A.Y. Song, G.X. Lu, *RSC Adv.* 4 (2014) 15325-15331.
- [63] S.K.S.W. Neimark A. V., Thommes M. , in: K.H. Ertl G., Schüth F., Weitkamp J. (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008.
- [64] J. Liu, C.Y. Yu, P.Q. Zhao, G.X. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 9096-9102.
- [65] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B-Environ.* 32 (2001) 195-204.
- [66] F. Arena, C. Italiano, L. Spadaro, *Appl. Catal. B-Environ.* 115 (2012) 336-345.
- [67] M. Bankmann, R. Brand, B.H. Engler, J. Ohmer, *Catal. Today* 14 (1992) 225-242.
- [68] N. Perkas, D.P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson, *Appl. Catal. B-Environ.* 59 (2005) 121-130.

- [69] P.D.L. Mercera, J.G. Vanommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf, J.R.H. Ross, *Applied Catalysis* 78 (1991) 79-96.
- [70] A. Navrotsky, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1883-1890.
- [71] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61-+.
- [72] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, University of Colorado.
- [73] B. Puchala, A. Van der Ven, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 1-15.
- [74] R.I. Walton, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 57 (2011) 93-108.
- [75] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, 2002.
- [76] C. Binet, M. Daturi, J.C. Lavalley, *Catal. Today* 50 (1999) 207-225.
- [77] B. Murugan, A.V. Ramaswamy, D. Srinivas, C.S. Gopinath, V. Ramaswamy, *Chem. Mat.* 17 (2005) 3983-3993.
- [78] J.M. Gallardo-Amores, T. Armaroli, G. Ramis, E. Finocchio, G. Busca, *Appl. Catal. B-Environ.* 22 (1999) 249-259.
- [79] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76 th edition ed., CRC Press, 1996.
- [80] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry B* 25 (1969) 925-&.
- [81] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 426 (2014) 209-212.
- [82] G.Q. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11733-11738.
- [83] H. Vidal, S. Bernal, J. Kaspar, M. Pijolat, V. Perrichon, G. Blanco, J.M. Pintado, R.T. Baker, G. Colon, F. Fally, *Catal. Today* 54 (1999) 93-100.
- [84] R.M. Boren, C.F. Hammel, *Oxides of manganese processed in continuous flow reactors*, Google Patents, 2008.
- [85] J.E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 96 (1999) 3447-3454.
- [86] C.S. Piggot, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 2034-2045.
- [87] D.L. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5175-5176.
- [88] G.W. Luther, B. Sundby, B.L. Lewis, P.J. Brendel, N. Silverberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 4043-4052.
- [89] H.C. Genuino, S. Dharmarathna, E.C. Njagi, M.C. Mei, S.L. Suib, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12066-12078.
- [90] W.X. Tang, X.F. Wu, D.Y. Li, Z. Wang, G. Liu, H.D. Liu, Y.F. Chen, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2544-2554.
- [91] D. Fang, J.L. Xie, D. Mei, Y.M. Zhang, F. He, X.Q. Liu, Y.M. Li, *RSC Adv.* 4 (2014) 25540-25551.
- [92] Y. Gorlin, C.J. Chung, J.D. Benck, D. Nordlund, L. Seitz, T.C. Weng, D. Sokaras, B.M. Clemens, T.F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4920-4926.
- [93] M.M. Najafpour, A.N. Moghaddam, H. Dau, I. Zaharieva, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7245-7248.
- [94] M. Wiechen, M.M. Najafpour, S.I. Allakhverdiev, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2203-2212.
- [95] F.A. Armstrong, *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.* 363 (2008) 1263-1270.
- [96] J. Quiroz Torres, S. Royer, J.-P. Bellat, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, *ChemSusChem* 6 (2013) 578-592.
- [97] J.-F.L. J.J. Quiroz Torres, Thesis, Formaldehyde catalytic oxidation over mesoporous manganese based materials, Université Lille 1, Lille, 2012.
- [98] Z.Y. Ding, L.X. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1707-1716.
- [99] G.S. Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Appl. Catal. B-Environ.* 51 (2004) 93-106.

- [100] X.F. Tang, Y.G. Li, X.M. Huang, Y.D. Xu, H.Q. Zhu, J.G. Wang, W.J. Shen, *Appl. Catal. B-Environ.* 62 (2006) 265-273.
- [101] M.D. Krcha, M.J. Janik, *Langmuir* 29 (2013) 10120-10131.
- [102] X.F. Tang, J.L. Chen, X.M. Huang, Y. Xu, W.J. Shen, *Appl. Catal. B-Environ.* 81 (2008) 115-121.
- [103] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4243-4265.
- [104] F.M. P. Audebert, *Techniques de l'ingénieur J5820*.
- [105] G.W.S. C. J. Brinker, *Sol-gel Science*, 1990.
- [106] E.M. Rivera-Munoz, R. Huirache-Acuna, *Int. J. Mol. Sci.* 11 (2010) 3069-3086.
- [107] C. Sanchez, C. Boissiere, S. Cassaignon, C. Chaneac, O. Durupthy, M. Faustini, D. Grosso, C. Laberty-Robert, L. Nicole, D. Portehault, F. Ribot, L. Rozes, C. Sassoie, *Chem. Mat.* 26 (2014) 221-238.
- [108] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189 (2013) 21-41.
- [109] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, L. Robben, V. Yarovy, M. Wark, *Chem. Mat.* 22 (2010) 108-116.
- [110] Q. Yuan, L.L. Li, S.L. Lu, H.H. Duan, Z.X. Li, Y.X. Zhu, C.H. Yan, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 4117-4124.
- [111] F.J. Liu, S.F. Zuo, X.D. Xia, J. Sun, Y.C. Zou, L. Wang, C.G. Li, C.Z. Qi, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4089-4096.
- [112] X. Liang, J.J. Xiao, B.H. Chen, Y.D. Li, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8188-8190.
- [113] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mat.* 12 (2000) 1961-1968.
- [114] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [115] A.H. Lu, F. Schuth, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1793-1805.
- [116] J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 1992.
- [117] D.S. Kim, S.Y. Kwak, *Appl. Catal. A-Gen.* 323 (2007) 110-118.
- [118] S.K. Das, M.K. Bhunia, A.K. Sinha, A. Bhaumik, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8918-8923.
- [119] B. Puertolas, B. Solsona, S. Agouram, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, S.H. Taylor, T. Garcia, *Appl. Catal. B-Environ.* 93 (2010) 395-405.
- [120] Q. Wang, W.J. Jia, B.C. Liu, W.Z. Zhao, C.Y. Li, J. Zhang, G. Xu, *Chem.-Asian J.* 7 (2012) 2258-2267.
- [121] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H. Deboer, *J. Catal.* 3 (1964) 32-37.
- [122] G.D. M. Chakchouk, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol.* (1995) 645-655.
- [123] C. Tsonopoulos, D.M. Coulson, L.B. Inman, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 190-193.
- [124] F.F. R. James, L. Barnes, *The Journal of Physical Chemistry* 76 (1972) 90-99.
- [125] S.N. Ayyampalayam, Thesis, Modeling the Temperature Dependence of pKa and Integration of Chemical Process Models using SPARC, University of Georgia, 2004.
- [126] R.G. Bates, G.D. Pinching, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1393-1396.
- [127] E. Wilhelm, R. Battino, R.J. Wilcock, *Chem. Rev.* 77 (1977) 219-262.
- [128] R. Sander, <http://www.henrys-law.org/henry.pdf>, 1999.
- [129] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon, *Science* 231 (1986) 717-719.
- [130] Q. Feng, Y.H. Xu, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, *Chem. Lett.* (2001) 1036-1037.
- [131] Y.H. Xu, Q. Feng, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa, X.J. Yang, Y. Makita, S. Kasaishi, K. Ooi, *Chem. Mat.* 14 (2002) 3844-3851.
- [132] H.H. Wang, X.W. Li, Q. Zhou, H. Ming, J. Adkins, L.L. Jin, Z.Y. Jia, Y. Fu, J.W. Zheng, *J. Alloy. Compd.* 604 (2014) 217-225.

- [133] A. Fuertes, J.F. Da Costa-Serra, A. Chica, J.P. International, Whcec 2012 Conference Proceedings - 19th World Hydrogen Energy Conference, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2012, pp. 181-191.
- [134] S. Sharma, S. Chaudhary, S.C. Kashyap, V.K. Malik, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 7434-7438.
- [135] Z.V. Saponjic, N.M. Dimitrijevic, O.G. Poluektov, L.X. Chen, E. Wasinger, U. Welp, D.M. Tiede, X.B. Zuo, T. Rajh, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 25441-25450.
- [136] J.P. Xu, J.F. Wang, Y.B. Lin, X.C. Liu, Z.L. Lu, Z.H. Lu, L.Y. Lv, F.M. Zhang, Y.W. Du, J. Phys. D-Appl. Phys. 40 (2007) 4757-4760.
- [137] G.Q. Qu, X.X. Wu, W.C. Zheng, Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr. 68 (2007) 905-907.
- [138] L.J. Wang, J.J. Fan, Z.T. Cao, Y.C. Zheng, Z.Q. Yao, G.S. Shao, J.H. Hu, Chem.-Asian J. 9 (2014) 1904-1912.
- [139] D.C. Golden, C.C. Chen, J.B. Dixon, Clay Clay Min. 35 (1987) 271-280.
- [140] K. Galliez, Thesis, Etude et compréhension du piégage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO_2/Ag_2O , Université de Nantes, Nantes, 2012.
- [141] A. Dassler, A. Feltz, J. Jung, W. Ludwig, E. Kaisersberger, J. Therm. Anal. 33 (1988) 803-809.
- [142] D. Swanepoel, O. Del Fabbro, W.W. Focke, C. Conradie, Propellants Explos. Pyrotech. 35 (2010) 105-113.
- [143] F.C. Jentoft, A. Hahn, J. Krohnert, G. Lorenz, R.E. Jentoft, T. Ressler, U. Wild, R. Schlogl, C. Hassner, K. Kohler, J. Catal. 224 (2004) 124-137.
- [144] X.T. Jia, W. Yang, M.H. Qin, J.P. Li, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) 2354-2358.
- [145] M. Valigi, D. Gazzoli, R. Dragone, A. Marucci, G. Mattei, J. Mater. Chem. 6 (1996) 403-408.
- [146] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32 (1976) 751-767.
- [147] I.J. Berlin, S.S. Lekshmy, V. Ganesan, P.V. Thomas, K. Joy, Thin Solid Films 550 (2014) 199-205.
- [148] E. Fanelli, M. Turco, A. Russo, G. Bagnasco, S. Marchese, P. Pernice, A. Aronne, J. Sol-Gel Sci. Technol. 60 (2011) 426-436.
- [149] Q. Zhao, W.Y. Shih, H.L. Chang, W.H. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 1725-1731.
- [150] E.F. Lopez, V.S. Escribano, J.M. Gallardo-Amores, C. Resini, G. Busca, Solid State Sci. 4 (2002) 951-961.
- [151] D. Dobber, D. Kiessling, W. Schmitz, G. Wendt, Appl. Catal. B-Environ. 52 (2004) 135-143.
- [152] D. Pomykalska, M.M. Bucko, M. Rekas, Solid State Ion. 181 (2010) 48-52.
- [153] S. Rani, M. Kumar, S. Sharma, D. Kumar, S. Tyagi, Catal. Lett. 144 (2014) 301-307.
- [154] Z.Y. Zhang, F. Zuo, P.Y. Feng, J. Mater. Chem. 20 (2010) 2206-2212.
- [155] Y.G. Wang, Y.Q. Wang, J.W. Ren, Y. Mi, F.Y. Zhang, C.L. Li, X.H. Liu, Y. Guo, Y.L. Guo, G.Z. Lu, J. Solid State Chem. 183 (2010) 277-284.
- [156] S. Phokha, S. Pinitsoontorn, P. Chirawatkul, Y. Poo-arporn, S. Maensiri, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 1-13.
- [157] Q. Liang, X.D. Wu, D. Weng, H.B. Xu, Catal. Today 139 (2008) 113-118.
- [158] Y.N. Liao, M.L. Fu, L.M. Chen, J.L. Wu, B.C. Huang, D.Q. Ye, Catal. Today 216 (2013) 220-228.
- [159] K. Tikhomirov, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, Appl. Catal. B-Environ. 64 (2006) 72-78.

- [160] M. Machida, M. Uto, D. Kurogi, T. Kijima, *Chem. Mat.* 12 (2000) 3158-3164.
- [161] W.J. Hong, S. Iwamoto, S. Hosokawa, K. Wada, H. Kanai, M. Inoue, *J. Catal.* 277 (2011) 208-216.
- [162] M. Comotti, W.C. Li, B. Spliethoff, F. Schuth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917-924.
- [163] S.I. Klokishner, O. Reu, C.E. Chan-Thaw, F.C. Jentoft, R. Schlogl, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 8100-8112.

Annexe 1 JCPDS TiO₂ anatase (Tg)

Name and formula

Reference code: 04-014-5762
 Mineral name: Anatase, syn
 Compound name: Titanium Oxide
 Empirical formula: O₂Ti
 Chemical formula: TiO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: I41/amd
 Space group number: 141
 a (Å): 3.7847
 b (Å): 3.7847
 c (Å): 9.5123
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 90.0000
 Volume of cell (10⁶ pm³): 136.25
 Z: 4.00
 RIR: 4.94

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Excipient
 Forensic
 Inorganic
 LPF Pattern
 Mineral
 Pharmaceutical
 Pigment/Dye
 Quality: Star (S)

Comments

ANX: AX2
 Creation Date: 11/12/2010
 Modification Date: 1/17/2013
 ANX: AX2
 LPF Collection Code: 1218277
 Sample Preparation: Compound Preparation: calcined at 1273 K for 3 h, pelleted at 0.12 GPa, sintered at 1473 K. Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment: unit for isotropic displacement parameters omitted, assumed to be angstrom 2. Temperature of Data Collection: 293 K. Test from external database: Wyckoff letter of site Ti1 is assumed to be misprinted as a instead of b; in table 1; (agreement with Wyckoff position). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference:

Calculated from LPF using POWD-12++

Structure:

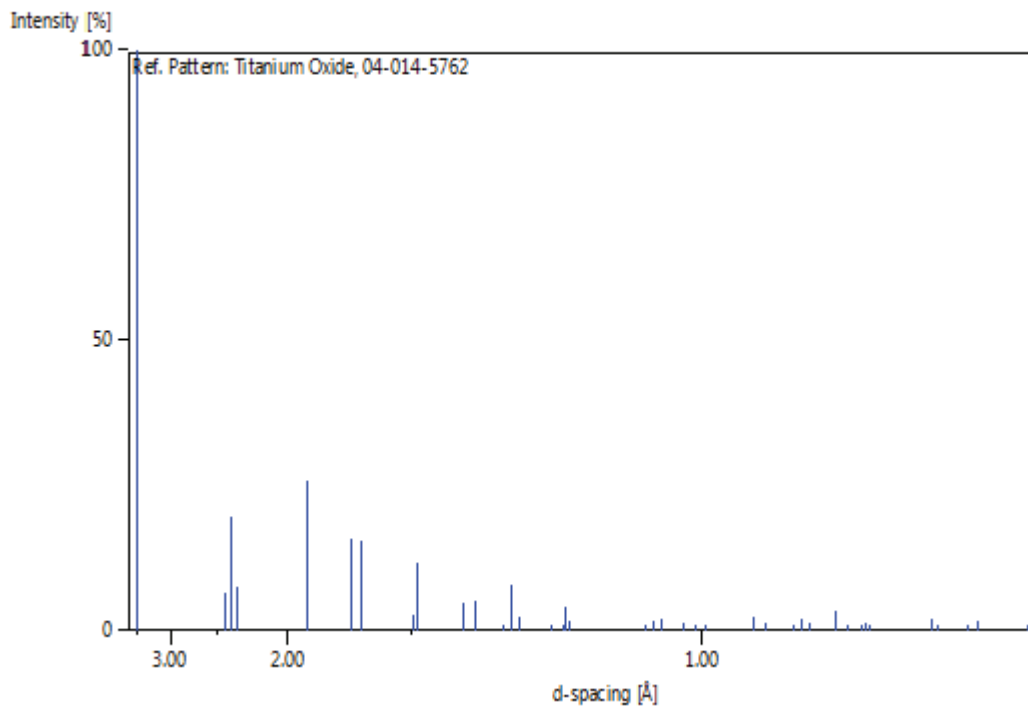
Leinekugel Le Cocq Errien A.Y., Deniard P., Jobic S., Gautier E., Evain M., Aubin V., Bart F.,
J. Solid State Chem., **180**, 322,3, (2007)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	3.51650	25.307	100.0
2	1	0	3	2.43050	36.955	6.5
3	0	0	4	2.37810	37.800	19.6
4	1	1	2	2.33230	38.571	7.6
5	2	0	0	1.89230	48.042	25.6
6	1	0	5	1.69980	53.895	15.6
7	2	1	1	1.66640	55.065	15.5
8	2	1	3	1.49310	62.116	2.7
9	2	0	4	1.48070	62.695	11.5
10	1	1	6	1.36400	68.768	4.9
11	2	2	0	1.33810	70.293	5.2
12	1	0	7	1.27900	74.065	0.5
13	2	1	5	1.26450	75.060	7.8
14	3	0	1	1.25060	76.041	2.1
15	0	0	8	1.18900	80.760	0.4
16	3	0	3	1.17220	82.164	0.6
17	2	2	4	1.16620	82.679	3.9
18	3	1	2	1.16060	83.167	1.6
19	2	1	7	1.05960	93.266	0.5
20	3	0	5	1.05140	94.217	1.7
21	3	2	1	1.04330	95.179	2.0
22	1	0	9	1.01800	98.345	1.3
23	2	0	8	1.00680	99.831	0.8
24	3	2	3	0.99650	101.249	0.6
25	3	1	6	0.95520	107.497	2.4
26	4	0	0	0.94620	108.997	1.2
27	3	0	7	0.92460	112.841	0.2
28	3	2	5	0.91910	113.881	2.2
29	4	1	1	0.91370	114.928	1.3
30	2	1	9	0.89630	118.504	3.5
31	1	1	10	0.89630	118.504	3.5
32	2	2	8	0.88880	120.149	0.7
33	4	1	3	0.88170	121.772	0.5
34	4	0	4	0.87910	122.383	1.5
35	3	3	2	0.87680	122.932	0.4
36	4	2	0	0.84630	131.065	1.9
37	3	1	8	0.84300	132.061	0.4
38	1	0	11	0.84300	132.061	0.4
39	3	2	7	0.83070	136.033	0.4
40	4	1	5	0.82670	137.427	1.8
41	3	0	9	0.81020	143.888	0.8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	TI1	Ti	0.00000	0.25000	0.37500	0.6317	1.0000	4b
2	O1	O	0.00000	0.25000	0.16670	1.0264	1.0000	8e

