



Conversion de la pollution ammoniacale en azote moléculaire par Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC)

Cédric Lousteau

► To cite this version:

Cédric Lousteau. Conversion de la pollution ammoniacale en azote moléculaire par Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC). Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10182 . tel-01576555

HAL Id: tel-01576555

<https://theses.hal.science/tel-01576555>

Submitted on 23 Aug 2017

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

pour l'obtention du **DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 25 octobre 2013

par

Monsieur **LOUSTEAU Cédric**

**Conversion de la pollution ammoniacale en azote
moléculaire par Oxydation en Voie Humide
Catalytique (OVHC)**

Directeur de thèse : **Monsieur Claude DESCORME**

JURY :

Madame Anne GIROIR-FENDLER, Présidente
Monsieur Jacques BARBIER Jr, Rapporteur
Madame Véronique PITCHON, Rapporteur
Monsieur Sergueï NIKITENKO
Madame Michèle BESSON
Monsieur Claude DESCORME

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. F.N. Gilly

M. le Professeur H. BEN HADID

M. le Professeur P. LALLE

M. le Professeur G. GILLET

M. A. HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche

en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Directeur : M. N. SIAUVE

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : Mme S. FLECK

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

Directeur : M. C. COLLIGNON

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Administrateur provisoire : M. N. LEBOSNE

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). Je remercie tout d'abord Monsieur Michel Lacroix pour m'y avoir accueilli. Je remercie également Messieurs François-Noël Gilly, Président de l'Université Lyon I et Jean –Marc Lancelin, Directeur de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon pour avoir permis mon inscription en thèse.

Je suis sensible à l'honneur que me font Monsieur Jacques Barbier Jr et Madame Véronique Pitchon en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Sergueï Nikitenko et Madame Anne Giroir-Fendler pour leur participation au jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Claude Descorme pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années, pour sa disponibilité, sa large contribution à ma formation et à l'aide précieuse qu'il m'apportée pour la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Michèle Besson et Monsieur Alain Perrard pour leur aide précieuse, leurs conseils avisés et leur contribution au sujet.

Je remercie Monsieur Guillaume Aubert pour son aide technique efficace tout au long de mes travaux.

Je remercie les services techniques de l'IRCELYON : le service d'analyse chimique et texturale (Madame Noëlle Cristin et Madame Pascale Mascunan), le service de Microscopie (Madame Laurence Burel), le service de diffraction des rayons X (Madame Françoise Bosselet et Monsieur Yoann Aizac), le service XPS (Madame Laurence Massin) pour les analyses et les caractérisations indispensables à interpréter mes résultats, pour les résultats et leur gentillesse.

Mes remerciements vont à tous les membres des groupes Eau et Biovert ainsi que des autres équipes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années de thèse et qui m'ont permis de travailler dans un environnement très amical : Catherine Pinel, Virgine Bigand, Antonio Frassoldati, Florian Auneau, Fatima Zohra-Belmokaddem, Louis Corbel-Demilly, Hicham Ait-Rass, France Schmit, Thierry Gerez, Jamal Ftouni, Phuong Thu Le, Bao Khan Ly, Elie Derrien, Fabien Corvaisier, Adrien Mekki-Berrada, Julien Rodriguez, Sana Thabet...

Enfin, je remercie profondément ma famille pour toujours avoir été à mes côtés et m'avoir encouragé durant ces trois années.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	1
Introduction générale	3
CHAPITRE I : Etude bibliographique	9
I.1 Généralités sur l'ammoniaque	11
I.1.1 Historique sur la production d'ammoniac	11
I.1.2 Production industrielle mondiale d'ammoniac	12
I.1.3 Risques liés à l'ammoniac	13
I.2 Procédés existants de traitement de l'ammoniaque	13
I.2.1 Voies biologiques.....	13
I.2.2 Voies physico-chimiques	16
I.2.3 Voies chimiques.....	17
I.3 Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque	20
I.3.1 Généralités	20
I.3.2 Procédés industriels d'Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque	22
I.3.3 Etude détaillée de l'Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque ...	23
I.4 Oxydation sélective catalytique de l'ammoniac en phase gaz.....	43
Conclusions du Chapitre I	45
Références bibliographiques du chapitre I	47
CHAPITRE II : Partie expérimentale.....	51
II.1. L'hydroxyde d'ammonium	53
II.2. Préparation des catalyseurs	53
II.2.1 Supports commerciaux	53
II.2.2 Phases actives	55
II.2.3 Dépôt de la phase active et prétraitement	55
II.3. Caractérisation des catalyseurs	58
II.3.1 Analyse ICP-OES	58
II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)	59
II.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)	60
II.3.4 Texture.....	61
II.3.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	62

II.4. Tests catalytiques	63
II.4.1 Description du réacteur	63
II.4.2 Mode opératoire	65

II.5. Techniques analytiques	65
II.5.1 Chromatographie ionique	65
II.5.2 Azote total	67
II.5.3 pH	68

Références bibliographiques du chapitre II	68
---	-----------

CHAPITRE III : Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs métalliques supportés : Influence de la nature du métal noble et du support69

III.1 Conditions réactionnelles	71
--	-----------

III.2 Essais à blanc	72
-----------------------------------	-----------

III.3 Modélisation des équilibres liquide – vapeur dans le réacteur.....	73
---	-----------

III.4 Catalyseurs préparés	80
III.4.1 Description des catalyseurs	80
III.4.2 Caractérisations des catalyseurs	80

III.5 Influence de la nature du support et de la phase active	81
III.5.1 Catalyseurs à base de ruthénium	81
III.5.2 Catalyseurs à base d'iridium	83
III.5.3 Catalyseurs à base de rhodium	85
III.5.4 Catalyseurs à base de platine	87
III.5.5 Catalyseurs à base de palladium.....	89
III.5.6 Comparaisons des métaux supportés sur TiO ₂	92
III.5.7 Tests complémentaires avec Pt/CeO ₂ et Pt/CeZrO ₂	98
III.5.8 Etude sur la formation des nitrites et nitrates	101

Conclusions du chapitre III	106
--	------------

Références bibliographiques du Chapitre III	107
--	------------

CHAPITRE IV :Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence du catalyseur Pt/TiO₂ : Influences des caractéristiques physico-chimiques du catalyseur109

IV.1 Influence de la nature du sel précurseur de platine..... 111

IV.2 Influence du mode de préparation du catalyseur Pt/TiO₂ 116

IV.2.1 Activité catalytique et sélectivités..... 116

IV.2.2 Influence de la présence de sodium en surface du catalyseur Pt/TiO₂..... 119

IV.3 Influence du prétraitement du platine 124

IV.4 Influence de la dispersion de la phase métallique 127

Conclusions du Chapitre IV 135

Références bibliographiques du Chapitre IV 136

CHAPITRE V : Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence du catalyseur Pt/TiO₂ : Influence des conditions opératoires137

V.1 Influence de la quantité de métal..... 139

V.2 Influence de la pression partielle en oxygène..... 144

V.3 Influence de la concentration initiale en ammoniaque..... 150

V.4 Influence de la température de réaction..... 157

V.5 Etude de l'influence du pH du milieu réactionnel 163

Conclusions du Chapitre V 171

Références bibliographiques du Chapitre V 172

CHAPITRE VI : Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ ou Pt-Ir/TiO₂	173
VI.1 Préparation des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ et Pt-Ir/TiO₂	175
VI.2 Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/TiO₂.....	179
VI.3 Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂	184
VI.4 Etude de l'influence de la pression partielle en oxygène sur les performances des catalyseurs Pt-Ir/TiO₂ et Pt-Pd/TiO₂ préparés par imprégnation à humidité naissante.....	189
VI.4.1 : Pt-Ir/TiO ₂	189
VI.4.2 : Pt-Pd/TiO ₂	194
Conclusions du Chapitre VI	197
Références bibliographiques du Chapitre VI	198
CONCLUSIONS GENERALES	199

Liste des abréviations

IRCELYON : Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon

V.L.E.P : valeur limite d'exposition professionnelle

U.E. : Union Européenne

STEP : station d'épuration

POA : procédé d'oxydation avancé

OVH : oxydation en voie humide

OVHC : oxydation en voie humide catalytique

CA : charbon actif

C : graphite

UV : Ultra Violet

He : hélium

SCO : oxydation sélective catalytique

[catalyseur] : concentration en catalyseur

eV : électron volt

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau n'est pas une problématique récente. Elle remonte à l'époque préhistorique, lorsque se constituèrent les premières cités, souillées par le ruissellement des eaux usées domestiques. Malgré des améliorations technologiques au fil des siècles, comme le développement des égouts au Moyen Age, le problème de la pollution de l'eau reste toujours présent et s'est même aggravé depuis la révolution industrielle. Au début de cette époque, les défis technologiques firent passer la protection de l'eau au second plan. L'utilisation massive de produits polluants tels que les colorants, les engrais, les hydrocarbures et les métaux lourds fut alors à l'origine d'un nouveau type de pollution : la pollution chimique. Celle-ci est encore de nos jours source de nombreuses problématiques. Jusqu'au début des années 1960, l'Homme s'est peu préoccupé du milieu naturel, usant de la nature sans compter, aménageant à tour de bras et rejetant largement effluents et déchets de toutes sortes dans l'environnement. La première loi sur l'eau vit le jour en France en 1964, conduisant au développement des premières stations d'épuration biologiques. A partir de cette date, les mentalités changèrent progressivement. La préoccupation environnementale devint une réalité et la protection de l'eau un enjeu important afin de ne pas mettre en péril les générations futures.

En raison de la grande variété de produits chimiques développés et des quantités produites dans les industries, la dépollution des effluents aqueux est vite apparue très complexe. En effet, les polluants à éliminer sont de natures diverses (organique, inorganique, biologique) et leur toxicité est très variable. L'épuration biologique seule n'est pas en mesure de traiter ce type d'effluents. Il est donc apparu nécessaire de trouver des alternatives de traitement pour parvenir à dégrader l'ensemble de ces polluants.

L'ammoniaque est un polluant qui présente une toxicité pour les milieux aquatiques et qui est responsable de leur eutrophisation. Elle peut être traitée par épuration biologique mais seulement à faible concentration (< 200 mg/L). L'utilisation de l'ammoniaque dans l'industrie et l'agriculture ne cessant de croître, ce polluant est de plus en plus présent dans les eaux usées. Son traitement en station d'épuration est donc devenu beaucoup plus long et difficile. Pour palier ce problème des voies de traitements alternatives comme l'oxydation par voie humide catalytique (OVHC) ont été développées. Ce procédé consiste en une oxydation en phase liquide sans émission de gaz toxique en présence d'un gaz oxydant à haute température ($140-230^{\circ}\text{C}$) et haute pression (1-50 bar de pression partielle en oxygène). L'oxydation par voie humide catalytique présente plusieurs avantages ; tout d'abord de pouvoir traiter des concentrations d'ammoniaque supérieures à 1000 mg/L en seulement quelques heures, ce qui n'est pas possible avec les autres voies de traitement. Mais aussi, de conduire à la production quasi-exclusive de diazote.

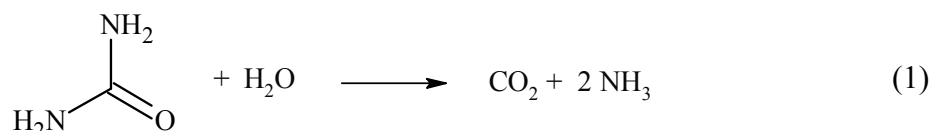
Bien que l'Oxydation en Voie Humide soit un procédé propre et efficace pour l'élimination de l'ammoniaque, la bibliographie sur le sujet ne contient que très peu de travaux ce qui limite la compréhension de cette réaction. Cette thèse, réalisée au sein de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON), a donc pour but de parvenir à mieux comprendre le mécanisme de la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque et de déterminer quels sont les paramètres qui favorisent la formation de diazote (nature du catalyseur, conditions opératoires...).

Après un chapitre bibliographique qui résume l'état de l'art du traitement de l'ammoniaque, une partie expérimentale présentera les techniques de préparation des catalyseurs, les procédures expérimentales ainsi que les techniques analytiques et de caractérisation utilisées. Les quatre chapitres suivants seront dédiés à l'étude de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Nous présenterons successivement dans les trois premiers les résultats de nos études sur l'influence (i) de la nature du métal et du support, (ii) de la méthode de préparation du catalyseur et (iii) des conditions opératoires. Le dernier chapitre est quant à lui consacré à l'étude de catalyseurs bimétalliques.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur l'ammoniac [1]

L'ammoniac est un composé inorganique caractérisable par son odeur âcre. Il peut être trouvé sous forme gazeuse ou dissous en solution aqueuse (ammoniaque NH_4OH ou ion ammonium NH_4^+). L'ammoniac est formé de manière naturelle au cours du cycle de l'azote ou bien par hydrolyse de l'urée selon l'équation (1).



L'intérêt croissant porté à ce composé au fil des siècles a poussé l'Homme à développer des méthodes de production industrielles afin de répondre à de nombreux besoins tels que :

- la production d'engrais azotés ;
- la fabrication d'acide nitrique ;
- l'utilisation comme fluide réfrigérant, dans l'électronique, la chimie ;
- la fabrication de plastiques, d'explosifs.

L'ammoniaque est obtenue par dissolution du gaz ammoniac dans l'eau à hauteur de 20 à 30% massique.

I.1.1 Historique sur la production d'ammoniac [2]

Jusqu'au milieu du XIX^{ème} siècle, l'ammoniac était produit par distillation du purin ou du fumier puis il a été extrait des eaux-vannes (eaux usées résidentielles) dans lesquelles il se forme par décomposition de l'urée. A partir de 1850, l'ammoniac est obtenu comme sous-produit lors de la production du gaz de ville par carbonisation de la houille menant à la formation d'ammoniac qui va se condenser sous forme d'eau ammoniacale. En 1909, Robert Le Rossignol développe la première synthèse de l'ammoniac par hydrogénation du diazote sous haute pression en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de fer. Ce procédé est acheté par BASF et développé à l'échelle industrielle en 1913 par Karl Bosch. Encore utilisé aujourd'hui à l'échelle industrielle, il porte désormais le nom de procédé Haber-Bosch.

♦ **Le procédé Haber-Bosch [3]**

Il s'agit de faire réagir le diazote et l'hydrogène afin de former l'ammoniac comme le montre l'équation (2). Cette synthèse est réalisée sous haute pression (80-300 bar), en température (350-500°C) et en présence d'un catalyseur à base de fer dont la composition est détaillée dans le tableau I.1.



Tableau I.1 : Composition du catalyseur au fer classiquement utilisé dans le procédé Haber-Bosch

Composant	% pds
Fe ₃ O ₄	94,3
Al ₂ O ₃	2,3
CaO	1,7
K ₂ O	0,8
MgO	0,5
SiO	0,4

Au cours d'un cycle réactionnel, le rendement en ammoniac est voisin de 20%. Après plusieurs recyclages des gaz non consommés, il est possible d'atteindre un rendement de 98% en ammoniac.

I.1.2 Production industrielle mondiale d'ammoniac

Du fait d'une demande toujours plus importante au fil des ans, la production industrielle mondiale n'a cessé de croître, comme le montre la figure I.1. Elle a atteint 137 millions de tonnes en 2012 [4], la majeure partie étant produite par l'intermédiaire du procédé Haber-Bosch.

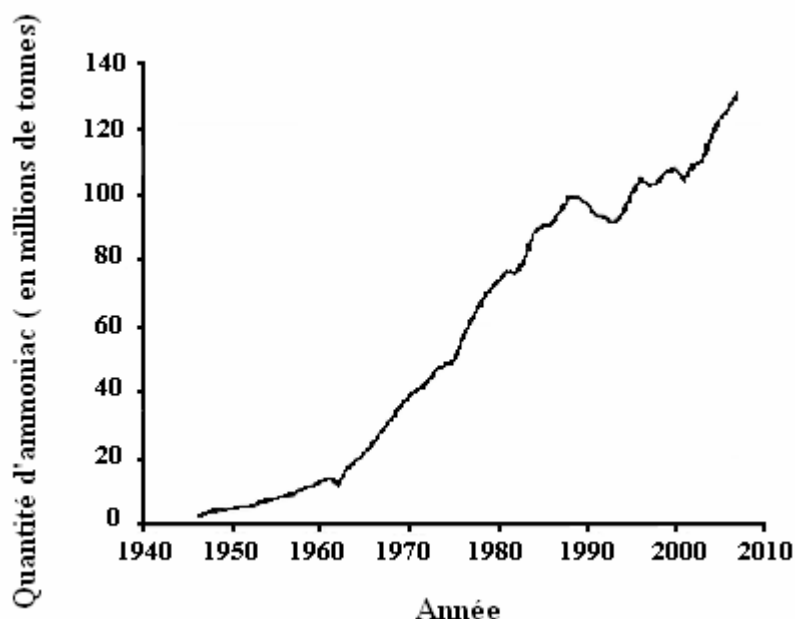


Figure I.1 : Production mondiale d'ammoniac au cours des dernières décennies [5]

I.1.3 Risques liés à l'ammoniac [6]

L'utilisation de ce composé à grande échelle n'est cependant pas sans risque pour la santé et l'environnement. L'ammoniac est toxique par inhalation ou ingestion. La limite d'exposition professionnelle en vigueur pour les pays de l'Union Européenne est de 20 ppm d'ammoniac sur huit heures ou 50 ppm sur quinze minutes. L'ammoniac réagit avec les agents chlorants utilisés en potabilisation de l'eau pour former des chloramines. Leur toxicité n'est pas attestée mais supposée. L'ion ammonium n'est pas reconnu comme toxique mais une concentration maximale de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ dans l'eau potable a été fixée par l'Union Européenne. Au niveau environnemental, l'ammoniac est toxique pour le milieu aquatique et conduit à son eutrophisation. Il est également à l'origine de l'acidification des pluies, lacs et sols.

I.2 Procédés existants de traitement de l'ammoniaque

I.2.1 Voies biologiques

Parmi les nombreux procédés de traitement de l'ammoniaque existants, la voie biologique est l'une des plus répandue à ce jour. Son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et la possibilité de l'appliquer au traitement de nombreux types d'effluents aqueux la rendent

particulièrement attractive. Toutefois, de nombreuses limitations sont également à prendre en compte, comme par exemple la durée de traitement (temps de séjour en bassin > 12h), la grande surface des installations requises et l'inévitable production de boues au cours du traitement. De plus, les bactéries utilisées ne peuvent tolérer que de faibles concentrations et sont sensibles aux variations brutales de température et de pH.

Les deux types de traitements biologiques les plus répandus sont (i) la voie de traitement dite classique utilisée en station d'épuration ($< 100 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$) et (ii) la voie Anammox ($\leq 2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$).

♦ **Traitement biologique classique de l'ammonium utilisé en STEP** [7,8,9]

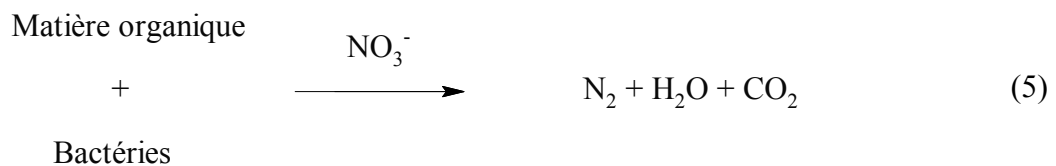
La conversion de l'ammonium en azote moléculaire au cours de ce traitement s'opère en 2 étapes successives que sont la nitrification et la dénitrification.

La nitrification se décompose elle-même en deux sous étapes que sont la nitritation (3) et la nitratisation (4), c'est-à-dire l'oxydation de l'ammonium en nitrites puis en nitrates.



Les bactéries utilisées pour ces deux réactions sont toutes les deux dites nitrifiantes. La nitritation est réalisée en général à l'aide de bactéries du type *Nitrosomas*, alors que la nitratisation fait appel aux bactéries de type *Nitrobacter*. Elles sont également autotrophes, c'est-à-dire qu'elles n'ont besoin que de carbone minéral comme source de carbone. La source de carbone minéral la plus couramment utilisée est le bicarbonate.

La dénitrification a pour objectif final de convertir les nitrates précédemment formés en azote moléculaire. Cette réaction fait intervenir trois espèces comme le montre l'équation (5).



La réaction de dénitrification se déroule en conditions anaérobies et nécessite des bactéries appartenant aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* ou *Pseudomonas* (*P. denitrificans*, *P. Stutzeri*, *B. Licheniformis*). Ce sont des hétérotrophes ayant besoin de carbone organique pour croître.

♦ **Procédé Anammox** [10,11]

Ce procédé fait intervenir la bactérie éponyme Anammox qui appartient à la famille des planctomycetes. Bien que cette bactérie ait un temps de croissance assez long, son utilisation peut présenter plusieurs avantages. Une représentation du procédé Anammox et une comparaison avec la voie de traitement classique sont proposées sur les figures I.2 et I.3.

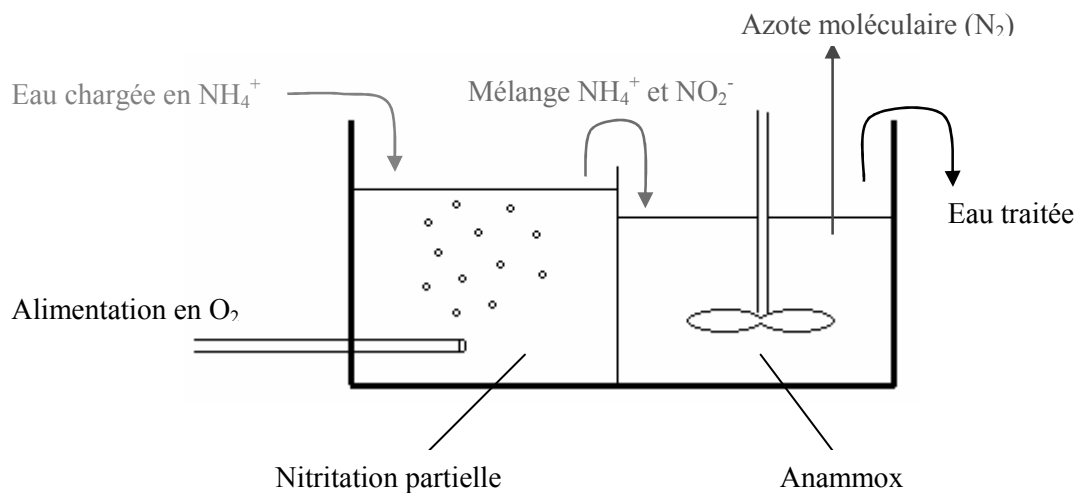


Figure I.2 : Schéma du procédé Anammox

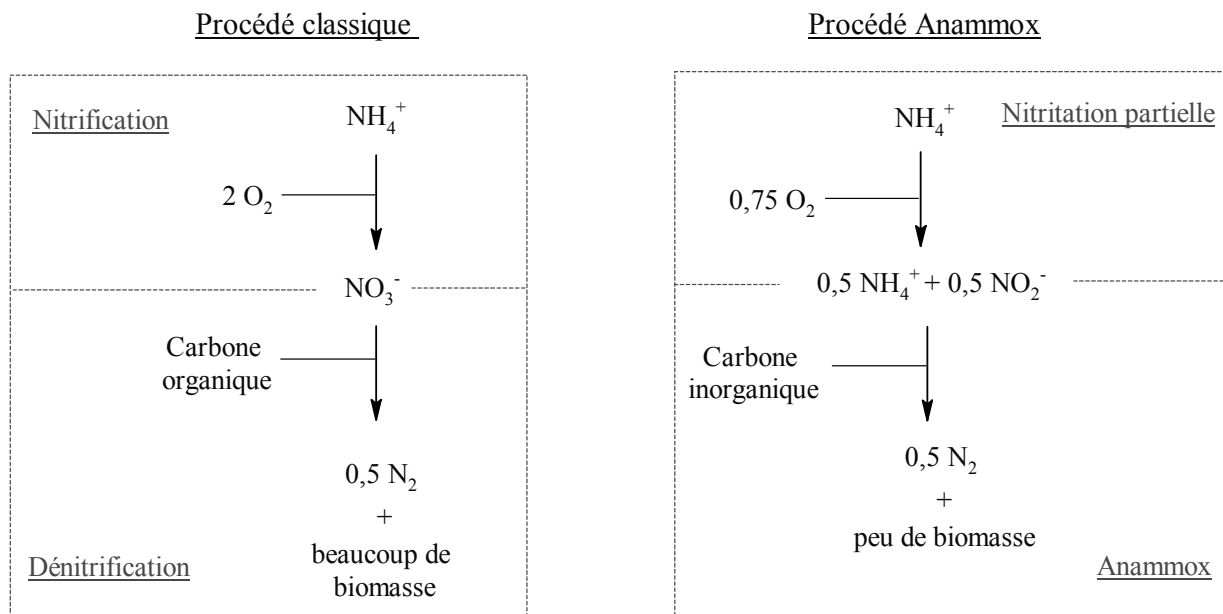
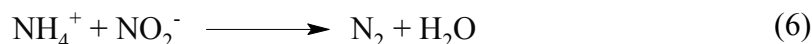


Figure I.3 : Comparaison des procédés de traitement classique et Anammox

La première étape de ce procédé est une nitrification partielle à l'aide de *Nitrobacter* au cours de laquelle une fraction de l'ammonium (50%) est oxydée en nitrites. La consommation d'oxygène est ici plus faible que lors de la nitrification car l'oxydation de l'ammonium n'est pas totale et n'est pas poussée jusqu'à la formation des nitrates.

La deuxième étape fait intervenir cette fois-ci les bactéries Anammox qui, en conditions anaérobies et en présence de carbone inorganique, vont conduire à la production d'azote moléculaire et d'eau (6).



Comparativement, le procédé Anammox présente donc les avantages (i) de réduire la quantité d'oxygène nécessaire au traitement de l'ion ammonium et (ii) de limiter les quantités de boues formées (pas de consommation de carbone organique lors de la seconde étape).

I.2.2 Voies physico-chimiques

Dans cette partie, les techniques permettant de transférer l'ammoniaque d'une phase vers une autre (liquide/gaz, gaz/solide) seront brièvement décrites.

♦ Entraînement à l'air [12]

L'entraînement à l'air est utilisé pour le transfert des composés volatils d'une phase liquide vers la phase gaz, comme schématisé sur la figure I.4 pour le traitement d'effluents contenant de l'ammoniaque.

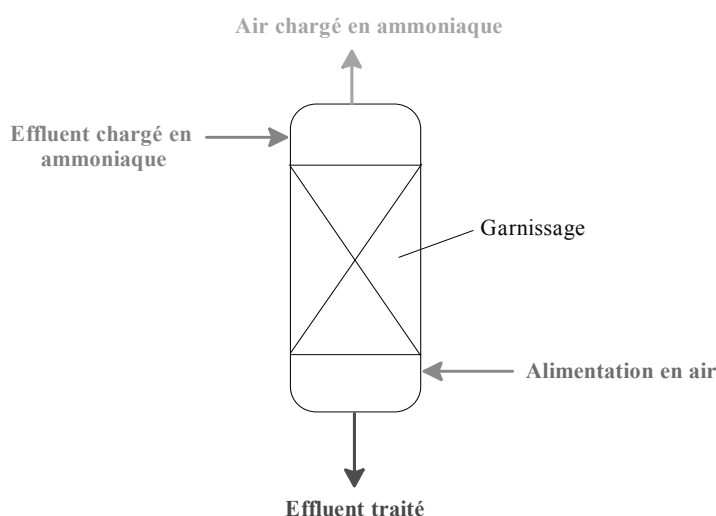


Figure I.4 : Schéma de principe de l'entraînement à l'air de l'ammoniaque

L'ammoniaque est injecté en haut de colonne à $\text{pH} \approx 11$, afin d'être facilement vaporisable, puis dispersé en fines gouttelettes en tête du garnissage de la tour. L'air injecté en bas de colonne entre alors en contact avec ces gouttelettes et se charge en ammoniac, avant d'être évacué en haut de colonne. Le transfert de l'ammoniaque de la phase liquide vers la phase gaz étant régit par la loi de Henry, une élévation de la température de la colonne aura un effet bénéfique car le coefficient de Henry pour l'ammoniaque diminue avec la température (entre 20 et 100°C). L'air chargé en ammoniac en sortie de colonne peut dans une deuxième étape être traité par destruction thermique, lavage dans une solution acide afin de former un sel d'ammonium ou dilution avec de l'air avant rejet.

♦ **Adsorption** [13,14]

L'adsorption permet le transfert de l'ion ammonium de l'effluent aqueux vers une phase solide (adsorbant). La majorité des travaux disponibles dans la bibliographie font état de l'utilisation d'argiles ou de zéolites comme adsorbants. La clinoptilolite, de part sa grande capacité d'échange et son affinité avec l'ion ammonium, est l'adsorbant le plus étudié. Plusieurs facteurs influent sur l'adsorption de l'ammonium : la taille des grains de l'adsorbant, le temps de rétention hydraulique, la concentration en ammonium, la force ionique, le pH et la température. La quantité d'ammonium adsorbable sur zéolite varie de 1 à 30 $\text{mg}_{\text{NH}_4^+} \text{ g}_{\text{zéolite}}^{-1}$. Une fois l'adsorbant saturé, il est en général régénéré à l'aide d'un mélange chlorure de sodium – hydroxyde de sodium ($[\text{NaCl}] = 0,2\text{-}0,6 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 8\text{-}12$). L'ion ammonium passe sous forme NH_3 en raison du pH et désorbe des sites d'échange. Il est alors remplacé par l'ion sodium. Après régénération, un entraînement à l'air est couramment utilisé afin d'éliminer l'ammoniac résiduel.

I.2.3 Voies chimiques

♦ **Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)** [15]

Ces procédés ont pour point commun le radical OH° comme espèce oxydante. Son potentiel oxydant est très élevé (2,86 eV). Il est formé in situ à partir d'un oxydant primaire (O_3 , H_2O_2 , O_2) sous l'effet d'une activation chimique, photochimique ou catalytique. Les procédés d'oxydation avancée opèrent à des températures proches de la température ambiante et des pressions proches de la pression atmosphérique. Ils sont toutefois limités au traitement

d'effluents peu concentrés ($\leq 200 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$), l'utilisation de réactifs comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène pouvant être coûteuse.

♦ Ozonation

L'ozonation est une technique très utilisée dans le traitement de l'eau pour éliminer les micro-organismes pathogènes (bactéries, virus) ou bien encore les polluants tels que le phénol ou encore les cyanures. Une limitation majeure de cette voie de traitement est la nécessité de produire l'ozone sur site compte tenu de son instabilité (temps de demi-vie : 30 minutes dans l'eau à 15°C et $\text{pH}=7$), ce qui est extrêmement coûteux. Les travaux menés par *Hoigné et coll.* [16] et *Singer et coll.* [17] font état, en fonction du pH de travail, de deux mécanismes réactionnels distincts pour l'ozonation de l'ammoniaque. Pour un $\text{pH} > 9$, en présence de l'ion OH^- , l'ozone se décompose pour donner le radical $\text{OH}^\bullet$. C'est ce dernier qui réagit alors avec l'ammoniaque pour former des nitrates. A un $\text{pH} < 9$, l'ozone réagit cette fois-ci directement avec l'ammoniaque pour donner des nitrates. La réaction est cependant plus lente qu'à pH basique. L'intérêt de ce procédé est toutefois limité puisque l'ammoniaque est sélectivement oxydée en nitrate, qui est encore un polluant notoire.

♦ Photochimie, Photocatalyse

La photochimie est un autre POA utilisé tout autant pour la dépollution de l'air que de l'eau. Dans la bibliographie, deux modes de traitement photochimiques de l'ammoniaque ont été décrits :

- (i) Sous irradiation UV et en présence de H_2O_2 , les radicaux $\text{OH}^\bullet$ sont générés par rupture homolytique de la liaison O-O de H_2O_2 [18]. L'oxydation de l'ammoniaque par les radicaux $\text{OH}^\bullet$, à pH basique, conduit à la formation de nitrites et de nitrates.
- (ii) Sous irradiation UV en présence d'un photocatalyseur et d'oxygène. L'oxydation photocatalytique de l'ammoniaque se déroule en plusieurs étapes, comme schématisé sur la figure I.5. Les produits sont l'azote moléculaire, les nitrites et les nitrates. Au cours de l'oxydation photocatalytique ($\lambda = 365 \text{ nm}$) d'une solution d'ammoniaque (7 mmol L^{-1}) à pH 10, en présence de $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de catalyseur (Pt/TiO_2 ou Pd/TiO_2 , 0,05-2% pds en métal) et sous bullage continu d'air, *Altomare et coll.* [19] montrent que la conversion de l'ammoniaque ne dépasse pas 40% au bout de 6 heures de réaction pour une sélectivité en diazote de 40%.

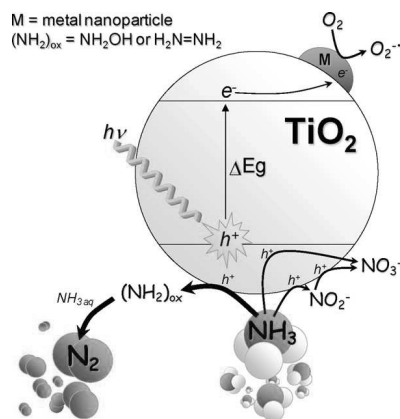


Figure I.5 : Représentation schématique de l'oxydation photocatalytique de l'ammoniaque [19]

♦ Chloration au point de rupture [20]

La chloration, tout comme l'ozonation, est utilisée à grande échelle pour le traitement de l'eau afin de la désinfecter, d'oxyder les ions métalliques comme le fer ou le manganèse et d'éliminer l'ammoniaque. Dans ce dernier cas, on parle de chloration au point de rupture. Un excès massique en chlore étant requis pour ce procédé (rapport massique chlore/azote $\approx 8-10$), la concentration d'ammoniaque à traiter doit rester faible ($\leq 10 \text{ mg L}^{-1}$).

Au cours du traitement, une solution d'acide hypochloreux (HClO) est ajoutée de manière contrôlée à l'effluent, comme présenté sur la figure I.6.

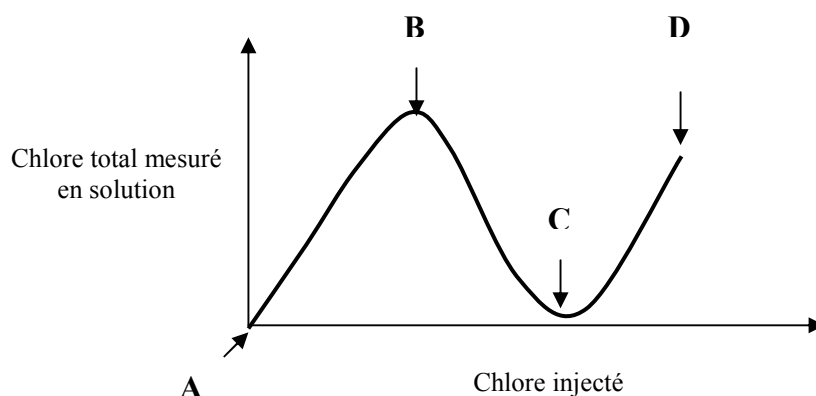


Figure I.6: Teneur en chlore en solution lors de la chloration au point de rupture

Dans un premier temps ($A \rightarrow B$), l'acide hypochloreux va réagir avec l'ammoniaque pour former consécutivement la monochloramine (7) puis la dichloramine (8). Dans un deuxième temps ($B \rightarrow C$), les chloramines réagissent avec l'acide hypochloreux pour former le trichlorure d'azote (NCl_3), qui est volatil, d'où la chute de la teneur en chlore total en solution (9). NCl_3 étant peu stable il se décompose en diazote et dichlore. De l'acide hypochloreux est enfin ajouté ($C \rightarrow D$) jusqu'à atteindre la teneur en chlore « libre » désirée. Ce procédé n'est toutefois pas sans danger. Des chloramines résiduelles sont en effet encore présentes au delà du point de rupture (C) et ces dernières sont classées comme potentiellement cancérogènes et nocives pour les écosystèmes aquatiques.



I.3 Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque

I.3.1 Généralités

L'Oxydation par voie humide (OVH) [21,22,23,24,25] ne peut pas à proprement parler être considérée comme un procédé d'oxydation avancé puisque l'espèce oxydante n'est pas le radical hydroxyle.

Elle consiste en une oxydation thermique en phase liquide réalisée à haute température ($120 - 320^\circ\text{C}$) et sous pression d'oxygène (5 à 200 bar de pression totale). La sévérité des conditions opératoires requises s'explique (i) par le caractère oxydant notablement plus faible de l'oxygène par rapport aux autres oxydants mis en oeuvre dans les POA (figure I.7), d'où la nécessité d'une activation thermique, (ii) par la faible solubilité de l'oxygène dans l'eau à haute température et (iii) par la nécessité de maintenir l'eau à l'état liquide, d'où la nécessité de pressuriser le système.

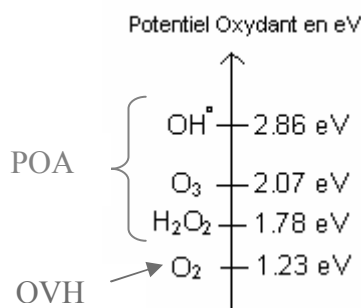


Figure I.7 : Classification des potentiels oxydants des espèces à base d'oxygène

La quantité d'oxygène dissous dans la solution est donnée par la loi de Henry qui relie la fraction molaire d'un gaz solubilisé dans la solution à la pression partielle de ce même gaz dans l'atmosphère en équilibre avec la solution (10). Pour maximiser la concentration en oxygène dissous et optimiser l'efficacité du procédé, une pression partielle en oxygène élevée est donc nécessaire.

$$p_i = k_i \cdot x_i \quad (10)$$

avec :

p_i : pression partielle du composé i dans la phase gaz

k_i : coefficient de Henry du composé i à une température donnée

x_i : fraction molaire du composé i en solution

Malgré des conditions de travail sévères, ce procédé présente de nombreux intérêts comme :

- la possibilité de traiter des effluents concentrés en polluants ($> 1 \text{ g L}^{-1}$), et/ou toxiques et/ou non biodégradables ;
- l'absence de pollution en phase gaz ;
- la possibilité d'accroître la biodégradabilité et la minéralisation d'un effluent
- la possibilité de traitements de courte durée (seulement quelques heures)

Le tableau I.2 liste les produits couramment formés au cours de l'OVH de différents éléments.

Tableau I.2 : Produits pouvant être formés au cours de l'OVH

Elément	Produits formés
Carbone	CO ₂ , acide acétique, acide formique,...
Azote	N ₂ , NH ₃ /NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻
Soufre	Sulfates
Chlore	Chlorures, acide chlorhydrique
Phosphore	Phosphates

Bien que l'OVH soit une technique de dépollution efficace, elle s'avère coûteuse du fait des conditions opératoires utilisées. Pour remédier à ce problème, l'utilisation d'un catalyseur (Oxydation par Voie Humide Catalytique) permet d'abaisser la barrière d'activation de la réaction et d'adoucir les conditions de température et de pression requises. Il permet par ailleurs d'améliorer (i) la minéralisation des composés les plus réfractaires à l'oxydation ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, acide acétique,...) et (ii) les sélectivités en produits désirés, tels CO_2 ou N_2 .

I.3.2 Procédés industriels d'Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque

♦ Procédé Kurita [22]

Ce procédé est dédié au traitement des eaux ammoniacales. Il est basé sur l'oxydation de NH_3 par les nitrites à 170°C en présence d'un catalyseur supporté à base de platine. L'utilisation des nitrites permet d'abaisser la température de réaction d'environ 100°C par rapport à un procédé utilisant l'oxygène. L'oxydation n'est toutefois pas totalement sélective en N_2 car du N_2O est formé.

♦ Procédé Osaka Gas [22]

Ce procédé met en œuvre un catalyseur hétérogène, supporté sur un oxyde de titane ou oxyde mixte titane-zirconium, dont la phase active contient au moins l'un des métaux suivants : Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt, Cu, Au, W. Il se présente sous la forme de billes ou d'un monolithe en nid d'abeille. Un exemple du brevet Osaka Gas fait état d'un abaissement de la concentration en ammoniaque de 3080 mg L^{-1} à 3 mg/L^{-1} après 24 minutes de temps de contact à 250°C et sous 70 bar. Aucune émission d'oxydes d'azote n'est détectée et la durée de vie du catalyseur est donnée comme étant supérieure à 8 ans.

I.3.3 Etude détaillée de l'Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque

L'ammoniaque étant réfractaire à l'OVH [26], l'ajout d'un catalyseur est nécessaire. L'enjeu est d'atteindre une conversion la plus sélective possible en diazote. Plusieurs paramètres peuvent influencer, telles la nature du catalyseur et les conditions opératoires.

◆ Nature du catalyseur

○ La phase active

Le brevet déposé par *Okada et coll.* [27], qui est l'une des premières références portant sur le traitement de l'ammoniaque par OVHC, affirme que différents métaux nobles (platine, palladium, rhodium) et métaux de transition (fer, nickel, tungstène, cuivre, cobalt), supportés sur alumine, sont actifs dans l'oxydation de l'ammoniaque à 265°C et sous 70 bar de pression totale (14 bar de O₂). Les travaux postérieurs à ce brevet sont détaillés ci-dessous.

➤ Métaux de transition

Imamura et coll. [28] rapportent que l'oxyde mixte Mn/Ce (80/20) permet d'abaisser de 76% la teneur en azote total d'une solution d'ammoniaque à 71 mmol L⁻¹ en 1 heure à 263°C et sous 10 bar d'oxygène. Ce catalyseur est plus efficace que l'oxyde mixte Co/Ce (80/20), le nitrate de cuivre et des mélanges mécaniques Mn₂O₃ + CeO₂ ou Co₃O₄ + CeO₂. Les auteurs expliquent ces résultats par une adsorption plus forte de l'ammoniaque sur Mn/Ce que sur les autres catalyseurs.

Chakchouk et coll. [29] ont également travaillé avec l'oxyde mixte Mn/Ce et confirment les résultats obtenus par *Imamura et coll.* [28]. Le traitement d'une solution d'ammoniaque à 118 mmol L⁻¹ pendant une heure à 260°C avec 2,75 g/L d'oxygène dissous mène à une conversion de 70%. En allongeant le temps de réaction de 1 à 4 heures, *Chakchouk et coll.* [29] parviennent à atteindre 91% de conversion et une sélectivité totale en azote. Le catalyseur perd toutefois une grande partie de son activité initiale lors de sa réutilisation. Par ailleurs, l'abaissement de la température de réaction à 200°C se traduit par une dégradation de la sélectivité en N₂ et une formation accrue de nitrites et de nitrates.

Kaewpuang-Ngam et coll. [30] ont utilisé un catalyseur Ni/Al₂O₃ (20% pds). Après calcination à 900°C, la phase active est une phase NiAl₂O₄ stable en conditions d'OVHC,

contrairement à l'alumine qui se transforme en boehmite. A 230°C et sous 4 bar d'O₂, la conversion de l'ammoniaque atteint 20% après deux heures de réaction avec une sélectivité en N₂ de 90%.

Qin et coll. [31] ont comparé plusieurs métaux de transition (chrome, fer, cobalt, nickel et molybdène) supportés sur alumine (3% pds) à 230°C et sous 3 bar d'oxygène. Le molybdène est le plus efficace pour oxyder l'ammoniaque. Après 3 heures de réaction, une conversion de 81% et une sélectivité en N₂ de 75% sont obtenues avec ce métal. Le cobalt est bien moins actif que le molybdène mais très sélectif en N₂. En effet, il ne permet de convertir que 34% de l'ammoniaque mais avec une sélectivité de 95%. Les autres métaux sont très peu actifs avec une conversion n'excédant pas 15%.

Taguchi et coll. [32] ont eux aussi étudié plusieurs métaux de transition en OVHC de l'ammoniaque. Des catalyseurs à base de cuivre, cobalt et nickel supportés sur TiO₂ (0,25% molaire) ont été testés à 160°C, sous 5 bar d'oxygène et en milieu acide. En six heures de réaction, la conversion n'est que de 15% avec une sélectivité nulle en diazote pour l'ensemble de ces métaux.

Plus récemment, *Hung et coll.* [33] sont parvenus à une conversion d'ammoniaque de 90% avec une sélectivité en N₂ de 70% en réacteur continu à 190°C et sous 30 bar d'oxygène en prenant un temps de contact de 2,3 minutes avec un catalyseur CuO/C (25% pds). Toutefois, ce catalyseur se désactive au cours du temps. En effet, la conversion de l'ammoniaque chute à 60% après douze heures de réaction puis reste stable sur les prochaines 24 heures. *Hung et coll.* [33] expliquent cette désactivation par une suroxydation de la surface de l'oxyde de cuivre. Ce même groupe a également utilisé un catalyseur composite Cu-La-Ce à 200°C et sous 40 bar d'oxygène [34]. Après 3 heures de réaction, la conversion est de 90% et la sélectivité en N₂ de 75%.