Stick Pattern



Annexe 2 JCPDS β -MnO₂ Pyrolusite (Tg)

Name and formula

Reference code:	04-007-3893
Mineral name:	pyrolusite
Compound name:	Manganese Oxide
Common name:	γ -Mn O ₂
Empirical formula:	MnO ₂
Chemical formula:	MnO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P4 ₂ /mnm
Space group number:	136
a (Å):	4.4008
b (Å):	4.4008
c (Å):	2.8745
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	55.67
Z:	2.00
RIR:	4.11

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Forensic Inorganic LPF Pattern Mineral
Quality:	Star (S)

Comments

ANX:	AX2
Creation Date:	8/13/2010
Modification Date:	1/16/2013
ANX:	AX2
LPF Collection Code:	1301267
Sample Preparation:	STARTING MATERIALS:MnO ₂
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference:	<i>Calculated from LPF using POWD-12++</i>
Structure:	Haines J., Leger J.M., Hoyau S., <i>J. Phys. Chem. Solids</i> , 56 , 965, (1995)

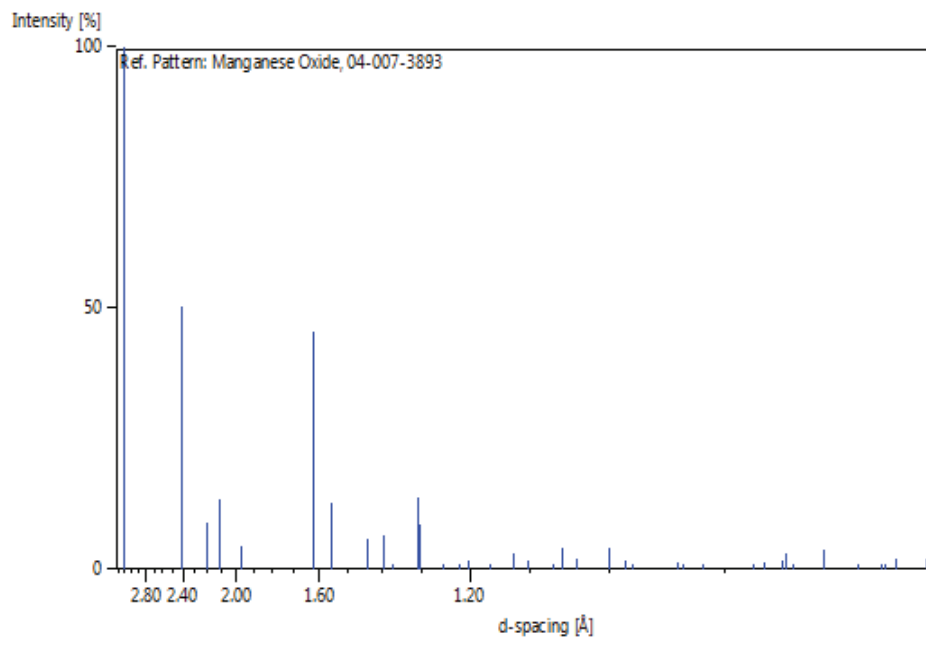
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.11180	28.664	100.0
2	1	0	1	2.40660	37.335	50.2
3	2	0	0	2.20040	40.984	9.0
4	1	1	1	2.11150	42.792	13.3
5	2	1	0	1.96810	46.082	4.4
6	2	1	1	1.62390	56.634	45.7
7	2	2	0	1.55590	59.350	12.6
8	0	0	2	1.43720	64.820	5.7
9	3	1	0	1.39170	67.214	6.5
10	2	2	1	1.36830	68.522	0.3
11	3	0	1	1.30660	72.250	13.7
12	1	1	2	1.30480	72.365	8.5
13	3	1	1	1.25260	75.898	0.6
14	3	2	0	1.22060	78.260	0.1
15	2	0	2	1.20330	79.607	1.8
16	2	1	2	1.16070	83.158	0.6
17	3	2	1	1.12350	86.570	3.2
18	4	0	0	1.10020	88.877	1.7
19	4	1	0	1.06740	92.383	0.5
20	2	2	2	1.05580	93.704	3.9
21	3	3	0	1.03730	95.907	2.0
22	4	1	1	1.00060	100.679	4.2
23	3	1	2	0.99980	100.789	3.6
24	4	2	0	0.98400	103.040	1.6
25	3	3	1	0.97570	104.275	0.1
26	1	0	3	0.93620	110.731	1.1
27	3	2	2	0.93100	111.663	0.2
28	4	2	1	0.93100	111.663	0.2
29	1	1	3	0.91570	114.537	0.2
30	4	3	0	0.88020	122.124	0.1
31	4	0	2	0.87360	123.709	1.5
32	5	1	0	0.86310	126.373	1.7
33	2	1	3	0.86150	126.796	3.1
34	4	1	2	0.85690	128.038	0.4
35	4	3	1	0.84160	132.491	3.7
36	3	3	2	0.84160	132.491	3.7
37	5	1	1	0.82660	137.463	0.1
38	5	2	0	0.81720	140.989	0.1
39	2	2	3	0.81590	141.508	0.1
40	4	2	2	0.81200	143.116	2.0
41	3	0	3	0.80220	147.576	2.1

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	MN1	Mn	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	2a
2	O1	O	0.30460	0.30460	0.00000	0.5000	1.0000	4f

Stick Pattern



Annexe 3 JCPDS TiO₂ Rutile (Tg)

Name and formula

Reference code:	01-073-1765
Mineral name:	Rutile, syn
Compound name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P4 ₂ /mnm
Space group number:	136
a (Å):	4.5890
b (Å):	4.5890
c (Å):	2.9540
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	62.21
Z:	2.00
RIR:	3.45

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Common Phase Excipient Forensic ICSD Pattern Inorganic Mineral Pharmaceutical Pigment/Dye
Quality:	Indexed (I)

Comments

ANX:	AX2
ICSD collection code:	24277
Creation Date:	7/26/2010
Modification Date:	1/17/2013
ANX:	AX2
Analysis:	O2 Ti1
Formula from original source:	Ti O2
ICSD Collection Code:	24277
Calculated Pattern Original Remarks:	Stable from 800 to 1800 K (3rd ref., Tomaszewski), 300-800 K: Pbca. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: f a(P4 ₂ /MNM). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (2004)*
 Structure: Schossberger, F., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **104**, 358, (1942)

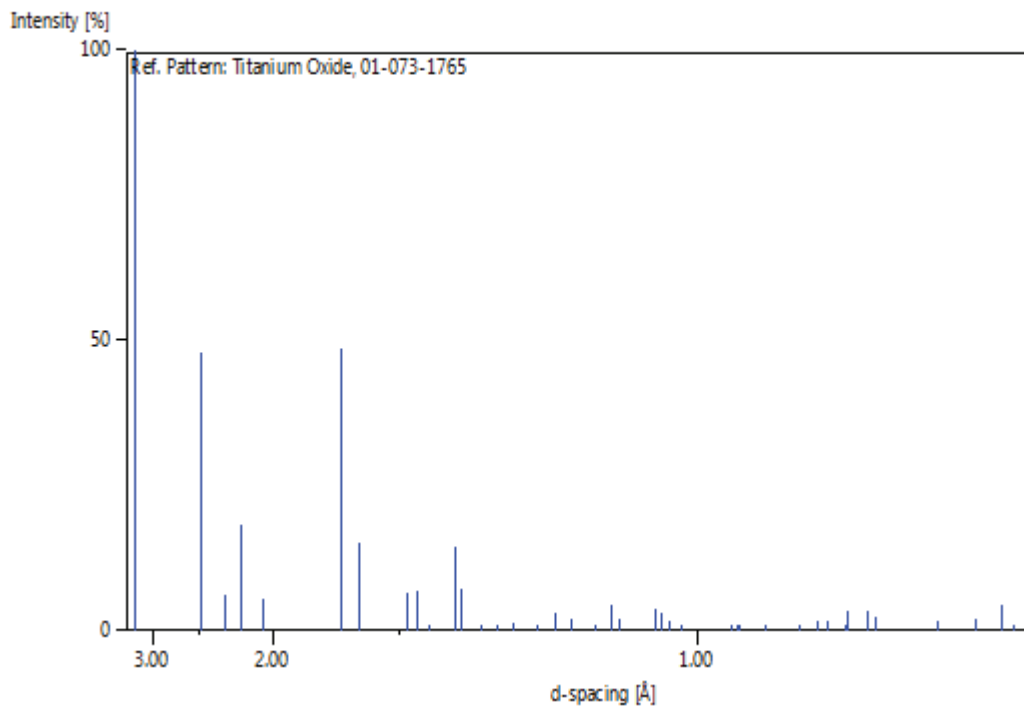
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.24490	27.465	100.0
2	1	0	1	2.48390	36.133	48.1
3	2	0	0	2.29450	39.232	6.2
4	1	1	1	2.18440	41.297	18.4
5	2	1	0	2.05230	44.090	5.4
6	2	1	1	1.68540	54.393	48.6
7	2	2	0	1.62250	56.688	15.1
8	0	0	2	1.47700	62.870	6.4
9	3	1	0	1.45120	64.119	6.9
10	2	2	1	1.42210	65.594	0.3
11	3	0	1	1.35840	69.092	14.5
12	1	1	2	1.34430	69.921	7.3
13	3	1	1	1.30250	72.513	1.1
14	3	2	0	1.27280	74.487	0.2
15	2	0	2	1.24190	76.670	1.5
16	2	1	2	1.19880	79.966	0.7
17	3	2	1	1.16890	82.447	3.0
18	4	0	0	1.14720	84.360	2.1
19	4	1	0	1.11300	87.592	0.6
20	2	2	2	1.09220	89.703	4.6
21	3	3	0	1.08160	90.826	2.2
22	4	1	1	1.04150	95.396	3.8
23	3	1	2	1.03510	96.177	3.1
24	4	2	0	1.02610	97.303	1.5
25	3	3	1	1.01570	98.646	0.1
26	4	2	1	0.96930	105.253	0.3
27	3	2	2	0.96420	106.050	0.2
28	1	0	3	0.96280	106.272	1.1
29	1	1	3	0.94220	109.681	0.3
30	4	3	0	0.91780	114.130	0.1
31	4	0	2	0.90600	116.471	1.8
32	5	1	0	0.90000	117.716	1.8
33	4	1	2	0.88890	120.126	0.7
34	2	1	3	0.88780	120.373	3.3
35	5	0	1	0.87650	123.005	3.5
36	3	3	2	0.87270	123.931	2.2
37	4	2	2	0.84270	132.152	1.8
38	3	0	3	0.82800	136.968	2.2
39	5	2	1	0.81880	140.362	4.4
40	3	1	3	0.81480	141.953	0.2
41	4	4	0	0.81120	143.457	0.6

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0.30600	0.30600	0.00000	0.7000	1.0000	4f
2	Ti1	Ti	0.00000	0.00000	0.00000	0.7000	1.0000	2a

Stick Pattern



Annexe 4 JCPDS TiO₂ Brookite (Orth.)

Name and formula

Reference code:	01-076-1935
Mineral name:	Brookite
Compound name:	Titanium Oxide
Common name:	Titanium dioxide
ICSD name:	Titanium Oxide
Empirical formula:	O ₂ Ti
Chemical formula:	TiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pbca
Space group number:	61
a (Å):	9.1750
b (Å):	5.4590
c (Å):	5.1490
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.11
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	257.89
Z:	8.00
RIR:	1.62

Status, subfiles and quality

Status:	Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code:	036409
Creation Date:	1/1/1970
Modification Date:	1/1/1970
ICSD Collection Code:	036409
Temperature Factor:	ATF
Temperature of Data Collection:	REM TEM 280 C
Sample Source or Locality:	Specimen from Binnatal, Switzerland. Polyhedral thermal expansion in the Ti O ₂ polymorphs. Refinement of the crystal structures of Rutile and Brookite at high temperature. c3 (PBCA). AX2.

References

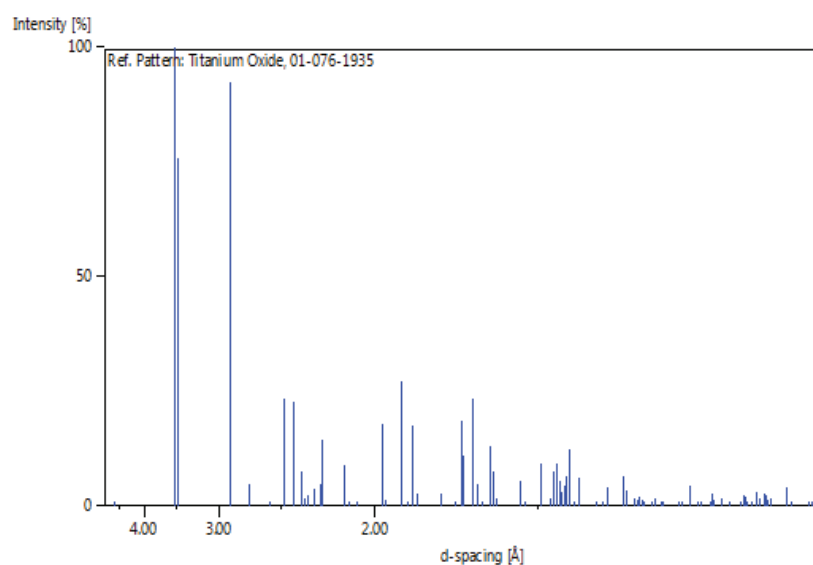
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: *Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral, 17, 77, (1979)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	0	4.58750	19.333	0.4
2	2	1	0	3.51206	25.339	100.0
3	1	1	1	3.46784	25.668	75.8
4	2	1	1	2.90140	30.792	92.3
5	0	2	0	2.72950	32.785	4.9
6	0	0	2	2.57450	34.820	0.2
7	1	0	2	2.47876	36.210	23.4
8	0	2	1	2.41161	37.255	22.7
9	3	1	1	2.36898	37.951	7.5
10	2	2	0	2.34570	38.342	1.5
11	1	2	1	2.33239	38.569	2.4
12	4	0	0	2.29375	39.246	3.9
13	1	1	2	2.25699	39.912	4.8
14	2	0	2	2.24512	40.132	14.4
15	2	2	1	2.13463	42.306	8.8
16	4	1	0	2.11466	42.725	0.5
17	2	1	2	2.07637	43.553	0.4
18	3	0	2	1.96956	46.046	17.8
19	4	1	1	1.95612	46.381	1.4
20	3	2	1	1.89369	48.004	27.4
21	0	2	2	1.87285	48.573	0.3
22	3	1	2	1.85267	49.137	17.4
23	1	2	2	1.83501	49.641	2.6
24	4	2	0	1.75603	52.037	2.5
25	4	0	2	1.71262	53.459	0.8
26	2	3	0	1.69146	54.182	18.8
27	1	3	1	1.68645	54.356	10.9
28	4	2	1	1.66203	55.222	23.2
29	5	1	1	1.64788	55.738	4.9
30	4	1	2	1.63409	56.250	0.5
31	1	1	3	1.61185	57.096	13.0
32	2	3	1	1.60697	57.286	7.7
33	3	2	2	1.59717	57.670	1.7
34	2	1	3	1.54204	59.938	5.5
35	6	0	0	1.52917	60.495	0.3
36	5	0	2	1.49428	62.062	9.3
37	6	1	0	1.47249	63.085	1.6
38	1	3	2	1.46685	63.355	7.5
39	5	2	1	1.46032	63.672	9.2
40	0	2	3	1.45296	64.032	5.6
41	4	2	2	1.45070	64.144	3.1
42	3	1	3	1.44347	64.504	4.4
43	5	1	2	1.44126	64.615	6.4
44	1	2	3	1.43507	64.928	12.2
45	4	3	0	1.42556	65.415	0.6
46	6	1	1	1.41573	65.926	6.3
47	2	2	3	1.38514	67.575	0.3
48	4	3	1	1.37387	68.206	0.1
49	0	4	0	1.36475	68.725	4.2
50	3	3	2	1.33655	70.386	6.4
51	6	2	0	1.33263	70.624	3.5