Les résultats, obtenus avec les catalyseurs à base de métaux de transition sont résumés dans le tableau I.3.

➤ Métaux nobles

Les métaux nobles ont également été utilisés pour l'OVHC de l'ammoniaque, notamment le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium et l'iridium.

Qin et coll. [31] ont travaillé avec des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine (3% pds). A 230°C et sous 3 bar d'oxygène, ils s'avèrent être plus actifs et plus sélectifs en N₂ que les métaux de transition, à l'exception du platine.

Taguchi et coll. [32] ont mené une étude comparative similaire à celle conduite par *Qin et coll.*[33] mais à 160°C et sous 5 bar d'oxygène. Leurs conclusions sont quasiment les mêmes : les métaux nobles sont plus actifs et plus sélectifs en N₂ que les métaux de transition pour l'oxydation de l'ammoniaque. Toutefois *Taguchi et coll.* [32] montrent que le platine est très actif.

Fontanier et coll. [35] ont également étudié les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur alumine (commerciaux et non caractérisés) dans l'OVHC de l'ammoniaque. Le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium (5% pds) permettent d'atteindre une conversion supérieure à 86% après 3 heures de réaction sous 40 bar d'oxygène et avec un gradient de température de 170 à 275°C (voir figure I.8). Ils concluent que le platine est le plus actif et le plus sélectif en N₂ pour cette réaction avec 87% de conversion et une sélectivité de 87%. L'alumine n'est cependant pas stable en conditions d'OVH.

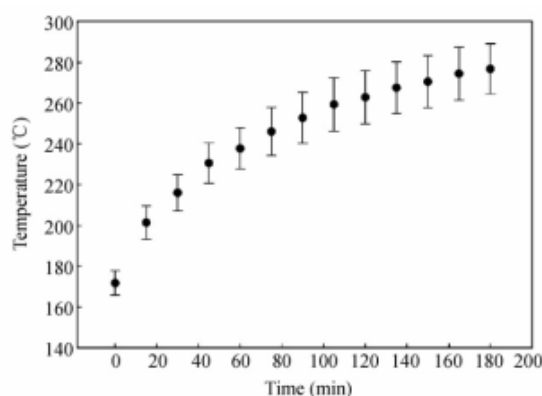


Figure I.8 : Gradient de température utilisé par Fontanier et coll. [35]

Les travaux de *Cao et coll.* [36] portent sur des catalyseurs Pt/CA (0,5% pds) et Ru/CA (0,5% pds). A 230°C et sous 4 bar d'oxygène le platine est plus efficace que le ruthénium. Le platine est également presque totalement sélectif en diazote. Ces auteurs précisent que les catalyseurs sont parfaitement stables et qu'aucune lixiviation du métal n'est détectée.

Oliviero et coll. [37] ont, dans leur cas, comparé les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque ainsi que les sélectivités en diazote à iso-conversion (50%) pour des catalyseurs platine (10% pds), palladium (5% pds) ou ruthénium (5% pds) supportés sur cérine au cours d'essais réalisés à 200°C et sous une pression d'oxygène de 20 bar. Ils montrent que l'activité décroît dans le sens : Pt > Pd > Ru et que la sélectivité en N₂ évolue comme suit : Pd > Pt > Ru.

Cette même échelle d'activité est observée par *Ukropec et coll.* [38] lors de l'oxydation de l'ammoniaque en réacteur continu à 151°C et sous 0,6 bar d'oxygène sur des catalyseurs Pt, Pd et Ru supportés sur charbon (5% pds). Ces mêmes auteurs se sont également intéressés au catalyseur Ir/TiO₂ (2,5% pds), très sélectif en N₂ et dont l'activité à 171°C s'élève à 3,4 mmol_{NH4+} h⁻¹ g_{catalyseur}⁻¹.

Les différents résultats obtenus en OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles sont présentés sur le tableau I.4.

Tableau I.3: OVHC de l'ammoniaque sur catalyseurs à base de métaux de transition

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%	
T : 263°C P _T : 40 bar - P _{O₂} : 10 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 71 mmol L ⁻¹ [catalyseur] : 20 mmol L ⁻¹ pH : 11 tps : 60 minutes	Co/Ce (87/13) Mn/Ce (80/20)	57 76	n.d.	< 0,1 < 0,1	1,6 1,5	n.d.	[28]
T : 260°C [O ₂] _{dissous} : 2,75 g/L [NH ₄ ⁺] ₀ : 118 mmol L ⁻¹ [catalyseur] : 20 mmol L ⁻¹ pH : 10,5 tps : 240 minutes	Mn/Ce (70/30)	91	100	n.d.	n.d.	n.d.	[29]
T : 230°C P _T : 20 bar - P _{O₂} : 4 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 88 mmol L ⁻¹ [catalyseur] : 20 g L ⁻¹ pH : 12 tps : 120 minutes	20%-Ni/Al ₂ O ₃	21	90,8	1	0,4	n.d.	[30]
T : 230°C P _T : 15 bar - P _{O₂} : 3 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 88 mmol L ⁻¹ pH : 12 [catalyseur] : 40 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	3%-Cr/Al ₂ O ₃ 3%-Fe/Al ₂ O ₃ 3%-Co/Al ₂ O ₃ 3%-Ni/Al ₂ O ₃ 3%-Mo/Al ₂ O ₃	15,4 12,6 34,3 14,1 81,3	4,7 63,7 95,4 86,2 75,7	n.d.	95,3 36,3 4,6 13,8 24,3	n.d.	[31]

n.d. : non déterminé

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%	
T : 160°C P _{O2} : 5 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmol L ⁻¹ pH : 5,5 [catalyseur] : 6,7 g L ⁻¹ tps : 360 minutes	0,16%-Cu/TiO ₂ 0,15%-Co/TiO ₂ 0,15%-Ni/TiO ₂	15,2	0 ^a	0 ^a	0 ^a	n.d.	[32]
		15,1	0 ^a	0 ^a	0 ^a		
		15,4	0 ^a	0 ^a	0 ^a		
T : 190°C P _{O2} : 30 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 24 mmol L ⁻¹ catalyseur : 25 g V.S.H.L : 3 h ⁻¹ pH : 11	25%-CuO/C	90	70	0	30	n.d.	[33]
T : 230°C P _{O2} : 40 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 24 mmol L ⁻¹ catalyseur : 25 g pH : 11	Cu-La-Ce (7/2/1)	95	57	S(NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻) = 43%		n.d.	[34]

n.d. : non déterminé ^a calculé à partir du nombre d'atomes d'azote présents en surface du catalyseur

Tableau I.5: OVHC de l'ammoniaque sur catalyseurs à base de métaux nobles

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%	
T : 230°C P _{O₂} : 3 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 88 mmol L ⁻¹ pH : 12 [catalyseur] : 40 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	3%-Ru/Al ₂ O ₃	99,7	97,4		3,6		[31]
	3%-Rh/Al ₂ O ₃	88,9	96,8		3,2		
	3%-Pd/Al ₂ O ₃	99,6	98,9	n.d.	1,1	n.d.	
	3%-Pt /Al ₂ O ₃	19,9	53,9		46,1		
T : 160°C P _{O₂} : 5 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmol L ⁻¹ pH : 5,5 [catalyseur] : 6,7 g L ⁻¹ tps : 360 minutes	0,5%- Pt/TiO ₂	98,5	66,0 ^a	0,1 ^a	0,1 ^a	0	[32]
	0,25%-Ru/TiO ₂	56,0	68,2 ^a	2,3 ^a	2,1 ^a	0	
	0,26%-Rh/TiO ₂	45,8	60,1 ^a	0 ^a	0 ^a	0	
	0,25%-Pd/TiO ₂	39,7	82,4 ^a	0 ^a	0 ^a	0	
T:170-275°C P _T : 200 bar - P _{O₂} : 40 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 27-30 mmol L ⁻¹ pH:12 [catalyseur] : 2 g L ⁻¹ tps : 180 minutes	5%-Ru/Al ₂ O ₃	93,4	62,1	0	37,9		[35]
	5%-Rh/Al ₂ O ₃	96,3	74	10,5	14,8		
	5%-Pt/Al ₂ O ₃	96,7	87,4	0,1	12,5	n.d.	
	5%-Pd/Al ₂ O ₃	86	70,6	26,3	3,2		
T:230°C P _{O₂} : 4 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmol L ⁻¹ pH:12 [catalyseur] : 5 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	0,5%-Pt/AC	79	n.d.	< 0,1	0,2		[36]
	0,5%-Ru/AC	59		0,1	0,4	n.d.	

^a calculé à partir du nombre d'atomes d'azote présents en surface du catalyseur

n.d. : non déterminé

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.	
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%		V ₀ (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
T: 200°C P _{O2} : 20 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 50 mmol L ⁻¹ pH: 6,8 [catalyseur] : 4 g L ⁻¹	5%-Ru/CeO ₂	50	50	47	3	n.d.	2,5 7,5 16	[37]
	5%-Pd/CeO ₂	50	91	8	1			
	10%-Pt/CeO ₂	50	69	28	3			
T : 151-171°C P _T : 15 bar – P _{O2} : 0,6 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 55 mmol L ⁻¹ pH : 11 [catalyseur] : 2,8 g L ⁻¹ Q _L : 2,4.10 ⁻⁷ m ³ s ⁻¹	5%-Pt/C	9	81	6	n.d.	13	3,2 1,4 1,2 3,4	[38]
	5%-Pd/C	4	96	-				
	5%-Ru/C	1	99	-				
	2,5%-Ir/TiO ₂	7	99	-				
n.d. : non déterminé								

➤ **Catalyseurs bimétalliques**

Les exemples concernant des catalyseurs bimétalliques sont très rares dans la bibliographie à l'exception de deux études. *Oliviero et coll.* [37] ont travaillé avec un catalyseur Ru-Pd/CeO₂. Ces auteurs se sont intéressés dans un premier temps à l'influence de la proportion de chaque métal (Tableau I.5) sur l'OVHC de l'ammoniaque à 200°C et sous 20 bar d'oxygène. L'activité est directement reliée à la charge en palladium dans le catalyseur alors que la sélectivité en diazote reste élevée quelle que soit la teneur de ce métal.

Tableau I.5: Evolution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs Ru-Pd/CeO₂ en fonction de la proportion de chaque métal.

Catalyseur	V_0 (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	S _{N2} en % à 50% de conversion
Ru-Pd (75-25)/CeO ₂	5,8	85
Ru-Pd (50-50)/CeO ₂	6,7	87
Ru-Pd (25-75)/CeO ₂	7,6	89

Conditions opératoires : T:200°C, P_{O2} : 20 bar, [NH₄⁺]₀ : 50 mmol L⁻¹, pH:6,8, [catalyseur] : 4 g L⁻¹

Dans un second temps, l'influence de la préparation du catalyseur (co-imprégnation, recharge) a été étudiée (tableau I.6).

Tableau I.6 : Influence de la méthode de préparation du catalyseur Ru-Pd/CeO₂ sur leur activité et leur sélectivité

Catalyseur	V_0 (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)	S _{N2} en % à 50% de conversion
Ru-Pd (5%-0,5%)/CeO ₂ <i>CoI</i>	5	84
Ru-Pd (5%-0,5%)/CeO ₂ <i>R</i>	6,5	69
Ru /CeO ₂ (5%)	4,5	58
Pd/CeO ₂ (5%)	8,5	84

Conditions opératoires : T :200°C, P_{O2} : 20 bar, [NH₄⁺]₀ : 50 mmol L⁻¹, pH :6,8, [catalyseur] : 4 g L⁻¹

Le catalyseur préparé par recharge est plus actif mais moins sélectif en N_2 que celui obtenu par co-imprégnation. L'activité de ce dernier apparaît comme la résultante d'une combinaison linéaire des activités des catalyseurs monométalliques « parents » et sa sélectivité en N_2 est égale à celle du catalyseur monométallique palladium. Les auteurs expliquent les différences de sélectivité observées sur la base de considérations géométriques, les deux catalyseurs se différenciant très nettement de part la répartition respective de ces deux métaux en surface de la cérine (Figure I.9). L'hydroxylamine est présentée comme un intermédiaire clé qui se forme préférentiellement sur le palladium. Dans le cas de la préparation par recharge, les particules de palladium étant plus petites que celles de ruthénium, la probabilité de migration de cet intermédiaire sur le ruthénium est accrue, ce qui a pour conséquence de favoriser la formation de nitrites et nitrates.

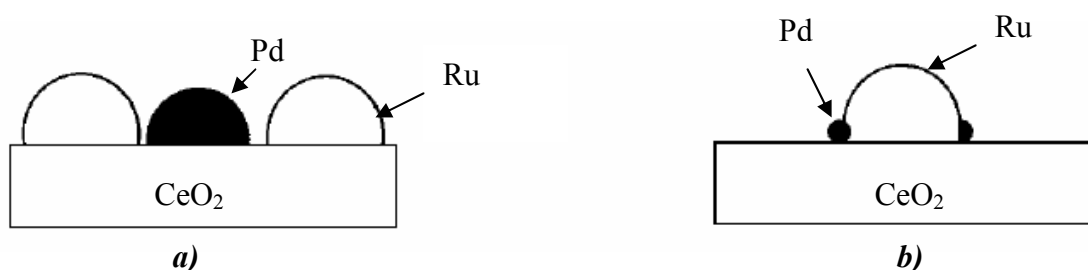


Figure I.9 : Catalyseur Ru-Pd/CeO₂ préparé par a) Co-imprégnation b) Recharge

Hung et coll. [39] se sont intéressés au catalyseur bimétallique Pt-Rh/Al₂O₃ (5,4% pds) avec un rapport platine/rhodium de 5/1. A 230°C, sous 20 bar d'oxygène et avec un temps de contact de 13 heures, la conversion de l'ammoniaque (24 mmol L⁻¹) atteint 99% avec une sélectivité en N_2 de 84%.

En conclusion, les catalyseurs supportés à base de métaux de transition et de métaux nobles sont actifs dans l'OVHC de l'ammoniaque. Comparativement, les catalyseurs métaux nobles apparaissent beaucoup plus intéressants, permettant d'atteindre des conversions plus élevées et de meilleures sélectivités en azote moléculaire, tout en travaillant à plus basse température et avec des teneurs en métal plus faibles. Enfin, le platine apparaît comme le plus actif alors que le palladium permettrait d'atteindre les meilleures sélectivités en N_2 . La suite de cette étude bibliographique se concentrera donc sur les travaux ayant porté sur l'OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles.

○ Supports

Taguchi et coll. [32] ont étudié l'influence de la nature du support en comparant des catalyseurs à base de platine (0,5% pds) supportés sur dioxyde de titane (P25 et rutile), zircone, alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou zéolite (ZSM-5). Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation en voie humide avec H_2PtCl_6 sauf celui à base de zéolite. Ce dernier a été préparé par échange ionique à partir de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Après 6 heures de réaction à 160°C sous 5 bar d'oxygène, les catalyseurs préparés sur alumine, TiO_2 -P25 et zircone sont les plus actifs (98-100% de conversion). Les sélectivités en diazote varient fortement. Le catalyseur Pt/TiO_2 -P25 permet d'atteindre la meilleure sélectivité en N_2 (65%).

Ukropec et coll. [38] ont mené une étude similaire sur des catalyseurs à base de platine (5% pds) à 171°C et sous 0,6 bar d'oxygène. Le catalyseur commercial supporté sur graphite ayant une dispersion métallique de 20% est plus actif ($25 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) que les catalyseurs Pt/TiO_2 et Pt/ZrO_2 ($2,1 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) qui ont été préparés par imprégnation en voie humide et dont les dispersions métalliques sont respectivement de 1 et 0,5%. Le catalyseur Pt/C est également totalement sélectif en N_2 . Les auteurs expliquent ces différences d'activité en terme de surface métallique exposée, plus grande dans le cas du catalyseur $\text{Pt}/\text{graphite}$ ($2,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que de Pt/TiO_2 ($0,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et de Pt/ZrO_2 ($0,07 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Oliviero et coll. [37] ont quant à eux comparé la réactivité de deux catalyseurs à base de ruthénium (5% pds) supportés sur deux cérines de surfaces spécifiques différentes (40 et $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Catalyseurs à base de ruthénium supporté sur cérine

Catalyseur	Surface spécifique	Taille particules métalliques	Dispersion	Taille particules de CeO_2
Ru/CeO_2 (160)	$160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	20 nm	7%	6,8 nm
Ru/CeO_2 (40)	$40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	10 nm	14%	22 nm

A 200°C et sous 20 bar d'oxygène, le catalyseur Ru/CeO_2 (40) est le plus actif ($4,9 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$) et le plus sélectif en N_2 (57%) à 50% de conversion. Les auteurs relient ces différences de réactivité à la morphologie de ces deux catalyseurs (figure I.10).

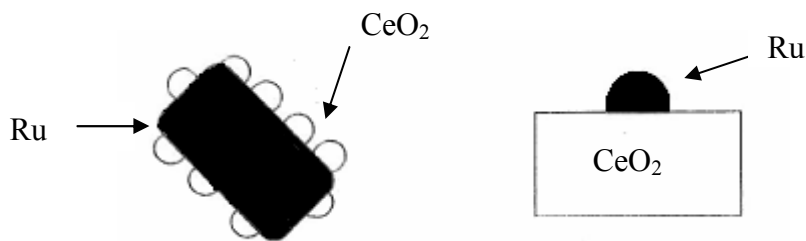


Figure I.10 : Structure des catalyseurs Ru/CeO₂ 160 m² g⁻¹ (gauche) et 40 m² g⁻¹ (à droite)

Contrairement à ce qu’avaient pu observer *Ukropec et coll.* [38] sur Pt/graphite, le catalyseur le plus actif est dans ce cas-ci celui possédant la plus faible surface métallique. En effet, le calcul de la longueur de l’interface métal/support accessible aux composés en solution est plus importante dans le cas de Ru/CeO₂ (160) que de Ru/CeO₂ (40) avec $7,2 \cdot 10^8$ et $1,3 \cdot 10^8$ m g⁻¹_{cata}, respectivement.

Takayama et coll. [40] comparent pour leur part différents catalyseurs à base de palladium supportés sur TiO₂, Al₂O₃, MgO, CeO₂, Sm₂O₃, La₂O₃ et charbon actif. L’OVHC de l’ammoniaque est réalisée à 180°C sous 4 bar d’oxygène durant 2 heures. Contrairement aux autres catalyseurs, Pd/CA conduit à une conversion totale de l’ammoniaque et une sélectivité en N₂ de 100%. Selon les auteurs, ces différences de réactivité ne peuvent s’expliquer par le seul effet du support. En revanche, les différences de degré d’oxydation du palladium supporté sur charbon actif (0) ou sur les autres supports (+II) contribueraient à ces différences de réactivité dans l’OVHC de l’ammoniaque.

Enfin *Cao et coll.* [36] observent, tout comme *Takayama et coll.* [40], que le platine est plus actif lorsqu’il est supporté sur charbon actif (0,5% pds) que sur TiO₂, Al₂O₃ ou MCM. Après deux heures de réaction à 200°C sous 4 bar de O₂, la conversion de l’ammoniaque atteint 42% sur charbon actif, 25% sur TiO₂ et n’excède pas 20% sur les autres supports.

♦ Conditions opératoires

D’autres paramètres, telles les conditions opératoires peuvent également influencer sur les performances des catalyseurs. Plusieurs études se sont ainsi portées sur les effets du pH, de la pression d’oxygène, de la température et de la quantité de métal.

Les résultats obtenus quant à l’influence des différents paramètres opératoires sont résumés dans le tableau I.8.

○ **pH**

L'ammoniaque est une base faible ($pK_a = 9,3$), majoritairement présente sous forme NH_3 à $pH > 9$ et NH_4^+ à $pH < 9$. De part la co-existence de ces 2 formes, une différence de réactivité en fonction du pH de réaction est à prévoir.

Qin et coll. [31], *Lee et coll.* [41] ainsi que *Cao et coll.* [36] ont démontré que l'oxydation de l'ammoniaque est la plus efficace à $pH > 10$, c'est-à-dire lorsque la forme NH_3 est majoritaire. L'abaissement du pH en dessous de 9 a pour conséquence de ralentir de manière significative l'oxydation de l'ammoniaque.

Les travaux de *Taguchi et coll.* [32] et *Bernardi et coll.* [42] montrent qu'une oxydation totale est toutefois possible en travaillant à un pH de l'ordre de 5.

Enfin, *Oliviero et coll.* [37] ont comparé l'efficacité des catalyseurs à pH 10 (pH naturel) et 6,8 (tampon phosphate). La vitesse initiale de disparition de l'ammoniaque est sensiblement la même dans les deux cas. Par contre, à pH neutre une accumulation de nitrites est observée. En l'absence de tampon, le pH devient progressivement acide en cours de réaction et l'oxydation des nitrites est alors possible. Enfin, la sélectivité en N_2 est supérieure en l'absence de tampon. Il est toutefois difficile de conclure compte tenu de l'impact possible de certains composants du tampon phosphate sur la production de N_2 .

○ **Température**

Les travaux portant sur l'OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles ont tous été réalisés entre 150 et 230°C.

Cao et coll. [36] observent une augmentation de 51% de la conversion de l'ammoniaque après 2h de réaction en présence de Pt/AC en passant de 160 à 230°C.

Avec le catalyseur Pt/graphite, *Ukropec et coll.* [38] constatent eux aussi un effet positif de la température, se traduisant par une augmentation de la vitesse de réaction de 5,9 à 25,2 $mmol\ h^{-1}\ g^{-1}$ entre 151 et 171°C. L'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 114 $kJ\ mol^{-1}$. La sélectivité en N_2 est totale à 171°C, alors que la formation de N_2O et de NO_2^- est observée à 150°C.

Oliviero et coll. [37] ont eux aussi étudié l'influence de la température en travaillant à 200 puis 230°C en présence d'un catalyseur Ru/CeO₂. Bien que la réaction à 230°C soit quatre fois plus rapide qu'à 200°C, la quantité de sous-produits non désirés (nitrites et nitrates) est également plus importante. L'énergie d'activation est de 88 $kJ\ mol^{-1}$ ce qui est

assez proche de la valeur obtenue par *Ukropec et coll.* [38]. A 50% de conversion de l'ammoniaque, les sélectivités en nitrites et nitrates sont respectivement de 47 et 3% à 200°C, alors qu'à 230°C elles sont égales à 42 et 20%.

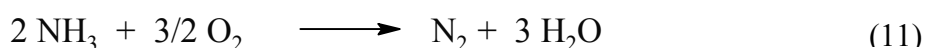
○ **Quantité de métal**

Comme prévisible, l'augmentation de la teneur en métal sur le catalyseur s'accompagne d'un accroissement de la conversion de l'ammoniaque, pour un temps de réaction donné (*Cao et coll* [36], *Taguchi et coll.* [32]). *Taguchi et coll.* [32] observent par ailleurs que la sélectivité en N₂ reste constante, quelle que soit la teneur en métal (0,25 à 5% pds).

○ **Pression partielle en oxygène**

Le dernier paramètre opératoire à avoir fait l'objet d'études détaillées est la pression partielle en oxygène.

Si on considère l'équation de la réaction d'oxydation sélective de l'ammoniaque en azote moléculaire (11), la stoechiométrie n_{O2}/n_{NH3} est de 0,75. Pour comparer les travaux décrits dans la bibliographie qui vont être discutés ci-après, c'est ce même rapport qui permettra de définir l'écart par rapport à la stoechiométrie.



En abaissant la pression partielle d'oxygène de 4 (n_{O2}/n_{NH3} = 1,8) à 2 bar (n_{O2}/n_{NH3} = 0,9), *Cao et coll.* [38] observent un accroissement de la conversion de l'ammoniaque de 52 à 79% après 2 heures de réaction à 200°C en présence d'un catalyseur Pt/CA.

De même, *Ukropec et coll.* [38] observent une augmentation de la conversion de l'ammoniaque de 19 à 40% en abaissant le rapport n_{O2}/n_{NH3} de 0,7 à 0,4 (171°C, Pt/graphite). Parallèlement, la sélectivité en N₂O chute de 25 à 0,1%. Celle en NO₂⁻ diminue elle aussi passant de 8 à 0%.

Oliviero et coll. [37] ont également étudié l'influence de la pression partielle en oxygène lors de l'oxydation de l'ammoniaque à 200°C en présence d'un catalyseur bimétallique Pd-Ru/CeO₂ en faisant varier le rapport n_{O2}/n_{NH3} entre 0,3 et 12,5. L'optimum de conversion est obtenu pour un ratio n_{O2}/n_{NH3} de 2,9. La sélectivité en N₂ à 50% de conversion est totale pour un ratio < 2,9. Pour des excès stoechiométriques plus importants, la production

de sous-produits (NO_2^- et NO_3^-) croît avec la pression partielle d'oxygène. L'explication donnée à ces résultats est qu'un excès d'oxygène en surface du catalyseur défavorise la recombinaison N-N et abaisse donc la sélectivité en N_2 .

Qin et coll. [31] constatent, eux aussi, que l'accroissement de la quantité d'oxygène dans le milieu réactionnel ($n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$ de 1,1 à 1,4) induit une élévation de la sélectivité en nitrates de 2,5 à 3,7% pour une conversion de l'ammoniaque de 99%.

En conclusion il apparaît que:

- *Il est préférable de travailler à $\text{pH} > 9$ pour avoir l'activité catalytique la plus élevée. En effet, la forme NH_3 est plus réactive que NH_4^+ . Pour ce qui est de la sélectivité en diazote, elle semble diminuer lorsque l'on passe d'un pH initial basique à neutre.*
- *Une température élevée permet d'accroître l'activité catalytique. Il faut cependant ne pas dépasser les 200°C . En effet, la sélectivité en nitrates augmente fortement au détriment du diazote au-delà de cette température. Une température inférieure à 170°C ne semble pas non plus un choix pertinent car l'activité catalytique sera alors très faible. De plus, la bibliographie fait état d'une formation importante de nitrites et de protoxyde d'azote en-dessous de cette température.*
- *Accroître la quantité de métal permet d'avoir une oxydation plus rapide. De plus, la sélectivité en diazote ne semble pas influencée par ce paramètre.*
- *Si l'oxygène est en excès par rapport à l'ammoniaque alors une diminution de l'activité catalytique et de la sélectivité en diazote sont observées.*

Tableau I.8: Influence des conditions opératoires

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -) ⁰ %	S(NO ₃ -) ⁰ %	S(N ₂ O)%	
T : 200°C P _{O₂} : 4,2 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmolL ⁻¹ [1%-Ru/TiO ₂] : 5 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	pH						
	5,6 12	60 98	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
							[36]
T:200°C P _{O₂} : 20 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 50 mmol L ⁻¹ [5%-Ru/CeO ₂] : 4 g L ⁻¹	pH						
	6,8 (tampon) 12 (sans tampon)	50 50	50 67	47 5	3 28	n.d.	2,5 2
							[37]
T : 200°C P _{O₂} : 5 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmolL ⁻¹ [3%-Ru/TiO ₂] : 10 g L ⁻¹ tps : 300 minutes	pH						
	5,5	20	87,0	0	13,0		
	8,1	41,4	92,0	0	8,0		
	9,1	57,6	92,5	0	7,5		
	10,5	93,5	94,5	0	5,5		
	12,3	99,7	92,1	0	7,6		
						n.d.	[41]
P _{O₂} : 4,2 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmolL ⁻¹ pH:12 [0,5%-Pt/TiO ₂] : 5 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	T(°C)						
	160	28	99,2	0,3	0,5		
	200	50	99,1	0,5	0,4		
	230	79	> 99,7	< 0,1	0,2		
						n.d.	[36]

Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%	V ₀ (mmol h ⁻¹ g ⁻¹)
T : 200°C P _{O₂} : 20 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 50 mmol L ⁻¹ [5%-Ru/CeO ₂] : 4 g L ⁻¹ pH=6,8	T(°C)	50	50	47	3	n.d.	2
		50	37	43	20		9,6
P _T : 15 bar – P _{O₂} : 0,6 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 55 mmol L ⁻¹ pH : 11 [5%-Pt/graphite] : 2,8 g L ⁻¹ Q _L : 2,4.10 ⁻⁷ m ³ s ⁻¹	T(°C)	12	71,2	8,5		20,3	
		15	71,2	6,8		22	
		40	100	100	n.d.	0	n.d.
		40	100	100		0	
T : 160°C P _{O₂} : 5 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmol L ⁻¹ pH : 5,5 [Pd/TiO ₂] : 6,7 g L ⁻¹ tps : 360 minutes	% pds Pd	39,7	82,4	0	0	0	
		58,9	86,6	0	0	0	
		87,4	83,6	0	0	0	
		97,2	86,0	0	0	0	
		99,8	85,7	0	0	0	
T : 200°C P _{O₂} : 2,4 et 3 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 88 mmol L ⁻¹ pH : 12 [3%-RuO ₂ /Al ₂ O ₃] : 20 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	nO ₂ /nNH ₃	99,5		n.d.	2,5	n.d.	
		99,8			3,8		

n.d. : non déterminé

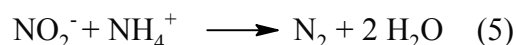
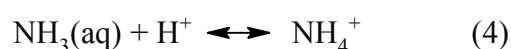
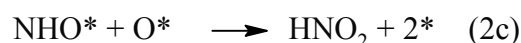
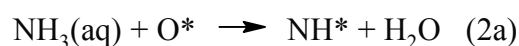
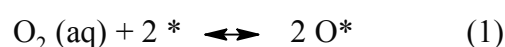
Conditions de travail	Catalyseurs	Résultats					Réf.
		Conv. NH ₃ (%)	S(N ₂) %	S(NO ₂ -)%	S(NO ₃ -)%	S(N ₂ O)%	
T : 200°C P _{O2} : 2,1 à 8,5 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 59 mmol L ⁻¹ pH: 5,6 [1%-Ru/TiO ₂] : 5 g L ⁻¹ tps : 120 minutes	n O ₂ / n NH ₃ 0,9 1,8 3,6	89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	[36]
		52					
		54					
T: 200°C P _{O2} : 0,5-20 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 50 mmol L ⁻¹ [50Pd-50 Ru/CeO ₂] : 4 g L ⁻¹ pH=6,8	n O ₂ / n NH ₃ 0,3 1,6 2,8 6,5 13	50	100	0	0	n.d.	[37]
		50	100	0	0		
		50	96,9	2,3	0,8		
		50	93,9	4,6	1,5		
		50	87	10	3		
T : 171°C P _T : 15 bar – P _{O2} : 0,6 à 1,1 bar [NH ₄ ⁺] ₀ : 55 mmol L ⁻¹ pH : 11 [5%-Pt/graphite] : 2,8 g L ⁻¹ Q _L : 2,4.10 ⁻⁷ m ³ .s ⁻¹	n O ₂ / n NH ₃ 0,4 0,7	40	99,9	0	n.d.	0,1 25	[38]
		19	67	8			

n.d. : non déterminé

♦ Mécanismes réactionnels

Plusieurs modèles ont été proposés dans la bibliographie pour décrire le mécanisme de la réaction d'OVHC de l'ammoniaque. Le premier en date a été proposé par *Lee et coll.* [43] à la suite de leurs travaux en oxydation de l'ammoniaque sur Ru/Al₂O₃ à 200°C, sous 5 bar d'oxygène et à pH 12. Au cours de la réaction ils observent : une diminution du pH, la formation puis la disparition rapide des nitrites et une accumulation des nitrates dans le réacteur.

Sur la base de ces observations, ces auteurs ont alors proposé le mécanisme suivant :



Avec successivement :

(1) dissociation de l'oxygène adsorbé en 2 espèces oxygénées actives

(2a, b, c) réaction entre l'ammoniac et l'oxygène adsorbé pour former l'acide nitreux

(3) dissociation de l'acide nitreux en proton et ion nitrite

(4) déplacement de l'équilibre $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ au fur et à mesure de l'acidification du milieu

(5) formation d'azote moléculaire par réaction entre ions nitrite et ammonium

(6) et oxydation des ions nitrites en nitrates

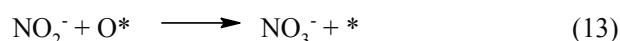
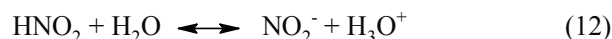
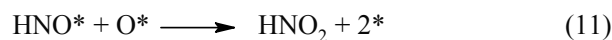
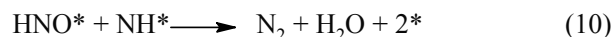
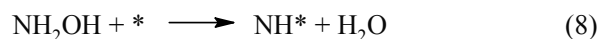
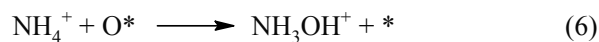
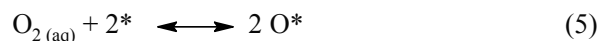
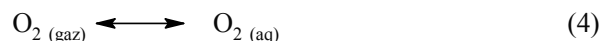
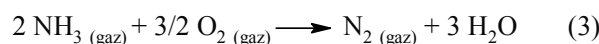
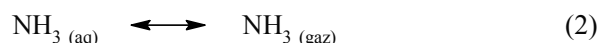
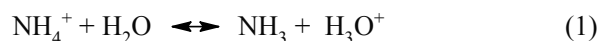
Afin de s'assurer de la faisabilité de l'étape 5, la réaction entre les nitrites et l'ammonium a été réalisée à 200°C, sous 5 bar de O₂ et à un pH de 6. Une conversion et une sélectivité en N₂ toutes deux supérieures à 80% sont obtenues après 1 heure de réaction avec ou sans catalyseur. Cette étape réactionnelle est donc possible.

Qin et coll. [31] ont également proposé un mécanisme pour l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque :



Les trois premières étapes sont identiques à celles proposées par *Lee et coll.* [43]. En revanche, la formation d'azote moléculaire résulterait d'une réaction de surface entre HNO^* et NH^* . Les nitrites seraient formés par dissociation de l'acide nitreux adsorbé (réaction n°6). L'oxydation des nitrites par l'oxygène adsorbé conduirait alors à la formation des nitrates (réaction n°7).

La dernière proposition de mécanisme a été faite par *Oliviero et coll.* [37]. Il fait intervenir l'hydroxylamine qui a de fait été observée à l'état de traces en cours de réaction.



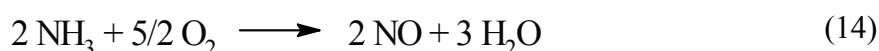
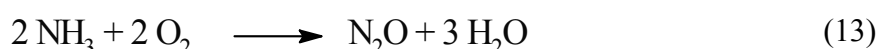
Ce mécanisme prend en compte les réactions d'oxydation de l'ammoniaque pouvant avoir lieu tant en phase liquide (réactions n° 1 et 4-13) qu'en phase gaz (réactions n°2 et 3). L'étape 5 décrit l'activation de l'oxygène à la surface du catalyseur. L'oxydation de l'ammonium par l'oxygène adsorbé au cours de l'étape n°6 mène à la formation de l'hydroxylamine. Les autres étapes (9-13) sont très proches de celles proposées par *Qin et coll.* [31] et font intervenir l'acide nitreux pour expliquer la chute de pH et la formation des nitrites. La formation des nitrates pourrait également avoir lieu en phase homogène selon la réaction $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$.

On peut retenir des mécanismes proposés que l'adsorption de l'oxygène sur le métal est dissociative. La réaction entre l'ammoniaque et l'oxygène adsorbé va conduire à la formation de l'espèce NH^ . Oliviero et coll. vont plus loin en proposant que l'obtention de cet intermédiaire passe par la formation de l'hydroxylamine. NH^* réagirait alors avec l'oxygène adsorbé pour former un deuxième intermédiaire HNO^* . Ce dernier pourrait alors réagir soit avec NH^* pour former le diazote ou bien avec l'oxygène adsorbé pour produire l'acide nitreux. Seuls *Qin et coll.* considèrent que la formation de N_2 est due à la réaction entre l'ammonium et les nitrites en phase homogène. L'acide nitreux va se dissocier pour former des nitrites et libérer des protons induisant un abaissement du pH. Les nitrites vont alors réagir avec l'oxygène adsorbé pour former les nitrates.*

I.4 Oxydation sélective catalytique de l'ammoniac en phase gaz

Une fraction de l'ammoniaque initialement introduite dans le réacteur pouvant être présente en phase gaz, il est apparu intéressant d'analyser la riche bibliographie concernant l'oxydation sélective de l'ammoniac (SCO) en diazote en phase gaz. La recherche bibliographique a toutefois été limitée aux quelques études menées en présence d'eau (au plus proche des conditions d'OVHC) et avec des catalyseurs à base de métaux nobles.

Trois produits sont généralement observés : N_2 , N_2O et NO . Leur formation résulte des réactions (12), (13) et (14).



Armor et coll. [44] ont étudié le platine, le palladium et le rhodium dans l'oxydation de l'ammoniac sous atmosphère sèche ou humide. Le métal est sous forme métallique si il est supporté sur zéolithe ZSM-5 ou oxydée (PtO, PdO, Rh₂O₃) dans le cas de l'alumine. Le mélange gazeux (100 mL min⁻¹) est composé de 1000 ppm de NH₃, 4% de O₂ et d'hélium en complément. La température de réaction est comprise entre 200 et 350°C. Pour les études sous atmosphère humide, la teneur en eau est de 5% par volume.

A 200°C sous atmosphère sèche avec Pt-ZSM-5, la conversion de l'ammoniac est de 99% et la sélectivité en diazote de 71%. Avec PtO/Al₂O₃ dans les mêmes conditions de travail, la conversion est cette fois-ci totale avec une sélectivité en diazote de 82%. Sous atmosphère humide et toujours à 200°C, une légère diminution de la conversion est observée avec Pt-ZSM-5 (94%). Par contre la sélectivité en diazote reste à une valeur similaire à celle obtenue en conditions sèches (72%). Dans le cas de PtO/Al₂O₃ la conversion chute de manière significative en conditions humides (24%) mais la sélectivité en diazote est élevée (92%).

Avec Pd-ZSM-5 sous atmosphère sèche à 200°C, la conversion de l'ammoniaque n'est que de 48% et la sélectivité en diazote de 89%. L'utilisation de PdO/Al₂O₃ dans ces conditions mène également à une faible conversion de l'ammoniaque (18%) mais une sélectivité totale en diazote. En passant sous atmosphère humide mais en gardant une température de 200°C, la conversion de l'ammoniaque diminue comme dans le cas du platine. Ainsi avec Pd-ZSM-5 et PdO/Al₂O₃ La conversion de l'ammoniac atteint respectivement 11 et 5%. La sélectivité en diazote est par contre totale.

Les auteurs expliquent que l'inhibition observée sous atmosphère humide est due à une compétition entre l'ammoniac et l'eau pour s'adsorber sur les sites actifs. Plus la valeur du rapport des constantes d'équilibre d'adsorption eau / ammoniac sera élevée et plus l'inhibition sera importante. Il n'est par contre pas fait mention de l'effet de l'eau sur la sélectivité en diazote. Les résultats obtenus par *Armor et coll.* [44] sont résumés dans le tableau I.9.

Tableau I.9: Oxydation de l'ammoniac sous atmosphère sèche ou humide

Catalyseur	Atmosphère	Conversion NH ₃ (%)	S _{N2} (%) correspondante
Pt-ZSM-5	Sèche	99	71
	Humide	94	72
PtO/Al ₂ O ₃	Sèche	100	82
	Humide	24	92
Pd-ZSM-5	Sèche	48	89
	Humide	11	100
PdO/Al ₂ O ₃	Sèche	18	100
	Humide	5	100

T : 200°C , 1000 ppm NH₃, 4% O₂/He, 0,1 g cata., Q_v : 100 mL min⁻¹, 5% H₂O vol. conditions humides

Olofsson et coll. [45] observent également un effet bénéfique du travail sous atmosphère humide sur la sélectivité en N₂. En effet, en présence d'un catalyseur Pt/CuO/Al₂O₃ à 235°C, la conversion de l'ammoniac est totale (700 ppm NH₃) et la sélectivité en N₂ passe de 84% sous atmosphère sèche à 95% en présence de 8% en volume d'eau.

Conclusions du Chapitre I

Cette revue bibliographique démontre tout l'intérêt de l'oxydation en voie humide catalytique pour le traitement de l'ammoniaque.

Les catalyseurs hétérogènes supportés à base de métaux nobles présentent de nombreux avantages, notamment en termes d'activité et de sélectivité. Le platine est décrit comme le plus actif pour l'oxydation de l'ammoniaque en phase liquide et le palladium comme le plus sélectif en diazote. D'après les résultats disponibles dans la bibliographie, la nature du support n'apparaît pas comme un paramètre clé, même si les catalyseurs supportés sur charbon actif ou TiO₂ sont plus actifs. Malheureusement, aucune proposition n'est faite pour expliquer ces différences et le manque d'informations cohérentes et comparables empêche à ce stade toutes conclusions.

Les paramètres opératoires que sont le pH, la température et la pression partielle en oxygène ont également un impact majeur sur l'activité des catalyseurs et leur sélectivité en diazote. Aucune étude paramétrique complète et systématique, permettant de décorréler les effets, n'a toutefois été réalisée.

Enfin, différents mécanismes ont été proposés pour décrire l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Des différences majeures apparaissent au niveau de l'étape conduisant à la formation de l'azote moléculaire qui aurait lieu soit en phase adsorbée à la surface du catalyseur, soit en phase homogène par réaction entre les ions ammonium et nitrite. L'hydroxylamine est également présentée par certains comme un intermédiaire clé. Une étude approfondie combinant l'analyse en discontinu de la phase liquide et de la phase gaz est toutefois nécessaire pour obtenir plus d'information et valider l'une ou l'autre de ces propositions de mécanisme.

Par ailleurs, cette étude bibliographique a permis de montrer que plusieurs points n'ont pas été abordés ou méritent une étude plus approfondie :

- Les 5 métaux nobles étudiés (platine, palladium, ruthénium, iridium et rhodium) n'ont jamais tous été testés dans les mêmes conditions de travail.
- Il est difficile d'expliquer pourquoi certains supports permettent d'avoir une meilleure activité et/ou sélectivité en diazote.
- Aucune étude ne s'est intéressée à l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs monométalliques sur l'activité catalytique et la sélectivité.
- Les catalyseurs bimétalliques n'ont fait l'objet que deux études. Il peut donc être intéressant de tester d'autres formulations bimétalliques.
- Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'influence des conditions opératoires. Par contre, rares sont ceux qui donnent des valeurs de sélectivités à isoconversion. Il est donc difficile d'identifier les conditions de travail permettant d'avoir la sélectivité en diazote la plus élevée.
- Y a-t-il des étapes supplémentaires au mécanisme réactionnel ? L'hydroxylamine y joue-t-elle effectivement un rôle ?
- L'ammoniac en phase gaz intervient-il dans l'oxydation de l'ammoniaque en phase liquide ? Si oui que se passe-t-il exactement ?

Au cours de ce travail de thèse, chacun des points cités ci-dessus seront abordés. Le but sera d'essayer de déterminer (i) les paramètres influant sur cette réaction et (ii) le mécanisme réactionnel pour au final parvenir à contrôler la sélectivité en diazote.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] L'ammoniac, Encyclopaedia Universalis [En ligne], www.universalis.fr/encyclopedie/ammoniac/, consulté le 22 mars 2013.
- [2] L'ammoniac, Société Chimique de France, [En ligne] www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/ammoniac.html, consulté le 22 mars 2013.
- [3] Société Chimique de France, [En ligne] www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/texnh3.htm, consulté le 22 mars 2013.
- [4] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2013.
- [5] A. DiFrancesco, D. A. Kramer et L. E. Apodaca, Nitrogen—Ammonia Statistics, U.S. Geological Survey, septembre 2008, 2 p.
- [6] M. Bisson, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques sur l'ammoniac, INERIS, 2012, 110 p.
- [7] G. Deronzier, S. Schétrite, Y. Racault, J.-P. Canler, A. Liénard, A. Héduit and P. Duchène, Cemagref, FNDAE n°25, 2001, 80 p.
- [8] Metcalf and Eddy Inc., Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed., McGraw Hill Co., New York, 2003, 1848 p.
- [9] W. Verstraete, S. Philips, Environmental Pollution, vol. 102, S1, 1998, p.717–726.
- [10] K. Egli, J.R. Van der Meer, H. Siegrist, EAWAG news, n°56, 2003, p. 20-21.
- [11] U. van Dongen, M.S.M. Jetten, M.C.M. Loosdrecht, Water Science and Technology, vol. 44, n°1, 2001, p.153–160.
- [12] S. Obaid-Ur-Rehman, S.A. Beg, Journal of Environmental Science and Health: Part A, vol. 25, n°4, 1990, p.343-365
- [13] A. Hedström, Journal of Environmental Engineering, vol. 127, n°8, 2001, p. 673–681.
- [14] M. Rozic, S. Cerjan-Stefanovic, S. Kurajica, V. Vancina, E. Hodzic, Water Research, vol. 34, n°14, 2000, p. 3675–3681.
- [15] S. Baig, P. Mouchet, Techniques de l'ingénieur, W2702, 2010.
- [16] J. Hoigne and H. Bader, Environmental Science & Technology, vol.12, n°1, 1978, p. 79–84.
- [17] P. C. Singer, W. B. Zilli, Water Research, vol. 9, n°2, 1975, p.127-134.
- [18] L. Huang, L. Li, W. Dong, Y. Liu and H. Hou, Environmental Science & Technology, vol.42, n°21, 2008, p. 8070–8075.
- [19] M. Altomare and E. Selli, Catalysis Today, vol. 209, 2013, p.127-133.
- [20] M. A. Brooks, Breakpoint Chlorination as an Alternate Means of Ammonia-Nitrogen Removal at a Water Reclamation Plant, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999, 99 p.