52	0	4	1	1.31920	71.453	1.7
53	6	0	2	1.31474	71.733	1.2
54	3	2	3	1.31238	71.882	1.9
55	2	4	0	1.30809	72.154	1.1
56	1	4	1	1.30577	72.303	0.7
57	6	2	1	1.29143	73.235	0.2
58	0	0	4	1.28725	73.512	1.9
59	6	1	2	1.27819	74.120	0.2
60	1	0	4	1.27477	74.352	1.0
61	5	3	1	1.25323	75.853	0.2
62	4	3	2	1.24713	76.291	0.1
63	1	3	3	1.23716	77.018	4.3
64	4	2	3	1.22742	77.743	0.8
65	5	1	3	1.22169	78.177	0.4
66	3	4	1	1.21131	78.977	1.0
67	2	1	4	1.20862	79.187	2.8
68	0	4	2	1.20580	79.409	1.4
69	1	4	2	1.19552	80.230	1.6
70	3	0	4	1.18644	80.971	0.1
71	4	4	0	1.17285	82.109	1.0
72	6	3	0	1.17069	82.293	2.3
73	7	0	2	1.16805	82.520	2.1
74	2	4	2	1.16619	82.680	0.7
75	3	1	4	1.15937	83.275	1.0
76	1	2	4	1.15481	83.677	3.0
77	7	2	1	1.15161	83.963	1.7
78	8	0	0	1.14688	84.389	2.8
79	4	4	1	1.14356	84.691	2.3
80	7	1	2	1.14220	84.815	1.3
81	5	2	3	1.13911	85.099	1.7
82	4	0	4	1.12256	86.660	4.1
83	6	1	3	1.11756	87.145	0.8
84	4	1	4	1.09955	88.944	0.1
85	4	3	3	1.09663	89.244	0.1

Stick Pattern



Annexe 5 JCPDS Mn_{0,5}Ni_{0,5}O₂ (M)

Name and formula

Reference code: 04-015-5294
 Compound name: Manganese Nickel Oxide
 Empirical formula: Mn_{0,5}Ni_{0,5}O₂
 Chemical formula: Mn_{0,5}Ni_{0,5}O₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: C2/m
 Space group number: 12
 a (Å): 4.9140
 b (Å): 2.8340
 c (Å): 4.9840
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 108.9200
 Gamma (°): 90.0000
 Volume of cell (10⁶ pm³): 65.66
 Z: 2.00
 RIR: 5.16

Subfiles and quality

Subfiles: Inorganic
 LPF Pattern
 Quality: Indexed (I)

Comments

Creation Date: 11/12/2010
 Modification Date: 1/17/2013
 LPF Collection Code: 1624375
 Sample Preparation: Compound Preparation: dried at 393 K for 12 h, 5.3 V charged state. CRUCIBLE: alumina foil. ATMOSPHERE: reduced pressure. Minor Warning: 10%<R factor<15% (for powder). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*
 Structure: Yabuuchi N., Kumar S., Li H.H., Kim Y.T., Shao Horn Y., *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A566,, (2007)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	4.71470	18.807	100.0
2	-2	0	1	2.41980	37.124	30.1
3	1	1	0	2.41980	37.124	30.1
4	0	0	2	2.35740	38.144	3.1

Annexes

5	2	0	0	2.32420	38.711	2.6
6	-1	1	1	2.31760	38.825	4.9
7	1	1	1	2.01880	44.861	36.7
8	-2	0	2	2.01330	44.990	19.3
9	2	0	1	1.85930	48.950	3.2
10	-1	1	2	1.85200	49.156	5.0
11	0	0	3	1.57160	58.699	1.0
12	1	1	2	1.56190	59.100	7.6
13	-2	0	3	1.55710	59.300	4.3
14	2	0	2	1.43830	64.764	4.0
15	-1	1	3	1.43310	65.028	7.2
16	-3	1	1	1.41820	65.797	9.3
17	0	2	0	1.41820	65.797	9.3
18	3	1	0	1.35960	69.022	3.1
19	0	2	1	1.35650	69.202	6.2
20	-3	1	2	1.35650	69.202	6.2
21	1	1	3	1.22680	77.790	0.9
22	-4	0	1	1.22440	77.971	1.2
23	-2	0	4	1.22260	78.108	1.6
24	-2	2	1	1.22260	78.108	1.6
25	3	1	1	1.21740	78.505	0.7
26	0	2	2	1.21450	78.729	0.8
27	-3	1	3	1.21300	78.845	0.9
28	2	2	0	1.20990	79.087	0.8
29	-4	0	2	1.20990	79.087	0.8
30	0	0	4	1.17870	81.615	1.2
31	4	0	0	1.16210	83.035	1.6
32	-2	2	2	1.15880	83.325	2.9
33	2	0	3	1.14140	84.889	1.1
34	-1	1	4	1.13800	85.202	2.2
35	2	2	1	1.12700	86.235	0.8
36	-4	0	3	1.12490	86.435	0.3
37	3	1	2	1.05500	93.797	0.5
38	4	0	1	1.05190	94.158	0.8
39	0	2	3	1.05190	94.158	0.8
40	-3	1	4	1.05080	94.287	0.5
41	-2	2	3	1.04800	94.618	1.4
42	2	2	2	1.00940	99.481	1.6
43	-4	0	4	1.00670	99.845	0.7
44	1	1	4	0.99560	101.375	0.3
45	-2	0	5	0.99310	101.728	0.1
46	0	0	5	0.94290	109.561	0.6
47	2	0	4	0.93590	110.784	0.2
48	-1	1	5	0.93350	111.212	0.5
49	4	0	2	0.92960	111.918	0.2
50	1	3	0	0.92640	112.506	1.3
51	-4	2	1	0.92640	112.506	1.3
52	-5	1	1	0.92120	113.480	0.3
53	-4	2	2	0.91990	113.728	0.4
54	-1	3	1	0.91990	113.728	0.4
55	3	1	3	0.90830	116.004	1.0
56	0	2	4	0.90620	116.431	1.0
57	-3	1	5	0.90470	116.738	0.9
58	4	2	0	0.89860	118.012	1.3
59	1	3	1	0.89750	118.246	1.8
60	-5	1	3	0.89750	118.246	1.8
61	2	2	3	0.88890	120.126	0.9
62	-4	0	5	0.88620	120.736	0.5
63	5	1	0	0.88340	121.377	0.5
64	-1	3	2	0.88130	121.865	0.5

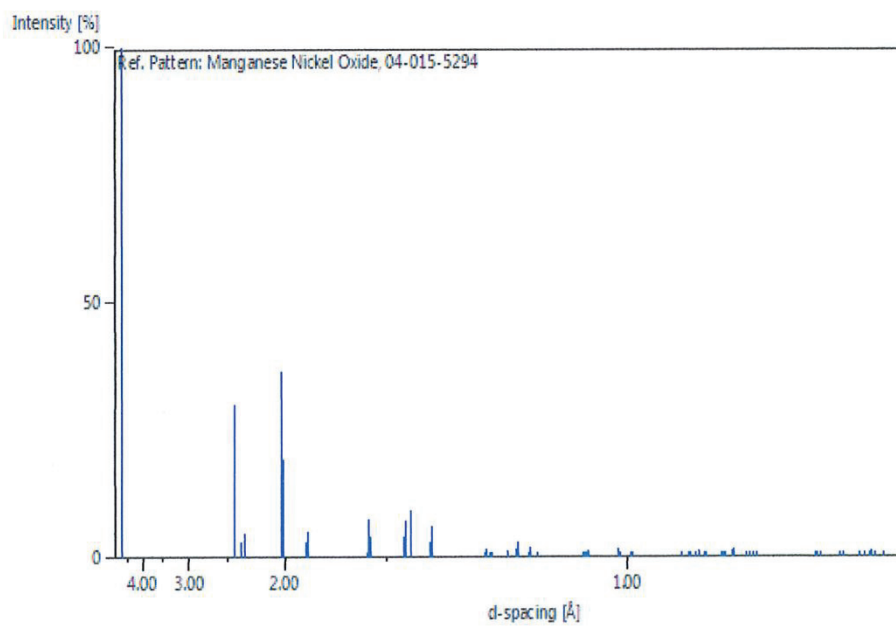
Annexes

65	-4	2	3	0.88130	121.865	0.5
66	4	2	1	0.84460	131.575	0.7
67	1	3	2	0.84340	131.938	0.8
68	-5	1	4	0.84230	132.275	0.9
69	1	1	5	0.83230	135.490	0.7
70	-2	0	6	0.83060	136.067	0.3
71	5	1	1	0.82360	138.548	1.0
72	-1	3	3	0.82120	139.442	1.1
73	-4	2	4	0.82070	139.632	1.0
74	-6	0	2	0.81900	140.284	0.6
75	-3	3	1	0.81830	140.556	1.1
76	4	0	3	0.81640	141.307	0.1
77	-2	2	5	0.81330	142.571	0.2
78	-6	0	1	0.80750	145.082	0.3
79	-3	3	2	0.80600	145.767	0.8
80	-6	0	3	0.80600	145.767	0.8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	MN1	Mn	0.00000	0.00000	0.00000	0.3000	0.4997	2a
2	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.3000	0.4503	2a
3	NI2	Ni	0.00000	0.50000	0.50000	1.2000	0.0500	2d
4	O1	O	0.25500	0.00000	0.78900	0.7000	1.0000	4i

Stick Pattern



Annexe 6 JCPDS CeO₂ cubique

Name and formula

Reference code: 00-004-0593

Mineral name: Cerianite-(Ce), syn
 Compound name: Cerium Oxide
 PDF index name: Cerium Oxide

Empirical formula: CeO₂
 Chemical formula: CeO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fm-3m
 Space group number: 225

a (Å): 5,4110
 b (Å): 5,4110
 c (Å): 5,4110
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 158,43
 Z: 4,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Common Phase
 Forensic
 Inorganic
 Mineral
 NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970
 Deleted Or Rejected By: Deleted by 34-0394.

References

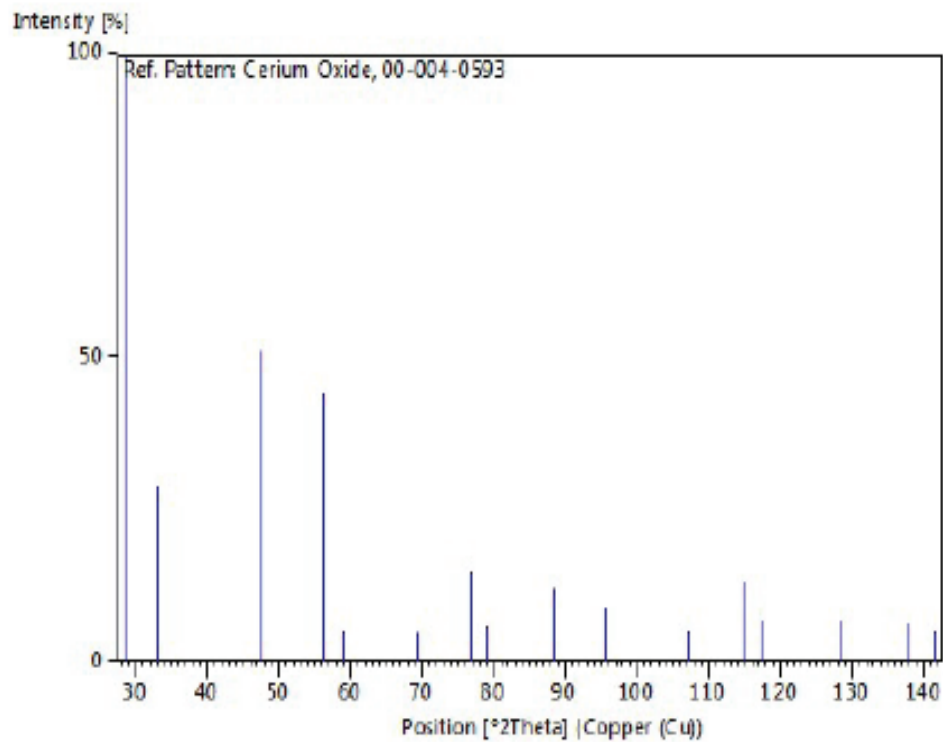
Primary reference: Swanson and Tatge., Natl. Bur. Stand. Report, (1949)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	3,12400	28,550	100,0

2	2	0	0	2,70600	33,077	29,0
3	2	2	0	1,91300	47,490	51,0
4	3	1	1	1,63200	56,328	44,0
5	2	2	2	1,56200	59,096	5,0
6	4	0	0	1,35300	69,407	5,0
7	3	3	1	1,24100	76,736	15,0
8	4	2	0	1,21000	79,079	6,0
9	4	2	2	1,10440	88,451	12,0
10	5	1	1	1,04120	95,432	9,0
11	4	4	0	0,95650	107,285	5,0
12	5	3	1	0,91460	114,752	13,0
13	6	0	0	0,90180	117,339	7,0
14	6	2	0	0,85560	128,396	7,0
15	5	3	3	0,82510	138,001	6,0
16	6	2	2	0,81580	141,548	5,0

Stick Pattern



Annexe 7 JCPDS MnO₂ tétragonal I4/m

Name and formula

Reference code:	00-044-0141
Compound name:	Manganese Oxide
PDF index name:	Manganese Oxide
Empirical formula:	MnO ₂
Chemical formula:	MnO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I4/m
Space group number:	87
a (Å):	9,7847
b (Å):	9,7847
c (Å):	2,8630
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,21
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	274,10
Z:	8,00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

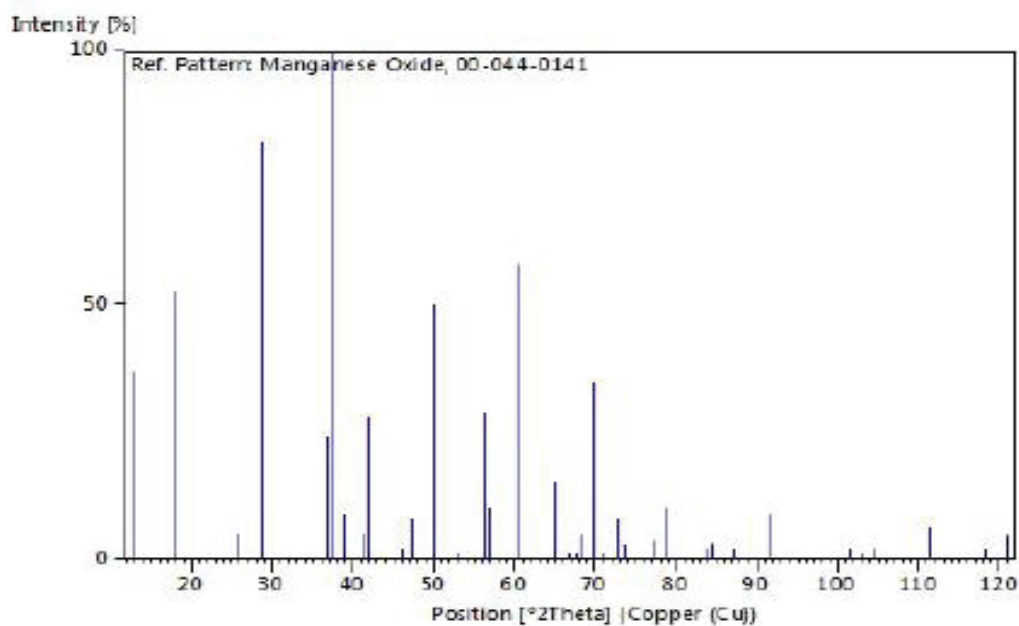
Color:	Black
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
Color:	Black
Sample Preparation:	Prepared by acid treatment of Li ₂ MnO ₃ (prepared from electrolytic MnO ₂ and LiOH · H ₂ O at 800 C) with 1-5M H ₂ SO ₄ at ~90 C and dried overnight at 300 C. Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data
Analysis:	Chemical analysis showed a residual Li ⁺ content of only 0.029 wt.% and a residual H content of 0.03 wt.% (equivalent to a residual H ₂ O content of 0.29 wt.%).