- [21] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 34, n°1, 1995, p. 2–48.
- [22] F. Luck, *Catalysis Today*, vol. 53, n°1, 1999, p.81–91.
- [23] A. Cybulski, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n°12, 2007, p. 4007–4033.
- [24] A. Pintar, *Catalysis Today*, vol. 77, n°4, 2003, p. 451–465.
- [25] K.-H. Kim, S.-K. Ihm, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, n°1, 2011, p. 16–34.
- [26] S.T. Kolaczowski, P. Plucinski, F.J. Beltran, F.J. Rivas, D.B. McLurgh, *Chemical Engineering Journal*, vol.73; 1999, p. 143-160.
- [27] N. Okada, Y. Nakanishi, Y. Halada,, U.S. Patent 4141828, 1977
- [28] S. Imamura, A. Doi and S. Ishida, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 24, n°1, 1985, p. 75–80.
- [29] M. Chakchouk, G. Deiber, J.N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environmental Technology*, vol. 16, n°7, 1995, p.645-655
- [30] S. Kaewpuang-Ngam, K. Inazu, T. Kobayashi, K.-I. Aika, *Water Research*, vol. 38, n°3, 2004, p. 778–782.
- [31] J. Qin and K. Aika, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.16, n°3, 1998, p. 261–268.
- [32] J. Taguchi and T. Okuhara, *Applied Catalysis A: General*, vol. 194, 2000, p. 89–97.
- [33] C.-M. Hung, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, 2009, p. 1314–1320
- [34] C.-M. Hung, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, 2009, p.180–186.
- [35] V. Fontanier, S. Zalouk, S. Barbati, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, n°3, 2008, p. 2849–2854
- [36] S. Cao, G. Chen, X. Hu and P. L. Yue, *Catalysis Today* , vol. 88, 2003, p.37–47.
- [37] L. Oliviero, *Manuscrit de thèse, Université de Poitiers, N° 2001POIT2291*, 2001
J. Barbier Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catalysis Today*, vol.75, 2002, p. 29-34
- [38] R. Ukropec, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, R.A. van Santen, *Applied Catalysis B:Environmental*, vol. 23, n°1, 1999, p.45–57
- [39] C.-M. Hung, *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol. 30, n°6, 2007, p. 977–981.
- [40] H. Takayama, J. Qin, K. Inazu, K. Aika, *Chemistry Letters*, vol. 5, 1999, p. 377-378.
- [41] D. K. Lee, *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n°24, 2003, p. 5745–5749.
- [42] M. Bernardi, *Manuscrit de thèse, Université Lyon1, N°. 166-2008*, 2008.
M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 128, 2012, p. 64-71.
- [43] D. K. Lee, J. S. Cho and W. L. Yoon, *Chemosphere*, vol. 61, n°4, 2005, p. 573–578.

[44] Y. Li and J. N. Armor, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 13, n°2, 1997, p. 131–139.

[45] G. Olofsson, L. Reinewallenberg and A. Andersson, *Journal of Catalysis*, vol. 230, n°1, 2005, p. 1–13.

CHAPITRE II :

PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. L'hydroxyde d'ammonium

L'hydroxyde d'ammonium a été choisi comme composé modèle. Ce dernier a été préféré aux sels d'ammonium du type chlorure, sulfate ou bien acétate d'ammonium afin d'écarter tout effet du contre-ion dans la réaction d'oxydation. La concentration en ammoniacque a été fixée à 60 mmol L^{-1} hormis pour certaines études spécifiques. Les solutions de travail ont été préparées par dilution de solutions commerciales d'ammoniacque dans l'eau ultra-pure. Le tableau II.1 résume les caractéristiques des solutions d'ammoniacque commerciales. Le pH de la solution ainsi préparée est de 11 à 20°C .

Tableau II.1 : Caractéristiques des solutions aqueuses d'ammoniacque commerciales

Produit	Fournisseur	% pds NH_3	M, g mol^{-1}	Densité
Ammoniacque	Sigma-Aldrich	28-30%	35.05	0,890

Afin de minimiser la volatilisation de l'ammoniacque concentrée au fur et à mesure au cours du temps, des conditionnements de solutions mères d'ammoniacque commerciales de 25 mL seulement ont été utilisés. De même, une nouvelle solution de travail d'ammoniacque diluée est préparée toutes les 2-3 semaines pour s'assurer d'une concentration d'ammoniacque comparable pour l'ensemble des essais.

II.2. Préparation des catalyseurs

II.2.1 Supports commerciaux

Quatre supports commerciaux ont été retenus : l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, la cérine et un oxyde mixte cérine-zircone. Ces quatre oxydes minéraux présentent l'intérêt d'être stables dans les conditions d'oxydation en voie humide. Le tableau II.2 rassemble les caractéristiques de chacun de ces supports. Les diffractogrammes des supports sont présentés figure II.1.

Tableau II.2. : Caractéristiques des supports commerciaux utilisés

Support	Fournisseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	pH_{pcn}	Volume mouillable (mL g^{-1})
TiO ₂ DT-51	Millenium	96	3	1,0
ZrO ₂	Melcat Chemical	74	5	0,5
CeO ₂ HSA5	Rhodia	263	8	-
CeZrO ₂ (70-30)	Rhodia	140	8	-

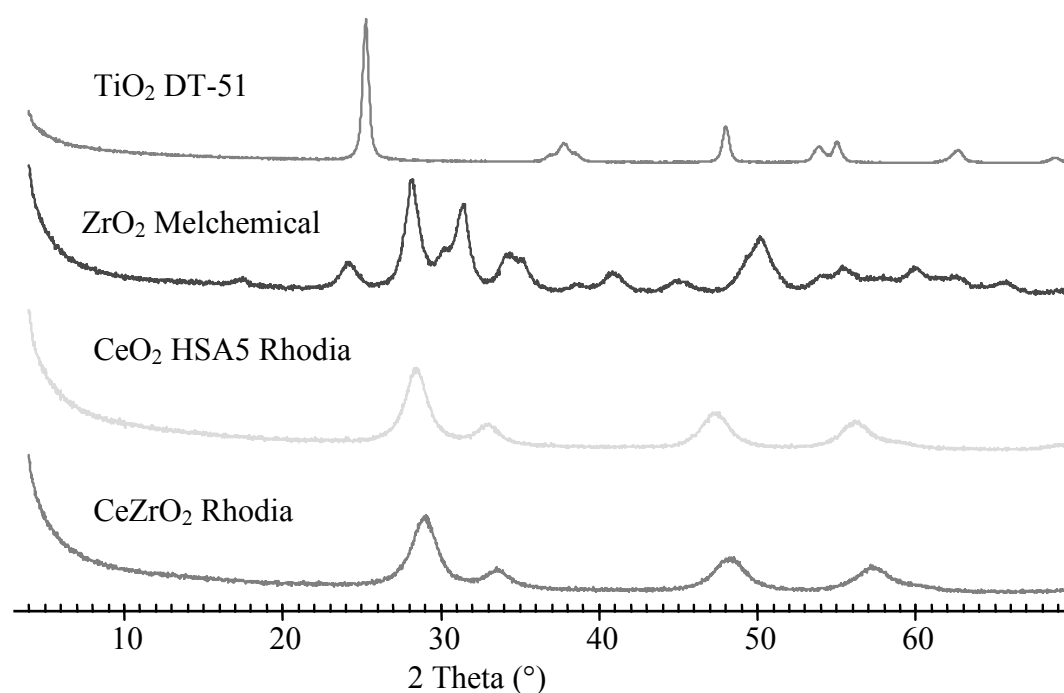


Figure II.1. : Diffractogrammes des supports commerciaux utilisés

Le dioxyde de titane est composé d'une seule phase qui est l'anatase. La zircone est composée d'une phase monoclinique qui est majoritaire et d'une phase tétragonale. Il peut toutefois être noté qu'à l'issue du dépôt de la phase métallique, seule la phase monoclinique est détectée en DRX. La cérine et l'oxyde mixte de cérine-zircone sont composés respectivement d'une phase cubique et quadratique.

Par ailleurs, la cérine et l'oxyde mixte cérine-zircone commerciaux contenant encore des résidus de préparation (nitrates), les traitements suivants ont été réalisés :

- lavages à l'eau industrielle et filtrations sous pression réduite jusqu'à atteindre un pH neutre

- calcination sous air (6 L h^{-1}) à 400°C pendant 3 h après une montée de température de 2°C min^{-1} .

Le pH au point de charge nulle (pH_{pcn}) est le pH où la charge en surface du support est globalement nulle. Pour cette mesure, un double titrage est réalisé en utilisant une solution de HCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et une autre solution de NaOH à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + NaCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dans un premier temps, 100 mL de la solution de NaOH+NaCl seule sont dosés avec HCl. Puis, un second dosage par HCl est effectué cette fois-ci après ajout de un gramme de support à la solution de NaOH + NaCl. L'intersection des deux courbes de titrage correspond à la valeur du pH_{pcn} [1].

II.2.2 Phases actives

Les caractéristiques des précurseurs métalliques utilisés dans ce travail sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. : Caractéristiques des précurseurs métalliques

Précurseur	Fournisseur	Etat	% pds métal
H_2PtCl_6	Alfa-Aesar	Solide	40
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	Alfa-Aesar	Solide	50
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	Alfa-Aesar	Solide	32
IrCl_3	Alfa-Aesar	Solide	60
RhCl_3	Alfa-Aesar	Solide	39
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	Liquide	3,5

II.2.3 Dépôt de la phase active et prétraitement

Les catalyseurs à base de platine, de palladium et d'iridium ont été préparés par différentes voies d'imprégnation. Dans le cas du ruthénium, seule l'imprégnation à humidité naissante a été utilisée pour s'assurer d'un dépôt total. En effet, lors de l'analyse élémentaire, il est nécessaire de procéder à une attaque acide (mélange HF+ H_2SO_4 + eau régale) afin de solubiliser le catalyseur avant de pouvoir doser le métal. Or, dans le cas du ruthénium, cette

attaque acide conduit à la formation de RuO_2 qui est insoluble. Pour ce qui est du rhodium, les études se sont limitées à un catalyseur préparé par imprégnation en voie humide.

♦ **Imprégnation en voie humide (IVH) [2]**

La masse de support commercial désirée et 8 mL d'eau ultra pure par gramme de support sont introduits dans un ballon. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 15 minutes puis la solution de précurseur métallique à 10 g L^{-1} en métal est introduite goutte à goutte sous agitation. La préparation est maintenue sous agitation pendant 2 heures avant d'évaporer l'eau sous pression réduite à l'aide d'un Rotavapor (20 mbar – 50°C). Le solide est alors séché une nuit à l'étuve à 100°C .

♦ **Imprégnation à humidité naissante (IHN)**

Le support est imprégné goutte à goutte avec un volume de solution aqueuse de précurseur métallique juste égal à son volume mouillable (V_{poreux} : $0,98 \text{ mL/g}$ pour TiO_2 et 0.5 mL/g pour ZrO_2). Ce volume correspond à la quantité d'eau nécessaire pour mouiller complètement un gramme de support. Ce volume est déterminé par ajout contrôlé d'eau jusqu'à former une pâte adhérent aux parois du récipient sans excès d'eau. Le support imprégné est ensuite placé à l'étuve une nuit à 100°C .

♦ **Dépôt-précipitation avec l'ammoniaque (DP_{NH_3}) [3]**

Le ballon tricol est équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre. La masse de support désirée, 200 mL d'eau ultra pure par gramme de support et la solution de précurseur métallique ($< 0,1 \text{ g L}^{-1}$ en métal) sont mélangés. La solution d'ammoniaque à 25% pds est ensuite coulée très lentement goutte à goutte sous agitation vigoureuse jusqu'à atteindre un pH de 10. Le mélange est alors chauffé à 60°C durant 2 heures sous agitation. Après refroidissement, le solide est filtré puis lavé avec de l'eau ultra-pure ou de l'ammoniaque. Il est enfin séché une nuit à l'étuve à 100°C .

♦ **Dépôt-précipitation à l'urée (DPU) [4]**

Pour cette préparation, le même montage que celui présenté lors du dépôt précipitation à l'ammoniaque est utilisé. Le support est mélangé à 30 mL d'eau ultra-pure par gramme de

support, la solution d'urée (12 g L^{-1}) et la solution aqueuse de précurseur métallique ($0,3 \text{ g}_{\text{métal}} \text{ L}^{-1}$). Le tout est placé sous agitation pendant 2h30 et chauffé à 80°C afin d'initier l'hydrolyse de l'urée en ammoniac. Après refroidissement, le mélange est filtré, lavé une fois à l'ammoniac pour éliminer les ions chlorures et éviter le frittage des particules métalliques lors du prétraitement puis deux fois à l'eau. Le solide imprégné est finalement séché une nuit à l'étuve à 100°C .

♦ Catalyseurs bimétalliques

La préparation des catalyseurs bimétalliques suit les mêmes procédures que celles utilisées pour les catalyseurs monométalliques. Dans le cas de l'imprégnation à humidité naissante, l'imprégnation des métaux se fait de manière successive (imprégnation métal n°1, séchage, imprégnation métal n°2, séchage). Au contraire, pour le dépôt-précipitation et l'imprégnation en voie humide, l'imprégnation des deux métaux se fait simultanément (imprégnation du mélange des deux sels métalliques, séchage).

♦ Prétraitement des catalyseurs

Une fois l'imprégnation terminée, une étape de réduction ou d'oxydation est nécessaire afin de décomposer l'ensemble des précurseurs utilisés et d'obtenir le catalyseur sous sa forme la plus active. Ce traitement se fait dans une cellule dédiée (figure II.2). Dans le cas de la calcination, l'air est directement mis en circulation dans la cellule (30 mL.min^{-1}) et la programmation de température est lancée (figure II.3). Pour la réduction sous hydrogène, il est nécessaire de purger la cellule à l'argon (30 mL min^{-1}) pendant 30 minutes à température ambiante afin d'éliminer toutes traces d'oxygène. L'hydrogène est alors mis en circulation (30 mL min^{-1}) et le programme de température est démarré. Lorsque la réduction est terminée et après retour à température ambiante, une nouvelle purge à l'argon (30 mL.min^{-1}) est réalisée pendant 30 minutes. Une passivation sous un mélange O_2/N_2 (1/99 vol.) est enfin effectuée pendant 30 minutes (30 mL.min^{-1}). La passivation conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde en surface du métal qui évite une ré-oxydation violente et à cœur du métal lors de la remise à l'air.

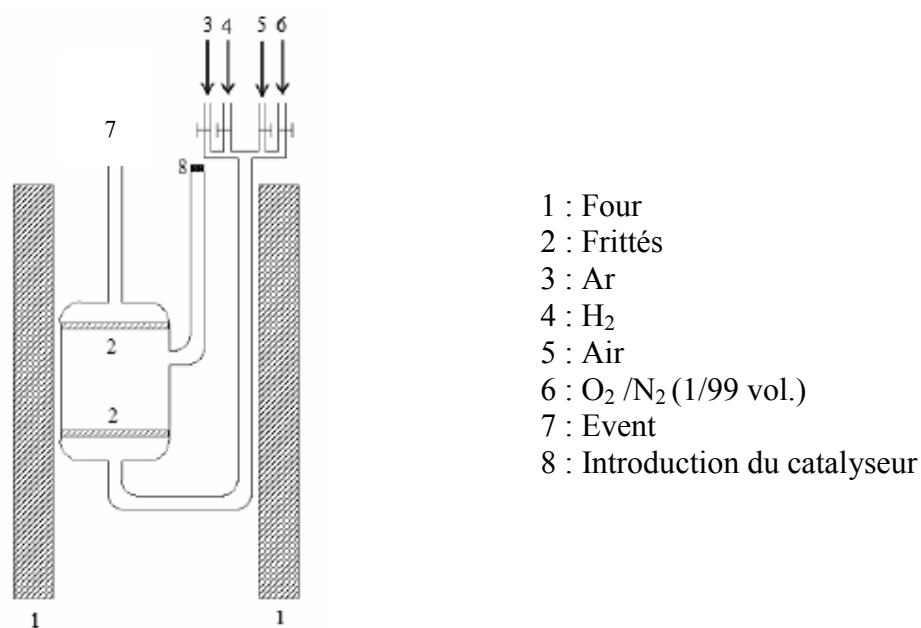


Figure II.2 : Cellule de prétraitement

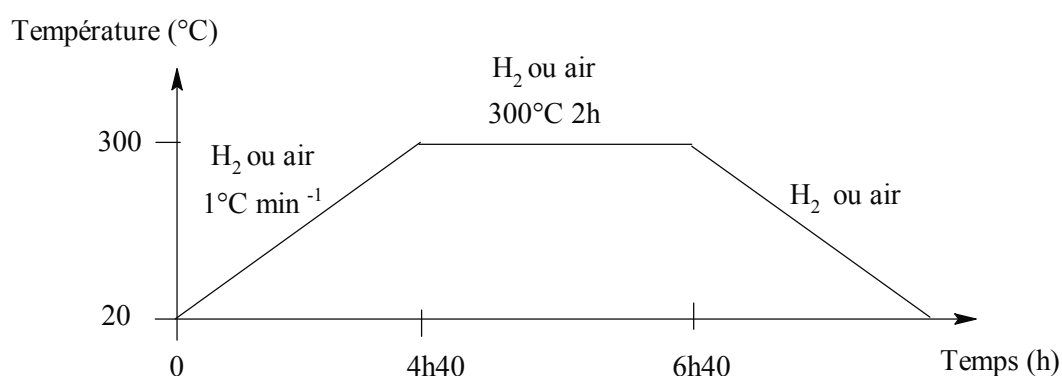


Figure II.3 : Programmation de température au cours du prétraitement

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1 Analyse ICP-OES

L'analyse ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est utilisée pour déterminer la teneur en métal de chaque catalyseur et détecter une éventuelle lixiviation du métal en solution. Ces analyses sont réalisées par le service Analyses de l'IRCELYON. Le catalyseur est préalablement minéralisé avec un mélange H₂SO₄+Eau

régle + HF. Le tout est ensuite évaporé puis repris avec HCl. L'échantillon liquide est alors introduit dans l'ICP sous forme d'aérosol à l'aide d'un vecteur d'Argon. Celui-ci est dirigé vers le plasma, où la température est proche de 10000°C. A cette température, tous les éléments (atomes, ions...) sont excités thermiquement et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de lumière sous la forme de raies caractéristiques de l'élément. L'intensité de chaque raie est proportionnelle à la concentration de l'élément (Loi de Beer-Lambert). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON.

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est utilisée afin d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon et de déterminer la taille des cristallites de chacune des phases présentes dans l'échantillon. Cette technique est basée sur la loi de Bragg :

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

avec

d = distance inter-réticulaire exprimée en mètre (distance entre 2 plans cristallographiques)

θ = demi-angle de diffraction exprimé en degré (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

n = ordre de réflexion (nombre entier)

λ = longueur d'onde des rayons X exprimée en mètre

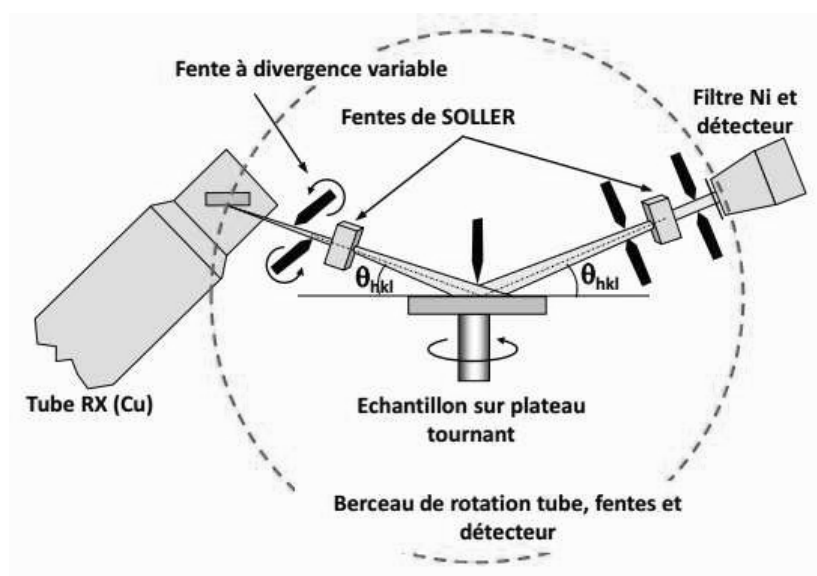


Figure II.4 : Schéma d'un diffractomètre à rayons X

Le diffractomètre utilisé est un appareillage Bruker D8 Advance A25 équipé d'un passeur d'échantillons à 60 positions. Le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles généré par une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{Cu } K\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$) passe par une fente de divergence puis une fente de Sollér avant d'irradier l'échantillon. Ce système de fentes est utilisé afin de limiter les divergences du faisceau incident (axiale et radiale). Le faisceau diffracté passe à son tour par une fente de Sollér et une fente de divergence avant d'atteindre un filtre de nickel puis le détecteur. Le filtre de nickel permet d'éliminer la raie K_{β} provenant de l'anticathode en cuivre. Le détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté pour chaque position angulaire. L'enregistrement réalisé (diffractogramme) donne l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. La taille des cristallites métalliques est déterminée à l'aide de la formule de Scherrer (1) ou bien par affinement Rietveld.

$$L_{hkl} = K \lambda / [\beta \cos (2\theta / 2)] \quad (1)$$

avec :

L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) exprimée en mètre

K : constante

λ : longueur d'onde du faisceau monochromatique incident exprimée en mètre

β : largeur intégrale de la raie en radians

θ : angle de Bragg au sommet de la raie en radians

II.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet une observation directe des particules métalliques. La distribution en taille de ces particules peut ainsi être établie et la dispersion de la phase métallique peut être calculée. L'appareil utilisé pour cette analyse est un JEOL 2010. Le faisceau d'électrons est produit par chauffage d'un filament de LaB_6 puis accéléré sous une tension de 200 kV. Ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques. Les électrons ayant traversé l'échantillon (faisceau transmis) sont alors focalisés sur un écran fluorescent. Une caméra CCD permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon étudié.

Les échantillons peuvent être préparés de 2 manières différentes :

○ Observation directe

Le catalyseur est mis en suspension dans une solution d'éthanol puis dispersé aux ultrasons. Une goutte de la suspension est alors déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un mince film de carbone. La grille est alors séchée sous une lampe infrarouge.

○ Réplique extractive

Cette technique est utilisée lorsque l'échantillon est massif et/ou que le contraste entre le métal et le support est trop faible (numéros atomiques proches). Quelques grains d'échantillon sont mis en suspension dans l'éthanol et déposés sur une lamelle de mica. Après séchage, un film de carbone est déposé sur la lamelle. La lamelle recouverte de carbone est alors plongée dans une solution contenant de l'eau, de l'acide fluorhydrique et de l'acétone afin de dissoudre le support et de ne conserver que les particules métalliques déposées sur le film de carbone. Le tout est alors placé sur une grille en cuivre.

II.3.4 Texture

La surface spécifique des supports est déterminée par adsorption-désorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-196°C). Une désorption de l'échantillon est réalisée au préalable à 350°C et sous vide (10^{-2} Pa) pendant 3 heures afin d'avoir un solide parfaitement dégazé (hydrocarbures adsorbés, eau...). Les mesures sont réalisées à l'aide de l'appareil ASAP 2020 de Micrometrics. Les résultats sont interprétés à l'aide de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller qui repose sur l'équation (2).

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \frac{1}{c V_M} + \frac{(c-1) P}{c V_M P^\circ} \quad (2)$$

avec :

P : pression d'adsorption

c : constante

P : pression de saturation

V : volume de gaz adsorbé

V_M : volume équivalent à une monocouche de gaz adsorbée à la surface du solide

Les déterminations du coefficient directeur ainsi que de l'ordonnée à l'origine grâce au tracé de $P/[V(P^\circ - P)]$ en fonction de P/P° permettent d'accéder à la valeur de V_M . La surface totale du support est alors déduite en utilisant la relation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{)} = 4,35 \times V_M$$

Cette surface rapportée à la masse de support dégazé utilisée lors de l'analyse est appelée surface spécifique. Elle est exprimée en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

II.3.5 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X permet d'obtenir des informations sur la composition chimique (nature des éléments présents, état d'oxydation) en surface d'un matériau (profondeur d'analyse : quelques nm). L'échantillon placé sous ultra haut vide est irradié avec un faisceau de rayons X monochromatiques de faible énergie ($h\nu = 1\text{-}2 \text{ keV}$). Sous l'impact du faisceau, des électrons de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ sont éjectés du solide (schéma de photo excitation figure II.5). Les photoélectrons émis sont alors collectés au niveau du détecteur afin de mesurer leur énergie cinétique. L'énergie de liaison, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments, peut ainsi être déduite grâce à la relation de conservation de l'énergie : $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$. Le tracé du spectre XPS est effectué en reportant en abscisse l'énergie de liaison et en ordonnée le nombre de photoélectrons collectés par le détecteur. L'état chimique de l'élément est renseigné par la position en énergie des photopics. Une analyse semi-quantitative peut également être réalisée à partir de l'aire de chaque photopic.

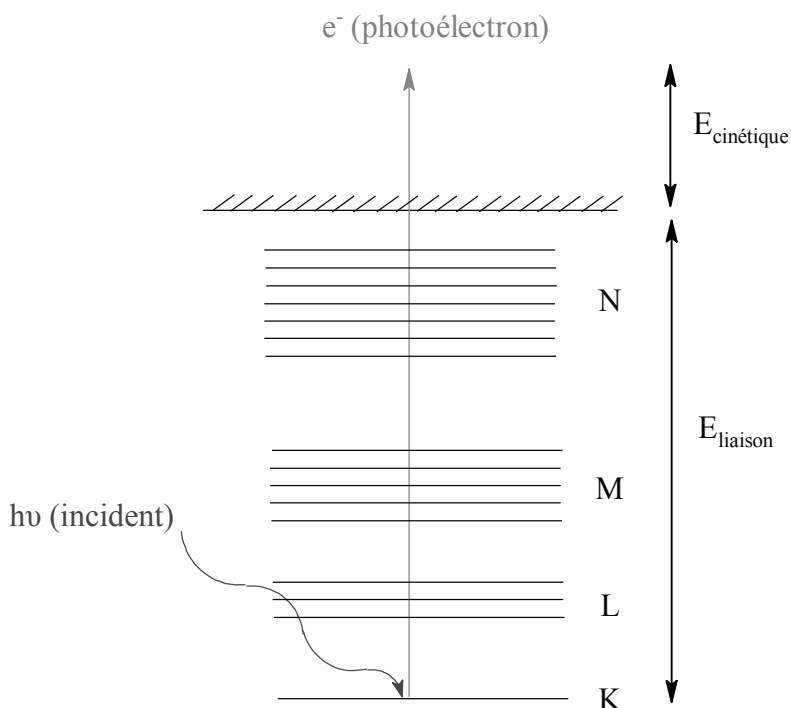


Figure II.5 : Schéma de photoexcitation

II.4. Tests catalytiques

II.4.1 Description du réacteur

L'Oxydation par Voie Humide Catalytique (OVHC) de l'ammoniaque a été réalisée en réacteur fermé (autoclave) fait d'Hastelloy C22 dont la composition est détaillée dans le tableau II.4. L'intérêt de ce type d'alliage est sa grande résistance à la corrosion dans les conditions d'OVH.

Tableau II.4 : Composition de l'Hastelloy C22

Elément	Ni	Co	Cr	Mo	W	Mn	Fe	V
% pds	56	2.5	22	13	3	0.5	3	0.3

Le réacteur est schématisé sur la figure II.6.

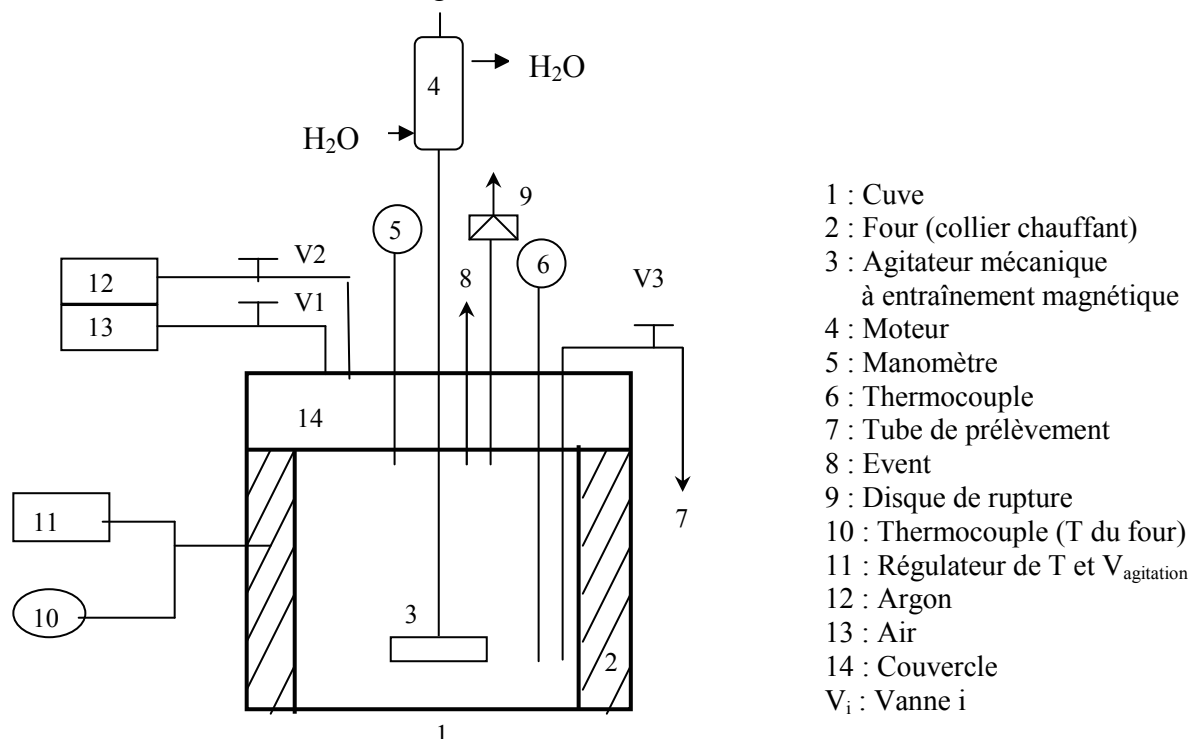


Figure II.6 : Schéma du réacteur

Le réacteur, d'un volume total de 280 mL, est fermé à l'aide de 8 vis et rendu étanche à l'aide d'un joint en téflon graphité. L'agitation du milieu réactionnel est assurée par l'intermédiaire d'une tourelle d'agitation à entraînement magnétique (4) refroidie en continu par circulation d'eau et d'une hélice de type Rushton (3). Le chauffage est assuré par un collier en céramique (2) et contrôlé par un programmeur – régulateur de température (11). La température et la pression dans le réacteur sont mesurées à l'aide d'un thermocouple de type K inséré dans un doigt de gant (6) et d'un manomètre (domaine : 0-100 bar, précision : 2 bar) (5). Un tube de prélèvement plongeant (7) et un évent (8) sont également présents et permettent respectivement de soutirer des échantillons liquides en cours de réaction et de dépressuriser le réacteur en fin de réaction.

Le réacteur est également muni de divers systèmes de sécurité :

- Un disque de rupture (9) éprouvé à 70 bar pour se protéger de toutes les surpressions accidentelles.
- Une alarme de sécurité sur le four pour éviter toute surchauffe.
- Une sécurité d'eau qui stoppe la tourelle d'agitation et le chauffage.

II.4.2 Mode opératoire

Pour chaque test, 150 mL d'une solution d'ammoniaque (60 mmol L^{-1}) sont mélangés avec la masse désirée de catalyseur. Trois purges à l'argon et sous agitation sont réalisées afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans le réacteur. Ce dernier est alors pressurisé sous 4 bar d'argon puis chauffé à 200°C . La pressurisation sous 4 bar d'argon est nécessaire pour éviter toute évaporation de la phase liquide lors de la montée en température. Lorsque la température de 200°C est atteinte, l'air reconstitué ($20\% \text{ O}_2 + 80\% \text{ N}_2 \text{ vol.}$) est ajouté jusqu'à atteindre la pression désirée, c'est le temps zéro de la réaction. La pression totale (P_t) dans le réacteur correspond alors à la somme des pressions partielles suivante : $P_t = P_{\text{Ar}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{NH}_3}$. Des échantillons liquides de 1 à 2 mL sont prélevés à intervalles de temps réguliers dans des tubes en polypropylène pour mesurer l'azote total et doser par chromatographie ionique les différentes espèces en présence. Au cours des prélèvements, une légère dépressurisation est parfois observée. Un ajout de gaz (air ou argon) est alors réalisé afin de réajuster la pression totale. En fin de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à 25°C , la phase gaz est évacuée puis le milieu réactionnel est filtré. Le filtrat et le catalyseur sont alors récupérés séparément.

II.5. Techniques analytiques

II.5.1 Chromatographie ionique

Cette technique permet une quantification rapide et précise des ions en solution (ammonium, nitrites et nitrates). Le schéma de principe est représenté sur la figure II.7. L'appareil utilisé (Metrohm 881 IC Pro) est constitué de 2 dosinos (cation et anion) permettant la préparation des éluants de travail, d'un passeur d'échantillon de 36 emplacements (863 Compact Autosampler) et de deux modules d'analyse cation et anion.

Chaque module d'analyse est constitué d'une pompe haute pression, d'un système d'injection ($20\mu\text{L}$), d'une colonne séparative et d'un détecteur conductimétrique. L'unité d'analyse anion possède également un supprimeur anionique qui permet d'éliminer le signal dû aux ions propres à l'éluant avant le passage dans le détecteur afin d'accroître la sensibilité de la mesure. Ce supprimeur est composé de 3 capillaires qui sont tour à tour utilisés pour

l'analyse de l'échantillon, lavés avec de l'eau ultra pure et régénérés avec une solution de H_2SO_4 diluée.

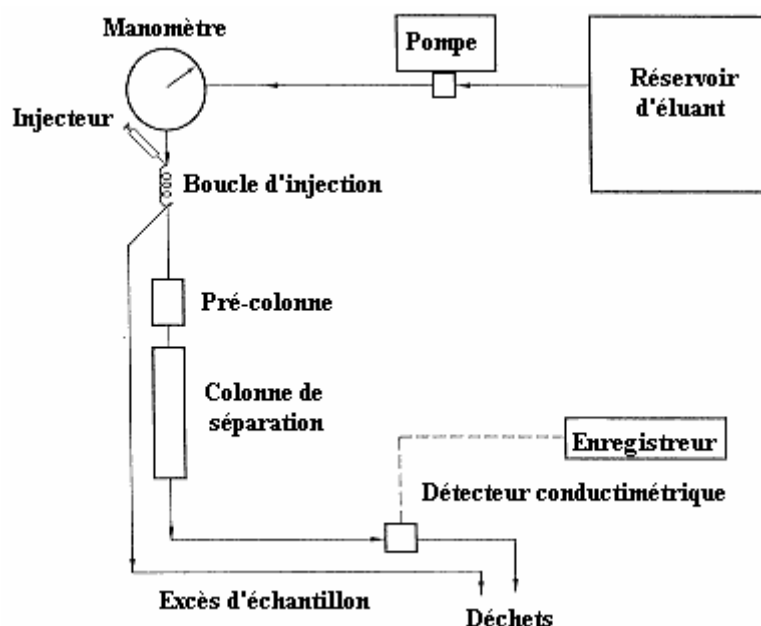


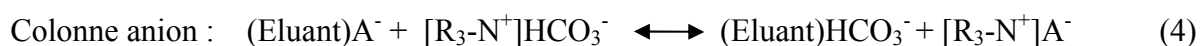
Figure II.7 : Schéma de principe de l'analyse par chromatographie ionique

Les caractéristiques des modules anion/cation et les conditions d'analyse sont résumées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Conditions d'analyse en chromatographie ionique

	Cations	Anions
Colonne	Metrosep C4 150/4.0	Metrosep A Supp 5 150/4.0
Phase stationnaire	Gel de silice avec groupes carboxyliques	Alcool polyvinylique avec ammonium quaternaire
Composition de l'éluant	HNO_3 ($1,7 \text{ mmol L}^{-1}$) + acide dipicholinique ($0,7 \text{ mmol L}^{-1}$)	Na_2CO_3 ($3,2 \text{ mmol L}^{-1}$) + $NaHCO_3$ (1 mmol L^{-1})
Débit de l'éluant	$0,9 \text{ mL min}^{-1}$	$0,7 \text{ mL min}^{-1}$
Pression de travail	6 MPa	9 MPa

La rétention des ions sur la phase stationnaire est régie par les équilibres décrits ci-dessous (Equations (3) et (4)). Leur ordre d'élution sera dicté par leur taille ainsi que leur charge électrique.



L'étalonnage de l'ion ammonium est réalisé avec des solutions de chlorure d'ammonium dont la concentration varie entre 1 et 10 mg L⁻¹. Pour les anions, des solutions de nitrite et nitrate de sodium sont utilisées (même gamme de concentrations).

II.5.2 Azote total

La mesure de l'azote total est réalisée sur un analyseur de carbone organique total de marque Shimadzu modèle TOC-V_{CSH} équipé d'un module d'analyse d'azote total TNM-1 et d'un passeur automatique d'échantillons ASI-V.

Les composés azotés (ammonium, nitrite, nitrate,...) sont transformés en NO par combustion dans un four à 720°C sous flux d'air en présence d'un catalyseur Pt/Al₂O₃. Le gaz produit est alors refroidi puis asséché. NO va ensuite réagir avec l'ozone produit par un générateur pour former du NO₂ à l'état excité (NO₂*). NO₂* retourne spontanément à son état fondamental (NO₂) en libérant un photon. La détection par chimiluminescence permet de relier la quantité de photons émise à l'azote total contenu dans l'échantillon. L'appareil utilisé est schématisé sur la figure II.8.

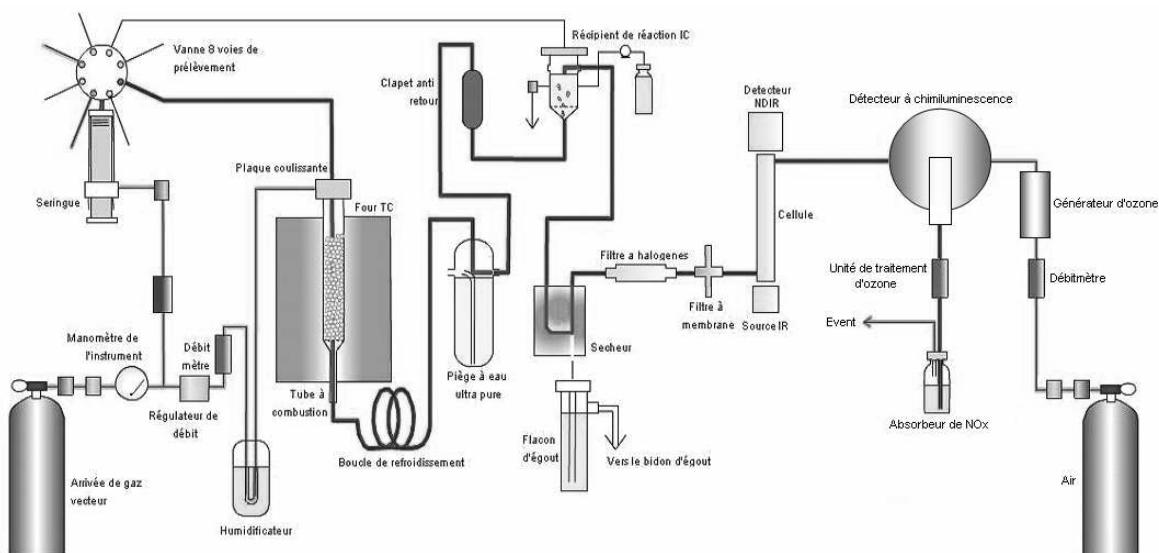


Figure II.8 : Schéma de l'analyseur de carbone organique avec module azote

II.5.3 pH

Le pH de chaque échantillon prélevé est mesuré à l'aide d'une électrode constituée d'un fil d'argent plongeant dans une solution saturée de chlorure d'argent - chlorure de potassium et d'une cellule pH M240 de Radiometer. Le pH permet de suivre l'évolution de la réaction. La disparition de l'ammoniaque dans le milieu se traduit par une chute du pH et l'accumulation des nitrates par un pH acide.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] H. Moriwaki, Y. Yoshikawa, T. Morimoto, Langmuir, vol. 6, n°4, 1990, p. 847-850.
- [2] J. Mikulová, S. Rossignol, J. Barbier Jr, D. Mesnard, C. Kappenstein, D. Duprez, Applied Catalysis B, vol. 72, 2007, p. 1-10.
- [3] N.D. Tran, Manuscrit de thèse, Université Lyon 1, N° 219-2008, 2008
N.D. Tran, M. Besson, C. Descorme, K. Fajerwerg, C. Louis, Catalysis Communications, Vol. 16, n°1, 2011, p.98-102.
- [4] C. Cellier, S. Lambert, C. Lahousse, J.-P. Pirard, P. Grange, E. Gaigneaux, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 162, 2006, p. 465-472.

Chapitre III

**Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque en
présence de catalyseurs métalliques supportés :
influence de la nature du métal noble.**

L'analyse de la bibliographie présentée au chapitre I a montré que l'ammoniaque est une molécule réfractaire à l'oxydation. Sa conversion par Oxydation en Voie Humide (OVH) requiert des températures de réaction supérieures à 170°C et nécessite l'utilisation d'un catalyseur (OVHC). La plupart des travaux cités dans le chapitre I montrent que les catalyseurs à base de métaux nobles sont plus actifs et plus sélectifs en azote moléculaire (N₂) que les catalyseurs à base de métaux de transition. Bien que cinq métaux nobles (platine, palladium, ruthénium, iridium et rhodium) aient déjà été testés dans l'OVHC de l'ammoniaque, la comparaison de leurs performances en terme d'activité et de sélectivité est délicate compte tenu notamment de la variabilité des conditions opératoires appliquées. Ce chapitre propose donc une étude systématique permettant à la fois (i) une comparaison directe des performances des différentes formulations catalytiques et (ii) une meilleure compréhension des spécificités de chaque catalyseur en terme d'activité et de sélectivité.

III.1 Conditions réactionnelles

Les différents essais ont été réalisés dans le réacteur et en suivant le protocole expérimental décrit aux paragraphes II.4.1 et II.4.2. Les conditions opératoires standards sont résumées dans le tableau III.1 ci-dessous.

Tableau III.1 : Conditions opératoires standards de l'OVHC de l'ammoniaque

Concentration en NH ₃	60 mmol L ⁻¹
Volume de solution	150 mL
Température	200°C
Vitesse d'agitation	1200 tr min ⁻¹
Pression totale	50 bar
Pression partielle en air	34 bar
Pression partielle en O ₂	6,8 bar
Masse de catalyseur	0,6 g
Temps de réaction	6 h

III.2 Essais à blanc

Des essais à blanc ont été réalisés en absence de catalyseur. Les résultats sont présentés sur la figure III.1. Le point à $t = -60$ minutes correspond à la concentration nominale de la solution d'ammoniaque, juste avant le chauffage du réacteur. Le point $t = 0$ minutes correspond au démarrage de la réaction avec la pressurisation du réacteur sous air à la température de la réaction (200°C). Au cours de la montée en température, la concentration d'ammoniaque en phase liquide passe de 60 à 53 mmol L^{-1} . La fraction « manquante » (7 mmol L^{-1}) a été vaporisée. Après pressurisation (t_0), la concentration en ammoniaque reste quasiment stable à 50 mmol L^{-1} . L'évolution de la concentration en ammoniaque sous pression d'air ou d'argon est rigoureusement la même. En l'absence de catalyseur, l'ammoniaque n'est donc pas oxydée, conformément à ce qui est décrit dans la bibliographie.

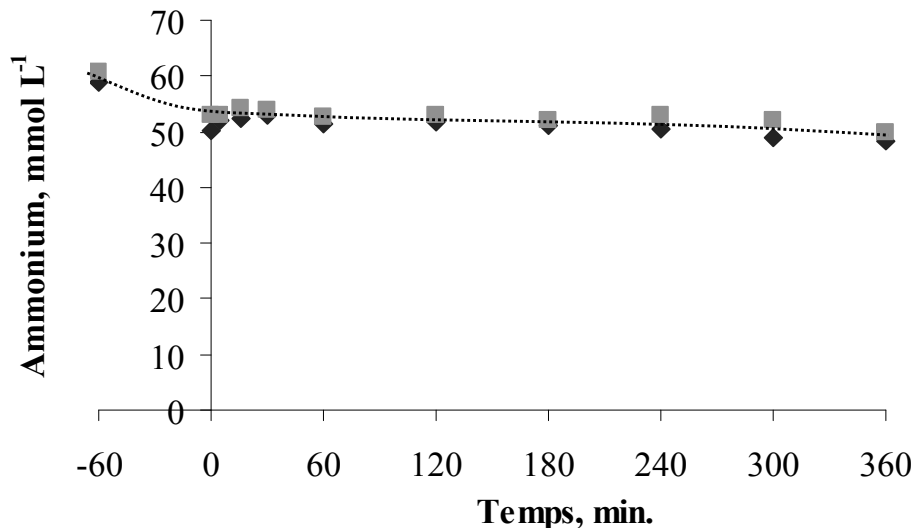


Figure III.1 : OVH de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, 200°C , $P_t= 50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=6,8 \text{ bar}$) en l'absence de catalyseur sous argon (bleu) ou sous air (rose).

Des essais complémentaires ont également été réalisés en présence des supports TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 et CeZrO_2 seuls afin d'évaluer leur possible influence sur la réaction d'oxydation. Les résultats obtenus en présence de 0,6 g de chacun des supports utilisés ultérieurement sont rassemblés sur la figure III.2.

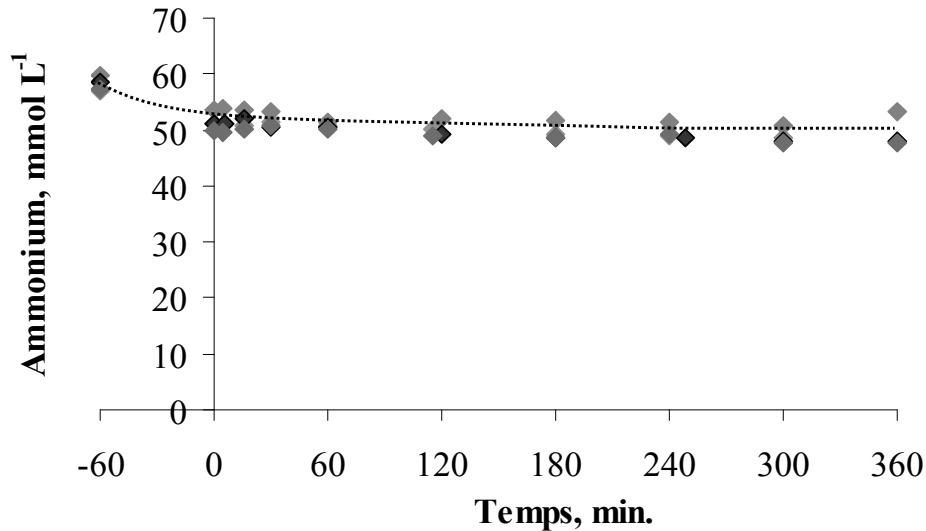


Figure III.2 : OVHC de ammoniaque ($pH_{ini}=11$, 200°C , $P_t= 50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=6,8 \text{ bar}$) en présence de 0,6 g de TiO_2 (vert), ZrO_2 (rose), CeO_2 (noir) et CeZrO_2 (rouge).

Quel que soit le support utilisé la concentration en ammoniaque s'établit à 50 mmol L^{-1} à $t = 0$ minutes et reste stable tout au long de l'expérience. Les supports seuls n'ont donc dans ces conditions aucune activité catalytique. Par ailleurs, il peut être noté qu'aucune adsorption d'ammoniaque n'est détectable à la surface de ces supports.

III.3 Modélisation des équilibres liquide – vapeur dans le réacteur

Le dosage par chromatographie ionique des espèces azotées présentes en phase liquide lors des essais à blanc à 200°C a montré qu'une fraction d'ammoniac se trouvait vraisemblablement dans le ciel gazeux (vaporisation). Une étude thermodynamique a donc été réalisée afin de retrouver par le calcul les concentrations d'ammoniac dans chacune des phases dans la gamme de température $25\text{-}300^{\circ}\text{C}$.

Expérimentalement, un volume $V_{\text{liq,exp}} = 150 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniaque de concentration initiale $C_{0,\text{exp}} = 60 \text{ mmol L}^{-1}$ est introduit dans l'autoclave (273 mL) à $T=25^{\circ}\text{C}$. A la fermeture de l'autoclave une atmosphère d'air est donc présente dans le volume du ciel gazeux $V_{\text{v,exp}} = 123 \text{ mL}$. Le but de ces calculs est d'estimer théoriquement à une température T , comprise entre 25 et 300°C , (i) la composition de la phase liquide en ammoniac $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$ et en ions ammonium $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ et (ii) la composition de la phase vapeur en ammoniac $[\text{NH}_3]_{\text{v}}$.

La solution binaire réelle $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ est infiniment diluée en ammoniaque puisque $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$. De ce fait, la vapeur d'eau en équilibre avec son liquide suit la loi de Raoult et sa pression de vapeur saturante est donnée par la loi empirique de Duperray.

$$P_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \left(\frac{T(^{\circ}\text{C})}{100} \right)^4 \quad 100 \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$$

Ce calcul à 250°C permet d'estimer le nombre de moles d'eau dans la phase vapeur à 0,11 mol, ce qui est très inférieur aux $55,5 \text{ mol L}^{-1} \times 0,150 \text{ L} = 8,3$ moles d'eau initialement présentes dans la phase liquide. Il sera donc considéré que le volume liquide V_{liq} ne varie pas.

Le soluté, c'est-à-dire l'ammoniac, suit la loi de Henry donnée par l'expression :

$$[\text{NH}_3]_{\text{v}} = \frac{1}{K_{\text{H}}^{\text{cc}}} [\text{NH}_3]_{\text{liq}}$$

Le calcul de la composition du système liquide-vapeur en ammoniac/que repose sur les équations suivantes :

$$\text{Bilan matière sur l'azote} \quad C_0 V_{\text{liq}} = [\text{NH}_3]_{\text{v}} V_{\text{v}} + [\text{NH}_3]_{\text{liq}} V_{\text{liq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} V_{\text{liq}} \quad (1)$$

$$\text{Neutralité électrique} \quad [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = [\text{OH}^-]_{\text{liq}} \quad (2)$$

$$\text{Autoprotolyse de l'eau} \quad K_{\text{e}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} [\text{OH}^-]_{\text{liq}} \quad (3)$$

$$\text{Equilibre acido-basique } \text{NH}_3/\text{NH}_4^+ \quad K_{\text{b}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} [\text{OH}^-]_{\text{liq}} / [\text{NH}_3]_{\text{liq}} \quad (4)$$

$$\text{Loi de Henry} \quad K_{\text{H}}^{\text{cc}} = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} / [\text{NH}_3]_{\text{v}} \quad (5)$$

Les constantes K_{e} , K_{b} et K_{H}^{cc} varient avec la température. Une étude bibliographique exhaustive sur le sujet a été réalisée. Celle-ci est disponible en Annexe p. 207 à 210. Cette recherche bibliographique a notamment permis de recouper les données expérimentales de plusieurs auteurs. Si les valeurs des constantes d'ionisation K_{e} et K_{b} sont tout à fait comparables entre elles, la variabilité de la constante de Henry entraîne une imprécision importante sur la composition de la phase vapeur. Les calculs ont donc été réalisés avec une valeur moyenne de celle-ci. La figure III.3 montre la variation de chacune des constantes en fonction de la température entre 25 et 300°C .

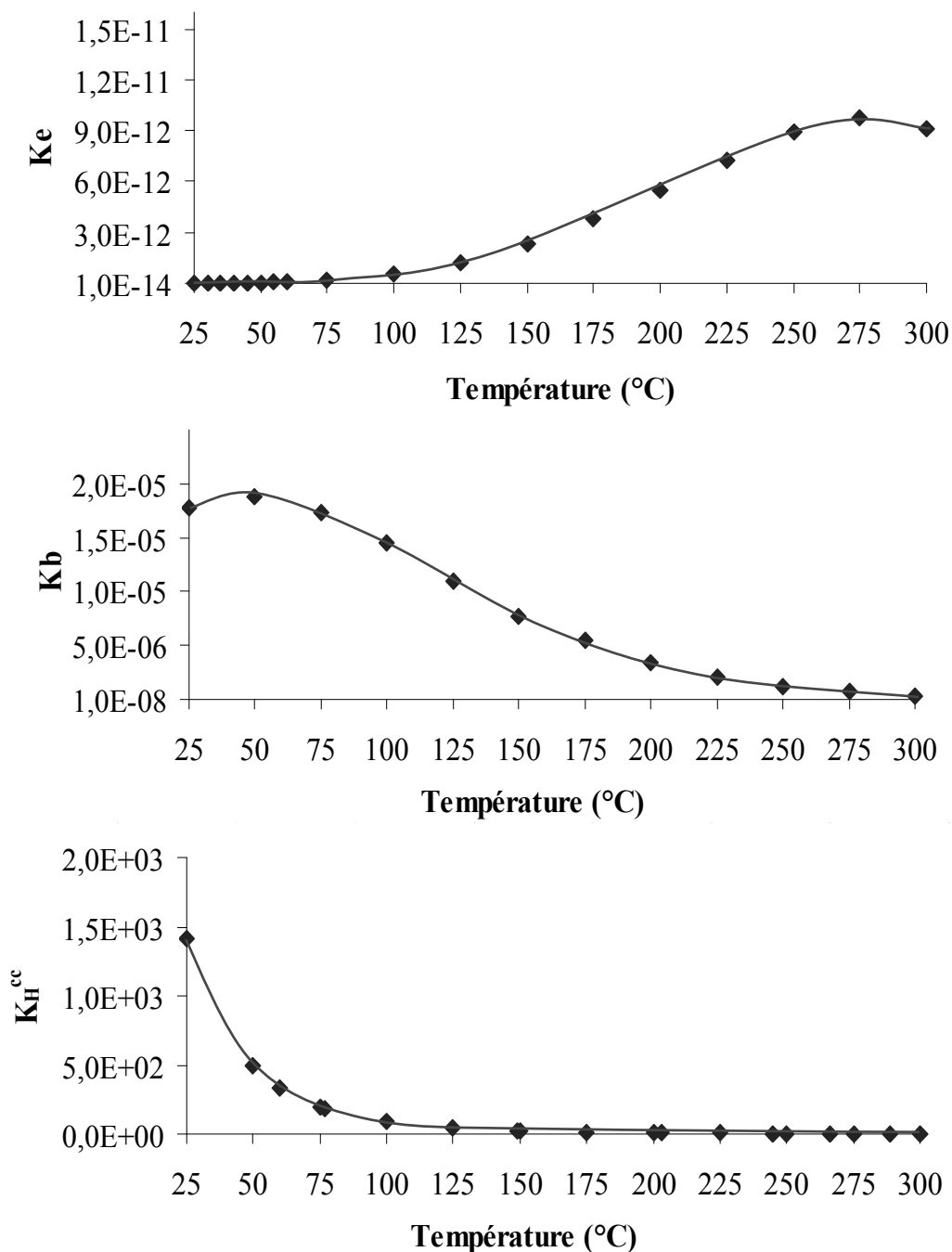


Figure III.3 : Evolutions de K_b , K_e et K_H^{cc} en fonction de la température

La constante d'ionisation de l'eau K_e augmente avec la température, indiquant que l'ionisation de l'eau est favorisée par une augmentation de la température. Par contre, l'équilibre NH_3/NH_4^+ est déplacé vers la gauche (NH_3) quand la température augmente. Enfin, la constante de Henry K_H^{cc} diminue significativement quand la température augmente de 25 à 100°C puis se stabilise, montrant ainsi un déplacement favorisé de l'ammoniac de la phase liquide vers la phase vapeur.

Les différentes concentrations d'équilibre $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ et $[\text{NH}_3]_{\text{v}}$ ont été calculées pour toutes les températures entre 25 et 300°C (avec un pas de 25°C) selon la démarche suivante :

- 1) pH fixé à 1, 2, 3,...13 et 14
- 2) Calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = 10^{-\text{pH}}$
- 3) Calcul de $[\text{OH}^-]_{\text{liq}}$ avec Equation (3)
- 4) Calcul de $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ avec Equation (2)
- 5) Calcul de $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$ avec Equation (4)
- 6) Calcul de $[\text{NH}_3]_{\text{v}}$ avec Equation (5)
- 7) Calcul de C_0 avec Equation (1)

Un exemple de calcul est donné dans le tableau III.2 pour la température $T=200^\circ\text{C}$. Evidemment, les valeurs de concentrations négatives obtenues aux pH les plus bas conduisent à des situations impossibles. Les résultats obtenus pour les autres températures sont disponibles en Annexe p 211 à 222.

Tableau III.2 : Exemple de calcul à $T=200^\circ\text{C}$

pH	Concentrations en mmol L^{-1}					
	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}}$	$[\text{OH}^-]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{v}}$	C_0
1	1,0E+02	5,4E-08	-1,0E+02	-1,6E-03	-8,6E-05	-1,0E+02
2	1,0E+01	5,4E-07	-1,0E+01	-1,6E-03	-8,6E-05	-1,0E+01
3	1,0E+00	5,4E-06	-1,0E+00	-1,6E-03	-8,6E-05	-1,0E+00
4	1,0E-01	5,4E-05	-1,0E-01	-1,6E-03	-8,6E-05	-1,0E-01
5	1,0E-02	5,4E-04	-9,5E-03	-1,5E-03	-8,2E-05	-1,1E-02
6	1,0E-03	5,4E-03	4,4E-03	7,0E-03	3,8E-04	1,2E-02
7	1,0E-04	5,4E-02	5,4E-02	8,6E-01	4,7E-02	9,5E-01
7,9	1,3E-05	4,3E-01	4,3E-01	5,5E+01	3,0E+00	5,8E+01
8	1,0E-05	5,4E-01	5,4E-01	8,6E+01	4,7E+00	9,0E+01
9	1,0E-06	5,4E+00	5,4E+00	8,6E+03	4,7E+02	9,0E+03
10	1,0E-07	5,4E+01	5,4E+01	8,6E+05	4,7E+04	9,0E+05
11	1,0E-08	5,4E+02	5,4E+02	8,6E+07	4,7E+06	9,0E+07
12	1,0E-09	5,4E+03	5,4E+03	8,6E+09	4,7E+08	9,0E+09
13	1,0E-10	5,4E+04	5,4E+04	8,6E+11	4,7E+10	9,0E+11
14	1,0E-11	5,4E+05	5,4E+05	8,6E+13	4,7E+12	9,0E+13

Les calculs menant aux valeurs des différentes concentrations présentées dans le tableau III.2 à pH 7,9 sont détaillés ci-dessous (pour K_e , K_b et K_H^{cc} se référer aux valeurs données en Annexe à 200°C):

$$[H_3O^+]_{liq} = 10^{-pH} = 10^{-7,9} = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[OH^-]_{liq} = K_e / [H_3O^+]_{liq} = 5,4 \cdot 10^{-12} / 1,25 \cdot 10^{-8} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} = 0,43 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[NH_4^+]_{liq} = [OH^-]_{liq} - [H_3O^+]_{liq} = 0,43 - 1,25 \cdot 10^{-5} = 0,43 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[NH_3]_{liq} = [NH_4^+]_{liq} [OH^-]_{liq} / K_b = (4,3 \cdot 10^{-4})^2 / 3,4 \cdot 10^{-6} = 0,55 \text{ mol L}^{-1} = 55 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[NH_3]_v = [NH_3]_{liq} / K_H^{cc} = 0,55 / 18,4 = 0,03 \text{ mol L}^{-1} = 3 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$C_0 = ([NH_3]_v V_v + [NH_3]_{liq} V_{liq} + [NH_4^+]_{liq} V_{liq}) / V_{liq} = (0,43 \times 0,15 + 55 \times 0,15 + 3 \times 0,123) / 0,15 = 58 \text{ mmol L}^{-1}$$

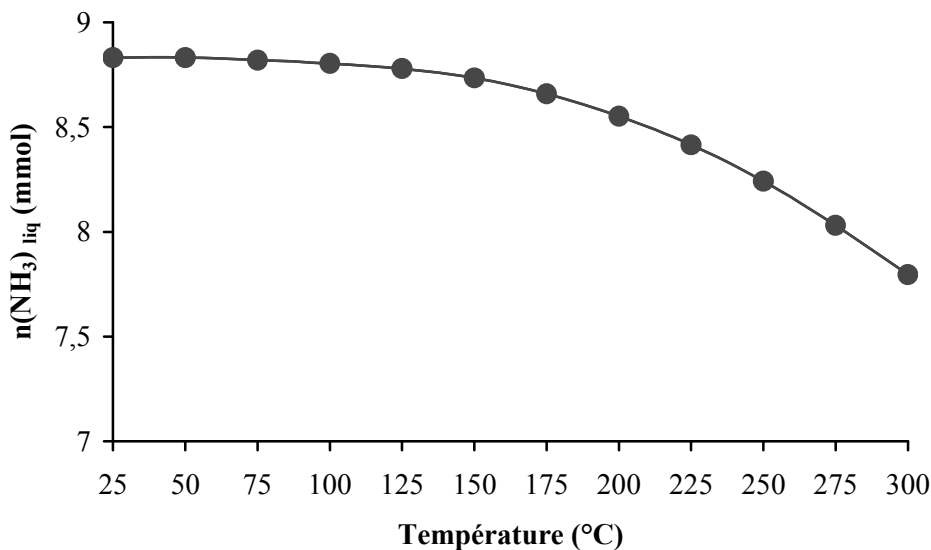
A partir de ce même type de tableau obtenu pour chaque température, il est désormais possible de tracer l'évolution des concentrations en ammonium, ammoniaque et ammoniac en fonction de la température sachant que la concentration initiale C_0 est fixée à 60 mmol L⁻¹. Toutefois, il est plus satisfaisant de porter en fonction de la température non pas les concentrations mais les nombres de moles :

$$n(NH_3)_{liq} = [NH_3]_{liq} V_{liq}$$

$$n(NH_4^+)_{liq} = [NH_4^+]_{liq} V_{liq}$$

$$n(NH_3)_v = [NH_3]_v V_{liq}$$

Ainsi, pour un nombre de moles initial $n_0 = C_0 V_{liq} = 9$ mmoles, la figure III.4 montre les bilans molaires pour chaque espèce dans la gamme 25-300°C.



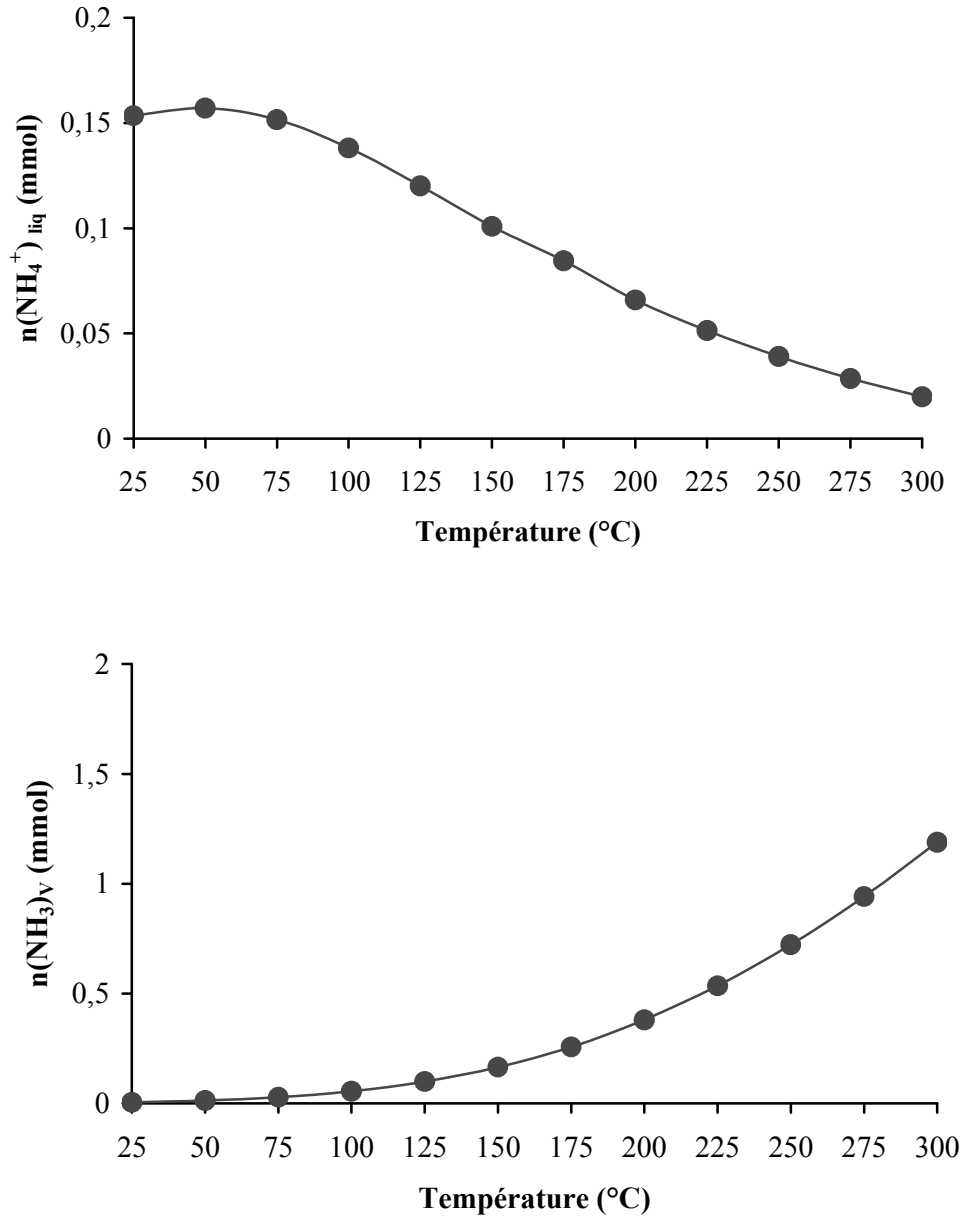


Figure III.4 : Evolution du nombre de moles de $(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$, $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$ et $(\text{NH}_3)_v$

Comme attendu, lorsque la température augmente, la quantité d'ammoniac en phase vapeur augmente. Par contre, les quantités d'ammoniac et d'ammonium en phase liquide diminuent. Ces phénomènes peuvent être expliqués par le déplacement des équilibres (i) acido-basique entre $(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$ et $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$ vers la formation de $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$ et (ii) liquide - vapeur entre $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$ et $(\text{NH}_3)_v$ vers la formation de $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$.

Le tableau III.2 montre que pour une valeur de pH de 7,9 à 200°C, $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} = 0,43 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NH}_3]_{\text{liq}} = 55 \text{ mmol L}^{-1}$ et $C_0 = 58 \text{ mmol L}^{-1}$. Ces valeurs sont très proches de nos résultats expérimentaux. En effet $C_{0,\text{exp}} = 60 \text{ mmol L}^{-1}$ et $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq,exp}} + [\text{NH}_3]_{\text{liq,exp}} = 53 \text{ mmol}$

L^{-1} . L'écart théorie/expérience sur C_0 et $[NH_4^+] + [NH_3]$ est donc inférieur à 5%. Le résultat est moins satisfaisant pour ce qui est de la phase gaz, comme le montre le tableau III.3. Il est obtenu par la théorie $[NH_3]_v = 3 \text{ mmol } L^{-1}$ au lieu de $[NH_3]_{v,exp} = (C_{0,exp} V_{liq,exp} - [NH_3]_{liq,exp} V_{liq,exp}) / V_{v,exp} = 8,5 \text{ mmol } L^{-1}$ attendu. Cet écart est très certainement à relier à l'incertitude qui existe sur la valeur de la constante de Henry. Son calcul fait en effet intervenir dans un terme exponentiel une constante ($\Delta H_{sol}/R$) qui peut varier entre - 1500 et - 4400 (voir Annexe p 209). Pour les calculs précédents, une valeur moyenne de $\Delta H_{sol}/R$ égale à - 3860 a été utilisée. Toutefois, en prenant la valeur extrême de - 4400, les résultats des calculs thermodynamiques sont alors très proches de ce qui est obtenu expérimentalement.

Tableau III.3: Concentrations en $(NH_4^+)_{liq}$, $(NH_3)_{liq}$ et $(NH_3)_v$ obtenues expérimentalement et par le calcul

Etude	$\Delta H_{sol}/R$	K_H^{CC}	Concentrations en $\text{mmol } L^{-1}$	
			$[NH_3]_{liq} + [NH_4^+]_{liq}$	$[NH_3]_v$
Théorique (1)	-3860	18,4	55,3	3,0
Théorique (2)	-4400	9,5	55,3	5,8
Expérimentale	-	-	53,0	8,5

Au final, le bilan molaire sur l'ammoniac est le suivant :

Etude	n en mmol		
	$n(NH_3)_{liq} + n(NH_4^+)_{liq}$	$n(NH_3)_v$	n_{total}
Théorique (1)	8,3	0,4	8,7
Théorique (2)	8,3	0,7	9,0
Expérimentale	8,0	1,0	9,0

Cette étude a permis de voir qu'il est possible de modéliser correctement les équilibres liquide - vapeur de l'ammoniac dans le réacteur à 200°C. Les valeurs de K_b pour l'ammoniaque et de K_e en fonction de la température sont bien renseignées dans la bibliographie. Le choix de la constante de Henry et plus particulièrement du coefficient $\Delta H_{sol}/R$ est primordial. En effet, comme il a pu être vu, la quantité d'ammoniac en phase gaz dépend bien évidemment fortement de ce paramètre.

III.4 Catalyseurs préparés

III.4.1 Description des catalyseurs

Des catalyseurs monométalliques à base de platine, de palladium, d'iridium et de rhodium ont été préparés par imprégnation en voie humide sur du dioxyde de titane et de la zircone. Seul le catalyseur à base de ruthénium a été préparé par imprégnation à humidité naissante pour les raisons invoquées au chapitre II (§ II.2.3). Les sels précurseurs utilisés pour la préparation des catalyseurs à base de platine, d'iridium et de rhodium sont chlorés et, en l'absence de traitement supplémentaire, la présence de chlore résiduel en surface du catalyseur est donc fort probable. En revanche, dans les cas du palladium et du ruthénium, les sels précurseurs contiennent des ligands azotés. La quantité de métal déposée est de l'ordre de 3,0% en poids. L'ensemble des catalyseurs a été réduit à 300°C sous flux d'hydrogène (30 mL min⁻¹).

III.4.2 Caractérisations des catalyseurs

Les caractéristiques physico-chimiques de ces catalyseurs sont rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs monométalliques

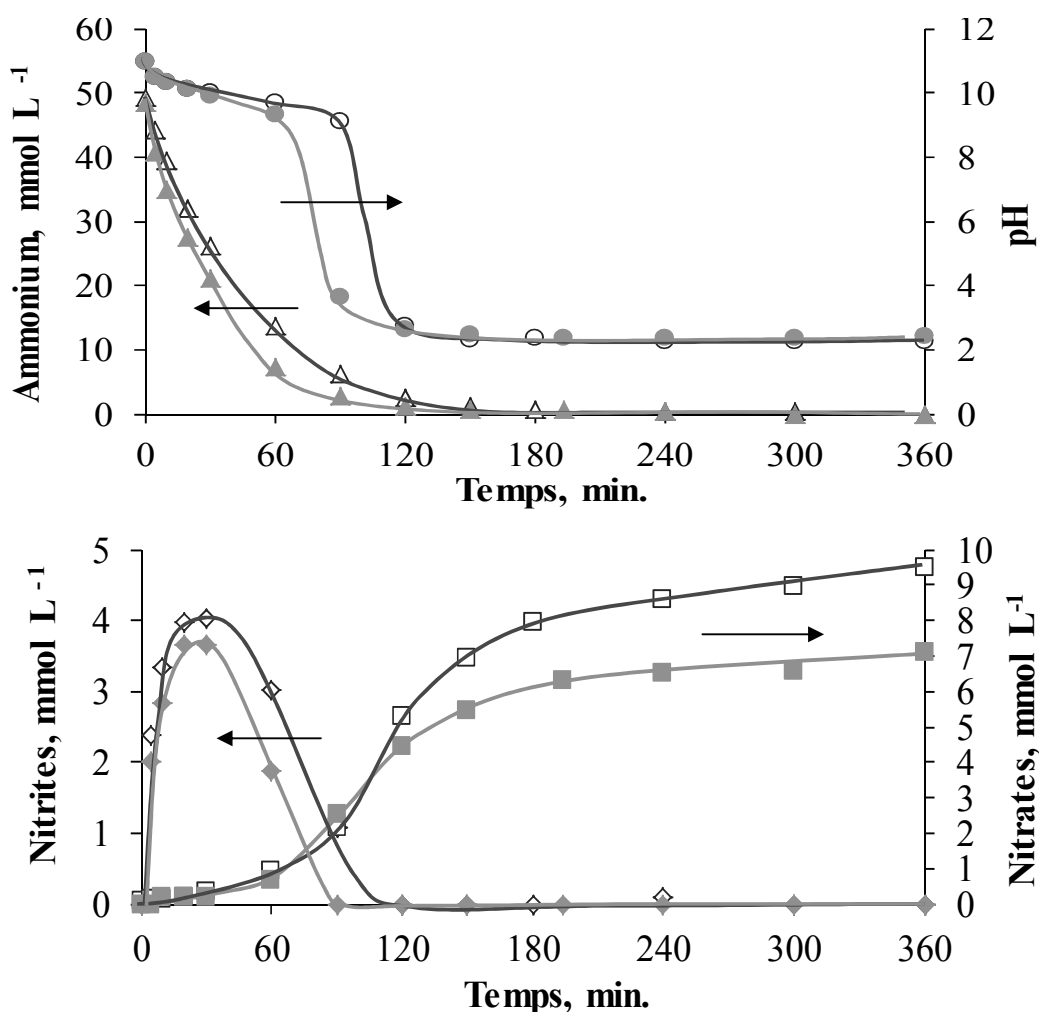
Catalyseur	Précurseur métallique	Teneur en métal ^a (% pds)	Taille moyenne des cristallites de métal ^b (nm)	pH _{pcn}
Pt/TiO ₂	H ₂ PtCl ₆	2,9	6	3
Pd/TiO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	2,8	5	7
Ru/TiO ₂	Ru(NO)(NO ₃) ₃	3,0	2	3
Ir/TiO ₂	IrCl ₃	2,5	2	3
Rh/TiO ₂	RhCl ₃	2,8	2	3
Pt/ZrO ₂	H ₂ PtCl ₆	2,5	5	3
Pd/ZrO ₂	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	2,8	2	7
Ru/ZrO ₂	Ru(NO)(NO ₃) ₃	3,0	2	4
Ir/ZrO ₂	IrCl ₃	2,5	2	3
Rh/ZrO ₂	RhCl ₃	2,9	2	3
TiO ₂ DT-51 : 92 m ² g ⁻¹		ZrO ₂ : 74 m ² g ⁻¹	^a ICP-OES	^b DRX

La quantité de métal déposée varie dans un faible domaine entre 2,5 et 3,0% en poids. Les plus grosses cristallites sont obtenues avec le platine aussi bien sur TiO_2 que ZrO_2 (5-6 nm). Pour le palladium, les cristallites ont une taille moyenne de 5 nm sur TiO_2 et 2 nm sur ZrO_2 . Enfin pour les autres métaux, les cristallites ont une taille homogène de l'ordre de 2 nm. Le pH de point de charge nulle des catalyseurs Pd/ZrO_2 et Pd/TiO_2 , préparés à partir de précurseurs ammonium nitrate, est globalement neutre. Pour tous les autres catalyseurs, ce pH de surface est acide.

III.5 Influence de la nature du support et de la phase active

III.5.1 Catalyseurs à base de ruthénium

L'oxydation par voie humide d'une solution d'ammoniaque de concentration 60 mmol L^{-1} a été étudiée à 200°C , sous 50 bar de pression totale (6,8 bar d'oxygène) et en présence de 0,6 g de Ru/TiO_2 ou Ru/ZrO_2 ($\approx 3\%$ pds). Les évolutions des concentrations des différentes espèces mises en jeu au cours de la réaction, du pH ainsi que de l'azote total en phase liquide sont représentées sur la figure III.5 en fonction du temps.



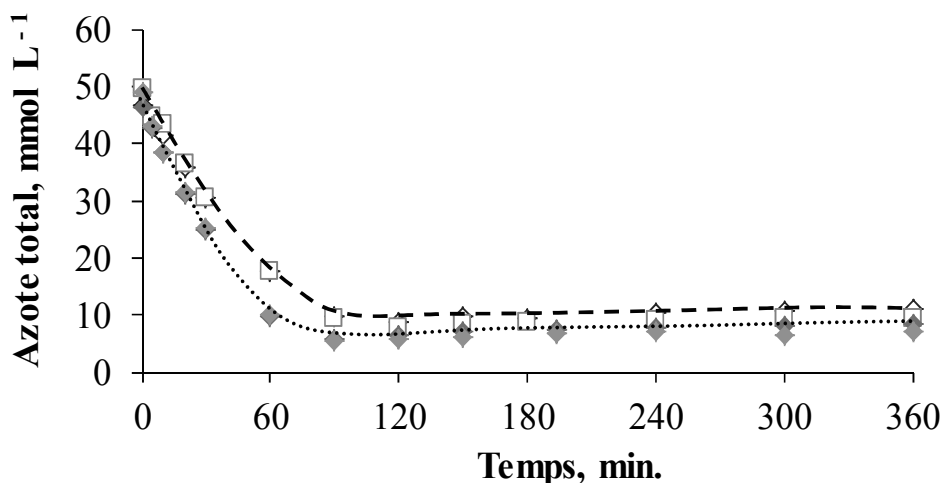


Figure III.5 : Suivi des concentrations en ammonium(▲), nitrites (◆), nitrates(■) et du pH(●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Ru/TiO₂ (rose/symbole plein) et Ru/ZrO₂ (bleu/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Ru/TiO₂ (pointillé fin) et Ru/ZrO₂ (pointillé épais).

Comme lors des essais à blanc, la concentration de l'ammoniaque passe de 60 à 50 mmol L⁻¹ au temps zéro ($200^{\circ}C$, 50 bar de pression totale). La conversion de l'ammoniaque est plus rapide dans le cas du catalyseur Ru/TiO₂. Toutefois, après 6 heures de réaction, l'ammoniaque est totalement convertie quel que soit le catalyseur.

Les nitrites, formés transitoirement, atteignent une concentration maximale plus élevée avec Ru/ZrO₂ (4 mmol L⁻¹ pour Ru/ZrO₂ contre 3,6 mmol L⁻¹ pour Ru/TiO₂). La concentration en nitrites chute ensuite très rapidement pour devenir nulle au delà de 2 heures de réaction.

Les nitrates, qui ne sont pas détectés initialement, apparaissent toutefois après un court temps de réaction et leur concentration ne cesse d'augmenter tout au long de l'expérience (accumulation). Après 6 heures, seuls les nitrates sont encore présents en phase liquide (7 et 9 mmol L⁻¹ pour Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂, respectivement). A la vue des profils de concentration des nitrites et des nitrates, il apparaît que la formation des nitrates est due à l'oxydation des nitrites.

Un important saut de pH est observé au cours de la réaction. Il intervient lors de la disparition des nitrites et la formation des nitrates. Cette observation n'est pas en accord avec les mécanismes proposés par Lee et coll.[1], Qin et coll.[2] et Oliviero et coll.[3] qui considèrent que la libération des protons a lieu lors de la formation des nitrites. Les évolutions

de la somme des concentrations des espèces azotées présentes en solution, mesurées par chromatographie ionique, et de l'azote total sont en tous points similaires pour Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂. Il peut donc être écrit que : $[N_{\text{total}}]_{\text{liq}} = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{liq}} + [\text{NO}_3^-]_{\text{liq}}$

A partir de ces résultats, différents paramètres caractéristiques de l'activité de ces catalyseurs, telles que la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque (exprimée en mole d'ammoniaque convertie par heure et par mole totale de métal) et les sélectivités en nitrite, nitrate et azote moléculaire (complément) ont pu être calculés (tableau III.5).

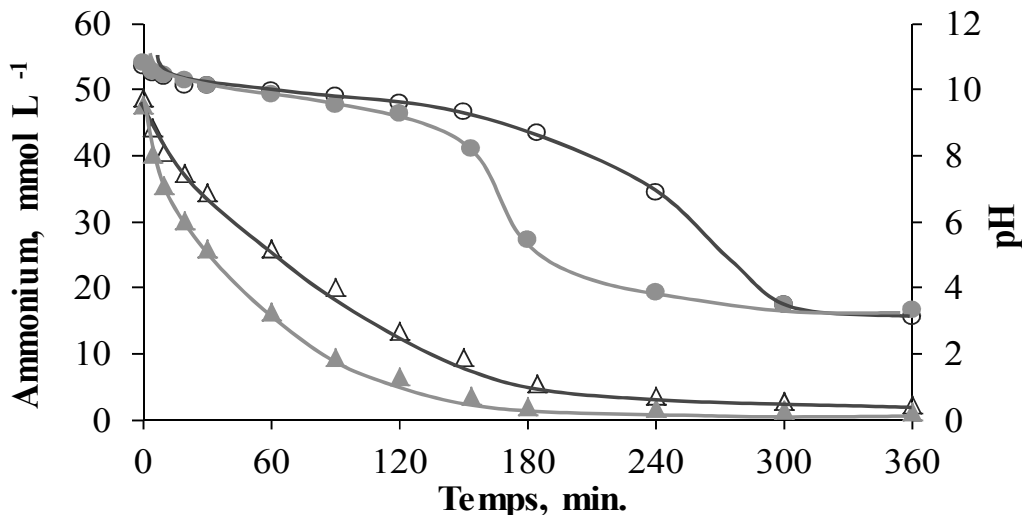
Tableau III.5 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{\text{ini}}=11$, 200°C , $P_t=50\text{ bar}$, $P_{O_2}=6,8\text{ bar}$, $0,6\text{ g}$ de catalyseur) en présence de catalyseurs à base de ruthénium.

Catalyseur	V_o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Ru})	Conversion 98%		
		$S_{\text{nitrites}} (\%)$	$S_{\text{nitrates}} (\%)$	$S_{\text{diazote}} (\%)$
Ru/TiO ₂	70	0	10,1	89,9
Ru/ZrO ₂	40	0	16,2	83,8

Le catalyseur supporté sur ZrO₂ est bien moins performant, tant en terme d'activité que de sélectivité. Les cristallites de ruthénium ont à peu près la même taille sur les deux catalyseurs ($\approx 2\text{ nm}$). Les différences obtenues ne peuvent donc pas être reliées à la surface métallique accessible ou encore à l'état d'oxydation des particules métalliques. Un effet du support serait à analyser plus en détail (acidité de surface,...).

III.5.2 Catalyseurs à base d'iridium

Les résultats obtenus avec Ir/TiO₂ et Ir/ZrO₂ sont rassemblés sur la Figure III.6.



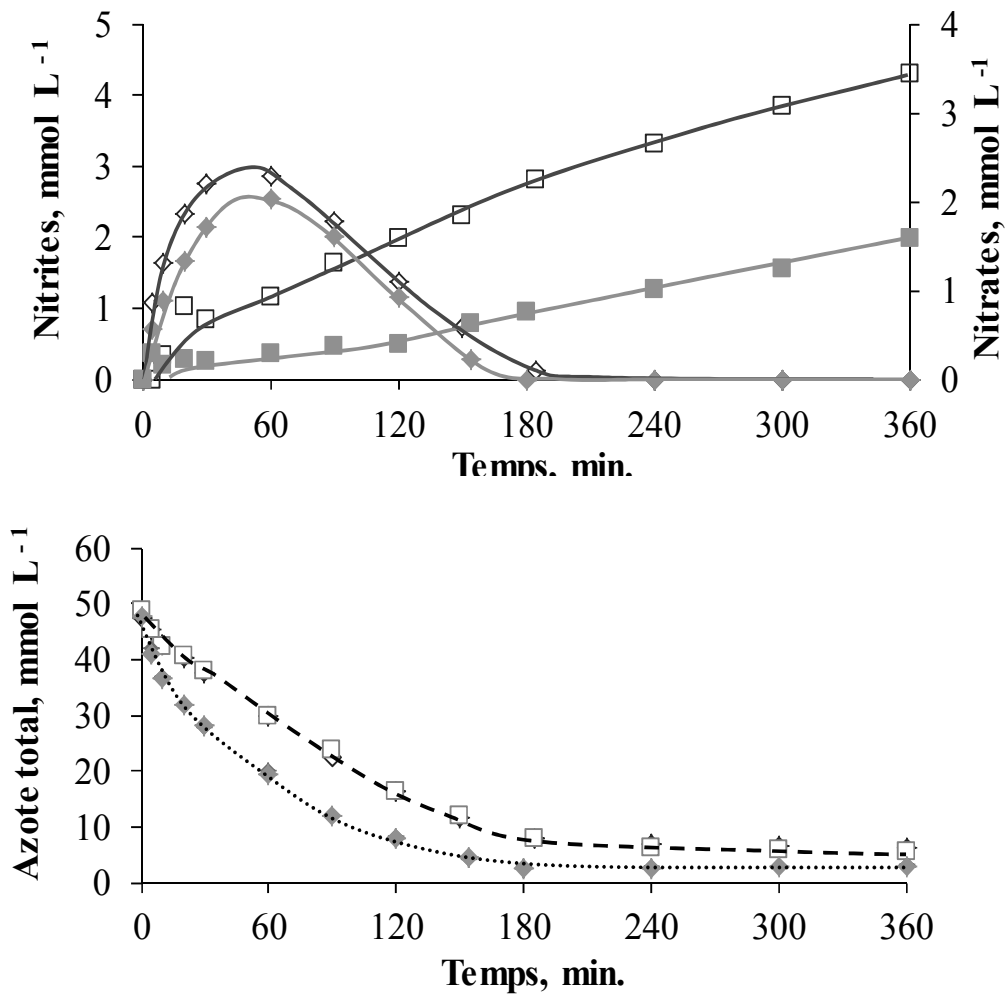


Figure III.6 : Suivi des concentrations en ammonium(▲), nitrites (◆), nitrates(■) et du pH (●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Ir/TiO₂ (rose/symbole plein) et Ir/ZrO₂ (bleu/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Ir/TiO₂ (pointillé fin) et Ir/ZrO₂ (pointillé épais)

L'élimination de l'ammoniaque est plus rapide en présence du catalyseur Ir/TiO₂. Cependant, dans les deux cas, l'ammoniaque n'est pas totalement oxydée, même après 6 heures de réaction. Il reste respectivement 1,1 et 2 mmol L⁻¹ d'ammoniaque en fin de réaction en présence des catalyseurs Ir/TiO₂ et Ir/ZrO₂. Par ailleurs, la concentration en ammoniaque n'évolue presque plus au-delà de 4 heures de réaction en présence du catalyseur Ir/TiO₂ (1,6 à 1,1 mmol L⁻¹).

La concentration maximale de nitrites est légèrement plus importante en présence du catalyseur supporté sur zircone (3 mmol L⁻¹ pour Ir/ZrO₂ et 2,5 mmol L⁻¹ pour Ir/TiO₂). Les nitrites sont totalement convertis après 3 heures de réaction, quel que soit le catalyseur.