References

Primary reference:	Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa., Private Communication, (1992)
Other:	Rossouw, M., Liles, D., Thackeray, M., David, W., Hull, S., Mater. Res. Bull., 27 , 221,

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	6,91900	12,784	37,0
2	2	0	0	4,89500	18,108	53,0
3	2	2	0	3,46200	25,712	5,0
4	3	1	0	3,09300	28,842	82,0
5	4	0	0	2,44700	36,697	24,0
6	2	1	1	2,39500	37,523	100,0
7	3	3	0	2,30700	39,011	9,0
8	4	2	0	2,18800	41,226	5,0
9	3	0	1	2,15100	41,969	28,0
10	3	2	1	1,96990	46,038	2,0
11	5	1	0	1,91740	47,374	8,0
12	4	1	1	1,82730	49,865	50,0
13	4	4	0	1,73070	52,857	1,0
14	6	0	0	1,63080	56,373	29,0
15	4	3	1	1,61620	56,929	10,0
16	5	2	1	1,53420	60,276	58,0
17	0	0	2	1,43150	65,110	15,0
18	1	1	2	1,40130	66,693	1,0
19	7	1	0	1,38380	67,650	1,0
20	2	0	2	1,37420	68,187	5,0
21	5	4	1	1,34780	69,713	35,0
22	2	2	2	1,32340	71,191	1,0
23	3	1	2	1,29940	72,714	8,0
24	7	3	0	1,28440	73,702	3,0
25	4	0	2	1,23520	77,162	4,0
26	3	3	2	1,21630	78,590	10,0
27	6	6	0	1,15320	83,821	2,0
28	5	1	2	1,14730	84,351	3,0
29	7	4	1	1,11750	87,150	2,0
30	6	0	2	1,07570	91,465	9,0
31	7	1	2	0,99490	101,474	2,0
32	6	4	2	0,98490	102,908	1,0
33	8	5	1	0,97510	104,365	2,0
34	2	1	3	0,93240	111,410	6,0
35	6	6	2	0,89800	118,140	2,0
36	4	1	3	0,88540	120,918	5,0



Annexe 8 JCPDS MnO₂ cubique

Name and formula

Reference code: 00-044-0992
 Compound name: Manganese Oxide
 PDF index name: Manganese Oxide
 Empirical formula: MnO₂
 Chemical formula: MnO₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: Fd-3m
 Space group number: 227
 a (Å): 8,0300
 b (Å): 8,0300
 c (Å): 8,0300
 Alpha (°): 90,0000
 Beta (°): 90,0000
 Gamma (°): 90,0000
 Calculated density (g/cm³): 4,46
 Measured density (g/cm³): 4,49
 Volume of cell (10⁶ pm³): 517,78
 Z: 16,00
 RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
 Corrosion
 Inorganic
 Quality: Blank (B)

Comments

Creation Date: 01/01/1970
 Modification Date: 01/01/1970
 Sample Preparation: Prepared by reacting LiMn₂O₄ with dilute acid at pH=2 for about 45 minutes
 Analysis: Chemical analysis (wt.%): Li 0.46, Mn 62.2.

References

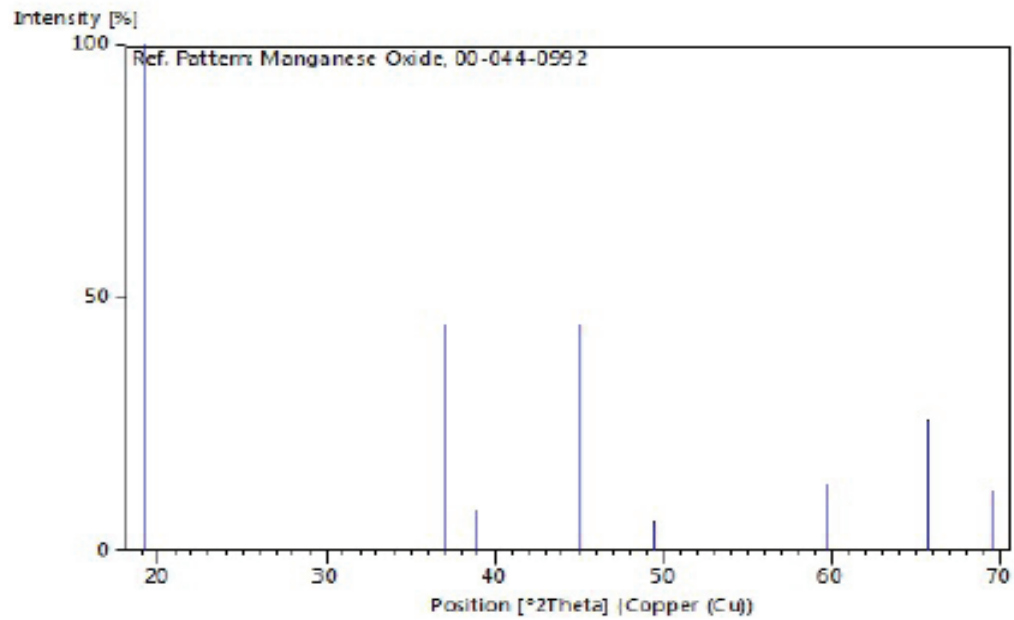
Primary reference: Hunter, J., J. Solid State Chem., **39**, 142, (1981)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	4,64000	19,112	100,0
2	3	1	1	2,42000	37,121	45,0

3	2	2	2	2,31000	38,958	8,0
4	4	0	0	2,01000	45,068	45,0
5	3	3	1	1,84000	49,498	6,0
6	5	1	1	1,55000	59,599	13,0
7	4	4	0	1,42000	65,703	26,0
8	5	3	1	1,35000	69,583	12,0

Stick Pattern



Annexe 9 JCPDS Mn₃O₄ Hausmannite (Tg)

Name and formula

Reference code:	01-089-4837
Mineral name:	Hausmannite, syn
Compound name:	Manganese Oxide
ICSD name:	Manganese Oxide
Empirical formula:	Mn ₃ O ₄
Chemical formula:	Mn ₃ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I41/amd
Space group number:	141
a (Å):	5,7630
b (Å):	5,7630
c (Å):	9,4560
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,84
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	314,05
Z:	4,00
RIR:	2,69

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Inorganic Mineral
Quality:	Calculated (C)

Comments

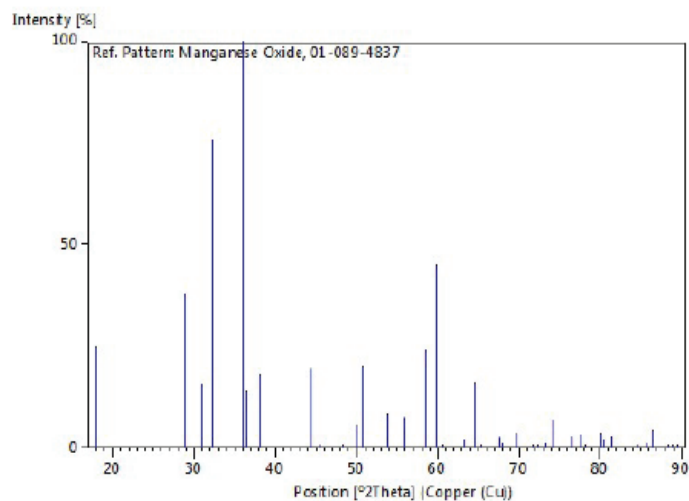
ICSD collection code:	076088
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	076088
Temperature of Data Collection:	REM TEM 27 C
Calculated Pattern Original Remarks:	REM M PDF 24-734
Test from ICSD:	At least one TF missing. Proprietes et structure magnetique de Mn3 O4. h d a (I41/AMDS). AB2X4.

References

Primary reference:	Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure:	Boucher, B., Buhl, R., Perrin, M., J. Phys. Chem. Solids, 32 , 2429, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,92109	18,011	25,1
2	1	1	2	3,08675	28,902	38,0
3	2	0	0	2,88150	31,010	15,7
4	1	0	3	2,76540	32,347	75,7
5	2	1	1	2,48659	36,092	100,0
6	2	0	2	2,46054	36,488	14,1
7	0	0	4	2,36400	38,034	18,1
8	2	2	0	2,03753	44,427	19,8
9	2	1	3	1,99522	45,421	0,3
10	3	0	1	1,88255	48,307	0,1
11	2	0	4	1,82764	49,855	5,6
12	1	0	5	1,79692	50,767	20,3
13	3	1	2	1,70047	53,872	8,5
14	3	0	3	1,64036	56,016	7,5
15	3	2	1	1,57601	58,519	24,0
16	2	2	4	1,54337	59,881	45,2
17	2	1	5	1,52474	60,689	0,8
18	1	1	6	1,46990	63,209	2,1
19	4	0	0	1,44075	64,641	16,0
20	3	2	3	1,42555	65,415	0,8
21	4	1	1	1,38270	67,711	2,6
22	4	0	2	1,37818	67,963	1,4
23	3	0	5	1,34769	69,720	4,0
24	1	0	7	1,31521	71,703	0,1
25	3	3	2	1,30554	72,317	1,2
26	4	2	0	1,28865	73,419	1,1
27	4	1	3	1,27774	74,150	6,9
28	4	2	2	1,24329	76,569	2,9
29	4	0	4	1,23027	77,529	3,4
30	3	2	5	1,22077	78,247	0,7
31	2	1	7	1,19647	80,153	3,9
32	3	1	6	1,19208	80,509	2,1
33	0	0	8	1,18200	81,339	3,1
34	5	0	1	1,14413	84,639	0,3
35	4	2	4	1,13146	85,813	1,5
36	4	1	5	1,12405	86,517	4,5
37	3	0	7	1,10500	88,390	0,1
38	5	1	2	1,09925	88,975	1,2
39	2	0	8	1,09357	89,561	0,6



Annexe 10 Fiche JCPDS Mn₂NiO₄ cubique

Name and formula

Reference code:	01-084-0542
Compound name:	Nickel Manganese Oxide
Common name:	Nickel tetraoxodimanganate(III)
ICSD name:	Nickel Manganese Oxide
Empirical formula:	Mn ₂ NiO ₄
Chemical formula:	NiMn ₂ O ₄

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fd-3m
Space group number:	227
a (Å):	8,4500
b (Å):	8,4500
c (Å):	8,4500
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	5,12
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	603,35
Z:	8,00
RIR:	4,65

Subfiles and quality

Subfiles:	Corrosion ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Calculated (C)

Comments

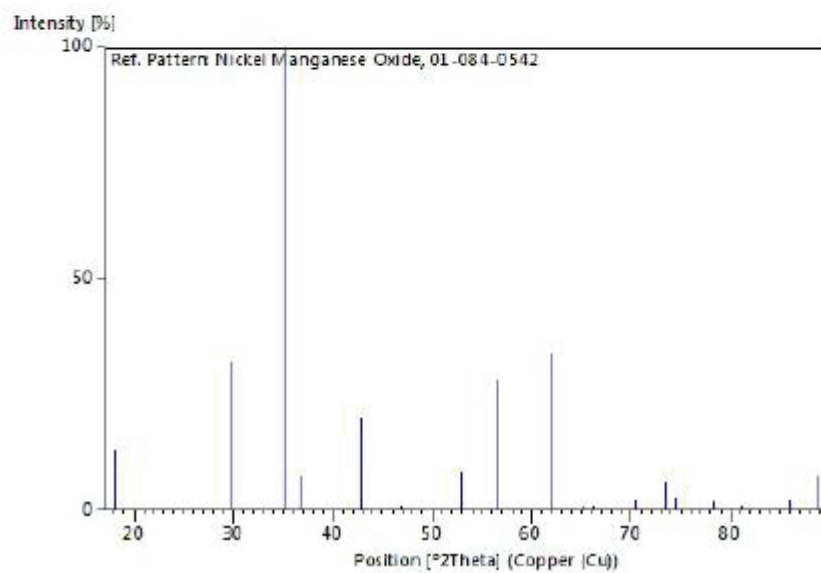
ICSD collection code:	201398
Creation Date:	01/01/1970
Modification Date:	01/01/1970
ICSD Collection Code:	201398
Calculated Pattern Original Remarks:	REM H Cubic oxygen parameter for Zinc manganite is .395 but tetragonal cell reported
Calculated Pattern Original Remarks:	REM H Cubic oxygen parameter for Cobalt manganite is .377 but tetragonal cell is reported
Test from ICSD:	No R value given
Test from ICSD:	At least one TF missing. Distribution of metal ions in transition metal manganites A Mn ₂ O ₄ A= Co, Ni, Cu, or Zn. e d a (FD3-MS). AB2X4.

References

Primary reference:	Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
--------------------	--

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I (%)
1	1	1	1	4,87861	18,169	13,3
2	2	2	0	2,98753	29,884	32,1
3	3	1	1	2,54777	35,197	100,0
4	2	2	2	2,43930	36,817	7,4
5	4	0	0	2,11250	42,771	20,0
6	3	3	1	1,93856	46,826	0,4
7	4	2	2	1,72485	53,050	8,3
8	5	1	1	1,62620	56,547	28,3
9	4	4	0	1,49376	62,086	33,9
10	5	3	1	1,42831	65,273	1,1
11	4	4	2	1,40833	66,317	0,1
12	6	2	0	1,33606	70,416	2,3
13	5	3	3	1,28861	73,422	6,1
14	6	2	2	1,27389	74,412	2,7
15	4	4	4	1,21965	78,333	2,0
16	5	5	1	1,18324	81,235	0,6
17	6	4	2	1,12918	86,028	2,4
18	7	3	1	1,10010	88,888	7,7

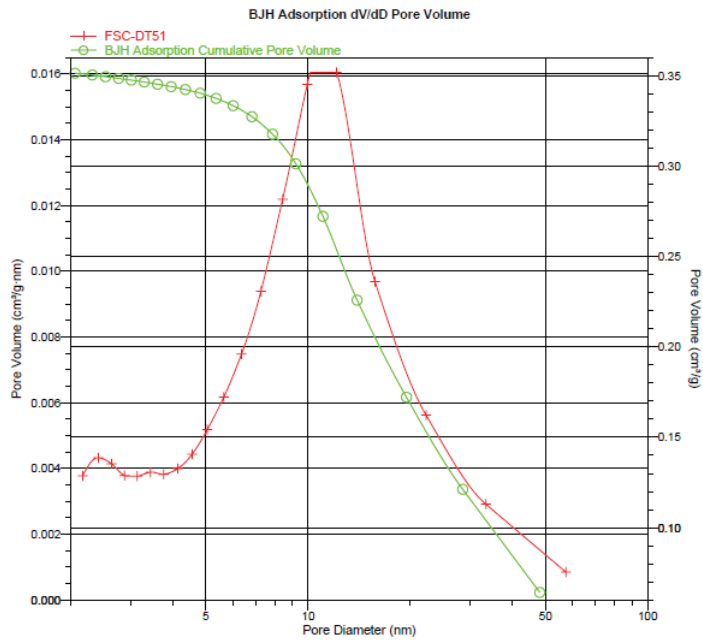
Stick Pattern

Annexe 11 BJH Evolution du volume poreux en fonction du diamètre poreux

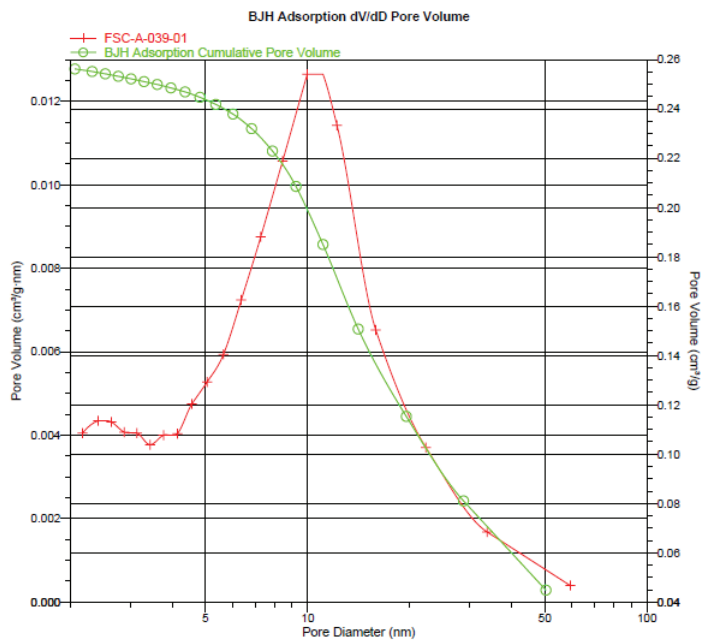
TiO₂

Catalyseur de référence Mn-Ti-O

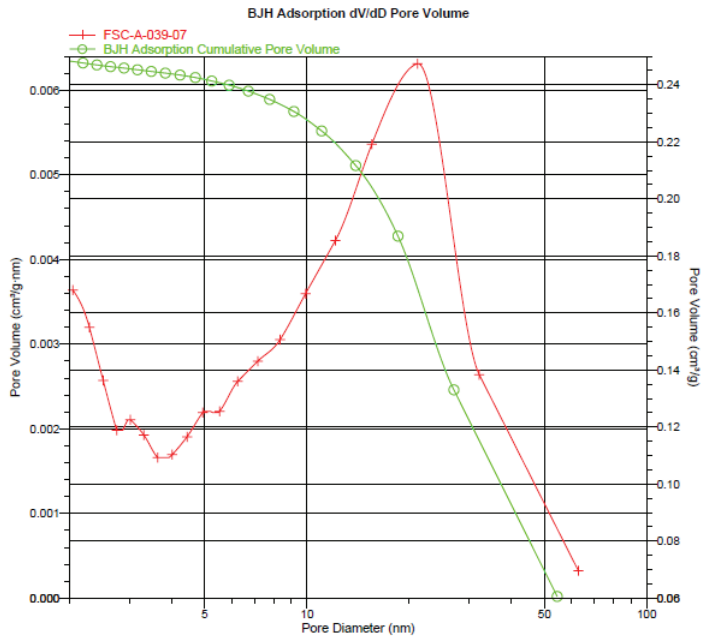
TiO₂ Com.