La quantité de nitrates formés en fin de réaction en présence de Ir/ZrO₂ (3,4 mmol L⁻¹) est plus importante qu'avec Ir/TiO₂ (1,6 mmol L⁻¹).

Une importante évolution du pH est observée en cours de réaction. Comme dans le cas des catalyseurs à base de ruthénium, elle a lieu lors de l'oxydation des nitrites en nitrates. Les valeurs des vitesses initiales de réaction et des sélectivités en nitrite, nitrate et diazote sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de catalyseurs à base d'iridium.

Catalyseur	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Ir})	Conversion 95%			Conversion 98%		
		S _{nitrites}	S _{nitrates}	S _{diazote}	S _{nitrites}	S _{nitrates}	S _{diazote}
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Ir/TiO ₂	140	0	1,6	98,4	0	3,4	96,6
Ir/ZrO ₂	100	0	7,4	92,6	-	-	-

Le catalyseur Ir/ZrO₂ est moins sélectif en azote moléculaire que Ir/TiO₂ à 95% de conversion de l'ammoniaque (92,6% contre 98,4%). Ir/ZrO₂ ne permet pas d'atteindre 98% de conversion après 6 heures de réaction. Il n'est donc pas possible de comparer les deux catalyseurs à ce degré de conversion. Comme dans le cas du ruthénium, un effet du support est certainement à l'origine de ces différences. En effet, les cristallites d'iridium ont la même taille moyenne sur TiO₂ et ZrO₂. La surface métallique accessible et l'état d'oxydation du métal ne sont donc vraisemblablement pas à l'origine des écarts d'activité et de sélectivité mesurés.

III.5.3 Catalyseurs à base de rhodium

Les résultats sont rassemblés sur la Figure III.7.

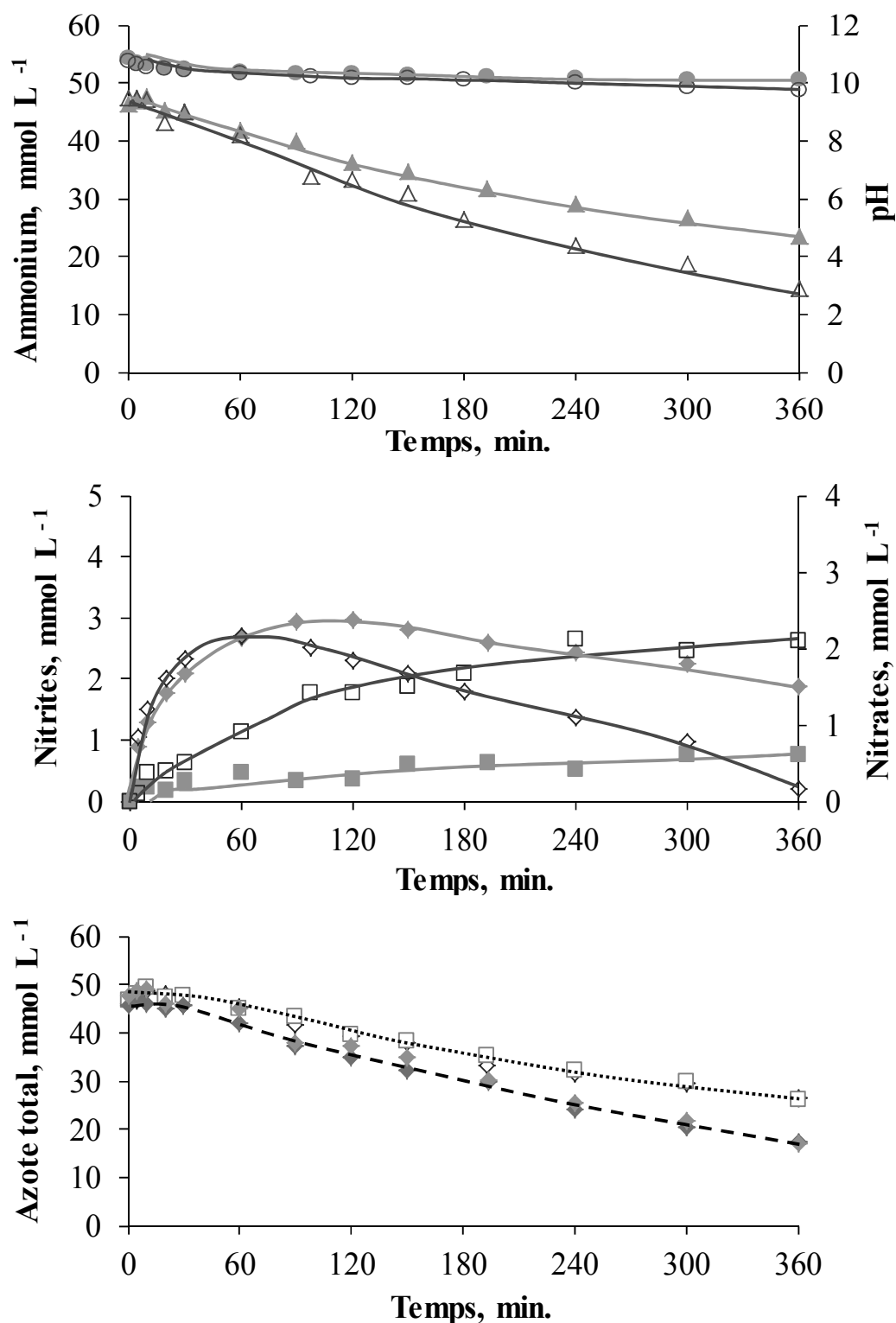


Figure III.7 : Suivi des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, 200°C , $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $0,6$ g de catalyseur) en présence de Rh/TiO_2 (rose/symbole plein) et Rh/ZrO_2 (bleu/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Rh/TiO_2 (pointillé fin) et Rh/ZrO_2 (pointillé épais)

L'oxydation de l'ammoniaque à 200°C en présence des catalyseurs à base de rhodium procède de façon extrêmement lente ($6 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{Rh}}$). Après 6 h de réaction, la concentration d'ammoniaque s'élève encore à 15 et 24 mmol L⁻¹ en présence de Rh/ZrO₂ et Rh/TiO₂, respectivement.

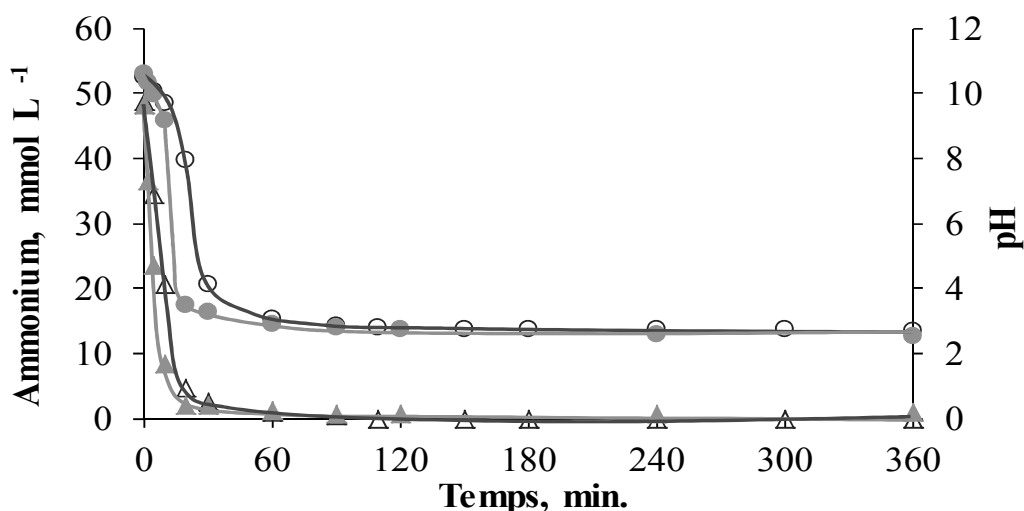
La concentration maximale en nitrites est obtenue au bout d'une heure pour Rh/ZrO₂ (2,7 mmol L⁻¹) et 2 heures pour Rh/TiO₂ (3 mmol L⁻¹). Ceux-ci ne sont pas totalement éliminés du milieu réactionnel même au bout des 6 heures de test et il reste respectivement 0,2 et 1,9 mmol L⁻¹ en fin de réaction en présence de Rh/ZrO₂ et Rh/TiO₂.

La concentration en nitrates atteint 2 mmol L⁻¹ en fin de réaction avec Rh/ZrO₂ alors qu'elle est quasi nulle pour Rh/TiO₂ (0,6 mmol L⁻¹). Le calcul des sélectivités n'a pas été réalisé dans le cas de ces catalyseurs, la conversion maximale de l'ammoniaque ne dépassant pas 70% en fin de réaction.

Le pH reste constant à une valeur de 11 tout au long de la réaction. Il n'y a pas de variation du pH car l'ammoniaque reste en quantité suffisante en phase liquide pour imposer cette valeur. Le rhodium est très peu actif dans l'oxydation de l'ammoniaque. Cela a déjà été constaté par *Oliviero et coll.*[3] avec Rh/CeO₂. Dans leur cas, la conversion était même pratiquement nulle après 3 heures de réaction. Il peut donc être conclu que ce métal n'est pas adapté pour cette réaction.

III.5.4 Catalyseurs à base de platine

Les résultats obtenus en présence de Pt/TiO₂ et Pt/ZrO₂ sont présentés sur la Figure III.8.



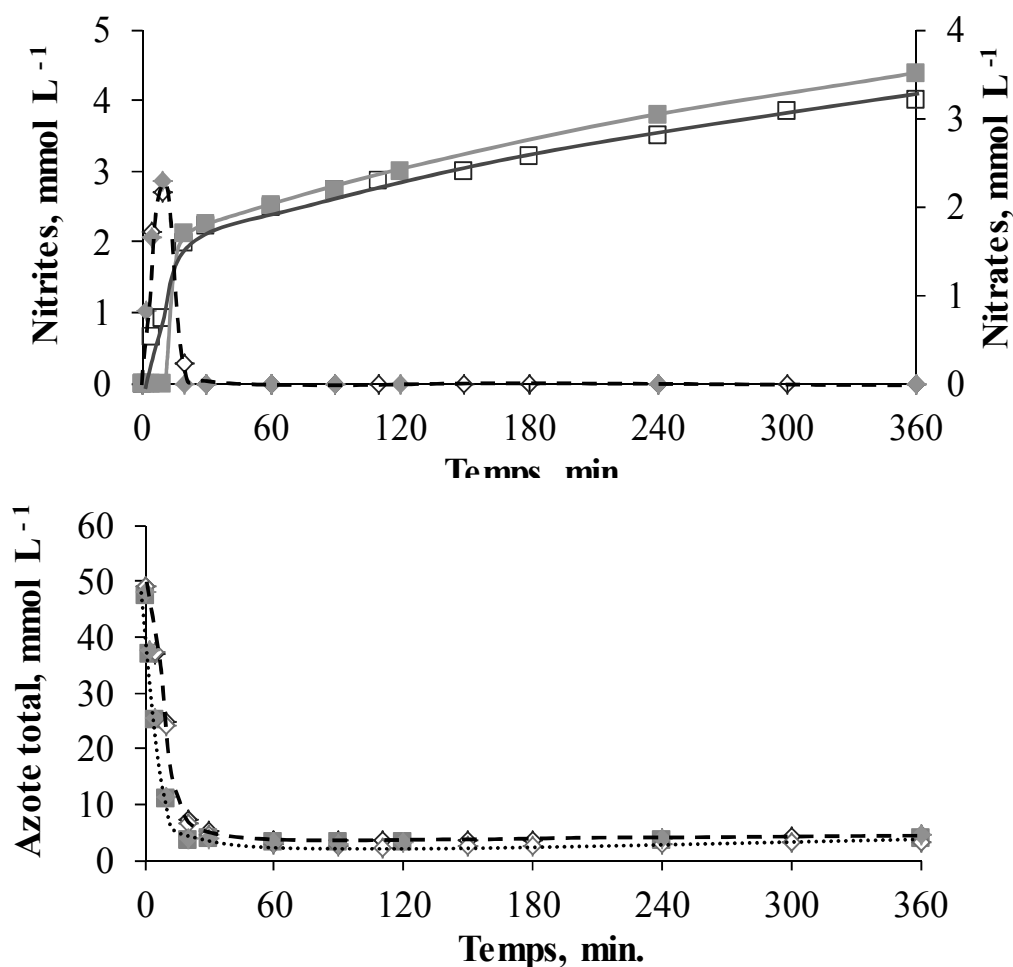


Figure III.8 : Suivi des concentrations en ammonium($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates($\blacksquare$) et du pH($\bullet$) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($\text{pH}_{\text{ini}}=11$, 200°C , $P_t=50$ bar, $P_{\text{O}_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Pt/TiO_2 (rose/symbole plein) et Pt/ZrO_2 (bleu/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Pt/TiO_2 (pointillé fin) et Pt/ZrO_2 (pointillé épais)

Les deux catalyseurs sont très actifs et la concentration en ammoniacque passe en deçà de 2 mmol L^{-1} après seulement 1 heure de réaction. Le catalyseur Pt/TiO_2 est toutefois le plus actif.

La concentration maximale en nitrite est similaire pour les deux catalyseurs (2,8 mmol L^{-1}). Plus aucun nitrite n'est détecté au-delà de 30 minutes de réaction. La concentration en nitrates en fin de réaction s'élève à environ 3 mmol L^{-1} quel que soit le catalyseur.

Le pH chute au cours de la première heure de réaction passant de 11 à 3. Comme pour le ruthénium et l'iridium, cette chute de pH intervient lors de la disparition des nitrites et formation des nitrates.

Les valeurs des vitesses initiales de réaction et des sélectivités en nitrite, nitrate et diazote sont présentées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $0,6$ g de catalyseur) en présence des catalyseurs à base de platine.

Catalyseur	V_o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	Conversion 98%		
		S_{nitrites} (%)	S_{nitrates} (%)	S_{diazote} (%)
Pt/TiO ₂	510	0	4,4	95,6
Pt/ZrO ₂	330	0	4,1	95,9

Ces chiffres mettent en lumière les excellentes performances des catalyseurs à base de platine et ce quel que soit le support (TiO₂ ou ZrO₂). Pour une sélectivité en azote moléculaire comparable, le catalyseur Pt/TiO₂ apparaît toutefois plus actif. Cette meilleure activité du catalyseur Pt/TiO₂ a déjà été observée dans les travaux de Bernardi et coll. [4]. Les cristallites de platine ont une taille moyenne de 6 nm sur TiO₂ et 5 nm sur ZrO₂. La surface métallique accessible et donc l'activité catalytique devraient être légèrement plus élevée sur zircone or ce n'est pas le cas. Il est connu que plus les particules métalliques sont petites, plus elles sont sensibles à une ré-oxydation superficielle, compte tenu de l'insaturation de coordination dans laquelle se trouvent les atomes de surface [5]. Il peut alors être envisagé que les particules de platine sur zircone sont un peu plus sensibles à l'oxydation que celles sur dioxyde de titane et donc moins actives. Une autre explication pouvant être envisagée est un effet du support comme pour le ruthénium et l'iridium.

III.5.5 Catalyseurs à base de palladium

Les évolutions du pH, des concentrations en ammonium, nitrites, nitrates et de l'azote total en phase liquide sont représentées sur la figure III.9 en fonction du temps pour Pd/TiO₂ et Pd/ZrO₂.

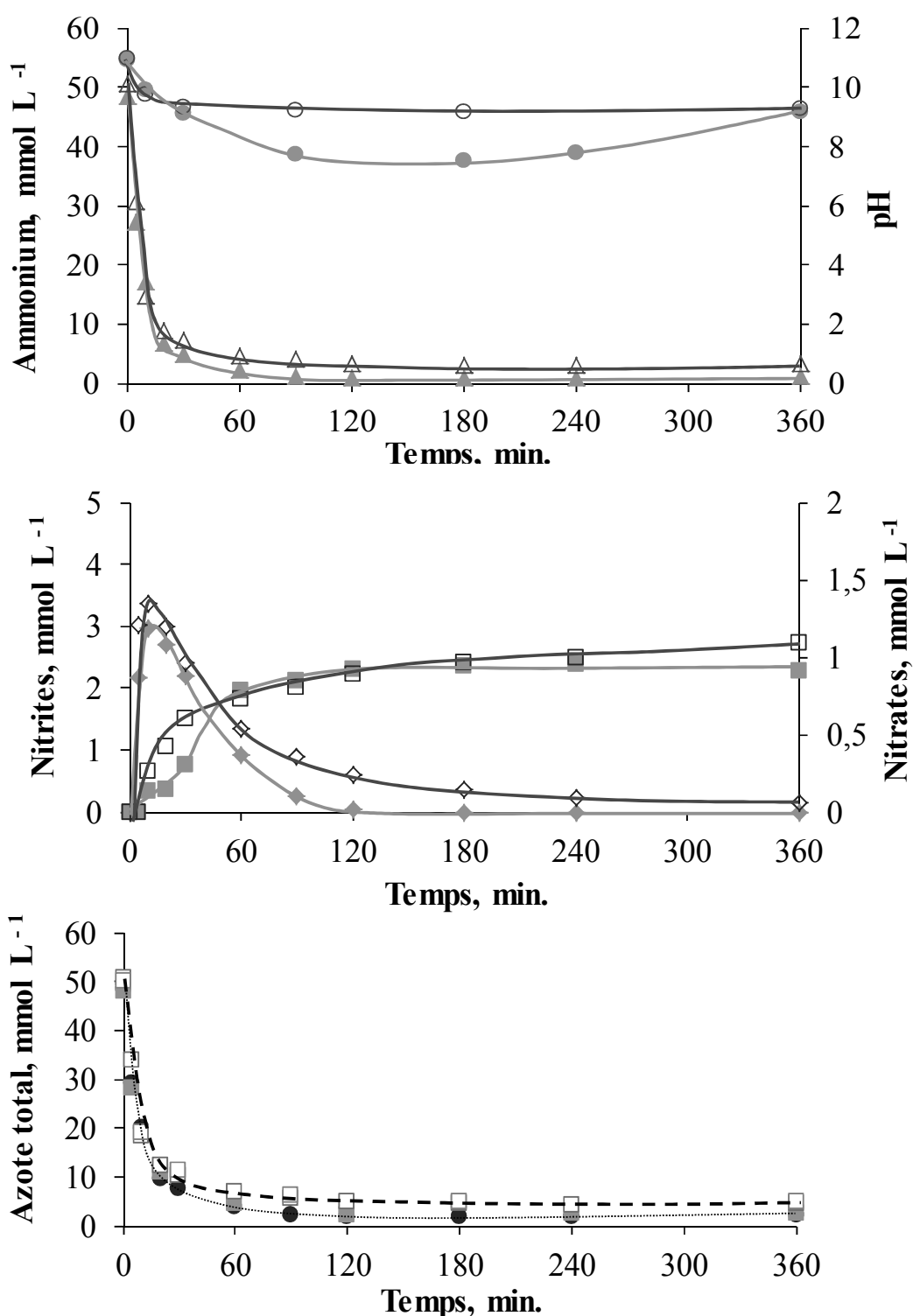


Figure III.9 : Suivi des concentrations en ammonium(▲), nitrites (◆), nitrates(■) et du pH(●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Pd/TiO₂ (rose/symbole plein) et Pt/ZrO₂ (bleu/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Pd/TiO₂ (pointillé fin) et Pd/ZrO₂ (pointillé épais)

Chapitre III : Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs métalliques supportés : influence de la nature du métal noble

Au cours des vingt premières minutes de la réaction, l'évolution de la concentration en ammoniaque est analogue pour les deux catalyseurs. Au-delà, les évolutions divergent et la concentration en ammoniaque finit par se stabiliser à 1 et 3 mmol L⁻¹ pour Pd/TiO₂ et Pd/ZrO₂, respectivement.

La concentration en nitrites atteint un maximum de l'ordre de 3 mmol L⁻¹ après 10 minutes de réaction. Leur disparition du milieu réactionnel est ensuite très lente. Les nitrites sont totalement convertis au bout de 2 heures de réaction en présence du catalyseur Pd/TiO₂. En revanche, dans le cas du catalyseur Pd/ZrO₂, les nitrites sont encore présents après 6 heures de réaction (0,1 mmol L⁻¹).

Le profil de concentration des nitrates est similaire pour les deux catalyseurs. La concentration maximale en nitrates est de 1 mmol L⁻¹ après 6 heures de réaction.

L'évolution du pH est singulière : il reste basique tout au long de la réaction, quel que soit le catalyseur.

Pour comparaison, les valeurs des vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et des sélectivités en nitrite, nitrate et diazote sont rassemblées dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de catalyseurs de palladium.

Catalyseur	Taille moyenne cristallites Pd (nm)	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pd})	Conversion 90%			Conversion 98%		
			S _{nitrites} (%)	S _{nitrites} (%)	S _{diazote} (%)	S _{nitrites} (%)	S _{nitrites} (%)	S _{diazote} (%)
Pd/TiO ₂	5	200	5,0	0,8	94,2	0	2,0	98,0
Pd/ZrO ₂	2	200	3,0	1,6	95,4	-	-	-

Bien que les deux catalyseurs aient une activité similaire, Pd/ZrO₂ n'est plus actif au-delà de 90% de conversion de l'ammoniaque ce qui limite l'intérêt de son utilisation.

Le catalyseur Pd/TiO₂ apparaît comme étant très sélectif en azote moléculaire. Cette sélectivité atteint 98% à 98% de conversion de l'ammoniaque. Il est étonnant d'avoir une activité initiale similaire car : (i) la nature du support est différente et (ii) les cristallites métalliques n'ont pas la même taille. Dans le cas du catalyseur supporté sur

zircone, une lixiviation du palladium est observée, correspondant à une perte de 0,5% poids de la totalité du palladium présent sur le catalyseur. Cela ne peut donc vraisemblablement pas expliquer la désactivation observée. Le palladium est toutefois connu pour être sensible à l'oxydation. PdO est donc certainement formé en surface du catalyseur au cours de la réaction. Les cristallites métalliques ayant une taille moyenne de 2 nm sur ZrO₂ et de 5 nm sur TiO₂, l'oxyde sera formé très certainement plus facilement sur le premier. La désactivation s'en trouvera alors accrue.

III.5.6 Comparaisons des métaux supportés sur TiO₂

Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur TiO₂ sont globalement plus actifs et sélectifs en diazote que ceux supportés sur ZrO₂. Or, à l'exception des catalyseurs à base de palladium, ceux-ci ont des caractéristiques physico-chimiques similaires (pH de surface, dispersion métallique, teneur en métal, surface spécifique). La différence de réactivité observée ne semble donc être attribuable qu'à la nature même du support. Les différences entre ces deux supports sont toutefois si nombreuses (structure, propriétés redox...) qu'il n'est guère possible d'aller plus loin dans les interprétations.

De ce fait, ce seront l'ensemble des catalyseurs supportés sur TiO₂ qui seront comparés dans ce qui suit. Les critères de comparaison sont : i) la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque, ii) la vitesse initiale de formation des nitrites, iii) l'évolution des sélectivités en nitrites, nitrates et diazote, iv) la force de la liaison métal - oxygène.

♦ Vitesse d'oxydation de l'ammoniaque

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque sont rassemblées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Vitesses initiales obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, 200°C, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur TiO₂.

M/TiO ₂	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _M)
Pt	510
Pd	200
Ru	70
Ir	140
Rh	6

Selon la nature du métal, des différences significatives sont observées. Le platine est de loin le métal le plus actif. Le palladium et l'iridium ont une activité intermédiaire, tout de même trois fois plus faible que celle du platine. Le ruthénium et le rhodium sont quant à eux bien moins actifs.

L'activité décroît donc dans l'ordre $Pt > Pd > Ir > Ru > Rh$. Takayama et coll.[6] ont constaté que les catalyseurs à base de métaux nobles sous leur forme oxydée étaient beaucoup moins actifs dans l'OVHC de l'ammoniaque qu'à l'état métallique. Afin de savoir sous quelle forme (métallique, oxydée) les cinq métaux utilisés se trouvent, les diagrammes potentiels - pH (Pourbaix), qui permettent de définir à l'équilibre thermodynamique les domaines de stabilité, d'immunité et de corrosion, ont été retracés ci-dessous de manière simplifiée à pH 11 (pH à 25°C de la solution initiale d'ammoniaque à 60 mmol L⁻¹) et pH 7,9 (pH calculé de la solution d'ammoniaque dans les conditions initiales de la réaction à 200°C sous 6,8 bar d'oxygène, voir p.76). Ces diagrammes sont représentés respectivement figures III.10 et III.11.

Après mesure du potentiel pris par la solution d'ammoniaque à pH 11 (-0,04 V/ESH) et à température ambiante, il apparaît, sur la base de considérations purement thermodynamiques, que les cinq métaux se trouvent à l'état métallique.

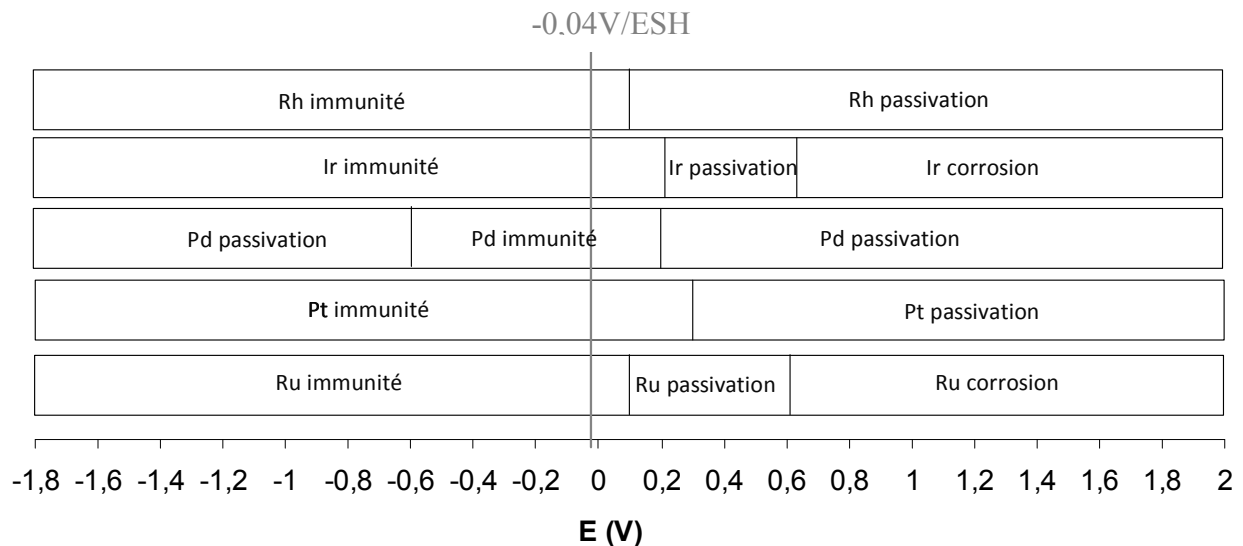


Figure III.10 : Domaines de stabilité, d'immunité et de corrosion du rhodium, de l'iridium, du palladium, du platine et du ruthénium à pH 11

Dans les conditions d'OVHC (pH=7,9), le potentiel de la solution est toujours de -0,04V (voir calculs Annexe p.223-224). En reportant cette valeur sur le diagramme des potentiels à pH 7,9, il apparaît une nouvelle fois que l'ensemble des métaux se trouve sous forme métallique. Il semble donc que la faible activité initiale du ruthénium et du rhodium ne soit pas due à une oxydation à cœur du métal. La nature même du métal est vraisemblablement à l'origine de ces résultats.

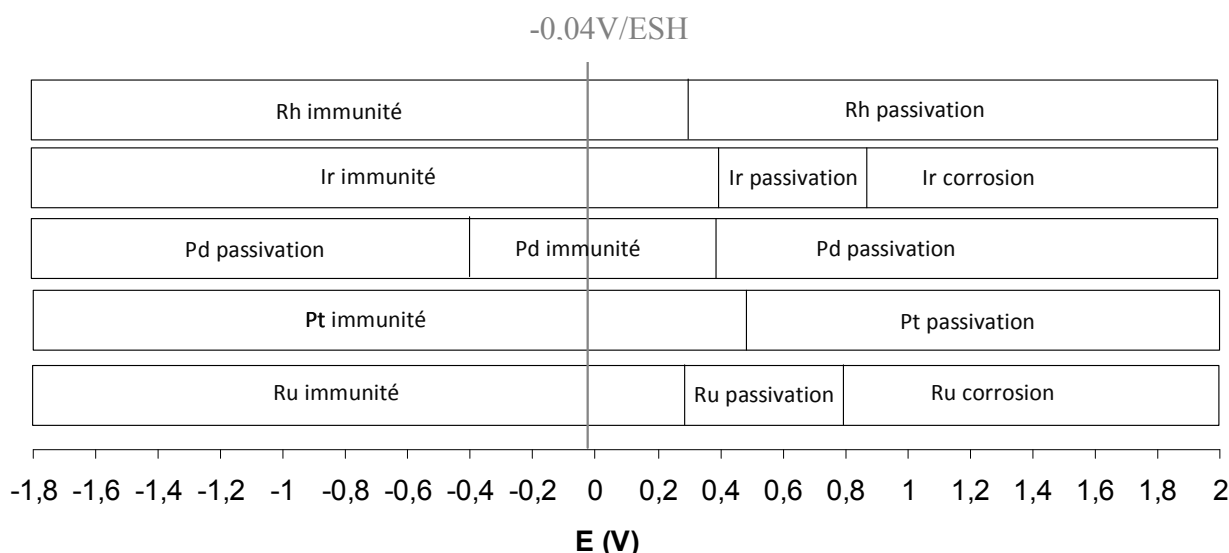


Figure III.11 : Domaines de stabilité, d'immunité et de corrosion du rhodium, de l'iridium, du palladium, du platine et du ruthénium à pH 7,9

♦ Sélectivités en diazote au début et à la fin de la conversion de l'ammoniaque

Afin de déterminer les sélectivités initiales, les vitesses initiales de formation des nitrites ont été calculées pour chacun des catalyseurs (figure III.12).

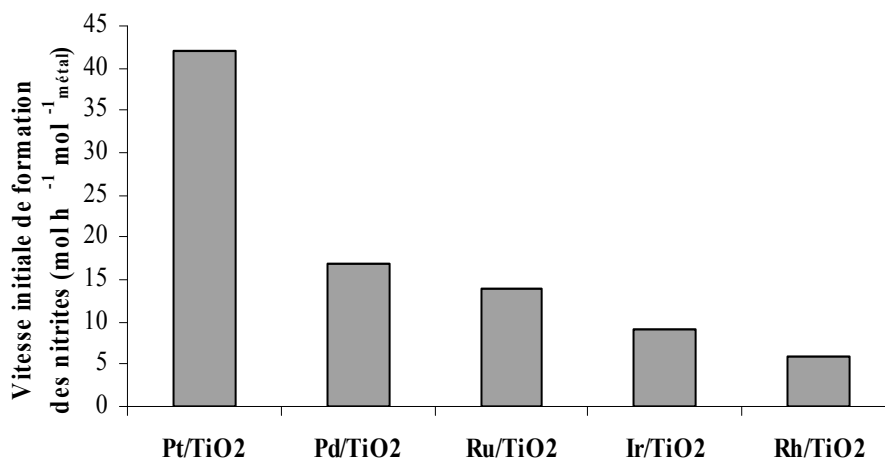


Figure III.12 : Vitesse de formation de l'ion nitrite au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des différents métaux nobles supportés sur TiO₂ (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O₂}=6,8 bar, 0,6 g de catalyseur)

La vitesse initiale de production des nitrites, en considérant qu'elle est initialement nulle, croît dans le sens $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh}$. Cet ordre diffère légèrement de celui obtenu pour la vitesse d'oxydation de l'ammoniaque : $\text{Pt} > \text{Pd} \approx \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh}$. Le platine s'avère être le plus actif pour l'oxydation de l'ammoniaque ($510 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{Pt}}$) et pour la production intermédiaire de nitrites ($42 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{Pt}}$). Pour les autres métaux, la vitesse de formation des nitrites est beaucoup plus lente. Elle varie entre 17 (Pd/TiO_2) et $6 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{métal}}$ (Rh/TiO_2).

Sachant qu'au cours des premières minutes de réaction, les seuls produits très largement majoritaires sont les nitrites et le diazote, la comparaison de la vitesse initiale de disparition de l'ammoniaque et de la vitesse initiale de formation des nitrites (tableau III.10) permet d'avoir une idée des sélectivités en nitrites et en diazote (complément) en tout début de réaction.

Tableau III.10 : Rapport des vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque et de formation de nitrites ($\text{pH}_{\text{ini}}=11$, 200°C , $P_{\text{I}}=50 \text{ bar}$, $P_{\text{O}_2}=6,8 \text{ bar}$, $0,6 \text{ g}$ de catalyseur)

Catalyseur	$V_{\text{o NO}_2} / V_{\text{o NH}_3}$
Pt/TiO ₂	0,08
Pd/TiO ₂	0,09
Ru/TiO ₂	0,2
Ir/TiO ₂	0,06
Rh/TiO ₂	1

Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 et Ir/TiO_2 apparaissent très clairement comme les moins sélectifs en nitrites, et donc les plus sélectifs en azote moléculaire. Inversement, Ru/TiO_2 et plus encore Rh/TiO_2 conduisent sélectivement à la formation de nitrites en début de réaction. Ces observations tendraient à indiquer que les propriétés même du métal sont primordiales, la sélectivité se jouant vraisemblablement dès les premiers instants de la réaction.

Les sélectivités ont également été calculées à 98% de conversion de l'ammoniaque et sont rassemblées dans le Tableau III.11.

Tableau III.11 : Sélectivité à 98% de conversion lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur TiO_2 .

M/ TiO_2	S_{N_2} (%) à 98% de conversion
Pt	95,6
Pd	98,0
Ru	89,9
Ir	96,6
Rh	-

Le catalyseur le plus sélectif en azote moléculaire à 98% de conversion de l'ammoniaque est Pd/ TiO_2 ($S_{N_2}=98\%$). Ir/ TiO_2 et Pt/ TiO_2 ont une sélectivité en diazote légèrement inférieure respectivement égales à 97 et 96%. Le ruthénium enfin est le métal le moins sélectif ($S_{N_2}=90\%$). Les données de sélectivité concernant le rhodium ne sont pas disponibles puisque la conversion maximale atteinte après 6 heures de réaction n'excède pas 49%.

La sélectivité en diazote évolue donc comme suit : Pd > Ir > Pt > Ru. Pour ce qui est des catalyseurs à base de platine, de palladium et de ruthénium, ces résultats sont en accord avec ceux présentés dans la bibliographie par *Oliviero et coll.*[3] et *Ukropec et coll.*[7]. Par ailleurs, il peut être constaté que les catalyseurs Ir/ TiO_2 et Pd/ TiO_2 sont les plus sélectifs en diazote alors qu'ils n'ont ni le même pH de surface (3 et 7), ni le même état de dispersion (2 et 5 nm). Ces deux paramètres n'auraient donc pas une influence directe majeure sur la sélectivité en diazote.

♦ **Variation de l'activité catalytique et de la sélectivité en diazote en fonction de la force de liaison métal-oxygène**

Les énergies des liaisons métal - oxygène pour les différents oxydes pouvant être formés sont présentées dans le tableau III.12.

Tableau III.12 : Energies de liaison métal - oxygène

Liaison	$E_{\text{liaison}} \text{ métal-oxygène (kJ mol}^{-1} \text{ à } 25^{\circ}\text{C) [8]}$
Pt-O	71,2
Pd-O	87,9
Ir-O	92,1
Rh-O	95,3
Ru-O	109,9

Les évolutions des sélectivités en diazote (à 98% de conversion de l'ammoniaque) et des vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque en fonction de l'énergie de liaison métal-oxygène sont présentées figure III.13.

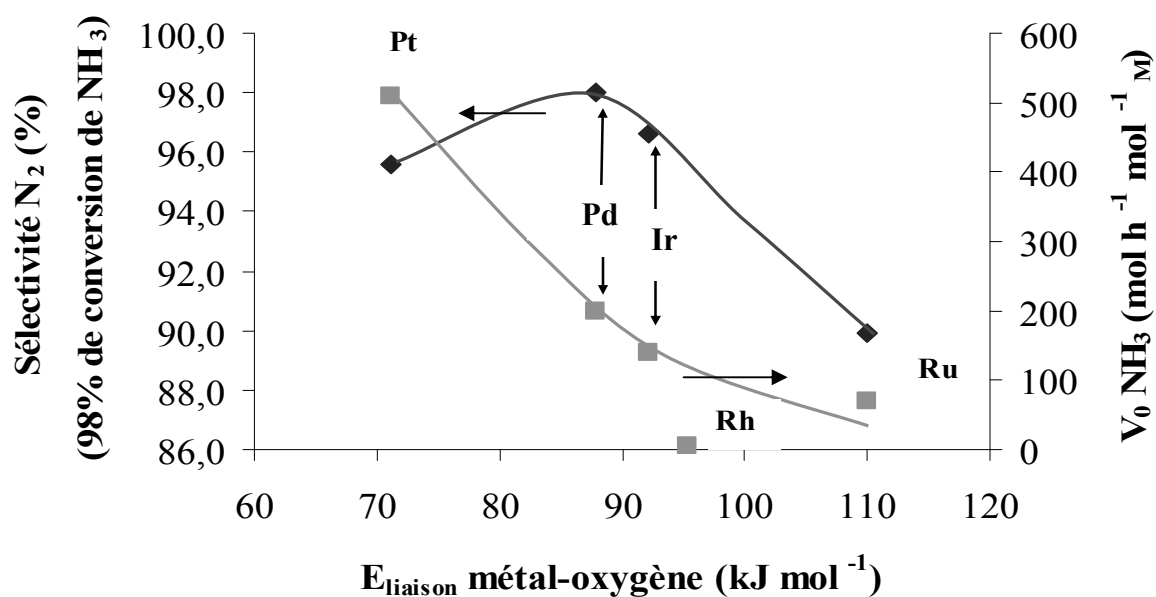


Figure III.13 : Evolution des vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque (■) et des sélectivités en diazote (◆) en fonction de l'énergie de liaison métal-oxygène.

La courbe obtenue pour la sélectivité en diazote est de type volcan, avec un optimum pour des énergies de liaison métal-oxygène voisines de 90 kJ mol⁻¹. Ce type d'évolution est relativement courant en catalyse hétérogène [9]. Pour l'activité, la décroissance est quasi monotone et il n'y a pas d'optimum. Il peut toutefois être noté que l'activité catalytique la plus élevée est obtenue pour l'énergie de liaison métal - oxygène la plus faible (71 kJ mol⁻¹). Si l'on se réfère à ces résultats, le meilleur compromis activité / sélectivité est obtenu pour

une force de liaison comprise entre 70 et 75 kJ mol⁻¹. Pour une force de liaison plus élevée, la sélectivité augmente, du fait probablement de la moindre disponibilité de l'oxygène pour former des nitrites et des nitrates, mais l'activité chute de manière significative. Cette chute d'activité pourrait s'expliquer par une adsorption trop forte de l'oxygène, difficilement déplaçable, empêchant l'adsorption de l'ammoniaque. Des essais complémentaires sur d'autres métaux seraient cependant nécessaires pour établir un diagramme plus précis.

III.5.7 Tests complémentaires avec Pt/CeO₂ et Pt/CeZrO₂

Le catalyseur Pt/TiO₂ est très actif pour l'oxydation de l'ammoniaque et présente une sélectivité élevée en diazote. Pour comparaison, d'autres catalyseurs supportés sur CeO₂ et CeZrO₂ ont été préparés. Les caractéristiques de ces catalyseurs sont présentées dans le tableau III.13.

Tableau III.13 : Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs monométalliques de platine supportés sur CeZrO₂ et CeO₂

Catalyseur	Précurseur métallique	% pds métal ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b	pH _{pcn}
Pt/CeO ₂	H ₂ PtCl ₆	2,6	1	3
Pt/CeZrO ₂	H ₂ PtCl ₆	2,6	1	3

^a ICP-OES ^b DRX

Pt/CeO₂ et Pt/CeZrO₂ ont tous les deux été préparés par imprégnation en voie humide et réduits sous hydrogène pendant deux heures à 300°C (30 mL min⁻¹). Les deux catalyseurs ont (i) une teneur en platine de 2,6% pds, (ii) une taille moyenne de cristallites de platine de 1 nm et (iii) un pH de charge nulle acide (pH_{pcn}=3).

Les résultats obtenus en présence de Pt/CeO₂, Pt/CeZrO₂ sont présentés Figure III.14.

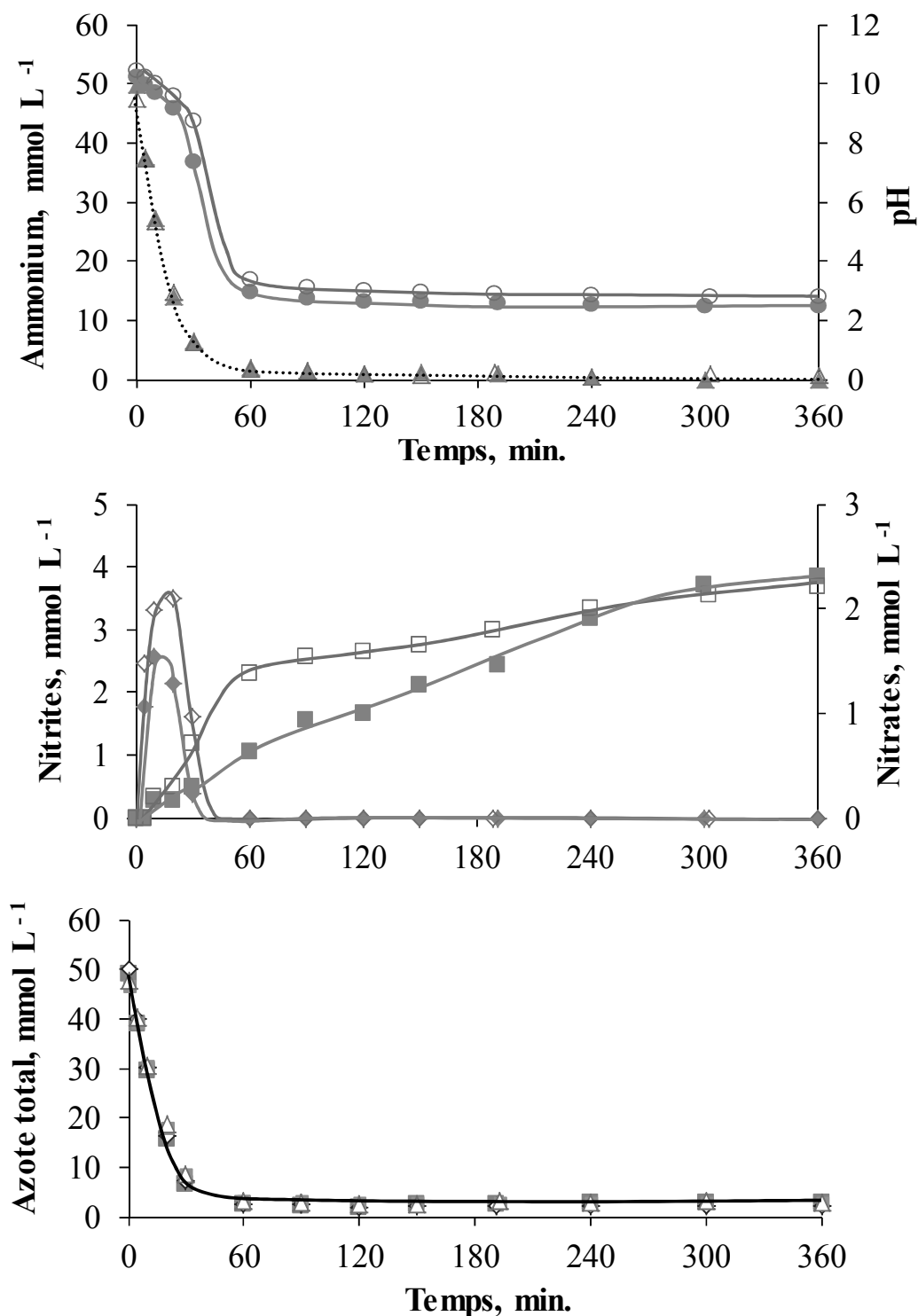


Figure III.14 : Suivi des concentrations en ammonium(▲), nitrites (◆), nitrates(■) et du pH(●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, 200°C, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Pt/CeO₂ (rouge/symbole plein) et Pt/CeZrO₂ (vert/symbole ouvert). Les évolutions des concentrations en azote total en fonction du temps sont également représentées pour Pt/CeO₂ et Pt/ZrO₂ (courbes superposées)

Les catalyseurs Pt/CeO₂ et Pt/CeZrO₂ ont une activité équivalente pour l'oxydation de l'ammoniaque.