Mn-Ti-O Com.-Imp. Avant test

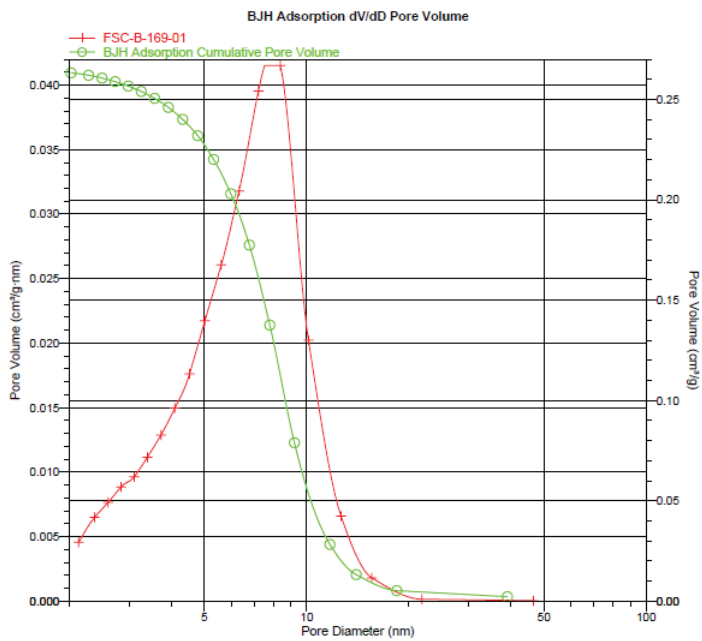


Mn-Ti-O Com.-Imp. Après test

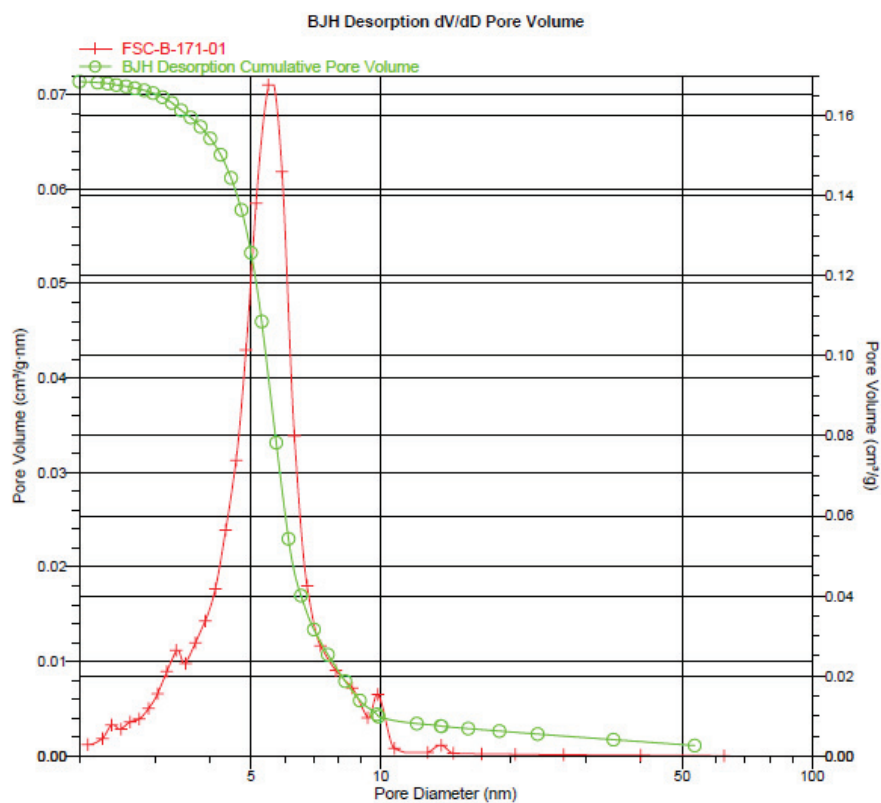


Catalyseur Mn-Ti-O S.G.

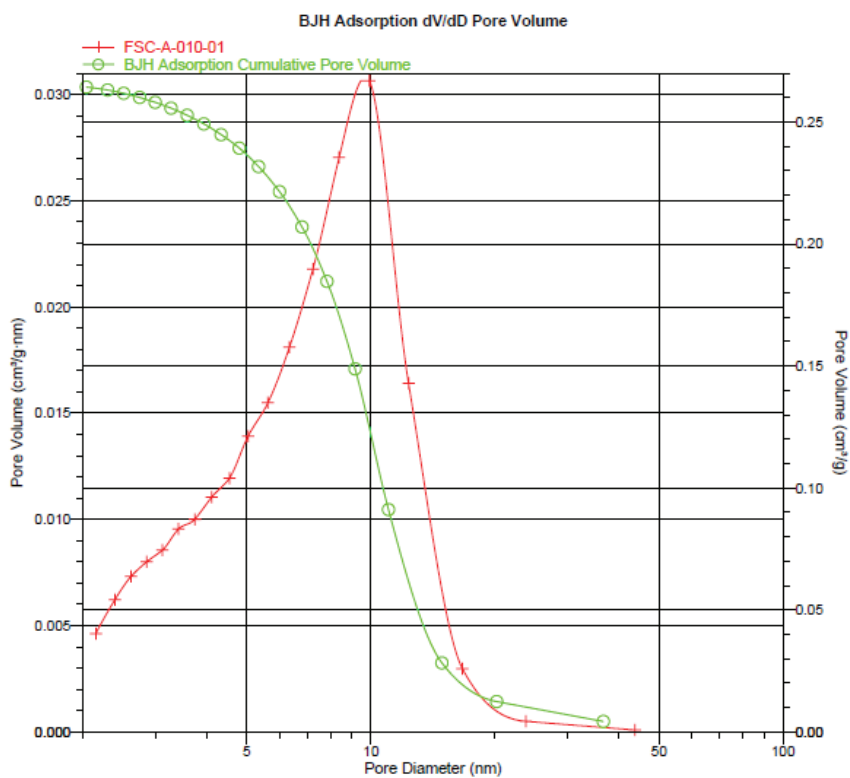
TiO₂ S.G.



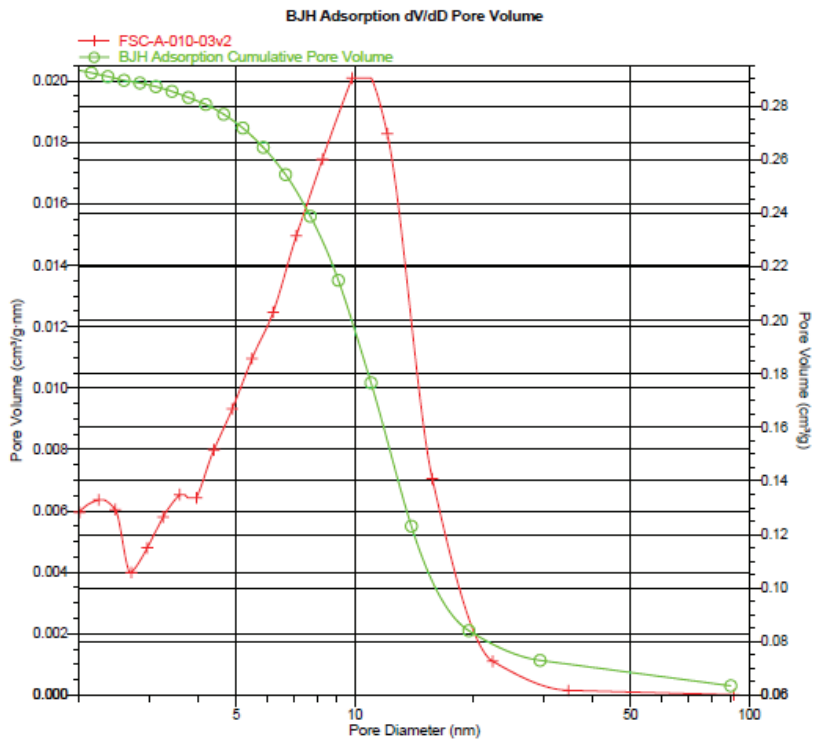
Mn-Ti-O S.G.-Imp. Avant test



Mn-Ti-O S.G.-A.I. Avant test

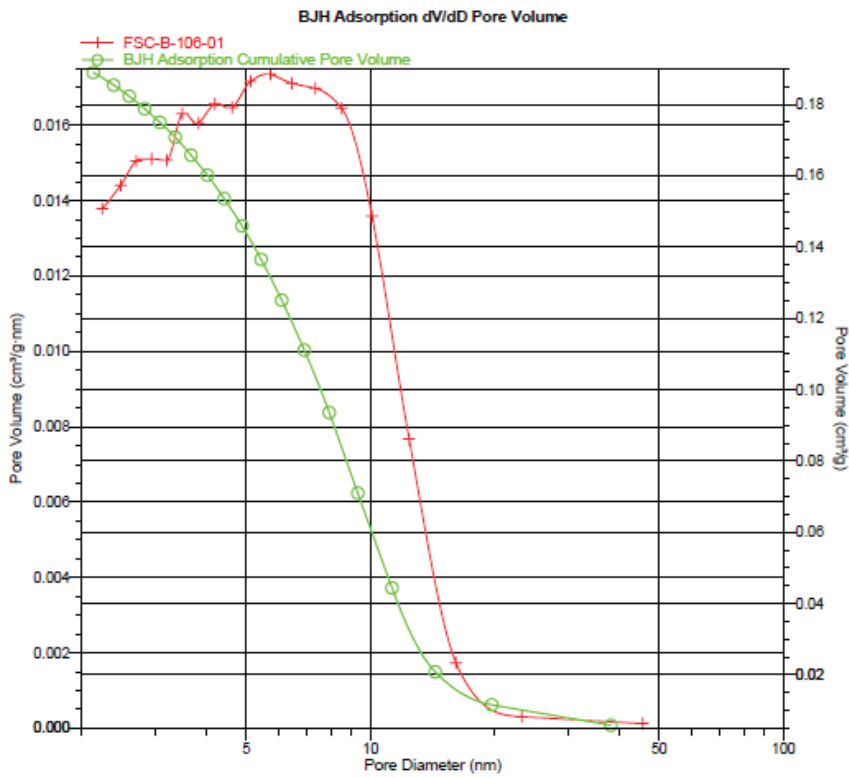


Mn-Ti-O S.G.-A.I. Après test

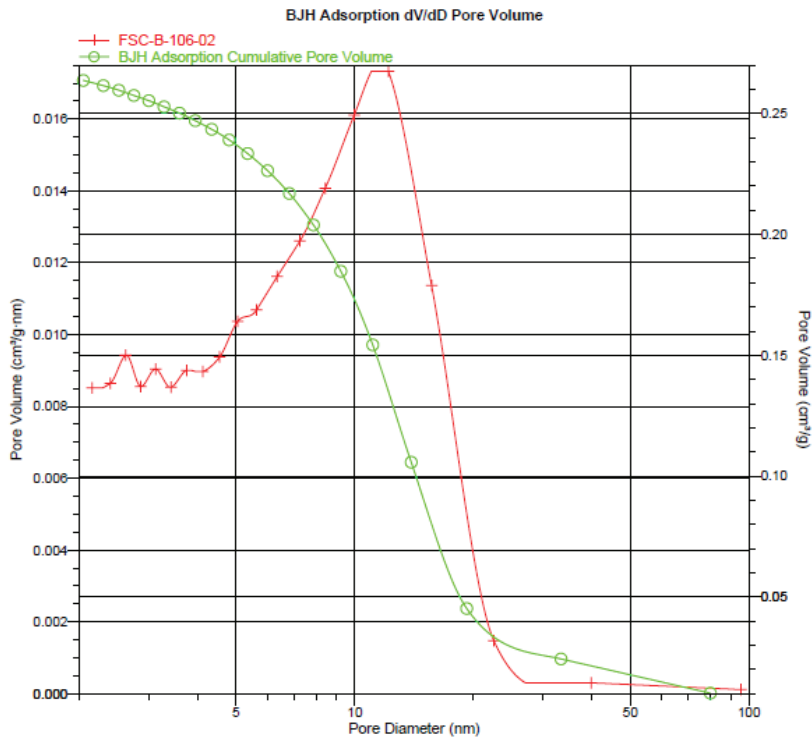


Catalyseur Mn-Ti-O H.