Au cours de la réaction en présence du catalyseur Pt/CeZrO₂, 3,6 mmol L⁻¹ de nitrites sont formés au maximum. Pour Pt/CeO₂, ce maximum de concentration est un peu plus faible (2,5 mmol L⁻¹). Le temps requis pour la disparition des nitrites avec ces deux catalyseurs est d'environ 50 minutes.

L'accumulation des nitrates est un peu plus élevée avec Pt/CeZrO₂ au cours des trois premières heures de réaction. Au-delà, la concentration en nitrates est similaire pour les deux catalyseurs. Après 6 heures de réaction, elle atteint une valeur de 2 mmol L⁻¹.

Les déterminations des vitesses initiales de réaction et des sélectivités en nitrite, nitrate et diazote sont présentées dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar, 0,6 g de catalyseur) avec Pt/CeO₂, Pt/CeZrO₂. Comparaison avec les résultats obtenus pour et Pt/TiO₂

Catalyseur	V _o (mol/h/mol Pt)	Conversion 98%		
		S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
Pt/TiO ₂	510	0	4,4	95,6
Pt/CeO ₂	260	0	2,8	97,2
Pt/CeZrO ₂	230	0	2,9	97,1

Le platine supporté sur CeO₂ ou CeZrO₂ a une vitesse initiale d'oxydation beaucoup plus faible qu'avec TiO₂. Par contre, un léger gain de sélectivité en N₂ est observé. La plus faible activité des catalyseurs préparés sur CeO₂ et CeZrO₂ peut être expliquée par :

- (i) Une sensibilité accrue des cristallites de platine à l'oxydation, car elles sont beaucoup plus petites que sur TiO₂
- (ii) Un effet dû au support : la cérine a une forte capacité d'adsorption de l'oxygène [10]. La surface du catalyseur pourrait donc être rapidement saturée par l'oxygène, la rendant moins accessible pour l'ammoniaque.

Il est par contre surprenant d'être moins sélectif en nitrates avec ces deux catalyseurs. Compte tenu de la forte adsorption de l'oxygène sur ces supports, il aurait paru logique de favoriser les étapes élémentaires menant à la formation des nitrites et nitrates. Ce n'est pas le

cas ici. Cette observation ne peut toutefois pas être expliquée puisqu'aucune étude approfondie sur le sujet n'a été menée.

Le gain de sélectivité en diazote obtenu avec Pt/CeO₂ et Pt/CeZrO₂ est minime par rapport à Pt/TiO₂. Par contre la perte d'activité est importante. L'intérêt de ces deux supports est donc limité.

III.5.8 Etude sur la formation des nitrites et nitrates

Les nitrites et les nitrates sont des produits de réaction non désirés. Aussi, afin de mieux comprendre la façon dont ils sont formés au cours de la réaction, différentes représentations de leurs évolutions ont été analysées.

♦ Taux de transformation en nitrites/nitrates en fonction du taux de transformation global de l'ammoniaque (diagramme TTi-TTG)

Les diagrammes représentant l'évolution des taux de transformation en nitrites et en nitrates en fonction du taux de transformation global de l'ammoniaque au cours de l'OVHC de l'ammoniaque sur les catalyseurs Pt/TiO₂, Pd/TiO₂, Ru/TiO₂ et Ir/TiO₂ sont présentés sur la figure III.15.

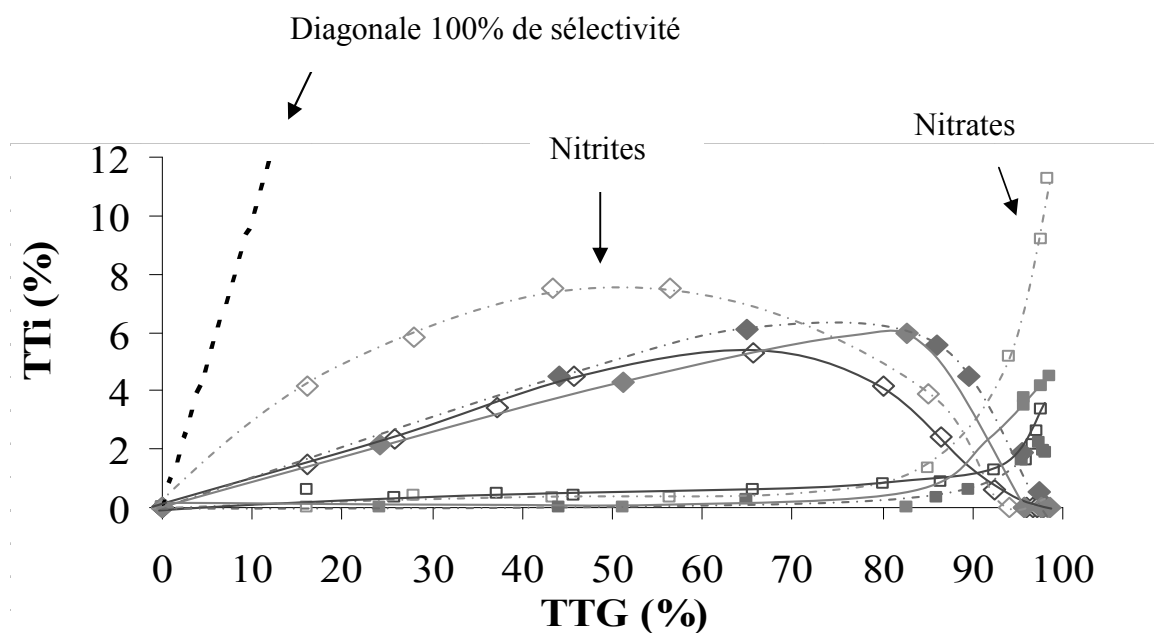


Figure III.15 Diagrammes $TTi = f(TTG)$ des nitrites ($\diamond$) et nitrates ($\square$) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $0,6$ g de catalyseur) en présence de Pt/TiO₂, (rouge/symbole plein), Pd/TiO₂, (vert/symbole plein/pointillé), Ru/TiO₂ (rose/symbole ouvert/pointillé) et Ir/TiO₂. (bleu/symbole ouvert)

La formation des nitrites intervient dès les premiers instants de la réaction, il s'agit d'un produit primaire. Les nitrates se forment quant à eux dans un deuxième temps, simultanément avec la disparition des nitrites du milieu réactionnel. Les nitrates sont donc logiquement issus de l'oxydation des nitrites. Enfin, cette conversion n'intervient que lorsque la concentration en ammoniaque en phase liquide est très faible, ce qui indique vraisemblablement une compétition d'adsorption à la surface du catalyseur entre les espèces considérées.

La droite d'équation $y = x$ (diagonale) représente une conversion 100% sélective en un produit donné. Il apparaît ainsi clairement que la formation des nitrites et des nitrates est très largement minoritaire par rapport au diazote.

Par ailleurs, les profils sont globalement similaires ce qui permet de dire que le mécanisme réactionnel de l'OVHC de l'ammoniaque est le même quel que soit le catalyseur. Il n'est par contre pas possible de dire quel mécanisme parmi ceux proposés dans la bibliographie est à privilégier.

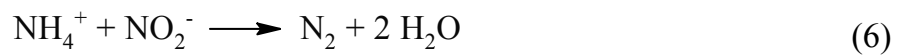
♦ Sélectivité de la conversion des nitrites en nitrates

Afin de voir si la transformation des nitrites se fait sélectivement en nitrates, la vitesse de disparition des nitrites a été estimée et comparée à la vitesse de formation des nitrates (Tableau III.15).

Tableau III.15 : Vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates au cours de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $0,6$ g de catalyseur)

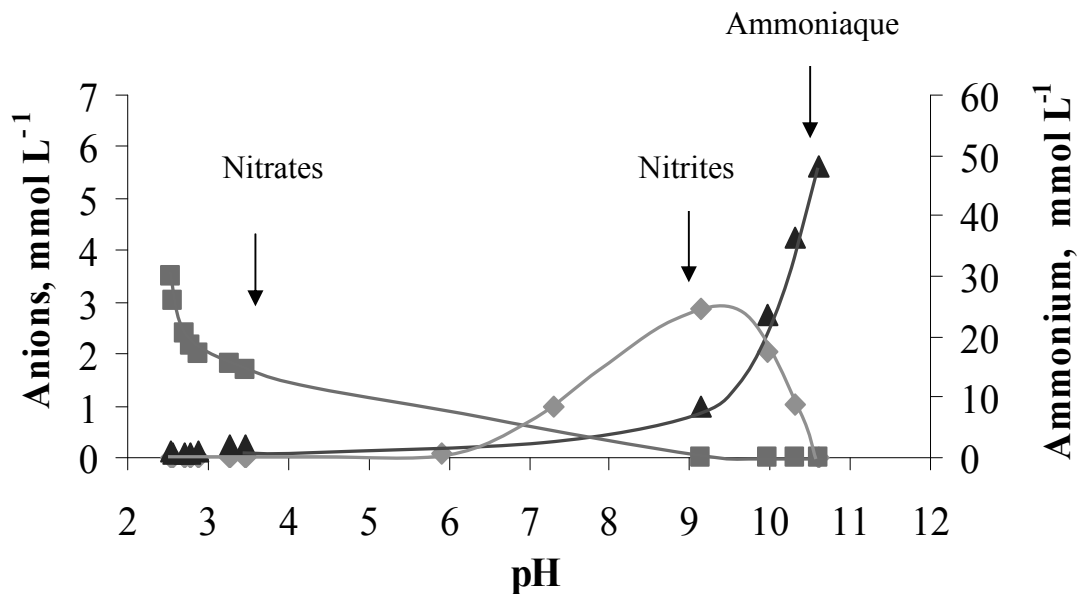
Catalyseur	V_d nitrites ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}^{-1}_{\text{Métal}}$)	V_f nitrates ($\text{mol h}^{-1} \text{mol}^{-1}_{\text{Métal}}$)	V_f nitrates / V_d nitrites
Pt/TiO ₂	28,9	17,1	0,6
Pd/TiO ₂	2,4	0,7	0,3
Ru/TiO ₂	3,1	3,2	1
Ir/TiO ₂	2,8	0,5	0,2
Rh/TiO ₂	0,2	0,1	0,5

Les vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates en présence de Pt/TiO₂ sont très élevées par rapport à celles mesurées avec Pd/TiO₂, Ir/TiO₂, Ru/TiO₂ et Rh/TiO₂. La valeur du rapport $V_{f \text{ nitrates}} / V_{d \text{ nitrites}}$ est égale à 1 pour le ruthénium, ce qui veut dire que l'oxydation des nitrites est totalement sélective en nitrates sur ce catalyseur. Pour les autres métaux, ce rapport est inférieur à 1. Un composé autre que les nitrates est donc formé à partir des nitrites. Comme le bilan azote en phase liquide fait apparaître que cette phase ne contient que de l'ammoniaque, des nitrites et des nitrates, il est possible de conclure que cet autre produit de réaction se trouve en phase gaz. Il s'agit certainement du diazote. Sa formation pourrait être reliée à une réaction de rétro-dismutation entre l'ammonium et les nitrites (6), comme l'ont proposé *Lee et coll.* [1] dans leurs travaux.



♦ Evolution des concentrations des espèces azotées en fonction du pH

Le suivi du pH a permis de révéler l'existence d'un saut de pH au cours de la réaction en présence des catalyseurs à base de platine, de ruthénium et d'iridium. Les évolutions des concentrations en ammoniaque, en nitrites et en nitrates en fonction du pH du milieu réactionnel sont présentées sur la figure III.16.



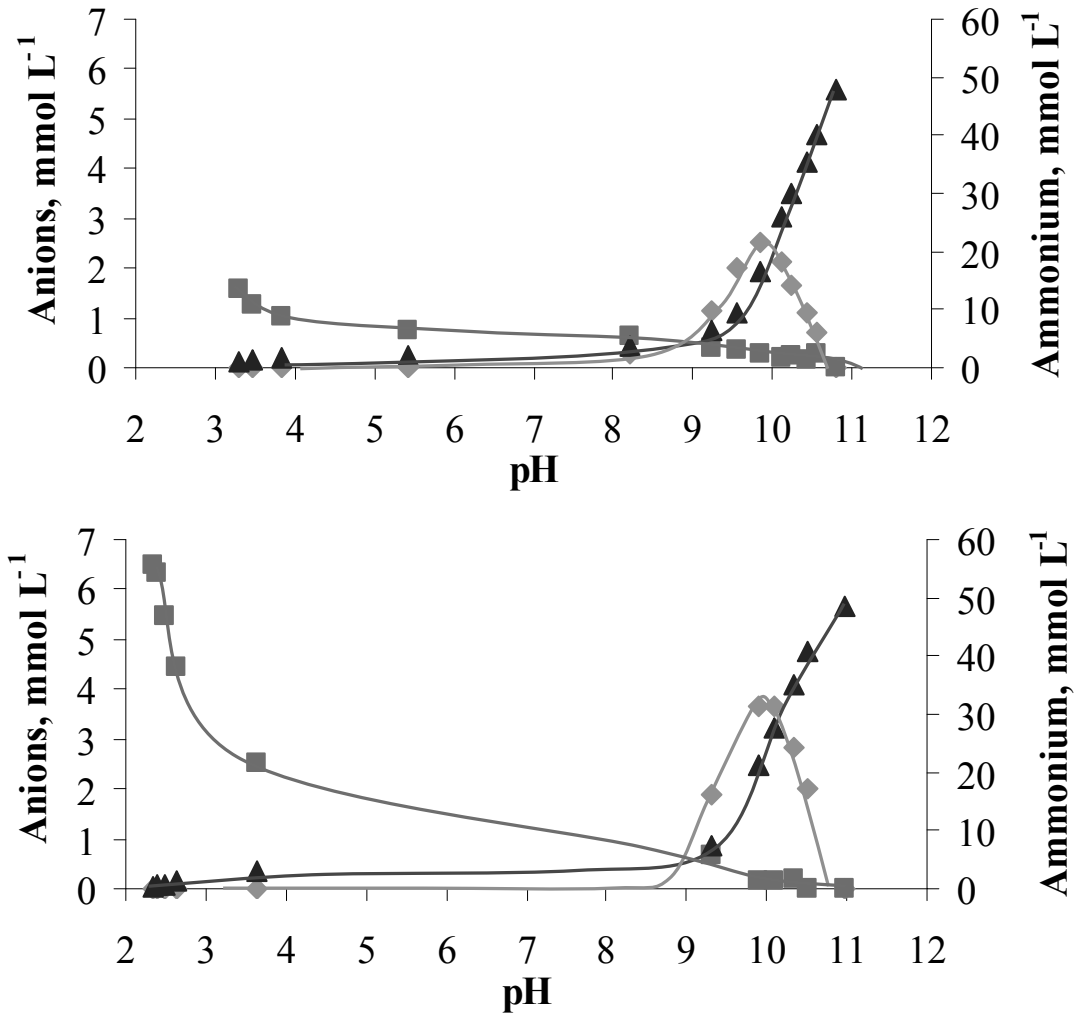


Figure III.16 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) en fonction du pH lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) en présence de Pt/TiO₂ (en haut), Ir/TiO₂ (au milieu) et Ru/TiO₂ (en bas).

Les évolutions sont similaires pour les catalyseurs à base de platine, de ruthénium et d'iridium :

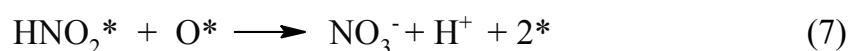
- la concentration d'ammoniaque chute de 50 à 10 mmol L⁻¹ entre pH 9 et 11
- la concentration maximale en nitrites est atteinte vers pH 9-10
- les nitrites ne sont plus présents à $pH \leq 6$
- les nitrates commencent à être formés à pH basique et s'accumulent jusqu'à la fin de la réaction
- l'accumulation des nitrates est plus importante à pH acide

En revanche, dans le cas des catalyseurs Pd/TiO₂ et Rh/TiO₂, le pH ne devient jamais acide au cours de la réaction et la concentration en nitrates ne dépasse pas 1 mmol L⁻¹.

A la vue de ces résultats, la formation des nitrates s'accompagnerait de la production de protons car :

- (i) en présence des catalyseurs Pt/TiO₂, Ru/TiO₂ et Ir/TiO₂, l'augmentation de la concentration en nitrates s'accompagne d'une chute significative du pH.
- (ii) le pH reste basique pour Pd/TiO₂ et la concentration en nitrates est assez faible ($\leq 1 \text{ mmol L}^{-1}$)

Aucun mécanisme dans la bibliographie ne fait référence à une libération de H₃O⁺ au cours de la formation des nitrates. Ils suggèrent tous par contre que cette libération a lieu lors de la dissociation de l'acide nitreux en nitrites. Le pH baisse effectivement lors de la formation des nitrites mais on ne peut pas l'attribuer spécifiquement à la dissociation de l'acide nitreux. En effet, comme le montre la figure III.15 la disparition de la majeure partie de l'ammoniaque et la formation des nitrites ont lieu simultanément. En dessous de pH 6, les nitrites ne sont plus détectés dans les essais catalytiques. Cela voudrait dire que la dissociation de l'acide nitreux en nitrites et donc la libération de protons sont inexistantes si l'on se réfère aux mécanismes proposés. Or, dans les essais catalytiques, le pH continue de chuter bien que les nitrites aient complètement disparu. Il peut donc être conclu qu'une réaction différente a lieu pour induire l'abaissement du pH et continuer à former les nitrates. La réaction suivante (7) est proposée pour expliquer ce phénomène:



La formation d'une espèce HNO₂ adsorbée en surface du catalyseur au cours de l'oxydation de l'ammoniaque pourrait conduire à la formation de HNO₃ par réaction avec l'oxygène adsorbé qui se dissocierait directement pour donner H₃O⁺ et NO₃⁻

Conclusions du chapitre III

Il a été montré que, parmi tous les catalyseurs testés, le platine supporté sur TiO_2 est le plus actif ($510 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{Platine}}$) dans l'Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque (200°C , $P_{\text{totale}} : 50 \text{ bar}$, $P_{\text{O}_2} : 6,8 \text{ bar}$, $0,6\text{g}$ de catalyseur à 3% pds en métal, 60 mmol L^{-1} d'ammoniaque, $\text{pH } 11$). Le ruthénium et le rhodium sont les moins actifs quel que soit le support. L'oxydation à cœur de ces métaux n'est pas à mettre en cause puisque tous les métaux se trouvent à l'état métallique en début d'OVHC de l'ammoniaque. L'énergie de la liaison métal-oxygène peut, par contre, expliquer les résultats observés. En effet, il a été montré que l'activité catalytique chute lorsque l'énergie de liaison métal-oxygène devient trop élevée ($> 75 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Les catalyseurs à base de palladium et d'iridium supportés sur TiO_2 sont les plus sélectifs en diazote (98 et 97% de sélectivité en diazote à 98% de conversion). Le catalyseur Pt/TiO_2 offre néanmoins le meilleur rapport activité / sélectivité en diazote ($510 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{\text{Platine}}$, 96% de sélectivité en diazote à 98% de conversion). Ce catalyseur fera donc l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite de ces travaux.

En plus d'être très actif pour l'oxydation de l'ammoniaque, le catalyseur Pt/TiO_2 s'avère également très actif pour la conversion des nitrites. L'étude détaillée de l'évolution des concentrations en nitrites et en nitrates a permis de mieux appréhender les différentes réactions mises en jeu au cours de l'oxydation de l'ammoniaque. L'ion nitrite est un produit primaire alors que les nitrates sont issus de l'oxydation des nitrites et n'apparaissent qu'après conversion quasi-totale de l'ammoniaque. Un paramètre clé dans la formation des sous-produits est le pH. L'ion nitrite est formé à pH basique et disparaît lorsque le pH tend vers la neutralité. L'ion nitrate n'est présent qu'en faible quantité à pH basique mais sa concentration croît fortement lorsque le pH devient acide. Les évolutions du pH et des concentrations en nitrites / nitrates tendent à indiquer en fonction de la nature du métal que : i) nitrates et protons sont formés simultanément et ii) une partie plus ou moins importante des nitrites n'est pas convertie en nitrates. Pour expliquer ces phénomènes, deux voies de réaction ont donc été proposées : la rétro-dismutation des nitrites et de l'ammonium pour former le diazote (cf Lee et coll. [1]) et la réaction entre l'acide nitreux et l'oxygène adsorbé pour former de l'acide nitrique que se dissocie pour former des nitrates.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] D. K. Lee, J. S. Cho and W. L. Yoon, Chemosphere, vol. 61, n°4, 2005, p. 573–578.
- [2] J. Qin and K. Aika, Applied Catalysis B: Environmental, vol.16, n°3, 1998, p. 261–268
- [3] L. Oliviero, Manuscrit de thèse, Université de Poitiers, N° 2001POIT2291, 2001
- [4] M. Bernardi, M. Le Du, I. Dodouche, C. Descorme, S. Deleris, E. Blanchet, M. Besson, Applied Catalysis B : Environmental, vol. 128, 2012, p. 64-71.
- [5] R. van Hardefeld, F. Hartog, Surface Science, vol. 15, n°2, 1969, p. 189-230
- [6] H. Takayama, J. Qin, K. Inazu, K. Aika, Chemistry Letters, vol. 5, 1999, p. 377-378.
- [7] R. Ukropec, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, R.A. van Santen, Applied Catalysis B:Environmental, vol. 23, n°1, 1999, p.45–57
- [8] G.V. Samsonov, The Oxide Handbook, IFP/Plenum, 1973, 524 p.
- [9] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Wiley, 1997, 669 p.
- [10] Y.F. Yu Yao, Journal of Catalysis, vol. 87, 1984, p. 254-265

Chapitre IV :

Oxydation par Voie Humide de l'ammoniaque en

présence de catalyseurs Pt/TiO₂ : Influence des

caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs

L'étude présentée au chapitre III a montré que les métaux nobles supportés sur oxydes sont actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque et qu'ils sont sélectifs en diazote. Parmi les différentes formulations testées, le catalyseur Pt/TiO₂ offre le meilleur compromis entre activité et sélectivité en diazote. Une étude plus approfondie de ce catalyseur est donc présentée dans ce chapitre. L'objectif ici sera de déterminer l'influence sur les performances catalytiques de différents paramètres tels la nature du précurseur métallique, la méthode de préparation, la dispersion métallique et l'état d'oxydation du métal.

Pour identifier les différents catalyseurs utilisés dans ce chapitre la nomenclature **A-B-PtC-D** a été utilisée. Le **A** indique la méthode de préparation (IVH pour imprégnation en voie humide ; IHN pour imprégnation à humidité naissante, DP_{NH3} pour dépôt – précipitation à l'ammoniaque et IE pour interaction électrostatique), **B** la teneur en métal, Pt symbolise le platine, **C** indique la nature du sel précurseur de platine (Cl pour l'acide hexachloroplatinique et NH₃ pour le platine tetraamine nitrate) et **D** renseigne sur la nature du post-traitement ou sur la dispersion du platine (N: non lavé, - L : lavé, R : réduit, C : calciné, D : dispersion).

IV.1 Influence de la nature du sel précurseur de platine.

Deux sels précurseurs de platine ont été retenus pour cette étude : l'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆) et le platine tetraamine nitrate (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂). Quatre catalyseurs distincts ont été préparés par imprégnation en voie humide du platine sur l'oxyde TiO₂ DT-51. La teneur en platine est de 0,4 ou 2,8%.pds. Ces catalyseurs ont été réduits sous hydrogène à 300°C (voir détails au chapitre II, paragraphe 2.3). Le tableau IV.1 présente les caractéristiques des quatre catalyseurs préparés.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des catalyseurs utilisés pour l'étude de l'influence de la nature du sel précurseur de platine.

Catalyseur	% pds en Pt ^a	% pds en Cl ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b	pH _{pcn}
IVH-0,4-PtCl	0,4	0,2	5	3
IVH-0,4-PtNH ₃	0,4	-	3	7
IVH-2,8-PtCl	2,8	1,1	6	3
IVH-2,8-PtNH ₃	2,8	-	3	7

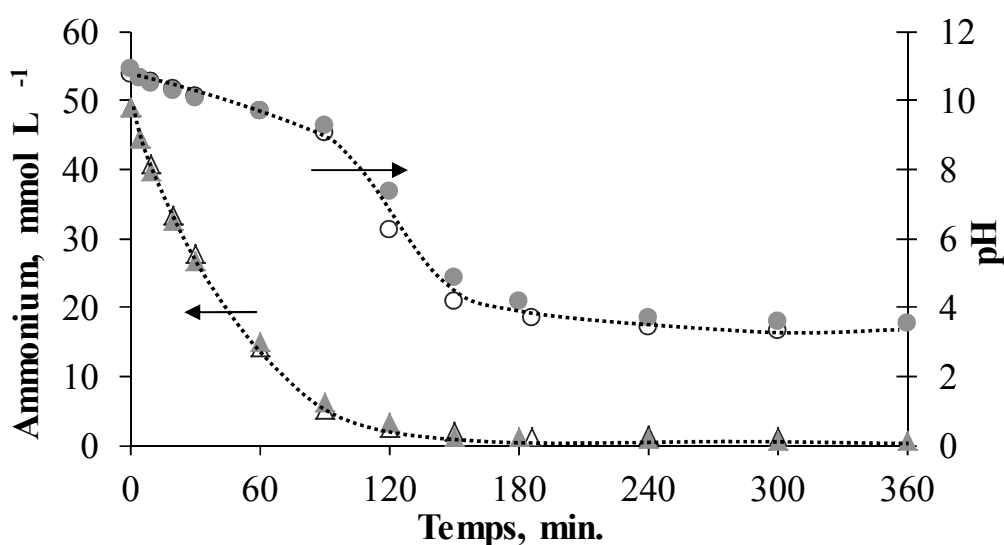
^a ICP-OES ^b DRX (raie de diffraction du platine à 40°)

Il peut tout d'abord être noté que pour IVH-0,4-PtCl et IVH-2,8-PtCl, la quantité de chlore résiduel croît avec la teneur en platine et de fait avec la quantité de chlore initialement introduite via le précurseur de platine. Par ailleurs, lorsque le précurseur chloré est utilisé, la taille moyenne des cristallites de platine, déterminées à partir des mesures de diffraction des rayons X, est de 5-6 nm.

En revanche, en l'absence de chlore apporté par le précurseur, la dispersion du platine est meilleure et les cristallites de platine ont alors une taille moyenne de 3 nm. La plus faible dispersion du platine sur les catalyseurs préparés à partir du précurseur chloré est à rapprocher de l'effet promoteur que le chlore peut avoir sur la mobilité de surface des nanoparticules métalliques et sur leur frittage au cours des traitements thermiques [1],[2].

La nature du précurseur de platine a un impact direct sur les propriétés de surface des catalyseurs. En effet, lorsque le précurseur H₂PtCl₆ est utilisé, le pH au point de charge nulle des catalyseurs est acide. Cette acidité est à relier à la présence de chlore résiduel à la surface du catalyseur [3]. Les catalyseurs préparés à partir du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ ont quant à eux un pH de surface neutre.

L'évolution en fonction du temps des concentrations en ammonium, nitrite, nitrate et du pH au cours de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence de 0,6 g de catalyseur sont présentées sur les figures IV.1 et IV.2, pour les catalyseurs à 0,4 et 2,8%.pds en platine, respectivement.



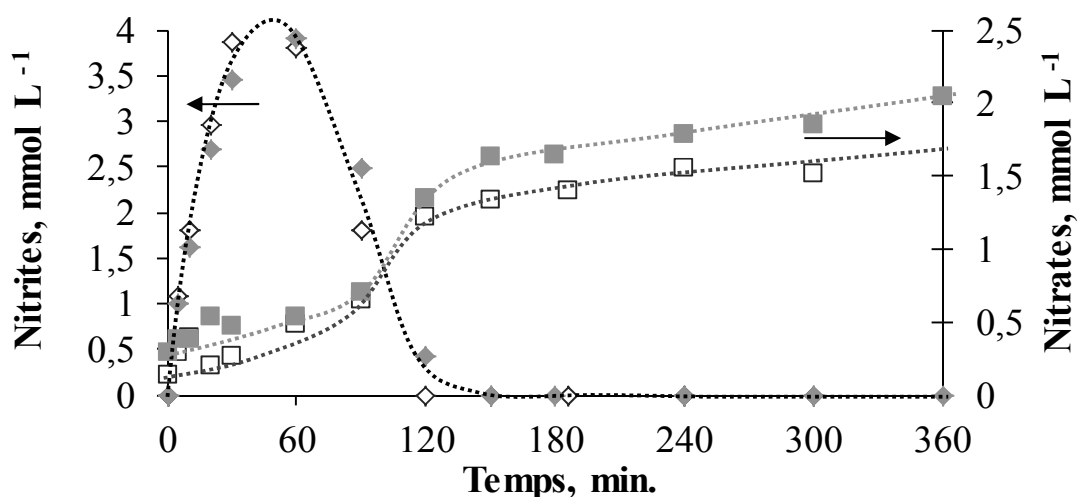
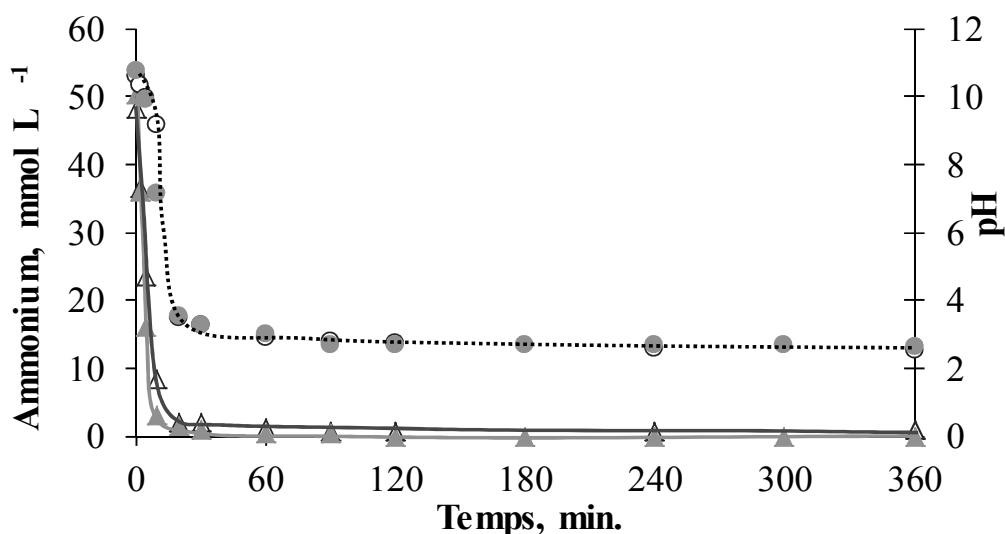


Figure IV.1 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque sur IVH-0,4-PtNH₃ (rose/symbole plein) et IVH-0,4-PtCl (bleu/symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur).

Dans le cas des catalyseurs à 0,4% en poids de platine, l'évolution des concentrations en ammonium, en nitrites et en nitrates sont très proches. En fin de réaction (6h), la concentration en ammonium est inférieure à 1 mmol L⁻¹. Les nitrites atteignent leur concentration maximale après 1 heure de réaction (4 mmol L⁻¹) et sont totalement convertis dès 3 heures de réaction. La concentration en nitrates croît de manière régulière durant les trois premières heures de réaction pour atteindre une valeur de l'ordre de 2 mmol L⁻¹ (1,7 mmol L⁻¹ pour IVH-0,4-PtCl et 2 mmol L⁻¹ pour IVH-0,4-PtNH₃). Un saut de pH est observé dans les deux cas après environ 2 heures de réaction.



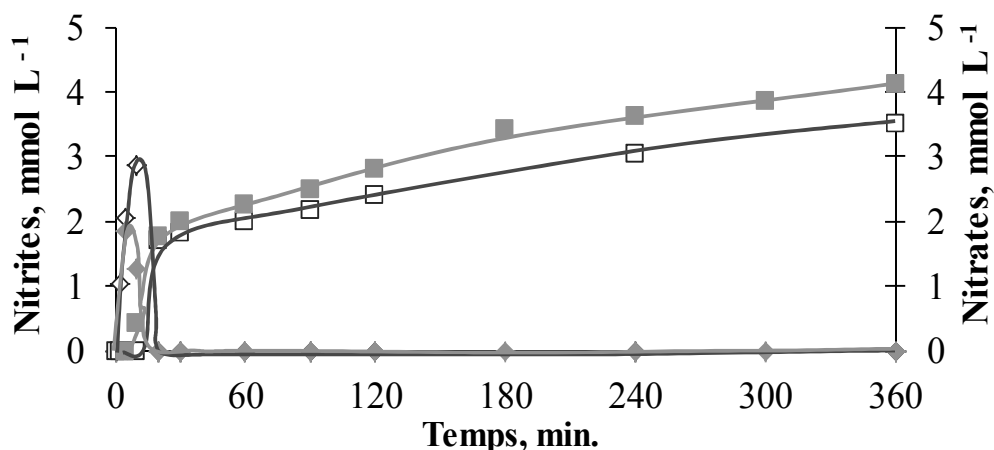


Figure IV.2 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque avec IVH-2,8-PtNH₃ (rose/symbole plein) et IVH-2,8-PtCl (bleu/symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur)

Lorsque la teneur en platine est de 2,8% pds, les profils de concentrations des différentes espèces en solution diffèrent légèrement en fonction de la nature du précurseur de platine utilisé. L'ammonium est plus rapidement converti sur le catalyseur IVH-2,8-PtNH₃ qu'avec IVH-2,8-PtCl. La production intermédiaire de nitrites est supérieure en présence du catalyseur IVH-2,8-PtCl (2,9 vs. 1,8 mmol L⁻¹). Inversement, une plus grande quantité de nitrates est formée sur IVH-2,8-PtNH₃ (4,1 vs. 3,5 mmol L⁻¹). En revanche, l'évolution du pH en cours de réaction est similaire quel que soit le catalyseur.

Pour comparaison, les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote sont rassemblées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : OVHC de l'ammoniaque en présence de Pt/TiO₂ ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur) : vitesses initiales et sélectivités

Catalyseur	V_o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	Conversion 98%		
		$S_{nitrites}$ (%)	$S_{nitrates}$ (%)	$S_{diazote}$ (%)
IVH-0,4--PtCl	520	0	3,0	97,0
IVH-0,4-PtNH ₃	570	0	2,8	97,2
IVH-2,8-PtCl	510	0	4,3	95,7
IVH-2,8-PtNH ₃	720	0	4,0	96,0

Les deux catalyseurs de la série IVH-PtCl se distinguent de ceux de la série IVH-PtNH₃ par la présence de chlore résiduel à la surface du catalyseur, par un pH de surface acide et par une taille moyenne des cristallites de platine plus élevée.

Malgré ces différences, les sélectivités en diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque sont similaires pour les deux séries de catalyseurs. L'ensemble de ces paramètres (présence de chlore, pH de surface, taille des cristallites de platine) n'a donc pas d'effet significatif sur la sélectivité en diazote.

Par ailleurs, les catalyseurs préparés à partir du précurseur H₂PtCl₆ sont moins actifs que leurs équivalents préparés à partir du précurseur non chloré. La différence est d'autant plus prononcée que la teneur en platine est élevée. Elle ne devient d'ailleurs significative que pour le catalyseur contenant 2,8% pds de platine. Un effet de la taille des cristallites est donc à exclure. Selon *Abderrahim et coll.* [4], la réduction sous hydrogène d'un précurseur métallique chloré supporté à une température inférieure à 520°C induit une migration de chlorure d'hydrogène du métal vers le support qui ne désorbe pas totalement. Les calculs réalisés et disponibles en Annexe p.225-226 montrent effectivement qu'il existe un excès de chlore par rapport à la quantité nécessaire pour saturer l'ensemble de la surface métallique et de l'interface métal-support. Ce dernier aurait alors pour effet (i) d'abaisser les vitesses d'adsorption/désorption de l'oxygène, de l'ammoniaque et des nitrites et (ii) de limiter l'accès à l'interface métal/support.

Les essais à blanc présentés au chapitre III ont montré que l'oxydation de l'ammoniaque n'avait pas lieu en phase homogène. La différence de réactivité observée pour les catalyseurs chlorés (>1% pds Cl) et non chlorés permet de confirmer que la réaction a bien lieu en surface du catalyseur. Cette étude a également permis de mettre en évidence que l'oxydation des nitrites en nitrates avait lieu elle aussi en surface du catalyseur de part cette différence de réactivité.

Enfin, en comparant les catalyseurs à différentes teneurs en platine, il apparaît que la sélectivité en diazote est légèrement plus élevée lorsque la quantité de métal dans le réacteur est la plus faible. La capacité oxydante du catalyseur, directement liée ici à la quantité de métal à la surface du catalyseur, aurait donc un impact sur la « sur-oxydation » de l'ammoniaque en nitrites puis en nitrates, au détriment de la sélectivité en diazote. Une étude plus détaillée de l'influence du pouvoir oxydant du catalyseur sur la sélectivité en diazote sera présentée au cours du chapitre V.

IV.2 Influence du mode de préparation du catalyseur Pt/TiO₂

IV.2.1 Activité catalytique et sélectivités

Pour étudier l'impact du mode de préparation du catalyseur Pt/TiO₂ sur ses caractéristiques physico-chimiques et ses performances catalytiques, tant en terme d'activité que de sélectivité, trois voies de synthèse ont été comparées : l'imprégnation en voie humide (IVH-0,4-PtNH₃) ; l'imprégnation à humidité naissante (IHN-0,6-PtNH₃) ; et le dépôt précipitation à l'ammoniaque (DP_{NH3}-0,4-PtCl). Comme précédemment, l'ensemble des catalyseurs a été réduit sous flux d'hydrogène (30 mL min⁻¹) à 300°C.

Les caractéristiques de chacun de ces catalyseurs sont rassemblées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Caractéristiques des catalyseurs IVH-0,4-PtNH₃, IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl

Catalyseur	Teneur en Pt (%pds) ^a	% pds en Cl ^b	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^c	pH _{pen}
IVH-0,4-PtNH ₃	0,4	-	3	7
IHN-0,6-PtNH ₃	0,6	-	2	7
DP _{NH3} -0,4-PtCl	0,4	0,05	4	5
^a ICP-OES ^b Chromatographie Ionique ^c DRX raie de diffraction de Pt (111)				

La teneur en platine, délibérément faible compte tenu des résultats obtenus précédemment, varie entre 0,4 et 0,6% pds. Par ailleurs, seul le catalyseur DP_{NH3}-0,4-PtCl contient des traces de chlore compte tenu de l'utilisation du précurseur de platine H₂PtCl₆. La taille moyenne des cristallites de platine calculée à partir des mesures de diffraction des rayons X varie très modérément (2-4 nm) en fonction de la méthode de préparation utilisée. Le pH de surface des catalyseurs préparés à partir du précurseur Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ est neutre alors qu'il est acide lorsque le catalyseur est préparé par dépôt précipitation en utilisant H₂PtCl₆. Cette acidité de surface s'explique par la présence de chlore résiduel.

Les catalyseurs n'ayant pas exactement la même teneur en métal et compte tenu des résultats présentés précédemment, la quantité de catalyseur a été ajustée de façon à introduire

une quantité identique de platine dans le réacteur, fixée à 14 μmol , pour tous les essais et quel que soit le catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3.

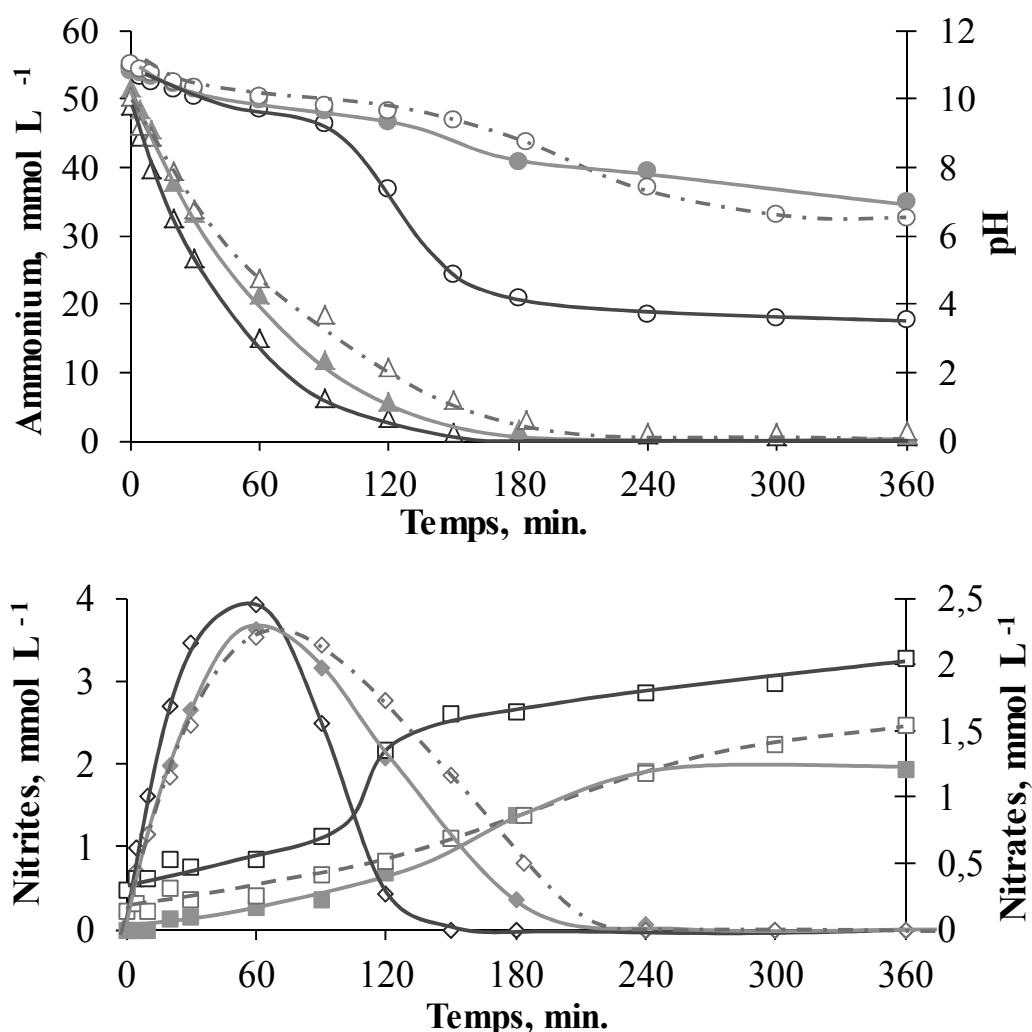


Figure IV.3 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de IVH-0,4-PtNH₃ (bleu, symbole ouvert), IHN-0,6-PtNH₃ (rose, symbole plein) et DP_{NH3}-0,4-PtCl (vert, symbole ouvert, pointillé) ($pH_{ini}=11$, 200°C, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 14 μmol de Pt)

IVH-0,4-PtNH₃ est le plus actif des trois catalyseurs dans l'oxydation de l'ammoniaque. IHN-0,6-PtNH₃ et DPNH₃-0,4-PtCl ont des activités initiales comparables mais le dernier se désactive après une heure de réaction : l'élimination de l'ammoniaque et la conversion des nitrites ralentissent. Après six heures de réaction, la concentration en ammoniaque en solution est voisine de 1 mmol L^{-1} , quel que soit le catalyseur.

Le catalyseur IVH-0,4-PtNH₃ s'avère également être le plus actif dans la conversion des nitrites intermédiairement formés. Leur concentration atteint 4 mmol L⁻¹ au bout d'une heure de réaction en présence du catalyseur IVH-0,4-PtNH₃, alors qu'elle est légèrement plus faible (3,5 mmol L⁻¹) avec IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl.

Le profil de concentration des nitrates est assez similaire pour IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl. En fin de réaction, la concentration en nitrates atteint un maximum de 1,2 mmol L⁻¹ avec IHN-0,6-PtNH₃ et 1,5 mmol L⁻¹ avec DP_{NH3}-0,4-PtCl. La formation de nitrates est légèrement plus élevée avec IVH-0,4-PtNH₃ (2 mmol L⁻¹).

L'évolution du pH au cours de la réaction est plus modérée en présence de IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl qu'avec IVH-0,4-PtNH₃. En fin de réaction, le pH s'établit à 7 dans les deux premiers cas alors qu'il chute à 4 dans le dernier cas.