Mn-Ti-O H.-A.I. Avant test



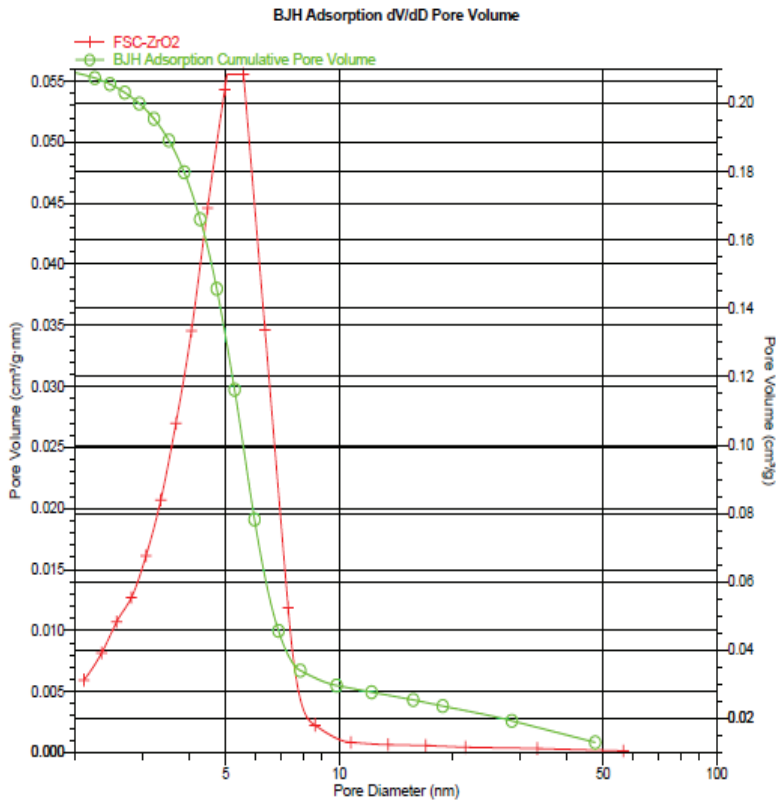
Mn-Ti-O H.-A.I. Après test



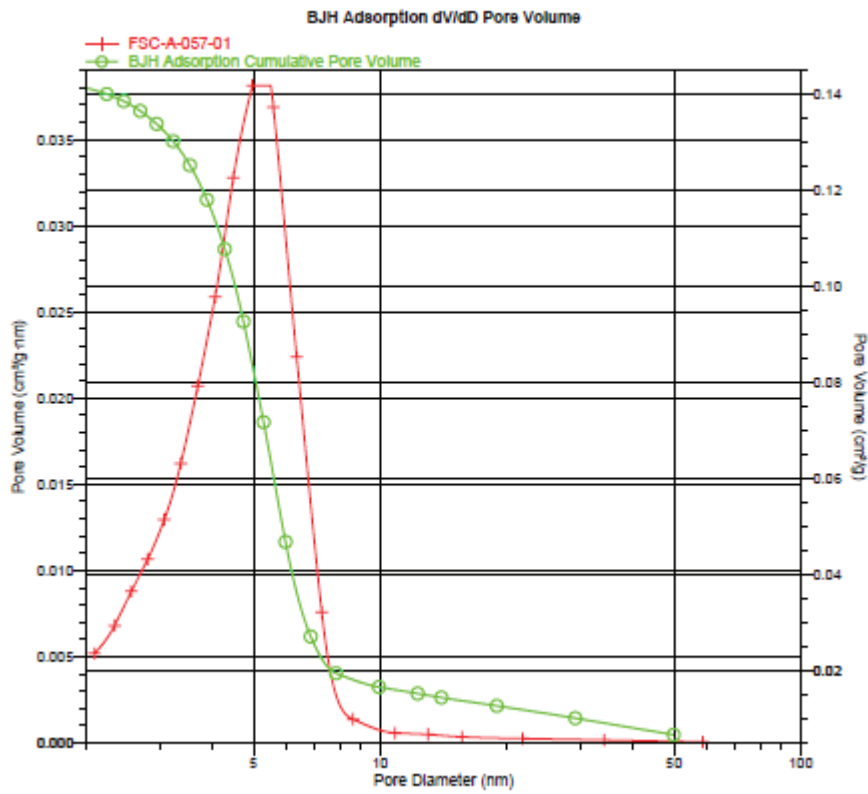
ZrO₂

Catalyseur de référence Mn-Zr-O

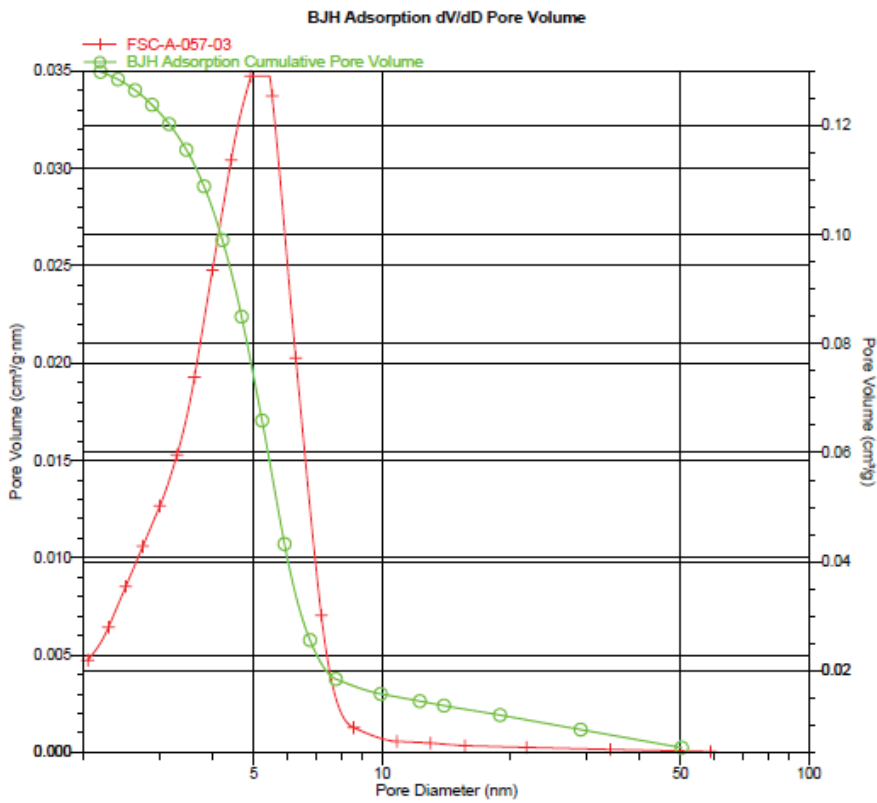
ZrO₂ Com.



Mn-Zr-O Com.-Imp. Avant test

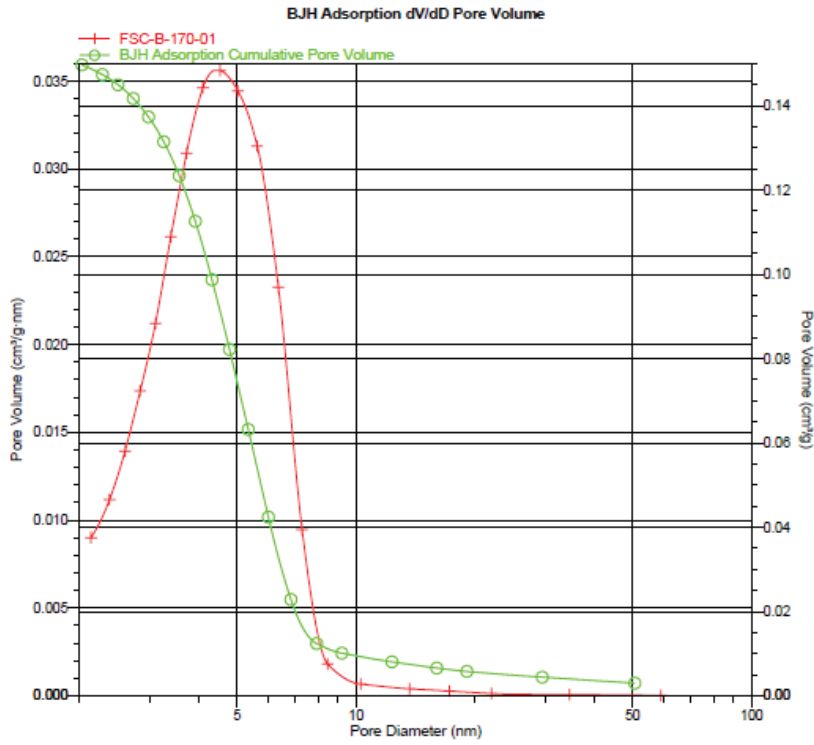


Mn-Zr-O Com.-Imp. Après test

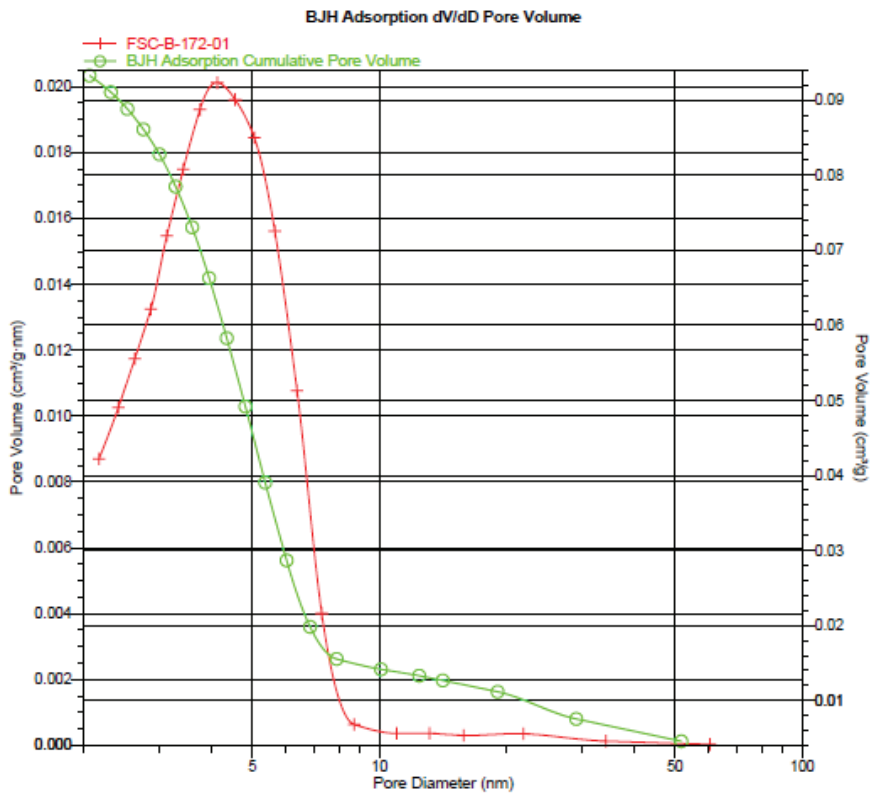


Catalyseur Mn-Zr-O S.G.

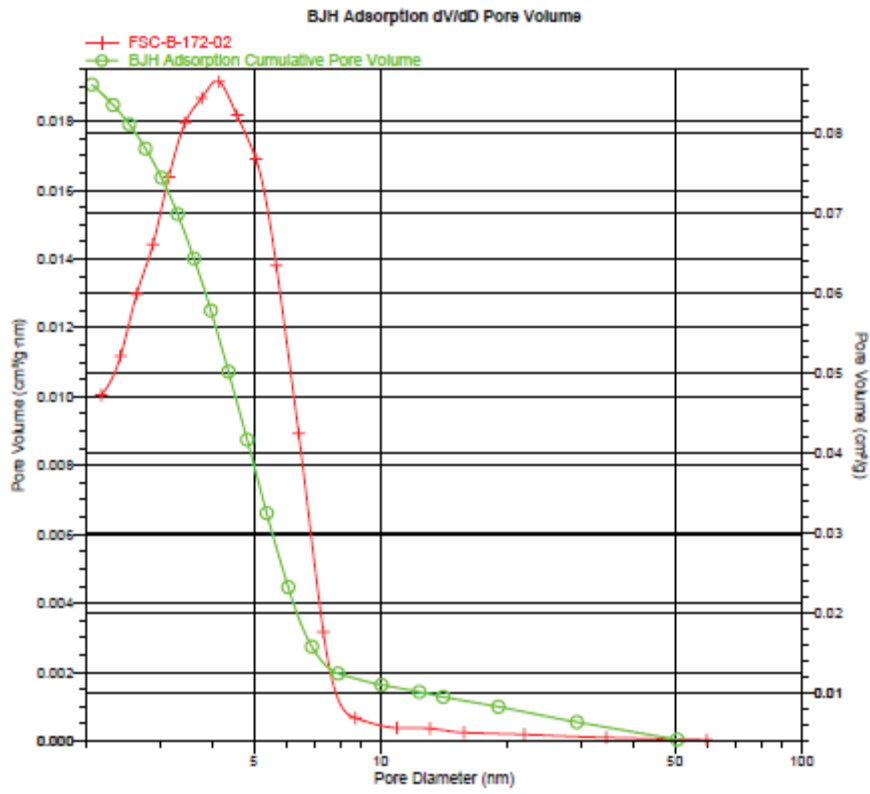
ZrO₂ S.G.



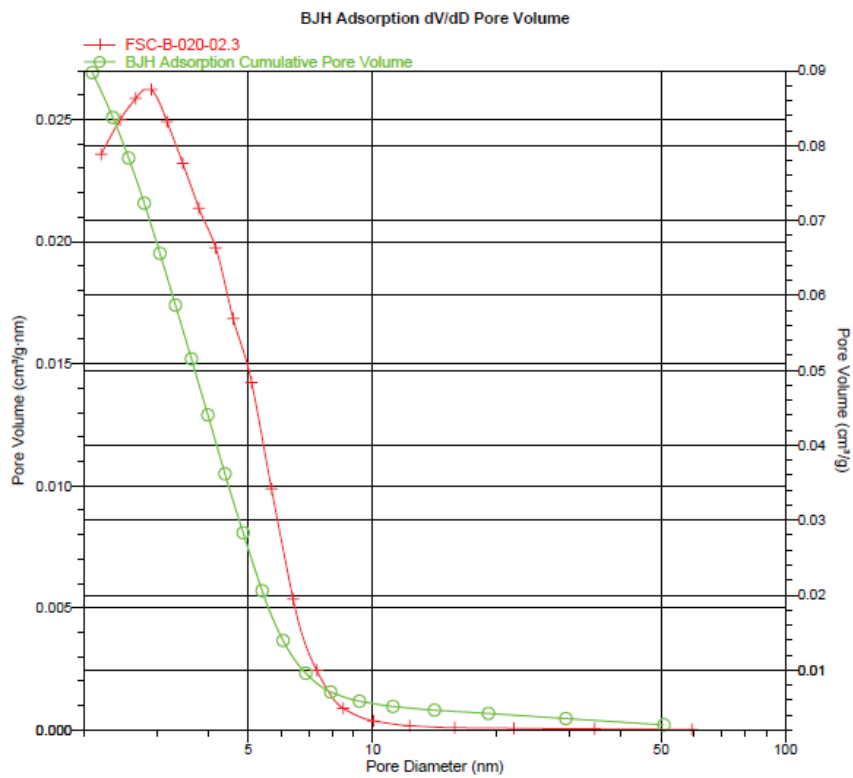
Mn-Zr-O S.G.-Imp. Avant test



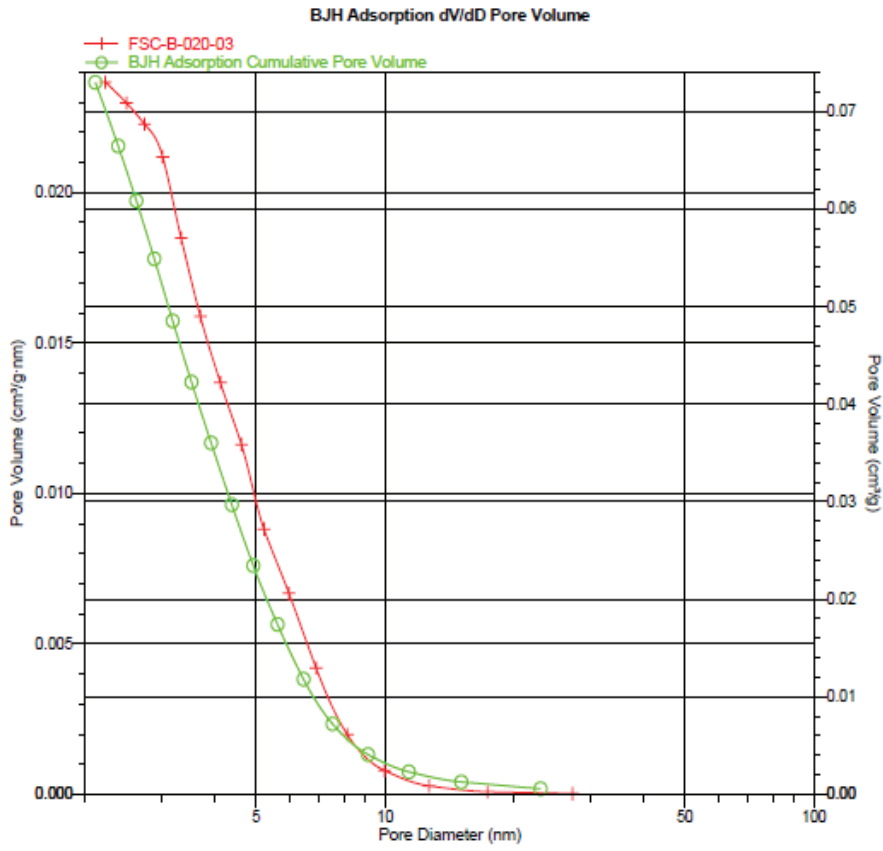
Mn-Zr-O S.G.-Imp. Après test



Mn-Zr-O S.G.-A.I. Avant test



Mn-Zr-O S.G.-A.I. Après test

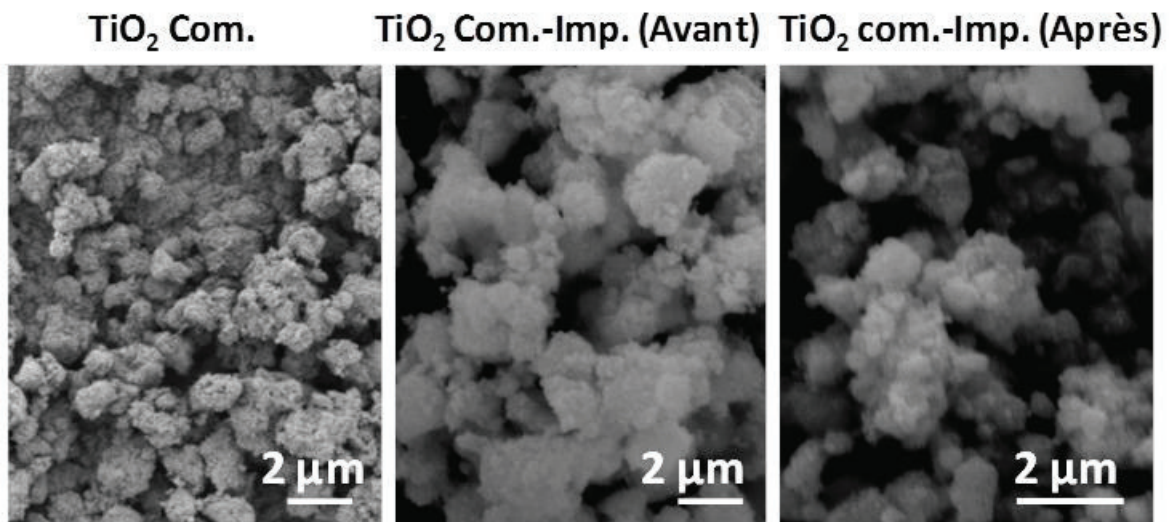


Annexe 12 Microscopie électronique à balayage

Mn-Ti-O

Catalyseur de référence Mn-Ti-O

Des clichés de microscopie à balayage ont été réalisés sur le support commercial de TiO_2 , ce support imprégné 'a posteriori' par une solution de manganèse et calciné, avant et après test catalytique (Figure ci-dessous).