Le tableau IV.4 regroupe les mesures de vitesses initiales et sélectivités en nitrite, nitrate et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau IV.4 : OVHC de l'ammoniaque : vitesses initiales et sélectivités (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar, 14 μmol de Pt) en présence de IHN-0,6-PtNH₃, IVH-0,4-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl

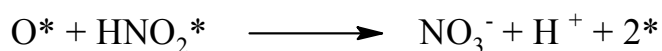
Catalyseur	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ p _t)	Conversion 98%		
		S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
IVH-0,4-PtNH ₃	570	0	2,8	97,2
IHN-0,6-PtNH ₃	420	0	2,4	97,6
DP _{NH3} -0,4-PtCl	380	0	2,6	97,4

La méthode de préparation influe significativement sur la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque. Cette vitesse est la plus élevée lorsque l'imprégnation du platine se fait par voie humide. Les moindres performances des catalyseurs IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH3}-0,4-PtCl pourraient s'expliquer par une oxydation de surface des particules de platine. Dans le cas du catalyseur IHN-0,6-PtNH₃, les particules de platine sont les plus petites. Elles sont donc plus sensibles à une ré-oxydation superficielle, compte tenu de l'insaturation de coordination dans laquelle se trouvent les atomes de surface [5]. Pour ce qui est de DP_{NH3}-0,4-PtCl, il est possible que lors de sa préparation, le platine n'ait pas été parfaitement réduit. De plus, la

légère désactivation observée après une heure de réaction avec ce dernier catalyseur laisse penser que le métal continue à s'oxyder lentement tout au long de la réaction. L'analyse XPS de DP_{NH₃}-0,4-PtCl n'a malheureusement pas permis de confirmer ces hypothèses. En effet, le platine n'a pas pu être observé en raison de sa trop faible teneur sur le support et de la gêne occasionnée par un pic satellite du titane.

A l'inverse, la sélectivité en diazote n'est pas impactée par la méthode de préparation du catalyseur (tableau IV.4). Le pH de surface du catalyseur (acide ou neutre) et la taille moyenne des cristallites de platine (entre 2 et 4 nm) n'influent donc pas de manière significative sur la formation du diazote. La production de nitrates est toutefois un peu plus faible en présence des catalyseurs IHN-0,6-PtNH₃ et DP_{NH₃}-0,4-PtCl. Cela paraît logique compte tenu de la moindre production intermédiaire de nitrites. Ceci se traduit également par une chute de pH moins importante qu'avec le catalyseur IVH-0,4-PtNH₃.

Cette dernière observation est en accord avec ce qui a pu être vu au chapitre III (§III.5.8). Il avait alors été montré que plus la quantité de nitrates formée est importante, plus le pH devient acide avec Pt/TiO₂, Ru/TiO₂ et Ir/TiO₂. En revanche, lorsque l'évolution du pH est plus limitée (basique voire neutre), comme dans le cas de Pd/TiO₂, la formation des nitrates est plus faible. Il avait alors été conclu que ces observations n'étaient pas conformes aux mécanismes réactionnels jusqu'alors proposés dans la bibliographie. En effet, ces derniers suggéraient que la libération de protons (acidification) intervient lors de la dissociation de l'acide nitreux en nitrites. Ces travaux démontrent donc de nouveau et sans ambiguïté que l'acidification du milieu réactionnel se produit lors de l'oxydation des nitrites en nitrates, ce qui semble être une nouvelle preuve de l'étape réaction suivante, telle que proposée au chapitre III (§ III.5.8).



IV.2.2 Influence de la présence de sodium en surface du catalyseur Pt/TiO₂

En parallèle, des essais de préparation visant à optimiser la dispersion de la phase métallique, par le biais d'interactions électrostatiques fortes entre le précurseur métallique et le support, ont été entrepris. Une représentation schématique de l'interaction visée est proposée sur la figure IV.4

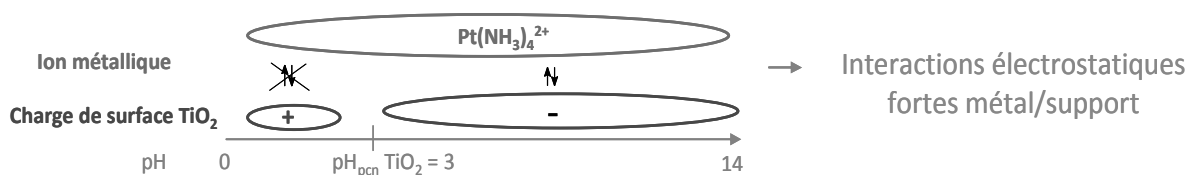


Figure IV.4 : Représentation schématique de l'interaction entre le précurseur métallique et le support lors de la préparation du catalyseur Pt/TiO₂

Le précurseur de platine utilisé est le platine tétraamine nitrate (Pt(NH₃)₄(NO₃)₂). En solution aqueuse, celui-ci se dissocie pour donner le cation Pt(NH₃)₄²⁺ et des ions nitrates. Sachant par ailleurs que le pH au point de charge nulle du dioxyde de titane (TiO₂ DT-51) est de 3, il est nécessaire de basifier le milieu de préparation pour avoir une charge en surface de l'oxyde globalement négative et optimiser les interactions entre le précurseur de platine et le support. Toutefois, bien que les interactions électrostatiques soient optimales, le taux de dépôt du platine n'est pas total. Il a donc été décidé d'évaporer la phase liquide sous pression réduite pour s'assurer de déposer la totalité du métal. Deux catalyseurs à 2,2% et 0,4% pds ont ainsi été préparés.

Par ailleurs, la préparation ayant été volontairement basicifiée avec de la soude (NaOH), du sodium résiduel est présent en surface des catalyseurs. Aussi, après réduction sous hydrogène, une fraction de chacun des lots de catalyseur a été lavée à l'eau afin d'éliminer le sodium. Les caractéristiques de ces catalyseurs, lavés ou non lavés, sont rassemblées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Caractéristiques des catalyseurs IES-2,2-PtNH₃, IES-2,2-PtNH₃-L, IES-0,4-PtNH₃ et IES-0,4-PtNH₃-L

Catalyseur	% pds en Pt ^a	% pds en Na ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b	pH _{pcn}
IES-2,2-PtNH ₃	2,2	3	11	11
IES-2,2-PtNH ₃ -L	2,2	0,1	11	7
IES-0,4-PtNH ₃	0,4	1,8	3	11
IES-0,4-PtNH ₃ -L	0,4	0,1	3	7

^a ICP-OES ^b DRX raie de diffraction de Pt (111)

Le lavage à l'eau permet de réduire la quantité de sodium très significativement. Cette élimination du sodium de la surface du catalyseur s'accompagne d'ailleurs d'une évolution du pH au point de charge nulle du catalyseur, depuis les pH basiques en présence de sodium résiduel (pH=11) vers des pH neutres après lavage (pH=7). Les analyses ICP-OES et DRX montrent respectivement qu'il n'y a ni perte de platine ni de modification structurale au cours du lavage à l'eau. Il peut par ailleurs être noté que cette méthode ne permet pas d'atteindre de meilleures dispersions de la phase métallique, contrairement à ce qui pouvait être espéré.

Afin d'évaluer l'influence du sodium résiduel, les catalyseurs lavés et non lavés ont été testés dans l'OVHC de l'ammoniaque. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV.5 et IV.6 pour les catalyseurs à 0,4 et 2,2% en poids de platine, respectivement.

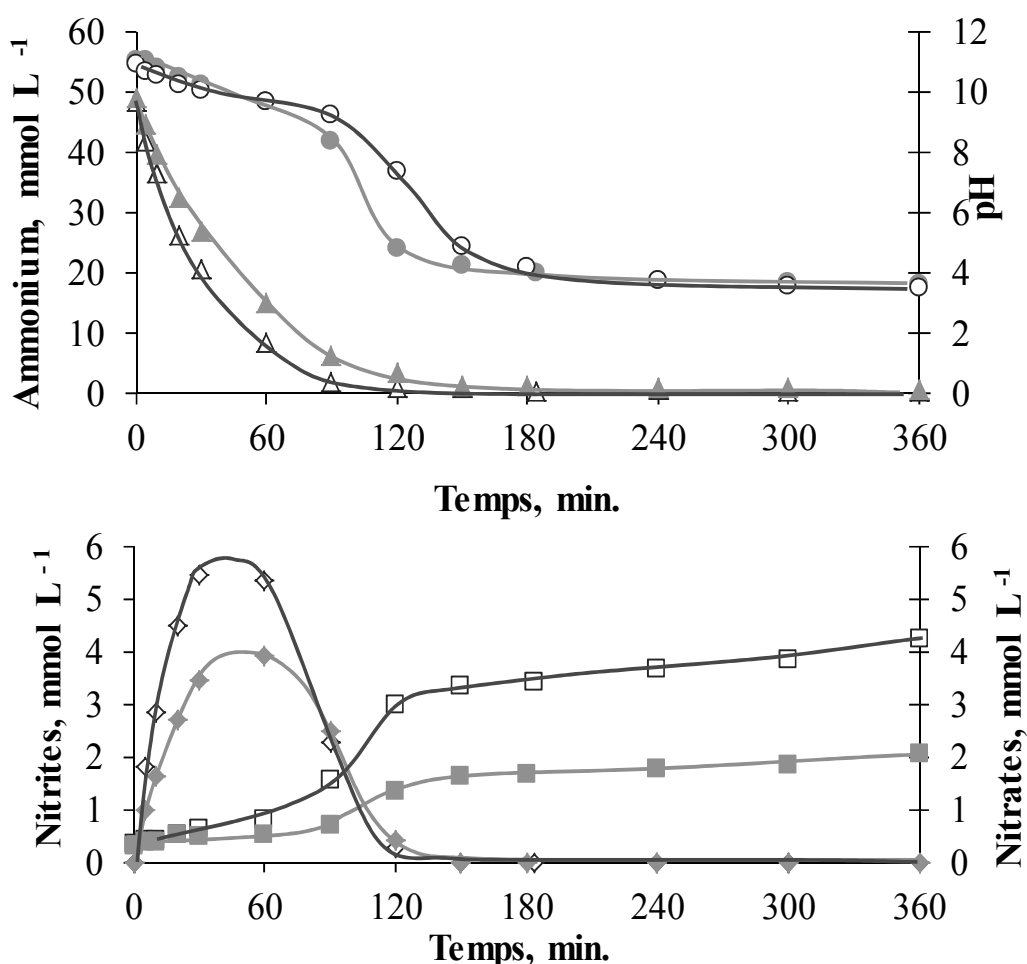


Figure IV.5 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs IES-0,4-PtNH₃ (bleu/symbole ouvert) et IES-0,4-PtNH₃-L (rose/symbole plein) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur)

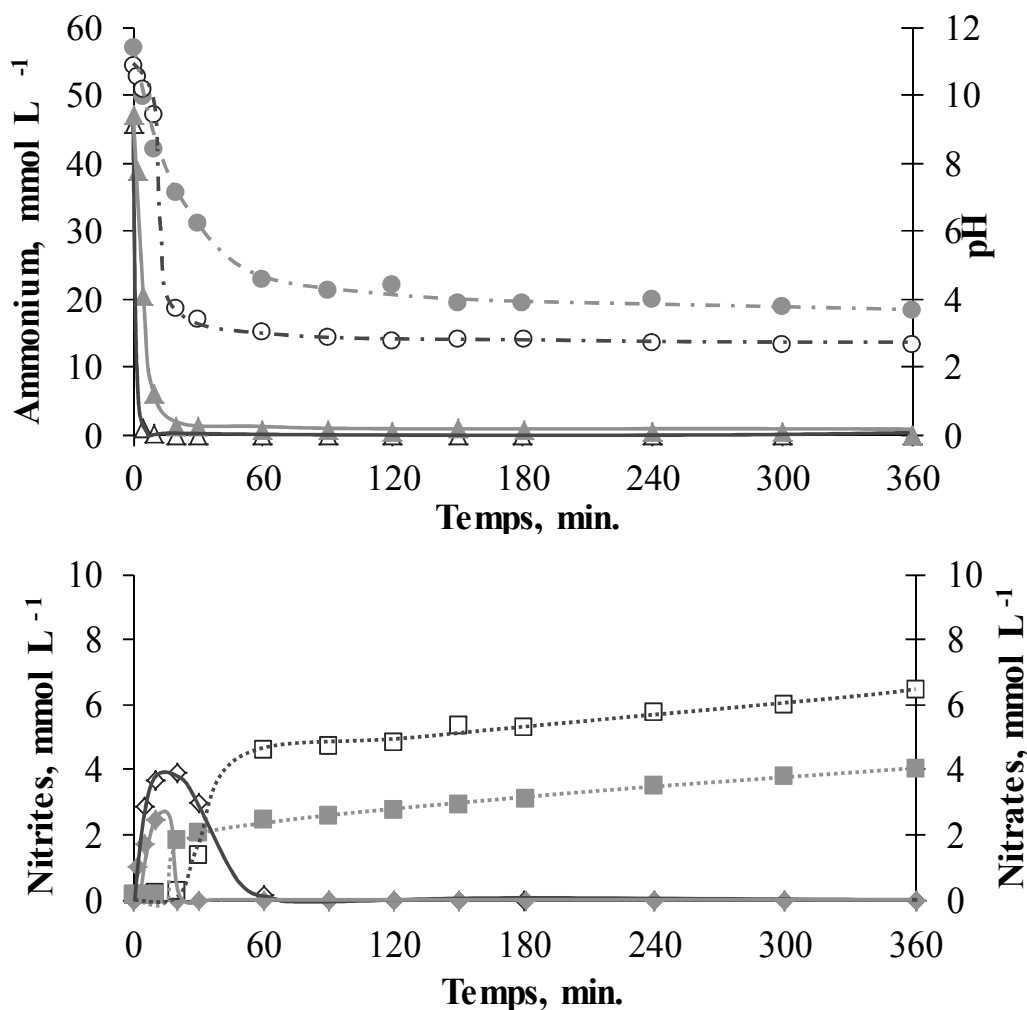


Figure IV.6 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs IES-2,2-PtNH₃ (bleu/symbole ouvert) et IES-2,2-PtNH₃-L (rose/symbole plein) ($pH_{ini}=11$, 200°C , $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, 0,6 g de catalyseur)

Pour les deux teneurs en platine, la conversion de l'ammoniaque est plus rapide en présence des catalyseurs ayant du sodium à leur surface. Ceux-ci donnent également lieu à une plus forte production de nitrites et de nitrates. Enfin, à conversion totale des nitrites, la concentration en nitrates en solution est plus élevée en présence des catalyseurs non lavés.

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote sont données dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Vitesses initiales et sélectivités obtenues lors de l'OVHC de l'ammoniaque (pH_{ini}=11, 200°C, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar) en présence de IES-2,2-PtNH₃, IES-2,2-PtNH₃-L, IES-0,4-PtNH₃ et IES-0,4-PtNH₃-L

Catalyseur	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ Pt)	Conversion 98%		
		S Nitrites(%)	S Nitrates (%)	S Diazote (%)
IES-2,2-PtNH ₃	> 1200	6,4	0	93,6
IES-2,2-PtNH ₃ -L	560	0,0	4,3	95,7
IES-0,4-PtNH ₃	730	0	6,3	93,7
IES-0,4-PtNH ₃ -L	570	0	2,8	97,2

Quelle que soit la teneur en platine, la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque est remarquablement plus élevée en présence de sodium à la surface du catalyseur. Les caractéristiques des catalyseurs lavés et non lavés étant les mêmes (dispersion, état d'oxydation), il peut donc être conclu que la surface métallique des catalyseurs est similaire. Il n'y a pas non plus de différence remarquable pour l'adsorption de l'ammoniaque. En effet, les concentrations à t₀ sont proches. Le pH de charge nulle étant le seul élément distinguant les catalyseurs lavés des non lavés, il n'y a que lui qui puisse être à l'origine de la différence d'activité observée lors de l'oxydation de l'ammoniaque.

Le pH en surface des catalyseurs non lavés est initialement de 11. Même si une grande partie du sodium est lixivié en solution en cours de réaction (ICP-OES), le pH de surface du catalyseur reste basique (ca. 8-9) car des traces de sodium sont encore présentes en fin de réaction. Si le pH de surface du catalyseur est basique (non lavé) alors il est très probable que ce soit la forme neutre NH₃ qui vienne s'adsorber et réagir. Pour un pH de surface du catalyseur neutre ou acide (lavé), la forme neutre NH₃ n'est plus la seule à venir s'adsorber et réagir. Il y a également la forme ionique NH₄⁺. Il est connu d'après la bibliographie que l'oxydation de l'ammoniaque est plus rapide quand le pH de la solution est basique, c'est-à-dire lorsque l'ammoniaque se trouve sous sa forme moléculaire (*Qin et coll.*[6], *Lee et coll.*[7] et *Cao et coll.* [8]). La présence de NH₄⁺ en surface du catalyseur, moins réactive que la forme neutre, aurait alors pour effet d'abaisser la vitesse d'oxydation de l'ammoniaque. Ces résultats démontrent que la basicité de surface du catalyseur permet d'accélérer la réaction d'oxydation.

La sélectivité en diazote à conversion d'ammoniaque constante est par contre systématiquement plus faible en présence des catalyseurs non lavés. Dans l'objectif d'une oxydation sélective de l'ammoniaque en diazote, il convient donc d'éliminer efficacement le sodium de la surface des catalyseurs. Plus généralement, un abaissement de la sélectivité en diazote est à prévoir lors de l'emploi de tout élément alcalin ou alcalino-terreux car ils induiront une basicité de surface.

Enfin, il a été montré dans le précédent chapitre (§ III.5.8) que les nitrites se forment exclusivement à pH basique. Si le pH en surface du catalyseur est basique, il peut alors être envisagé que la formation des nitrites s'en trouvera favorisée, comme le confirment les résultats ci-dessus. Il en résultera une production importante de nitrates puisque ces derniers sont issus de l'oxydation des nitrites.

IV.3 Influence du prétraitement du platine

Pour cette étude, deux catalyseurs ont été préparés par imprégnation à humidité naissante (IHN) suivie d'une réduction sous hydrogène (IHN-0,6-PtNH₃-R) ou d'une calcination sous air à 300°C (IHN-0,6-PtNH₃-C). Les caractéristiques de ces deux catalyseurs sont résumées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Caractéristiques des catalyseurs IHN-0,6-PtNH₃-R et IHN-0,6-PtNH₃-C

Catalyseur	Teneur en Pt (%.pds) ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b
IHN-0,6-PtNH ₃ -R	0,6	2
IHN-0,6-PtNH ₃ -C	0,6	2
^a ICP-OES	^b DRX	

A l'exception de l'état d'oxydation de surface du platine, ces deux catalyseurs présentent des caractéristiques physico-chimiques en tous points similaires.

Les résultats obtenus avec ces catalyseurs dans l'OVHC de l'ammoniaque, en maintenant cette fois encore la quantité de métal introduite dans le réacteur constante (15 µmoles de platine), sont présentés sur la figure IV.7.

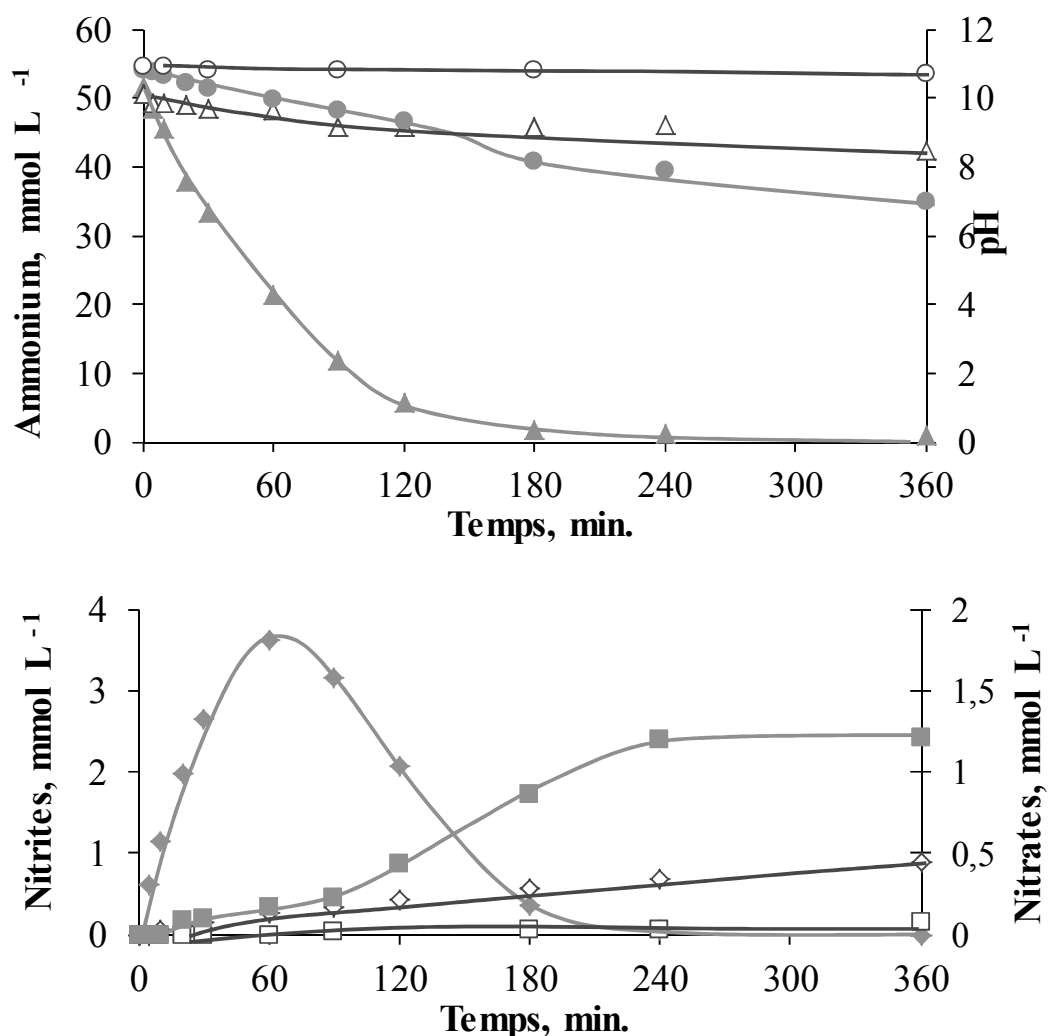


Figure IV.7 Evolution des concentrations en ammonium(▲), nitrites(◆), nitrates(■) et du pH(●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque avec IHN-0,6-PtNH₃-R (rose/symbole plein) et IHN-0,6-PtNH₃-C (bleu/symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $15 \mu mol$ de Pt).

Le catalyseur pré-oxydé, dans lequel le platine se trouve très vraisemblablement à l'état oxydé, est très peu actif ($v_0 = 20 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{Pt}$) par comparaison avec le catalyseur pré-réduit ($v_0 = 420 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1}_{Pt}$). Après 6 heures de réaction en présence du catalyseur pré-oxydé, il reste en effet encore 42 mmol L^{-1} d'ammoniaque en phase liquide. Dans les mêmes conditions, la concentration en ammoniaque en présence du catalyseur pré-réduit est inférieure à 1 mmol L^{-1} .

La figure IV.8 représente l'évolution des taux de transformation en nitrites et nitrates durant la première moitié de conversion de l'ammoniaque.

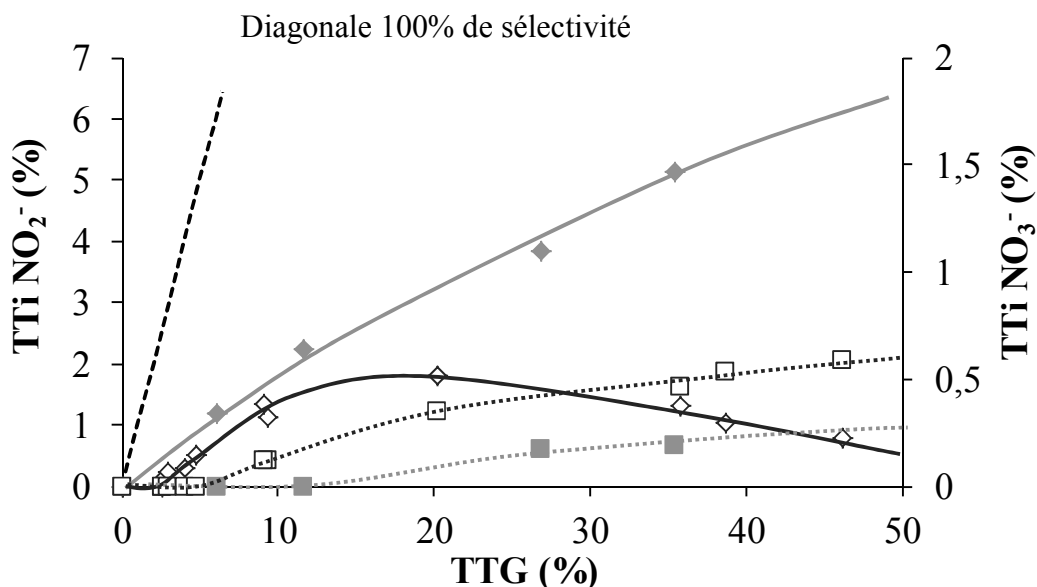


Figure IV.8 Evolution des taux de transformation en nitrites (◆) et nitrates (■) lors de l'OVHC de l'ammoniaque avec IHN-0,6-PtNH₃-R (rose, symbole plein) et IHN-0,6-PtNH₃-C (bleu, symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=6,8$ bar, $15 \mu mol$ de Pt).

La réaction menée avec le catalyseur platine pré-oxydé a été réalisée sur 48 heures menant à une conversion de 46%. Il a donc été possible de tracer les taux de transformation en nitrites et nitrates entre 0 et 50% de conversion de l'ammoniaque.

La formation de nitrites est plus importante avec IHN-0,6-PtNH₃-R que IHN-0,6-PtNH₃-C car le catalyseur réduit est plus actif pour oxyder l'ammoniaque.

A partir de 20% de conversion de l'ammoniaque, la quantité de nitrites décroît avec IHN-0,6-PtNH₃-C. De plus, il peut être noté qu'à cet instant le pH est de 11. Cela est très différent de tout ce qui a pu être observé avec les catalyseurs pré-réduits. En effet, l'oxydation des nitrites avait alors lieu au-delà de 50% de conversion et le pH était d'environ 9. Ces résultats laissent donc penser que le mécanisme intervenant avec le platine pré-oxydé est différent. Il n'est cependant pas possible d'émettre d'hypothèses sur les différentes étapes du constituant en raison du trop faible nombre de données disponibles.

Les taux de transformation en nitrates sont assez similaires pour les deux catalyseurs. L'écart observé n'est pas significatif car il correspond à une variation de la concentration en nitrates de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

Très peu de données sont malheureusement disponibles dans la bibliographie sur l'influence de l'état d'oxydation du métal. Seuls *Ukropec et coll* [9] ont mené une étude comparable avec un catalyseur Pt/TiO₂ soit pré-oxydé, soit pré-réduit. Dans leurs conditions de réaction (pH_{ini}=11, 171°C, P_t=15 bar, P_{O₂}=0,6 bar, [NH₃]₀=55 mmol L⁻¹, [Pt/TiO₂ 5% pds] = 2,8 g L⁻¹, tps de contact : 80 minutes), ces auteurs observent que l'activité du catalyseur pré-oxydé est deux fois plus élevée que celle du catalyseur pré-réduit. Ce résultat est donc en contradiction avec les observations faites ci-dessus. Toutefois, il est à noter que l'activité de leurs catalyseurs est très proche (16 mol h⁻¹ mol⁻¹_{Pt} pour Pt/TiO₂ pré-oxydé et 8 mol h⁻¹ mol⁻¹_{Pt} pour Pt/TiO₂ pré-réduit). Les écarts d'activité mis en évidence par les auteurs ne sont probablement pas significatifs.

IV.4 Influence de la dispersion de la phase métallique (platine)

Les résultats présentés jusqu'alors laissent penser que la dispersion de la phase métallique n'influe pas sur la sélectivité en diazote. En revanche, un effet sur l'activité catalytique est visible. Afin de préciser l'impact de ce paramètre, quatre catalyseurs présentant des surfaces métalliques exposées différentes ont été préparés par imprégnation en voie humide (IVH). Ces catalyseurs ont été caractérisés par ICP-OES, diffraction des rayons X et microscopie à transmission.

Les diffractogrammes des catalyseurs ainsi préparés sont présentés sur la figure IV.9.

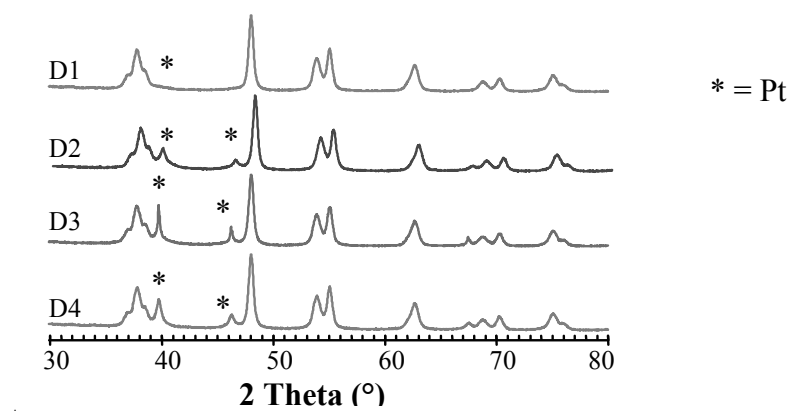


Figure IV.9 : Diffractogrammes X des catalyseurs IVH-0,4-PtNH₃-D1, IVH-2,4-PtNH₃-D2, IVH—2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4.

Les raies de diffraction caractéristiques du platine sont quasiment indétectables pour l'échantillon IVH-0,4-PtNH₃-D1, ce qui semble indiquer que la taille des cristallites de platine est inférieure à 3 nm. En revanche, pour les catalyseurs IVH-2,4-PtNH₃-D2, IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4, les raies de diffraction caractéristiques du platine sont clairement identifiables. La dispersion du platine sur ces derniers catalyseurs est donc nettement plus faible.

Les clichés de microscopie électronique en transmission les plus représentatifs de ces quatre catalyseurs sont présentés sur la figure IV.10.

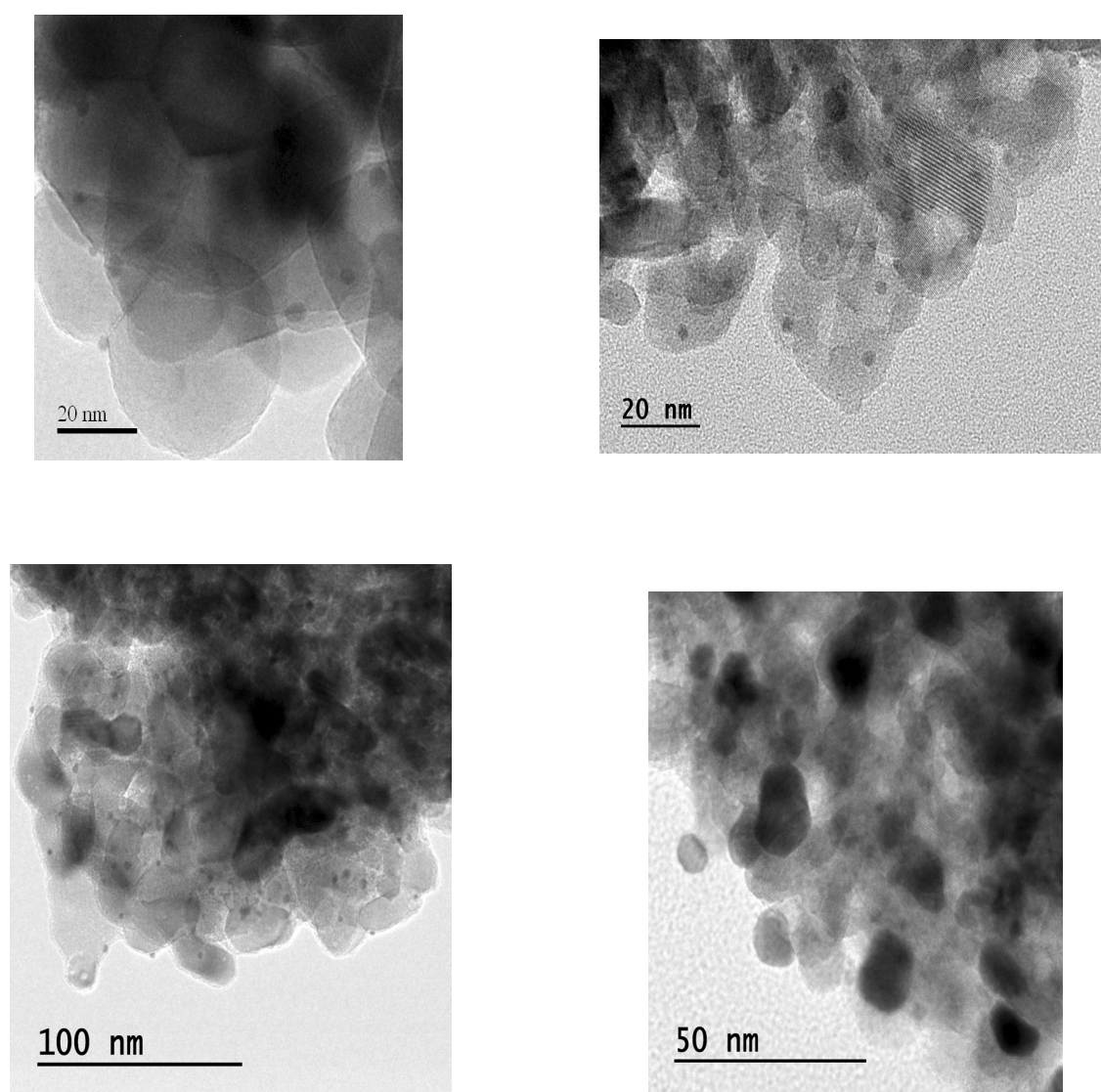
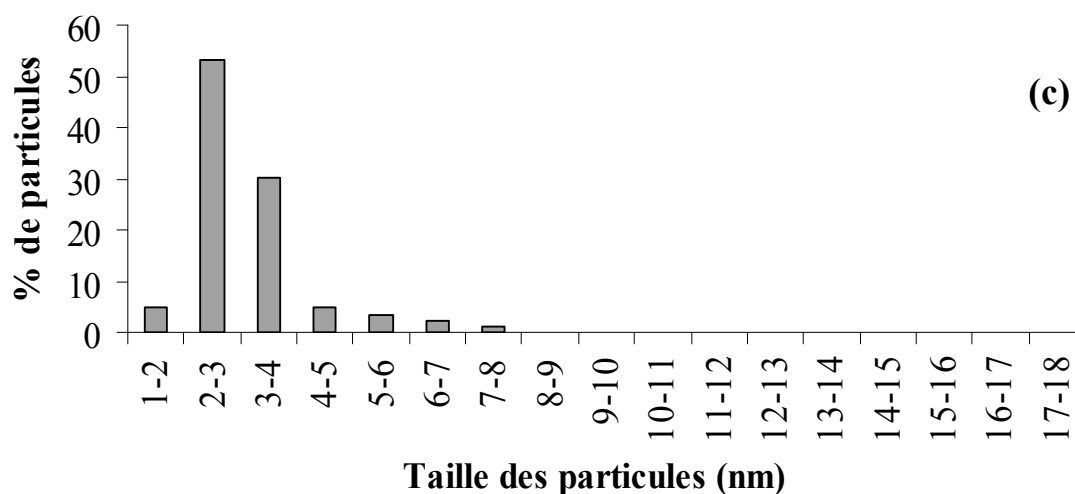
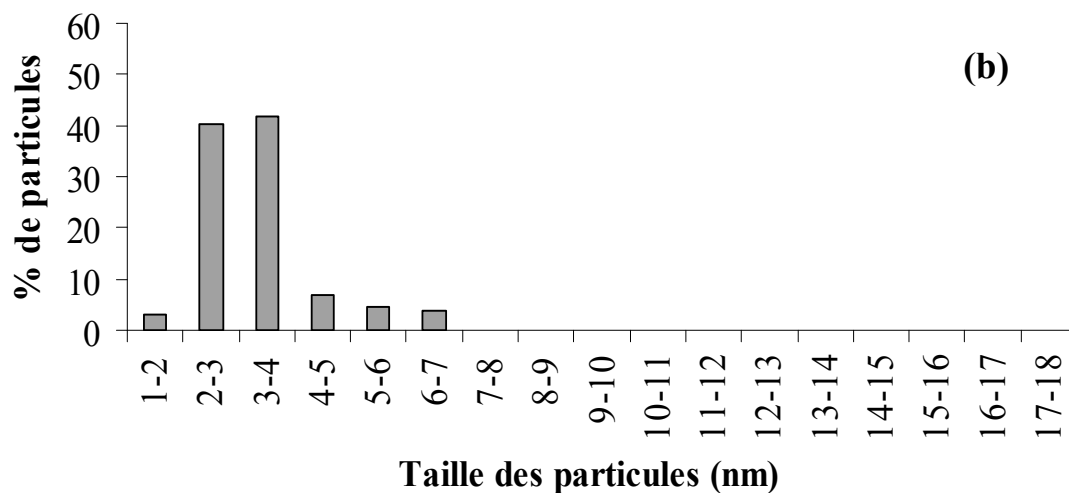
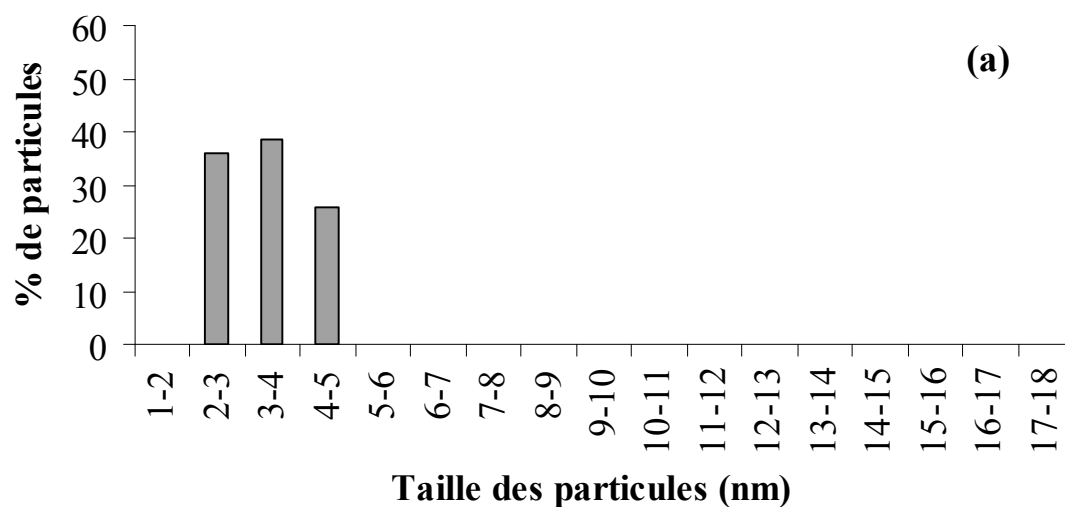


Figure IV.10 : Clichés de microscopie de IVH-0,4-PtNH₃-D1 (en haut à gauche), IVH-2,4-PtNH₃-D2 (en haut à droite), IVH-2,8-PtNH₃-D3 (en bas à gauche) et IVH-2,4-PtNH₃-D4 (en bas à droite).

Les distributions en taille des particules établies à partir des clichés de microscopie, sur la base du comptage de plusieurs centaines de particules, sont présentées sur la figure IV.11. Pour les catalyseurs IVH-PtNH₃-D1, D2 et D3, les distributions sont relativement étroites, avec des particules dont la taille est comprise entre 2 et 5 nm. Quelques particules plus grosses sont toutefois observées sur les échantillons IVH-2,4-PtNH₃-D2 et IVH-2,8-PtNH₃-D3. Inversement, dans le cas du catalyseur IVH-2,4-PtNH₃-D4, la distribution est nettement plus large (5 à 18 nm) et bimodale.



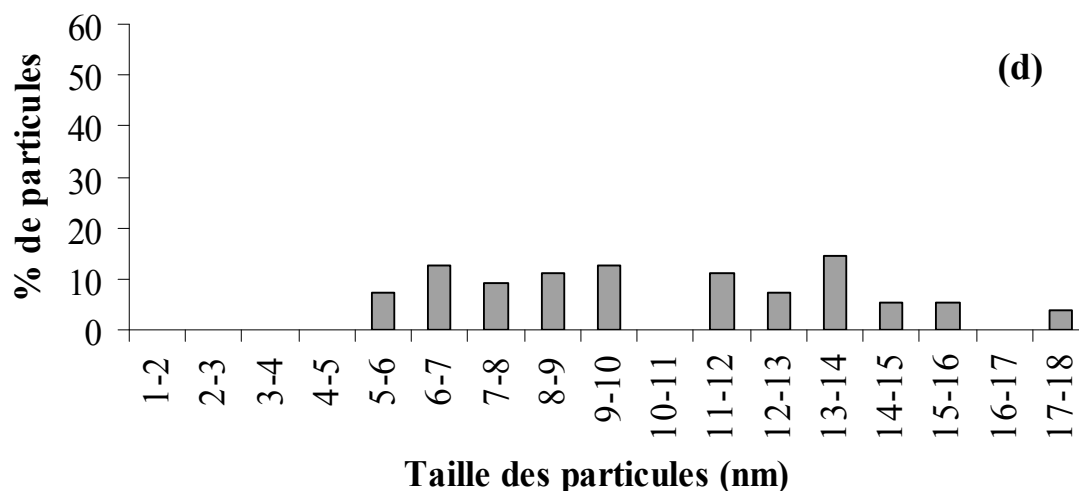


Figure IV.11 : Distribution de la taille des particules de platine pour IVH-0,4-PtNH₃-D1 (a), IVH-2,4-PtNH₃-D2 (b), IVH-2,8-PtNH₃-D3 (c) et IVH-2,4-PtNH₃-D4 (d).

Le tableau IV.8 regroupe pour chaque catalyseur la teneur en métal et les tailles moyennes des particules/cristallites de platine mesurées à partir de différentes caractérisations.

Tableau IV.8 : Tailles moyennes des cristallites de platine (nm) pour les catalyseurs IVH-0,4-PtNH₃-D1, IVH-2,4-PtNH₃-D2, IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4.