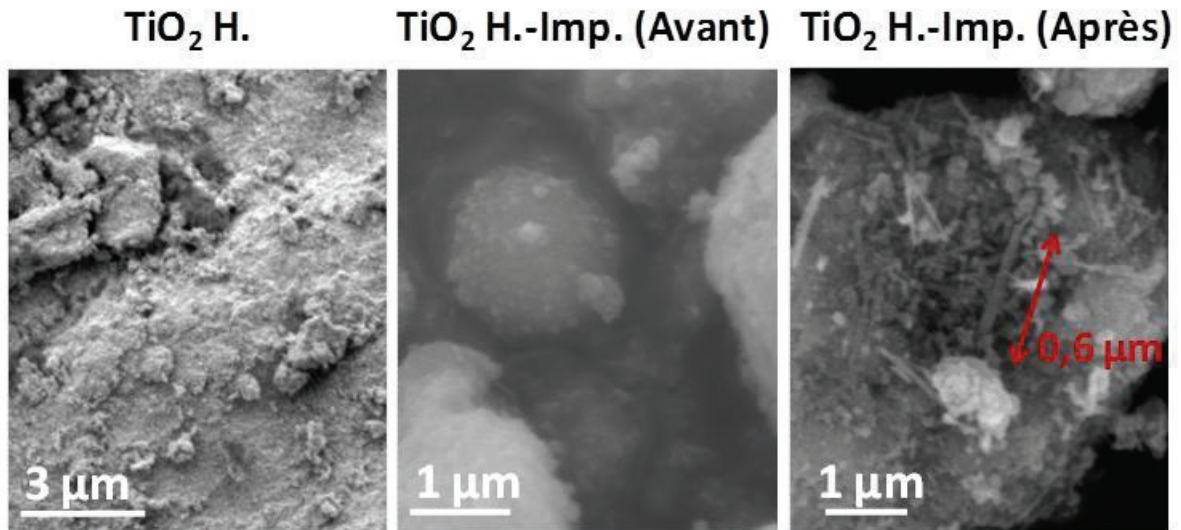


Images MEB du support commercial et du catalyseur de référence avant et après test catalytique Mn-Ti-O Com.-Imp.

Le TiO_2 Com. se présente sous la forme d'amas micrométriques. Peu d'évolution sur la morphologie sont remarquées après imprégnation avec une solution aqueuse de sel de manganèse et calcination ainsi qu'après test catalytique.

Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie hydrothermale

Des clichés de microscopie électronique à balayage représentatifs de TiO_2 synthétisé par voie hydrothermale, TiO_2 H. et de ce solide imprégné avant et après test catalytique sont montrés sur la figure ci-dessous. Le composé Mn-Ti-O H.-Imp. avant test catalytique est constitué de gros agrégats de l'ordre de plusieurs micromètres avec des plus petits parsemés à leur surface. Après test, un changement significatif de morphologie apparaît. Des aiguilles se sont formées et recouvrent une grande partie de la surface des agrégats. Celles-ci peuvent atteindre plusieurs micromètres de long et sont de taille assez variable.

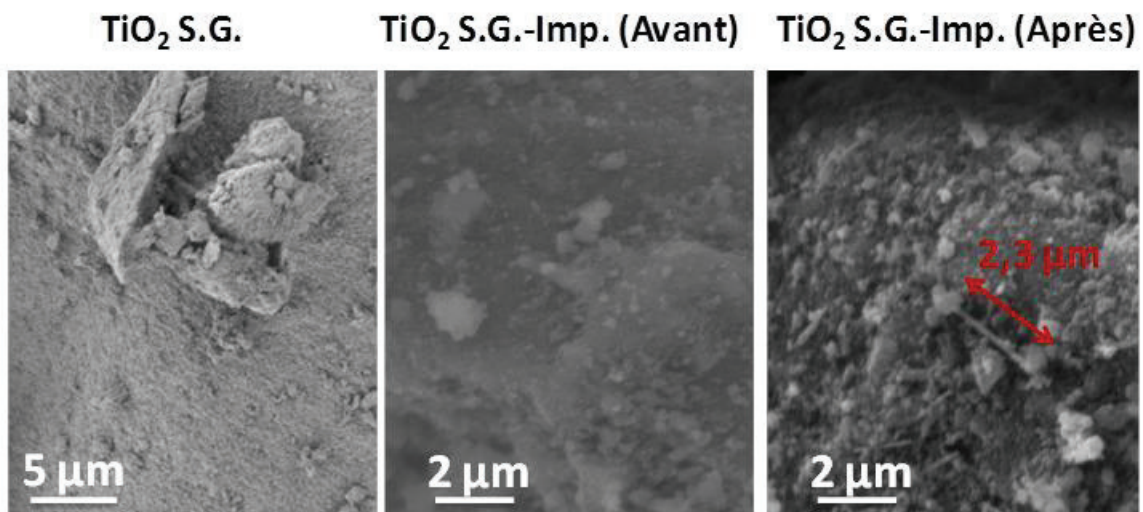


Images MEB des catalyseurs avant et après test catalytique Mn-Ti-O H.-Imp.

Catalyseurs Mn-Ti-O synthétisés par voie sol gel

a) Catalyseur imprégné

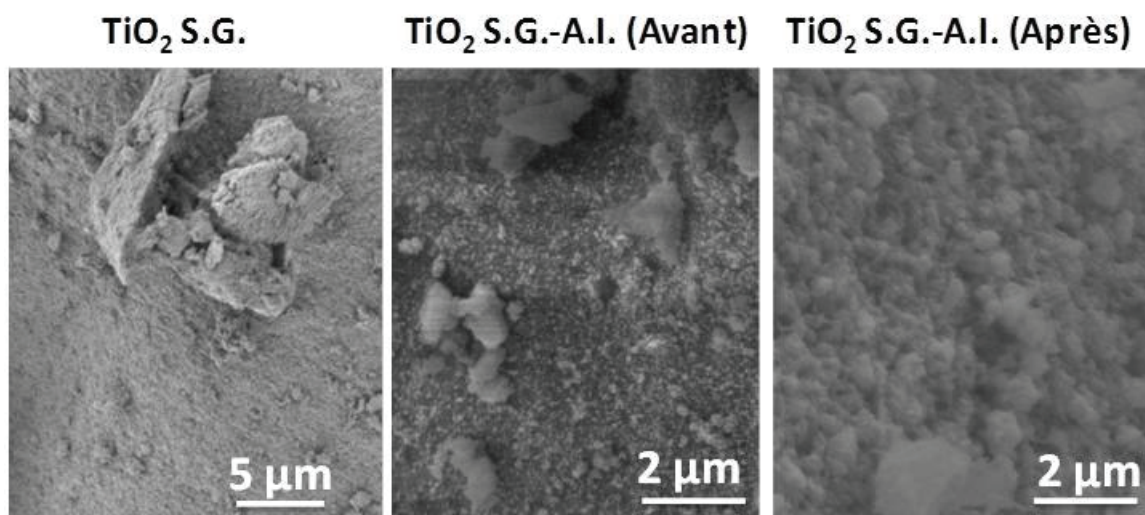
La figure ci-dessous présente des clichés de TiO_2 S.G. ainsi que de ce solide préparé par cette même voie sol gel puis imprégné par la suite, Mn-Ti-O S.G.-Imp., avant et après test catalytique. Le TiO_2 avant imprégnation est constitué d'agrégats de plusieurs dizaines de micromètres avec des plus petits parsemés à leur surface d'environ 150 nm. Après test catalytique, des aiguilles de taille micrométriques sont également présentes mais en moins grand nombre.



Images MEB des catalyseurs avant et après test catalytique Mn-Ti-O S.G.-Imp.

b) Catalyseur 'ab initio'

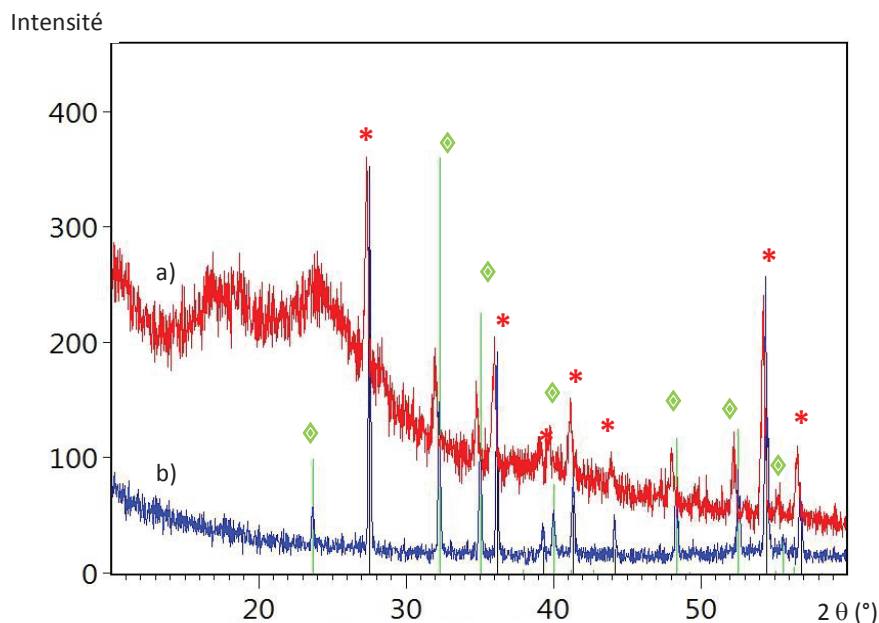
La figure ci-dessous montre des clichés du TiO_2 S.G., et du solide préparé par cette même voie dont le manganèse a été introduit 'ab initio' lors de la synthèse, Mn-Ti-O S.G.-A.I., avant et après test catalytique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Lorsque l'on compare les clichés MEB des deux solides : Mn-Ti-O S.G.-Imp. et Mn-Ti-O S.G.-A.I. on remarque, que le mode d'incorporation du manganèse ne semble pas avoir de nette influence sur la morphologie générale du matériau. Pour le catalyseur Mn-Ti-O S.G.-A.I. après test, on observe des aiguilles d'une taille inférieure au micromètre.



Images de microscopie à balayage (MEB) des catalyseurs avant et après test catalytique Mn-Ti-O S.G.-A.I.

Annexe 13 Analyse DRX sur les échantillons après analyse ATG/ATD à 1200°C

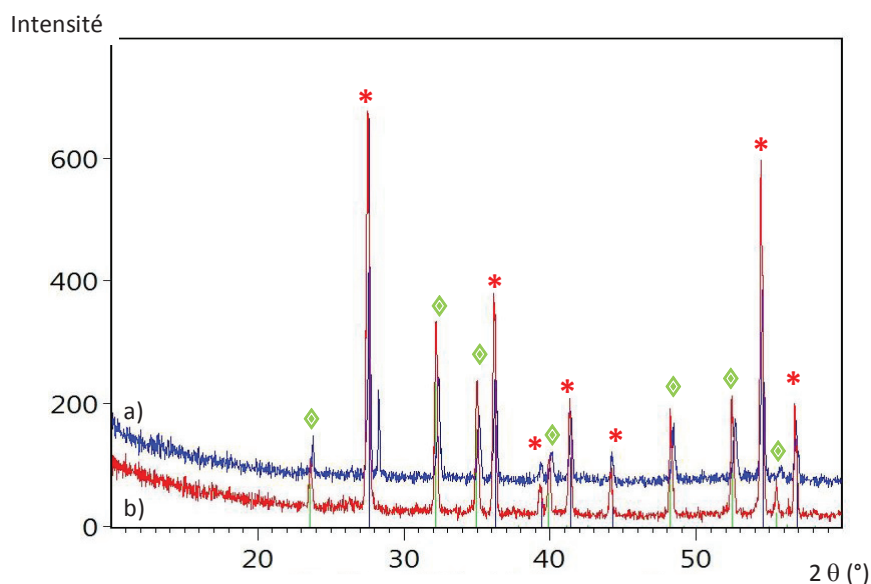
Mn-Ti-O Com.-Imp.



Diffractogramme de RX après ATG du composé Mn-Ti-O Com.-Imp. a) avant et b) après test

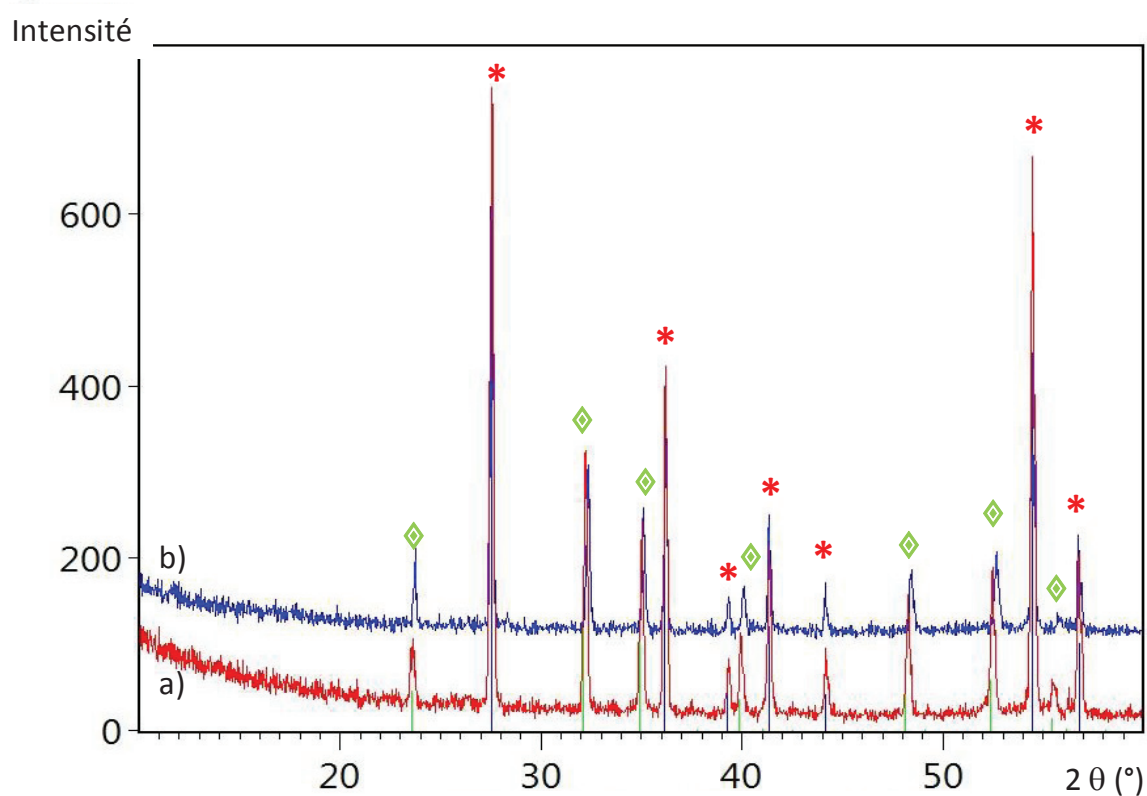
- ◆ Raies caractéristiques de MnTiO₃ pyrophanite, rhomboédrique (fiche JCPDS : 01-089-3742) et
 * raies caractéristiques de TiO₂ rutile, hexagonal (fiche JCPDS : 01-078-1510).

Mn-Ti-O S.G.-Imp.



Diffractogramme de RX après ATG du composé Mn-Ti-O S.G.-Imp. a) avant et b) après test

- ◆ Raies caractéristiques de MnTiO₃ pyrophanite, rhomboédrique (fiche JCPDS : 01-089-3742) et
 * raies caractéristiques de TiO₂ rutile, hexagonal (fiche JCPDS : 01-078-1510). Rem : une raie non identifiée à 2θ=28,3° est observée.

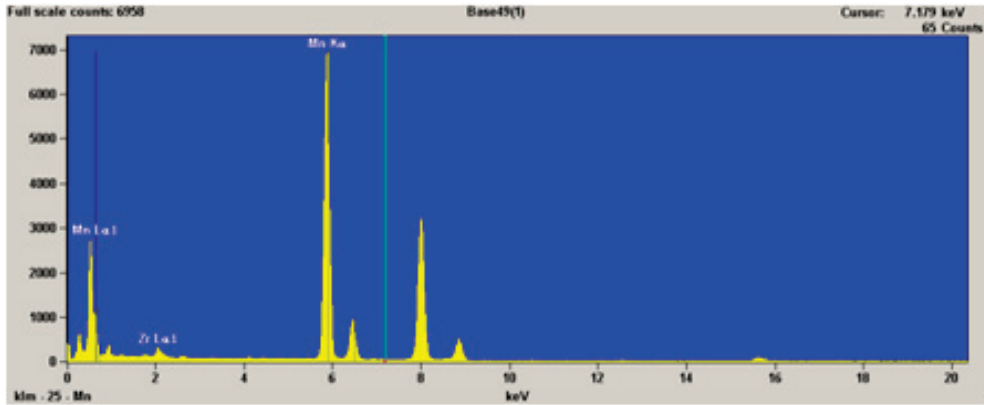
Mn-Ti-O S.G.-A.I.

Diffractogramme de RX après ATG du composé Mn-Ti-O S.G.-A.I. a) avant et b) après test

- ◆ Raies caractéristiques de MnTiO_3 pyrophanite, rhomboédrique (fiche JCPDS : 01-089-3742) et
* raies caractéristiques de TiO_2 rutile, hexagonal (fiche JCPDS : 01-078-1510).

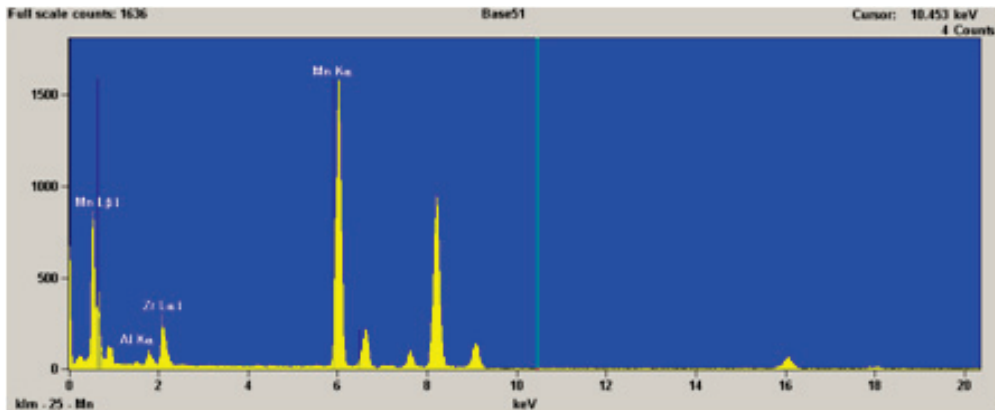
Annexe 14 Analyses EDX : Mn-Zr-O

Mn-Zr-O S.G.-Imp. (avant test)



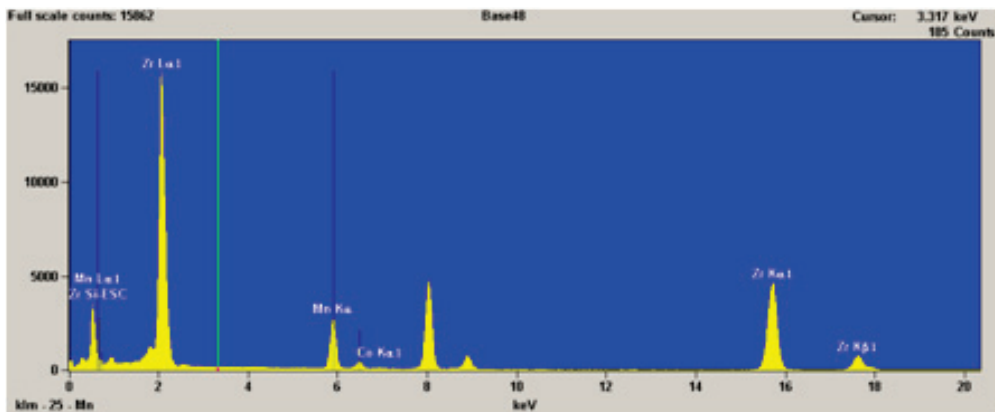
Zone définie par la Figure 69 b Mn 84,7 % dans la structure 'Mn₂O₃'

Mn-Zr-O S.G.-Imp. (après test)



Zone définie par la Figure 70 Mn 56,7 % dans la structure 'Mn₂O₃'

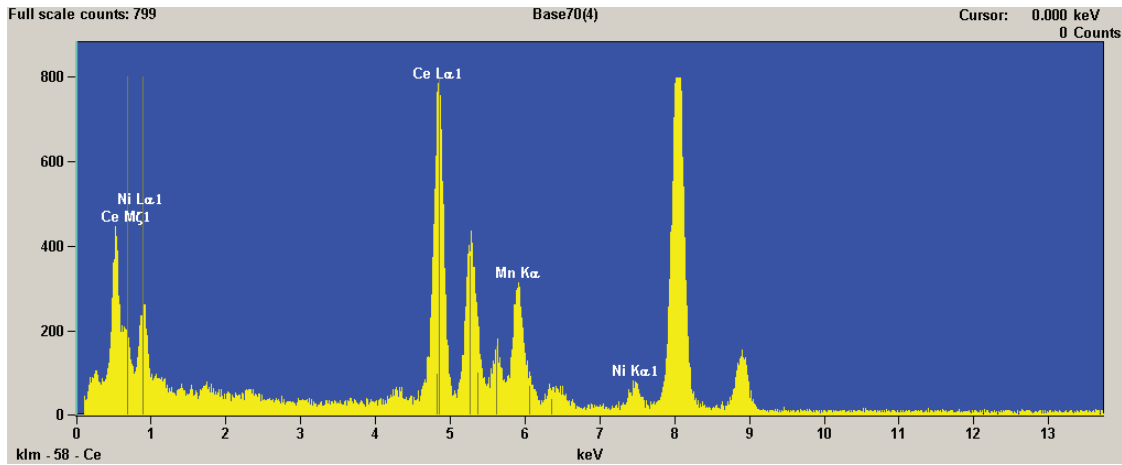
Mn-Zr-O S.G.-A.I. (avant test-après 2 ans de stockage)



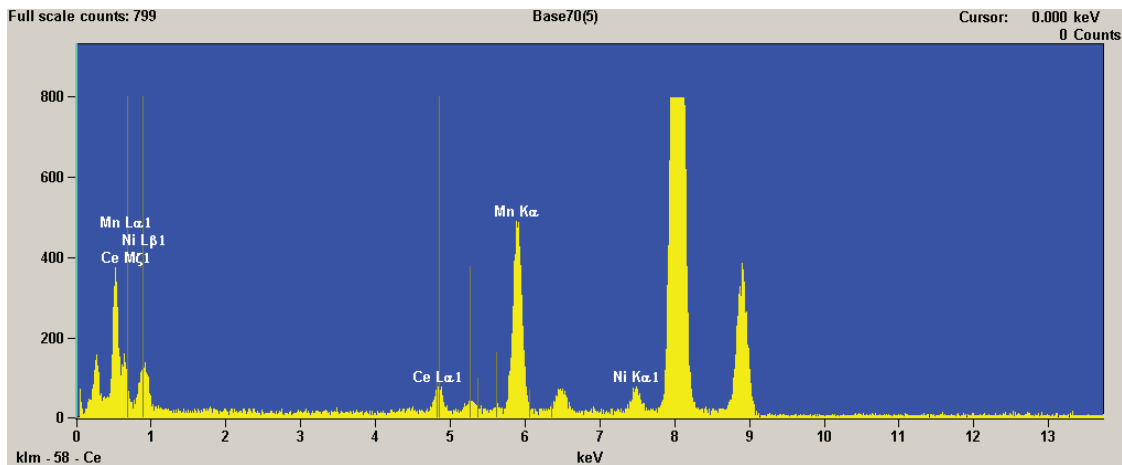
Zone définie par la Figure 72 c Mn 48,6 %

Annexe 15 Analyses EDX : Mn-Ce-O

Mn-Ce-O Redox-A.I. (après test)

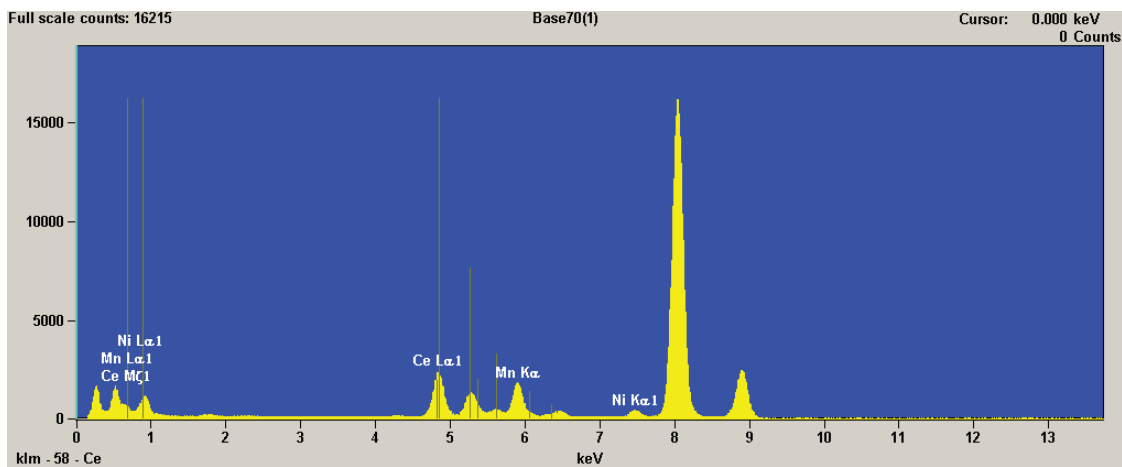


Zone définie par la Figure 95 c : Mn 40,4 %/Ce 59,6 et Mn 56,4%/Ni 43,6 %



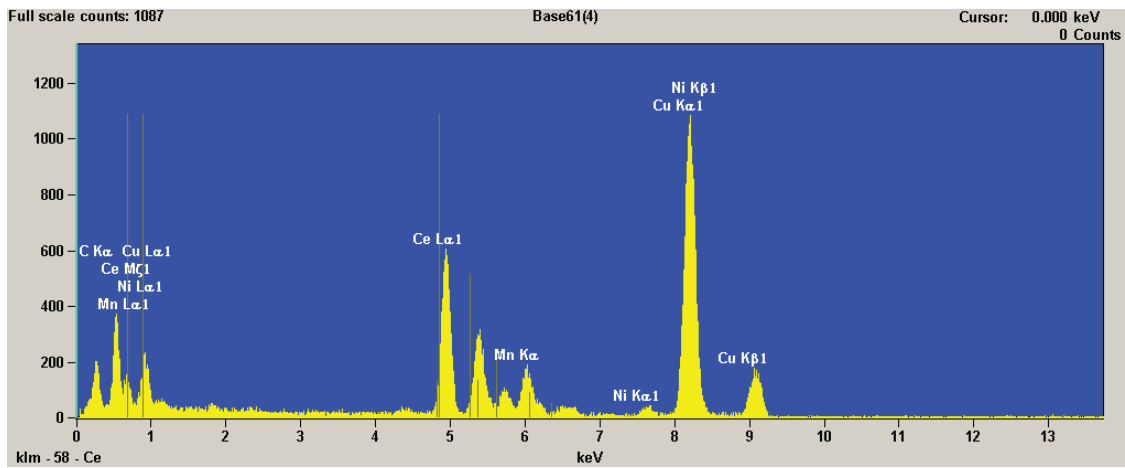
Zone définie par la Figure 95 b Mn 73,4%/Ni 26,6 %

Mn-Ce-O PVP-A.I. (après test)

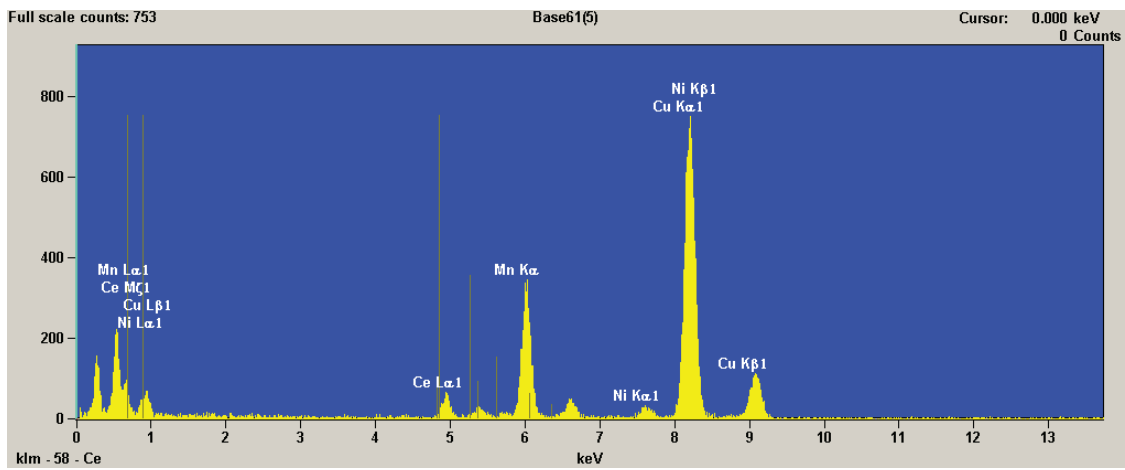


Zone définie par la Figure 98 c₁ Mn 26,6 %/Ce 73,4 % et Mn 22,4 % /Ni 14,1%/Ce 63,5 %

Mn-Ce-O Ac.Oléi.-A.I. (après test)



Zone définie par la Figure 97 c_1 Mn 36,5%/Ce 63,55 %



Zone définie par la Figure 97 c_4 Mn 88,1%/Ce 11,9 %

Résumé

Des catalyseurs hétérogènes à base d'oxydes de manganèse associés aux dioxydes de titane, zirconium et cérium (Mn-Ti-O, Mn-Zr-O et Mn-Ce-O) ont été préparés par différentes voies de synthèse et évalués dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de la méthylamine. Diverses voies de synthèse ont été explorées pour la préparation de ces catalyseurs, notamment une voie sol-gel mettant en œuvre des copolymères à bloc, une voie de nanomoulage dans des moules de silice mésoporeuse et une voie solvothermale. L'insertion du manganèse a été réalisée de deux manières : soit *ab initio* dès le début de la synthèse, soit *a posteriori* par imprégnation d'un support préalablement formé avec un précurseur de manganèse. Des oxydes mixtes mésoporeux ou des oxydes de manganèse supportés sur des oxydes mésoporeux de Ti, Zr et Ce ont été réalisés. Si la texture de ces matériaux est relativement préservée, d'importantes ségrégations du manganèse ont parfois été observées après réaction. Ces catalyseurs ont été évalués dans l'OVHC de la méthylamine, une molécule organique azotée prise pour modèle. Ils sont tous actifs dans la dégradation de la méthylamine. Toutefois, ceux associant le manganèse au cérium sont les plus performants, devant les matériaux manganèse-zirconium et manganèse-titane. Deux voies de dégradation de la méthylamine ont été mises en évidence. Quel que soit le catalyseur, la première voie mène à la formation d'ions NH_4^+ , HCOO^- , NO_2^- et NO_3^- présents en phase aqueuse. Les ions ammonium et formiates, formés en quantités équimolaires en tout début de réaction, sont des produits primaires de cette réaction. Les ions ammonium sont réfractaires à l'oxydation et s'accumulent dans le milieu réactionnel alors que les ions formiates sont complètement minéralisés en CO_2 et H_2O en fin de réaction. Nitrites et nitrates sont détectés à l'état de traces. La deuxième voie conduit directement et très majoritairement à N_2 et CO_2 , sans qu'aucun autre composé ne soit détecté intermédiairement en phase liquide. Cette dernière voie peut représenter jusqu'à 50% de la dégradation de la méthylamine. En fin de réaction, la totalité de la fraction carbonée de la méthylamine a été minéralisée en CO_2 et la sélectivité en diazote atteint jusqu'à 50%.

Summary

Heterogeneous manganese based oxide associated to titanium, zirconium or cerium dioxide catalysts (Mn-Ti-O, Mn-Zr-O and Mn-Ce-O) were prepared using different synthesis route and evaluated in the Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) of methylamine. Various synthesis routes were investigated to prepare the catalysts, especially the sol-gel method using block copolymers, the nano-casting approach in mesoporous silicate templates and the solvothermal synthesis. Introduction of manganese was achieved in two different ways: either *ab initio*, from the beginning of the synthesis or *a posteriori* via impregnation of the support with a manganese precursor. If the textural properties of these materials are almost unchanged after reaction, an important segregation of the manganese was sometime observed. These catalysts were evaluated in the CWAO of methylamine, a model nitrogen-containing organic molecule. All catalysts were active in the degradation of methylamine. However, those combining manganese and cerium were performing much better than the manganese-zirconium and manganese-titanium ones. Two degradation pathways were evidenced. Whatever the catalyst, the first degradation route led to the formation of NH_4^+ , HCOO^- , NO_2^- and NO_3^- ions in the aqueous phase. Ammonium and formate ions were produced in equimolar amount at the beginning of the reaction and appeared as primary products. Ammonium ions were refractory toward further oxidation and accumulated in the reaction mixture, while formate ions were totally mineralized to CO_2 and H_2O by the end of the reaction. Nitrite and nitrate ions were detected in trace amount. The second pathway would directly and mainly lead to N_2 and CO_2 , without any intermediate compound being detected in the liquid phase. This last pathway would account for 50% of the degradation of methylamine. At the end of the reaction, the carbon fraction in methylamine was totally mineralized to CO_2 and the selectivity in molecular nitrogen reached up to 50%.