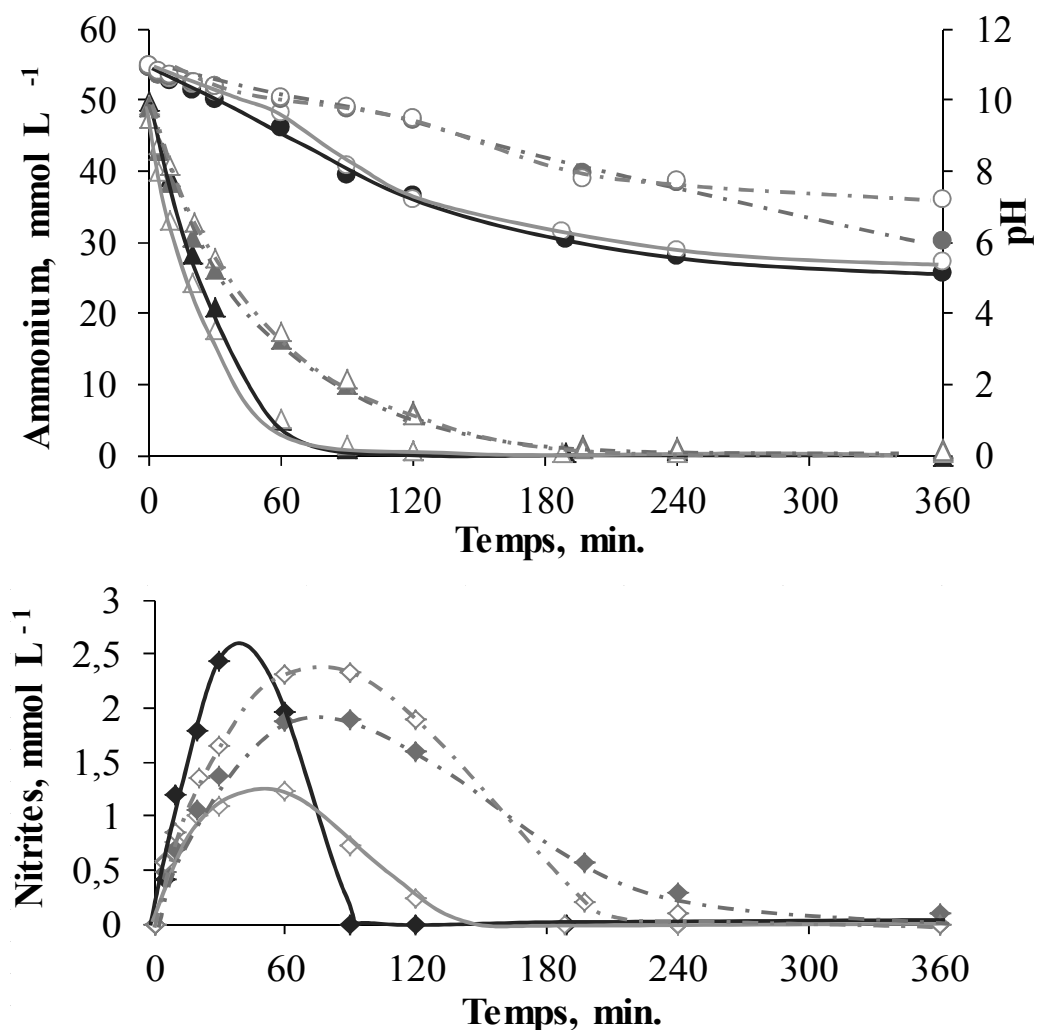
	Teneur en Pt (% pds) ^a	Tailles moyennes des cristallites estimées par DRX (nm)	Tailles moyennes des particules estimées à partir des observations par microscopie (nm)
IVH-0,4- PtNH ₃ -D1	0,4 %	3	3,5
IVH-2,4- PtNH ₃ -D2	2,4 %	Double distribution 3,3 (75 % ^b) 18 (25 %)	3,3
IVH-2,8- PtNH ₃ -D3	2,8 %	Double distribution 3,3 (70 %) 57 (30 %)	3,2
IVH-2,4- PtNH ₃ -D4	2,4 %	11	10,3

^a ICP-OES

^b représente 75% de la masse totale de platine soit environ 1,8% pds

Une bonne concordance des mesures de taille moyenne de particules/cristallites de platine est obtenue par DRX et microscopie pour IVH-0,4-PtNH₃-D1 et IVH-2,4-PtNH₃-D4. Pour IVH-2,4-PtNH₃-D2 et IVH-2,8-PtNH₃-D3, on observe une distribution bimodale lors de l'affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X. Il peut toutefois être noté que la taille des cristallites calculée pour la fraction majoritaire par Rietveld à partir des diffractogrammes X est égale à celle obtenue par microscopie. L'absence d'observation de ces très grosses particules en microscopie s'explique en toute vraisemblance par le fait qu'elles soient présentes en très petit nombre au sein de l'échantillon, même si elle représentent proportionnellement une importante quantité de matière, visible par DRX qui est une analyse en volume et non par microscopie qui offre une observation plus localisée. La probabilité de les voir est en effet extrêmement plus faible.

Les résultats obtenus au cours de l'oxydation de l'ammoniaque en présence de ces catalyseurs, en conservant une quantité de métal introduite dans le réacteur constante (14 μ moles), sont présentés sur la figure IV.12.



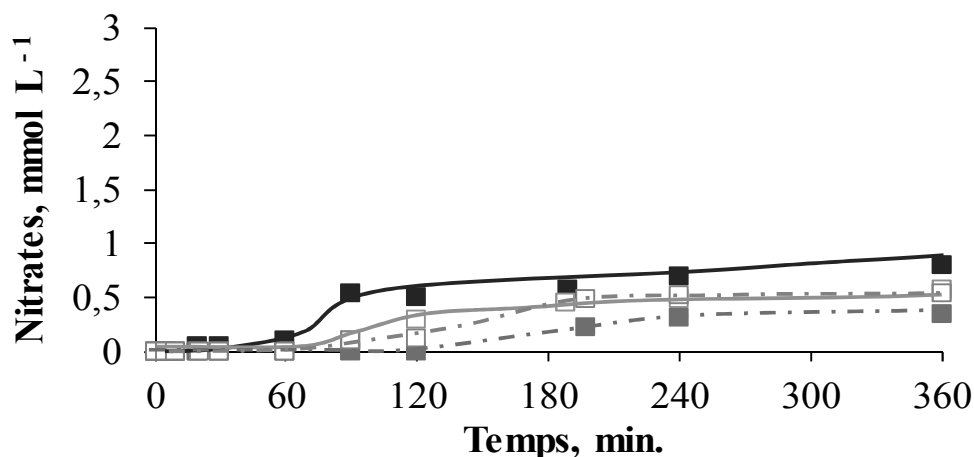


Figure IV.12 : Evolution des concentrations en ammonium(▲), nitrites(◆), nitrates(■) et du pH(●) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque avec IVH-0,4-PtNH₃-D1(bleu/symbole plein), IVH-2,4-PtNH₃-D2(rose/symbole ouvert), IVH-2,8-PtNH₃-D3(vert/symbole fermé/pointillé) et IVH-2,4-PtNH₃-D4(rouge/symbole ouvert/pointillé) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=2,6$ bar, $14 \mu mol$ de Pt).

Les catalyseurs IVH-PtNH₃-D1, D2, D3 et D4 présentent des réactivités différentes. Globalement, deux familles se distinguent : IVH-0,4-PtNH₃-D1 et IVH-2,4-PtNH₃-D2 d'une part et IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 d'autre part. Les deux premiers sont significativement plus actifs en conversion de l'ammoniaque que les deux derniers.

La production intermédiaire de nitrites est maximale avec IVH-0,4-PtNH₃-D1 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 (2,5 mmol L⁻¹), intermédiaire avec IVH-2,8-PtNH₃-D3 (2 mmol L⁻¹) et minimale avec IVH-2,4-PtNH₃-D2 (1,2 mmol L⁻¹). Toutefois, dans l'ensemble des cas, les nitrites sont totalement éliminés après huit heures de réaction.

La concentration en nitrates quant à elle est extrêmement faible et n'excède pas 1 mmol L⁻¹ en fin de réaction. Elle varie entre 0,4 mmol L⁻¹ (IVH-2,8-PtNH₃-D3) et 0,9 mmol L⁻¹ (IVH-0,4-PtNH₃-D1).

L'évolution du pH en cours de réaction fait également apparaître deux tendances distinctes avec les catalyseurs IVH-0,4-PtNH₃-D1 et IVH-2,4-PtNH₃-D2 d'une part et les catalyseurs IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 d'autre part.

Les valeurs de vitesses initiales de conversion de l'ammoniaque et les sélectivités à iso-conversion en nitrites, nitrates et diazote sont présentées dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs IVH-0,4-PtNH₃-D1, IVH-2,4-PtNH₃-D2, IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 : influence de la dispersion du platine ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=2,6$ bar) en présence de Pt/TiO₂.

Catalyseur	V _o (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ Pt)	Conversion 98%		
		S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
IVH-0,4-PtNH ₃ -D1	550	0	1,1	98,9
IVH-2,4-PtNH ₃ -D2	860	0	0,9	99,1
IVH-2,8-PtNH ₃ -D3	460	0	0,8	99,2
IVH-2,4-PtNH ₃ -D4	380	0	1,1	98,9

Les catalyseurs étudiés présentent des sélectivités similaires quelle que soit la conversion de l'ammoniaque mais des activités différentes pour l'oxydation de l'ammoniaque. L'activité initiale de ces catalyseurs suit l'ordre : IVH-2,4-PtNH₃-D2 > IVH-0,4-PtNH₃-D1 > IVH-2,8-PtNH₃-D3 > IVH-2,4-PtNH₃-D4. Ainsi, le catalyseur IVH-2,4-PtNH₃-D2, qui possède la distribution en taille des particules la plus étroite et l'une des dispersions les plus élevées est le plus actif. Inversement, le catalyseur IVH-2,4-PtNH₃-D4, qui est le moins actif, est celui qui laisse apparaître les particules de platine les plus grosses (5 – 18 nm) et qui développe donc la surface métallique accessible la plus faible.

La dispersion du platine sur IVH-2,8-PtNH₃-D3 est plus élevée que sur IVH-2,4-PtNH₃-D2 et IVH-0,4-PtNH₃-D1. Ce catalyseur est pourtant le moins actif des trois. IVH-2,8-PtNH₃-D3 possède la plus forte proportion de particules de platine dont la taille est inférieure à 3 nm. En raison de leur taille, les particules métalliques à la surface de ce catalyseur seront plus sensibles à l'oxydation que sur IVH-2,4-PtNH₃-D2 et IVH-0,4-PtNH₃-D1. Elles seront donc moins actives.

IVH-2,4-PtNH₃-D2 est plus actif que IVH-0,4-PtNH₃-D1. Cela semble logique car IVH-2,4-PtNH₃-D2 possède une plus grande surface métallique accessible. Une autre explication peut néanmoins être envisagée. La teneur en platine de IVH-0,4-PtNH₃-D1 (0,4 %pds) est plus faible que celle de IVH-2,4-PtNH₃-D2 (2,4% pds). Cela signifie que la densité surfacique des particules de platine est plus élevée sur IVH-PtNH₃-2,4-D2 que sur IVH-0,4-PtNH₃-D1. La capture par le métal des espèces adsorbées sur le support avec IVH-0,4-PtNH₃-D1 mettra alors plus de temps ce qui se traduira par une diminution de la vitesse d'oxydation.

IVH-0,4-PtNH₃-D1 est un des catalyseurs les plus actif pour oxyder l'ammoniaque et former des nitrites. Un comportement catalytique similaire de la part de IVH-2,4-PtNH₃-D2

aurait pu être attendu compte tenu de son activité mais ce n'est pas le cas. La densité surfacique de platine peut être ici aussi à l'origine de ce résultat. En augmentant la densité surfacique de platine (IVH-2,4-PtNH₃-D2), les espèces adsorbées sur les particules métalliques seront plus proches. Elles pourront alors plus facilement migrer d'une particule à une autre ce qui favorisera la recombinaison N-N et donc la formation du diazote.

La production de nitrites est plus élevée avec IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 bien que ces catalyseurs soient moins actifs que IVH-2,4-PtNH₃-D2. Cela peut s'expliquer à l'aide du tracé de $[\text{NO}_2^-]=f(\text{pH})$ (figure IV.13). La décroissance des nitrites intervient au même pH pour les quatre catalyseurs (9,5-10). IVH-2,4-PtNH₃-D2 est le plus actif pour oxyder l'ammoniaque. Le pH va donc chuter plus rapidement avec ce catalyseur si on le compare à IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4. Il faudra 30 minutes de réaction pour atteindre le pH de 9,5-10 et donc la fin de l'accumulation des nitrites avec IVH-2,4-PtNH₃-D2. Pour IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4, ce temps de réaction sera de 90 minutes. L'oxydation des nitrites en nitrates étant retardée avec IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4, l'accumulation des nitrites sera plus importante, se traduisant par un maximum de concentration plus élevé.

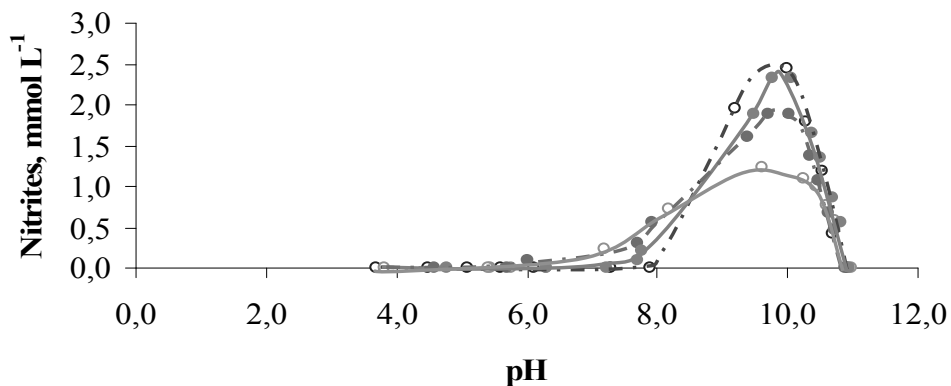


Figure IV.13 : Evolution de la concentration en nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque avec IVH-0,4-PtNH₃-D1 (bleu/symbole ouvert/pointillé), IVH-2,4-PtNH₃-D2 (rose/symbole ouvert), IVH-2,8-PtNH₃-D3 (vert/symbole plein/pointillé) et IVH-2,4-PtNH₃-D4 (rouge/symbole plein) ($p\text{H}_i=11$, 200°C , $P_t=50$ bar, $P_{\text{O}_2}=2,6$ bar, $14 \mu\text{mol}$ de Pt).

La formation de nitrates croît selon l'ordre IVH-2,8-PtNH₃-D3 < IVH-2,4-PtNH₃-D4 $\approx$ IVH-2,8-PtNH₃-D2 < IVH-0,4-PtNH₃-D1. Cet ordre paraît logique pour IVH-0,4-PtNH₃-D1, IVH-2,8-PtNH₃-D3 et IVH-2,4-PtNH₃-D4 car la quantité de nitrites oxydable croît selon le même ordre. Il est en revanche difficile d'expliquer le résultat obtenu pour IVH-2,4-PtNH₃-D2. Les

écarts de concentrations mesurées étant très faibles ($< 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$), la différence n'est pas suffisamment significative pour donner lieu à une quelconque explication à ce résultat.

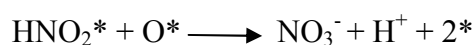
Conclusions du Chapitre IV

Au cours de ce chapitre, il a pu être vu que seul un pH de surface basique a un effet négatif sur la sélectivité. Les autres paramètres testés, à savoir la taille des particules de platine, la méthode de préparation du catalyseur et le pH de surface n'ont aucun effet.

Le platine pré-oxydé est très peu actif en oxydation de l'ammoniaque contrairement au platine pré-réduit. Une oxydation à cœur du platine aura donc un effet néfaste sur l'activité catalytique.

L'activité catalytique baisse lorsque les particules métalliques sont trop petites ($\leq 3 \text{ nm}$: sensibles à une oxydation de surface) ou trop grosses ($\geq 5 \text{ nm}$: surface métallique accessible faible). Une taille de particules comprise entre 3 et 5 nm semble être l'optimum pour cette réaction. Il semblerait également qu'une densité des particules métalliques trop faible en surface du support oxyde induise un abaissement de l'activité catalytique et favorise la formation des nitrites.

Les évolutions du pH et de la concentration en nitrates en fonction du temps confirment les observations faites au chapitre III, à savoir la libération simultanée dans le milieu réactionnel des nitrates et des protons (acidification). La production des nitrates résulterait donc entre autre de la réaction :



Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] J. Barbier, D. Bahloul, P. Marecot, Catalysis Letters 8, 1991, 327-333.
- [2] S. Balcon, S. Mary, C. Kappenstein, E. Gengembre, Applied Catalysis A : General 196, 2000, 179-190.
- [3] F. Arena, F. Frusteri, N. Mondello, N. Giordano, Journal of Chemical Society Faraday Trans 88, 1992, 3353-3356.
- [4] H. Abderrahim, Manuscrit de thèse, Poitiers, N°442, 1986.
- [5] R. van Hardefeld, F. Hartog, Surface Science, vol. 15, n°2, 1969, p. 189-230
- [6] J. Qin and K. Aika, Applied Catalysis B: Environmental, vol.16, n°3, 1998, p. 261–268.
- [7] D. K. Lee, J. S. Cho and W. L. Yoon, Chemosphere, vol. 61, n°4, 2005, p. 573–578.
- [8] S. Cao, G. Chen, X. Hu and P. L. Yue, Catalysis Today , vol. 88, 2003, p.37–47.
- [9] R. Ukropec, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, R.A. van Santen, Applied Catalysis B:Environmental, vol. 23, n°1, 1999, p.45–57

Chapitre V :

Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence du catalyseur Pt/TiO₂ : **Influence des conditions opératoires**

Les chapitres III et IV ont eu pour but d'étudier l'influence de la nature et de la morphologie du catalyseur sur l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque. Le chapitre V porte sur l'influence des conditions opératoires sur les performances catalytiques. L'étude bibliographique réalisée au chapitre I a révélé que l'influence de quatre paramètres majeurs, à savoir la température, la masse de catalyseur, la pression partielle en oxygène et le pH, avait déjà été étudiée. La plupart des travaux en la matière se sont focalisés sur l'étude de l'activité catalytique. Les rares informations disponibles quant aux impacts sur la sélectivité en diazote permettent d'avoir une idée sur leur influence mais il n'est toutefois pas possible de tirer des réelles conclusions à partir de ces seuls résultats. Ce chapitre se propose donc d'étudier plus en détail l'influence de chacun de ces quatre paramètres ainsi que celle de la concentration initiale en ammoniaque. L'objectif final de ce travail est de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de maximiser la sélectivité en diazote. Ce travail permettra parallèlement de préciser certaines étapes du mécanisme de la réaction d'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque et d'en tirer quelques informations d'ordre cinétique.

V.1 Influence de la quantité de métal

Au chapitre IV, deux séries de tests avaient été réalisées en présence de 0,6g de IVH-0,4-PtNH₃ et IVH-2,8-PtNH₃. Une différence de sélectivité en diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque avait été observée. Il avait alors été émis comme hypothèse que la quantité totale de métal introduite dans le réacteur pouvait avoir une influence. Afin de vérifier cette hypothèse, IVH-2,8-PtNH₃ (tableau V.1) a été réutilisé en faisant varier la masse introduite dans le réacteur pour chaque test.

Tableau V.1 : Caractéristiques de IVH-2,8-PtNH₃

Catalyseur	Précurseur	% pds Pt ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b
IVH-2,8-PtNH ₃	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	2,8	3

^a ICP-OES

^b DRX

Les différents essais ont été réalisés à 200°C sous 50 bar de pression totale (6,8 bar d'oxygène). La concentration initiale en ammoniaque est de 60 mmol L⁻¹. Les quantités de platine introduites dans le réacteur sont égales à 21, 42 ou 83 µmoles. La figure V.1 présente l'évolution des concentrations en ammoniacque, nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps.

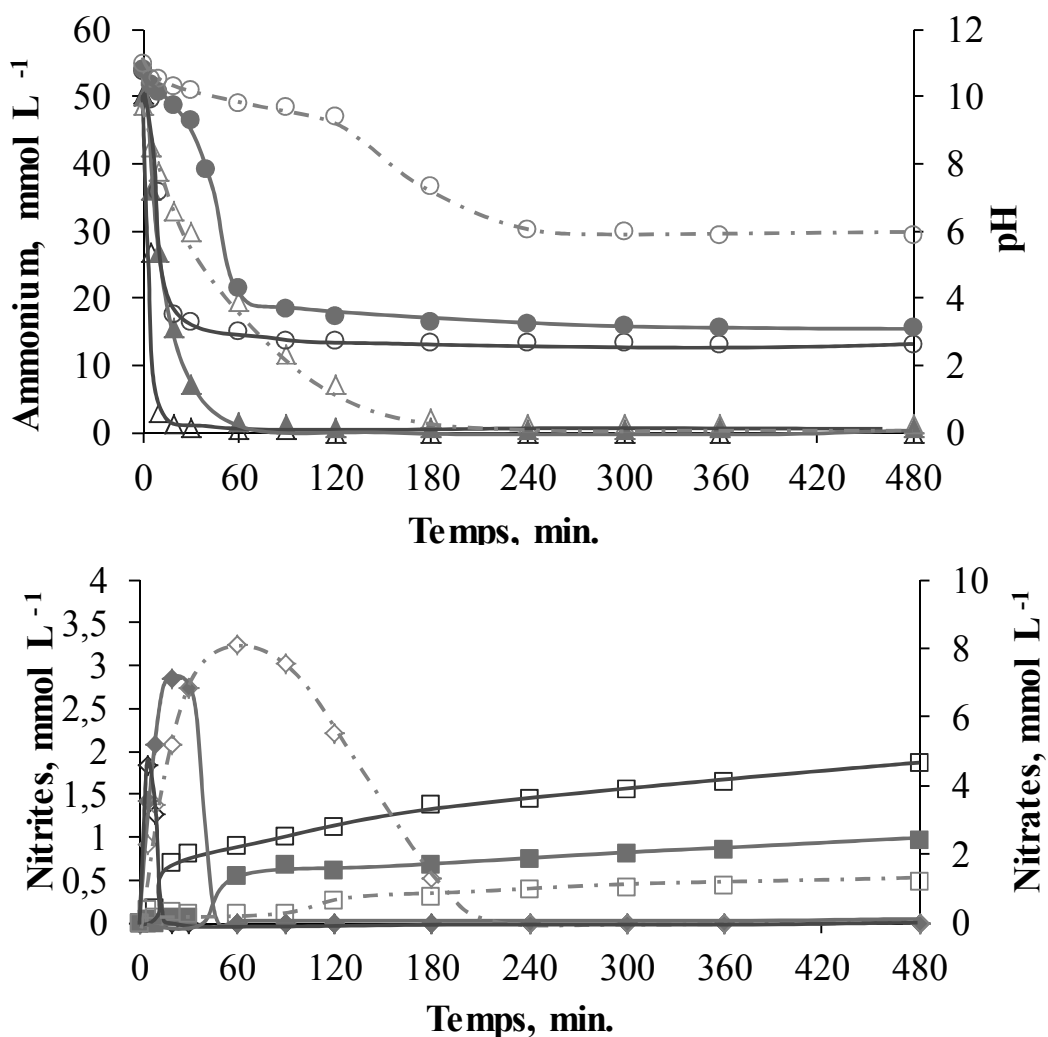


Figure V.1 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) en fonction du temps de réaction au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de 83 (bleu/symbole ouvert), 42 (vert/symbole plein) et 21 µmoles de platine (rouge/symbole ouvert/pointillé). ($[NH_3]_0 = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $pH_{ini} = 11$, $P_t = 50 \text{ bar}$, $P_{O_2} = 6,8 \text{ bar}$)

Lorsque la quantité de métal introduite dans le réacteur est augmentée (masse de catalyseur), la concentration en ammoniaque et donc le pH chutent d'autant plus vite. Ce résultat, bien évidemment attendu, est en accord avec les observations précédemment faites

par Taguchi et coll.[1] ainsi que Cao et coll.[2]. La vitesse de formation des nitrites est elle aussi logiquement accrue. Toutefois, lorsque ces vitesses sont normalisées par rapport à la quantité de métal utilisée (vitesses spécifiques), aucune différence significative n'est observée (Tableau V.2). Ces observations confirment que l'ensemble de ces données ont bien été acquises en régime cinétique.

Tableau V.2: Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport des deux vitesses pour les différentes quantités de métal étudiées

$\mu\text{mol de Pt}$	$V_0 \text{ NH}_3$ (mmol h ⁻¹)	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_f \text{ NO}_2^-$ (mmol h ⁻¹)	$V_f \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_f \text{ NO}_2^- / V_{\text{disp}} \text{ NH}_3$
21	9	430	0,9	42	0,10
42	21	480	1,9	44	0,09
83	43	490	3,3	40	0,09

Par ailleurs, le rapport $V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$ est constant pour les différentes quantités de métal introduites dans le réacteur. La sélectivité initiale en nitrites et par extrapolation en diazote ne dépend donc pas de la quantité de métal introduite.

La quantité de nitrites formée croît dans l'ordre $83 < 42 < 21$ μmoles de platine. L'accumulation des nitrites est d'autant plus limitée que la quantité de métal est importante. Il a pu être vu au chapitre III partie 5.8 que la concentration maximale de nitrites est atteinte avec Pt/TiO₂ pour un pH de l'ordre de 9-10. Une illustration de l'évolution de la concentration en nitrites en fonction du pH pour les différentes quantités de métal étudiées est donnée figure V.2.

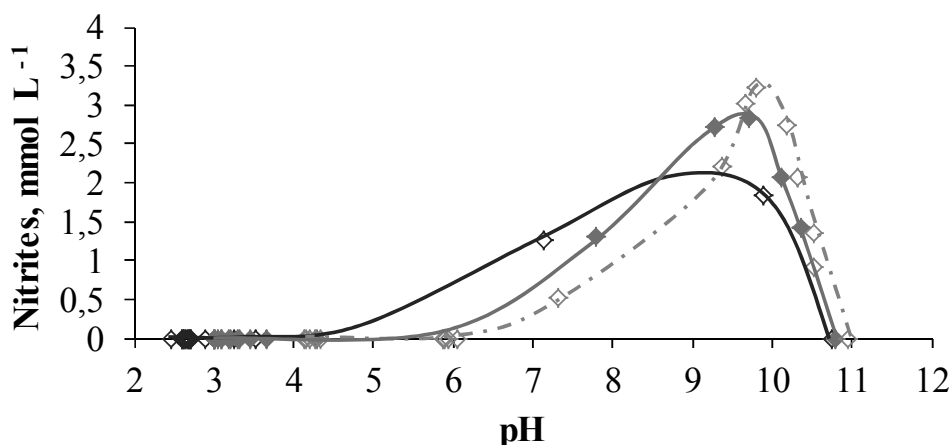


Figure V.2 : Evolution de la concentration en nitrites en fonction du pH lors de l'OVHC de l'ammoniaque avec 83 (bleu/symbole ouvert), 42 (vert/symbole plein) et 21 µmoles de Pt (rouge/symbole ouvert/pointillé) ($[NH_3]_0 = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $pH_{ini} = 11$, $P_t = 50 \text{ bar}$, $P_{O_2} = 6,8 \text{ bar}$)

En deçà de cette valeur de pH de 9-10, les nitrites sont convertis. Dans le cas présent, l'ammoniaque étant consommée moins rapidement aux faibles teneurs en platine, le pH va rester plus longtemps basique (voir Figure V.1). Il est donc logique d'observer une disparition totale des nitrites de la phase aqueuse d'autant plus retardée que la quantité de métal est basse. Cela se traduit par une plus grande accumulation des nitrites.

Inversement, la formation de nitrates est d'autant plus importante que la quantité de catalyseur est élevée ($21 < 42 < 83 \text{ µmoles de Pt}$). Ceci semble contre-intuitif puisqu'il y a plus de nitrites formés intermédiairement à faible charge en catalyseur. Pour plus de clarté, les vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates ont été rassemblées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Vitesses de disparition des nitrites, de formation des nitrates au cours de la disparition des nitrites et rapport de ces deux vitesses (Sélectivité de la conversion nitrites à nitrates)

µmol de Pt	$V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$ ($\text{mol h}^{-1}\text{mol}^{-1}_{\text{Pt}}$)	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-)$ ($\text{mol h}^{-1}\text{mol}^{-1}_{\text{Pt}}$)	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-) / V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$	$[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_2^-]^a$
21	11,7	2,1	0,18	3,0
42	18,9	8,3	0,43	2,8
83	12,8	12,4	0,97	7,4

^a au début de la disparition des nitrites

Ce tableau fait apparaître que la conversion des nitrites en nitrates est d'autant plus élevée que la quantité de platine est élevée. Ces résultats montrent également, dans certaines conditions, qu'il existe a minima un autre produit de la conversion des nitrites. Celui-ci ne peut se trouver qu'en phase gaz puisque l'azote total mesuré en phase liquide correspond bien à la somme des concentrations ammonium + nitrates. *Lee et coll.*[3] ont suggéré qu'une réaction de rétro-dismutation entre l'ion nitrite et l'ammonium pourrait mener à la formation de diazote ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$).

Les analyses réalisées par chromatographie ionique, compte tenu du pH de l'éluant, permettent de connaître la concentration totale ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$). Connaissant le pH, il est possible d'estimer la concentration d'ammonium à l'aide des équations (1) et (2) puis de calculer le rapport $[\text{NH}_4^+] / [\text{NO}_2^-]$. Les valeurs de ce rapport pour les différentes quantités de métal utilisées sont données dans le tableau V.3).

$$[\text{NH}_3]_{\text{aq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{chromatographie ionique}} \quad (1)$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3}} + \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] \quad (2)$$

L'ion ammonium est donc systématiquement présent en quantité significativement supérieure aux nitrites. La réaction de rétro-dismutation est donc possible.

Pour la plus forte masse de catalyseur (83 μmoles de platine), l'excès en ions ammonium par rapport aux nitrites est maximum. Pour autant, la totalité des nitrites est sélectivement oxydée en nitrates et la réaction de rétro-dismutation n'a donc pas lieu dans ce cas. Il existe donc une compétition entre les réactions d'oxydation des nitrites en nitrates et de rétro-dismutation des nitrites en diazote. Cette compétition laisse sous-entendre que ces deux réactions ont lieu en surface du catalyseur et non pas en phase homogène. L'élément clé serait la capacité oxydante du système catalytique. En augmentant la quantité de métal, la capacité oxydante du système catalytique serait exaltée, favorisant l'oxydation des nitrites en nitrates au détriment de la réaction de rétro-dismutation.

Il peut être également observé que, lorsque les nitrites sont totalement éliminés, la concentration en ammoniaque est très faible (1-2 mmol L^{-1}) et la production de nitrates augmente avec la capacité d'oxydation du système catalytique (21 < 42 < 83 μmoles de Pt). Cela confirme donc bien la nécessité de contrôler la capacité d'oxydation afin de limiter la production de nitrates aux faibles concentrations en ammoniaque.

Le tableau V.4 répertorie les valeurs de sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau V.4 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque pour 21, 42 et 83 µmol de platine.

µmol de Pt	98% de conversion		
	S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
21	0	2,1	97,9
42	0	3,1	96,9
83	0	4,0	96,0

Il apparaît globalement que la sélectivité en diazote augmente en abaissant la quantité de métal introduite dans le réacteur, c'est-à-dire en contenant autant que possible la capacité oxydante du système catalytique. Cette conclusion pourrait apparaître comme étant en désaccord avec les résultats obtenus par *Taguchi et coll.* [1] montrant une sélectivité totale en diazote inchangée quelle que soit la charge en palladium (23 et 470 µmoles). Toutefois, comme il a été montré au chapitre III, le palladium est extrêmement sélectif en diazote. Il est donc possible dans ce cas là qu'aucune variation significative de la sélectivité en diazote ne soit visible même en abaissant la masse de catalyseur utilisée.

V.2 Influence de la pression partielle en oxygène

L'ammoniac s'oxyde en diazote selon l'équation (3)



A la stœchiométrie, le rapport $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$ est égal à 0,75. L'objectif de la présente étude est donc de faire varier la pression partielle en oxygène afin d'évoluer de part et d'autre de la stoechiométrie. Pour ce faire, la concentration de la solution d'ammoniaque est fixée à 15 mmol L⁻¹ et la pression partielle initiale en oxygène varie entre 0,4 et 6,8 bar. Le rapport

n_{O_2}/n_{NH_3} varie ainsi entre 0,5 et 8,9. Le catalyseur utilisé est IVH-1,2-PtCl. Ses caractéristiques sont données dans le tableau V.5.

Tableau V.5 : Caractéristiques du catalyseur IVH-1,2-PtCl utilisé pour l'étude du pH

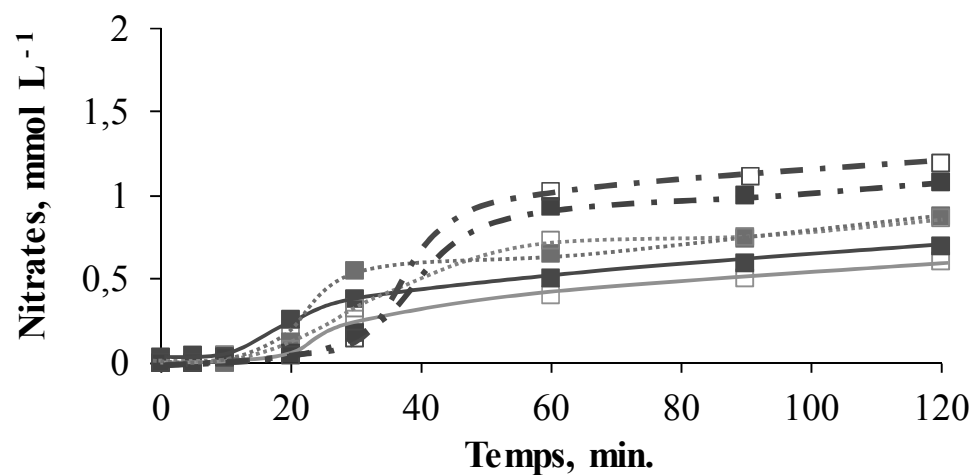
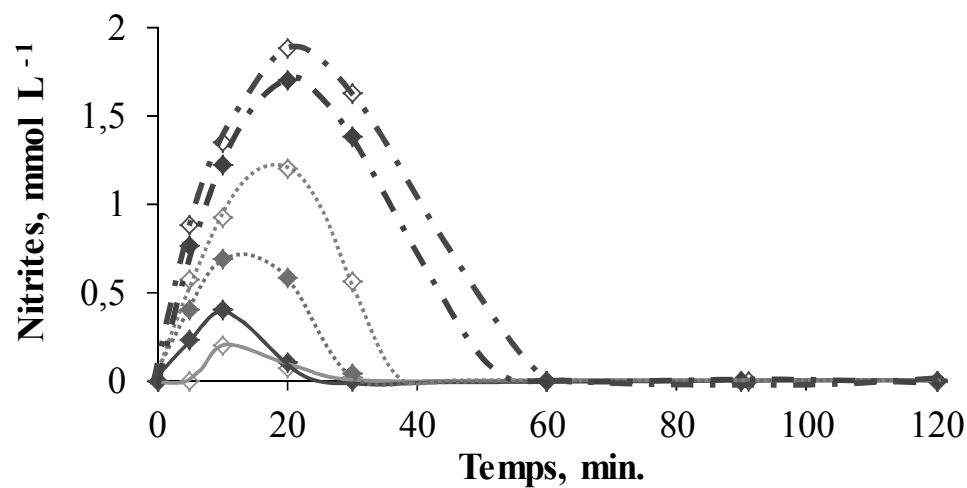
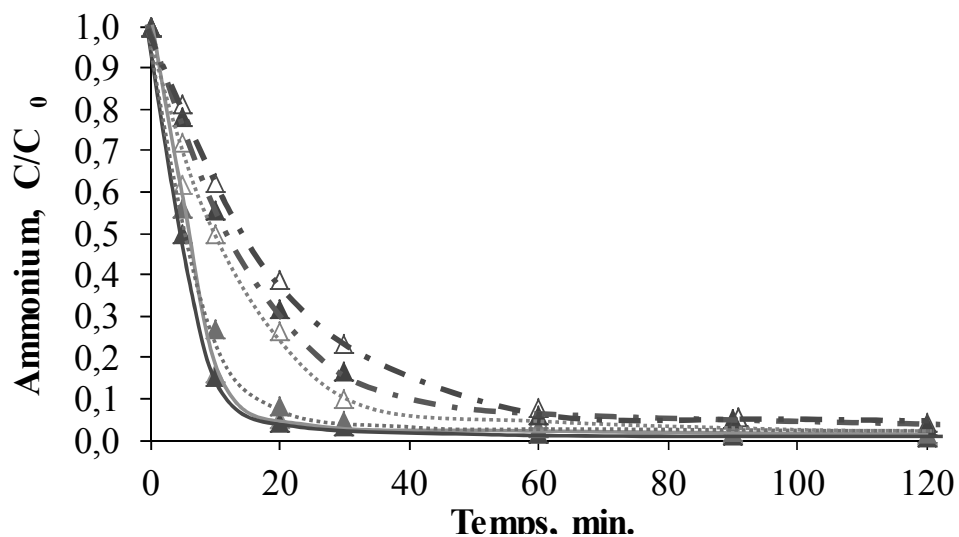
Catalyseur	Précurseur	% pds Pt ^a	Taille moyenne des cristallites de Pt (nm) ^b
IVH-1,2-PtCl	H ₂ PtCl ₆	1	5
^a ICP-OES		^b DRX	

IVH-1,2-PtCl a été préparé par imprégnation en voie humide à l'aide de l'acide hexachloroplatinique (H₂PtCl₆) et de TiO₂-DT51. Il a ensuite été pré-réduit sous flux d'hydrogène (30 mL min⁻¹) à 300°C pendant 2 heures. Cette méthode de préparation a été choisie en raison des résultats présentés au chapitre précédent. Il avait été clairement démontré que (i) l'imprégnation en voie humide donnait de très bons résultats en terme d'activité et sélectivité en diazote (§ IV.2) et (ii) la présence de chlore ne nuisait pas à la formation du diazote (§ IV.1). Le choix du précurseur chloré ne s'avère donc pas être un problème. Par ailleurs, il a été montré précédemment (§ V.1) que la sélectivité en diazote croît légèrement lorsque la quantité de métal est abaissée. Toutefois, une densité de particules métalliques trop faible semble être néfaste. Elle est soupçonnée d'induire un abaissement de l'activité catalytique et une formation plus importante de nitrites. Il a donc été décidé de travailler avec une teneur en platine intermédiaire (1% pds).

La taille moyenne des cristallites de platine, calculée par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes X, est de 5 nm. Cette taille moyenne est proche de celle obtenue pour les catalyseurs présentés au chapitre III et IV préparés avec ce même précurseur par imprégnation en voie humide.

Le pH au point de charge nulle du catalyseur est, comme dans les chapitres précédents, de 3 du fait de la présence de chlore en surface.

La figure V.3 présente l'évolution de la concentration relative en ammoniaque (C/C₀), des concentrations en nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps de réaction pour différentes pressions partielles initiales en oxygène.



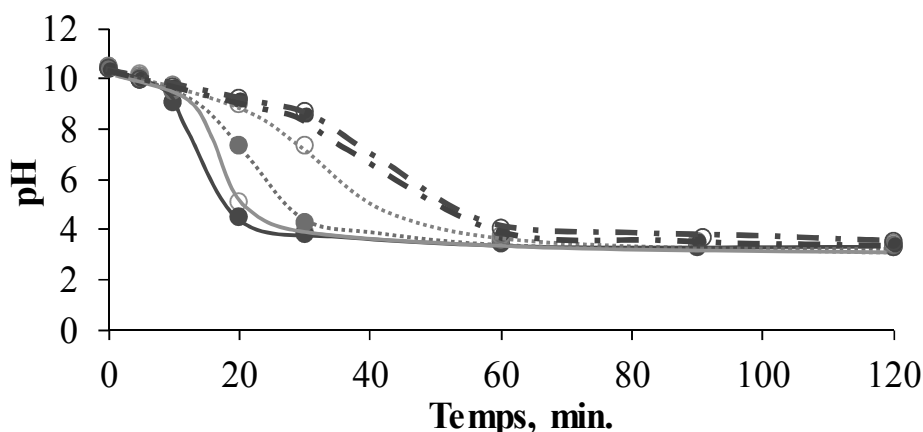


Figure V.3 : Evolution de la concentration relative en ammonium (C/C_0) (▲), des concentrations en nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) en fonction du temps au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de IVH-1,2-PtCl et sous 0,4 (rose/symbole ouvert), 0,8 (bleu/symbole plein), 1,2 (vert/symbole plein/pointillé fin), 2,4 (rouge/symbole ouvert/pointillé fin), 3,6 (marron/symbole plein/pointillé épais) et 6,8 bar (violet/symbole ouvert/pointillé épais) de pression partielle initiale en oxygène ($[NH_3]_0 = 15 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $P_i = 50 \text{ bar}$, 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

L'évolution des concentrations relatives en ammoniaque en fonction du temps montre que l'activité catalytique diminue au fur et à mesure que le rapport nO_2/nNH_3 augmente. Cao et coll.[2]., Ukropec et coll.[4] et Oliviero et coll.[5] ont également mis en évidence ce phénomène. Les valeurs des vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque ont été calculées pour les différents rapports nO_2/nNH_3 et sont rassemblées dans le tableau V.6.

Tableau V.6 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque pour différentes pressions partielles d'oxygène ($[NH_3]_0 = 15 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $P_i = 50 \text{ bar}$, 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

P_{O_2} initiale (bar)	nO_2/nNH_3	$V_o \text{ NH}_3 \text{ (mol h}^{-1}\text{mol}^{-1}p_i)$
0,4	0,5	530
0,8	1	550
1,2	1,6	450
2,4	3,2	340
3,6	4,8	280
6,8	8,9	230

La vitesse initiale d'oxydation croît progressivement lorsque l'on passe d'un rapport n_{O_2}/n_{NH_3} de 8,9 à 0,8, c'est-à-dire lorsque la pression partielle en oxygène diminue. En dessous de 0,8, la vitesse reste constante. Au fur et à mesure de l'augmentation de la pression partielle en oxygène, la quantité d'oxygène adsorbée à la surface du catalyseur augmente, et ce au détriment de l'adsorption de l'ammoniaque. La réaction d'oxydation de l'ammoniaque est alors plus lente. L'oxygène apparaît donc à la fois comme un réactif et un inhibiteur de la réaction. Il sera donc nécessaire de limiter l'apport d'oxygène pour conserver une bonne activité catalytique.

L'ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène, voisin de -0.4, a été calculé à l'aide de la méthode des vitesses initiales (figure V.4). Cet ordre négatif traduit donc bien le caractère inhibiteur de l'oxygène.

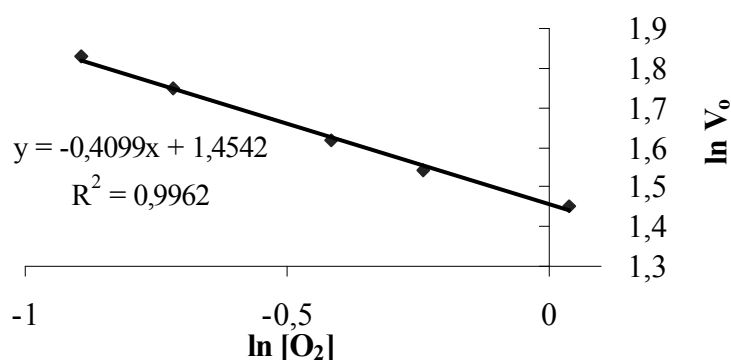
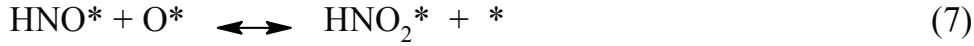
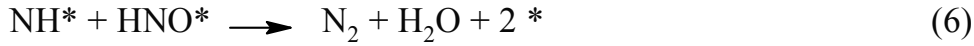
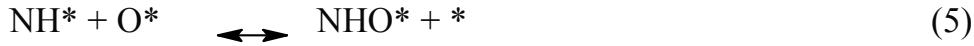


Figure V.4 : Ordre partiel de réaction par rapport à O_2 lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($[NH_3]_0 = 15 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 200^\circ\text{C}$, $P_i = 50 \text{ bar}$, 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

Par ailleurs, il a pu être observé que la quantité maximale de nitrites formée croît parallèlement à l'augmentation du rapport n_{O_2}/n_{NH_3} ($0,5 < 1 < 1,6 < 3,2 < 4,6 < 8,9$). Plus l'excès d'oxygène est grand et plus la production de nitrites est importante.

En revenant aux différentes étapes élémentaires du mécanisme réactionnel de l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque proposées par Qin et coll. [6], il apparaît que l'oxygène atomique adsorbé (O^*) est nécessaire à la formation de divers intermédiaires réactionnels conduisant à la production de diazote (Equations (4) à (6)). Par contre, l'oxygène adsorbé peut également réagir pour former HNO_2 et donc NO_2^- à pH basique (Equations (7) et (8)). Une pression partielle en oxygène trop élevée conduirait donc progressivement à une saturation de la surface en oxygène favorisant la formation de liaisons N-O au détriment de recombinaisons N-N.



Les nitrates découlant de la conversion des nitrites, une production accrue de nitrates est observée lorsque le rapport $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$ augmente. Ceci apparaît cohérent compte tenu de la plus forte production intermédiaire de nitrites et de la plus grande disponibilité de l'oxygène en surface du catalyseur aux plus fortes pressions partielles en oxygène.

Les calculs des vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque et de formation des nitrites ont permis de déterminer le rapport $V_0 \text{NO}_2^- / V_0 \text{NH}_3$ (tableau V.7)

Tableau V.7 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses aux différentes températures étudiées (Sélectivité initiale en nitrites)

$n_{\text{O}_2} / n_{\text{NH}_3}$	$V_0 \text{NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{NO}_2^- / V_0 \text{NH}_3$
0,4	530	10	0,02
0,8	550	20	0,04
1,2	450	40	0,09
2,4	340	50	0,15
3,6	280	70	0,25
6,8	230	80	0,35

Le rapport $V_0 \text{NO}_2^- / V_0 \text{NH}_3$ augmente en même temps que le ratio $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$. En augmentant la pression partielle en oxygène on accroît la sélectivité initiale en nitrites. Il faut donc contrôler au mieux ce paramètre pour minimiser leur formation en début de réaction.

Le tableau V.8 répertorie les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau V.8 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque aux différentes pressions partielles d'oxygène étudiées

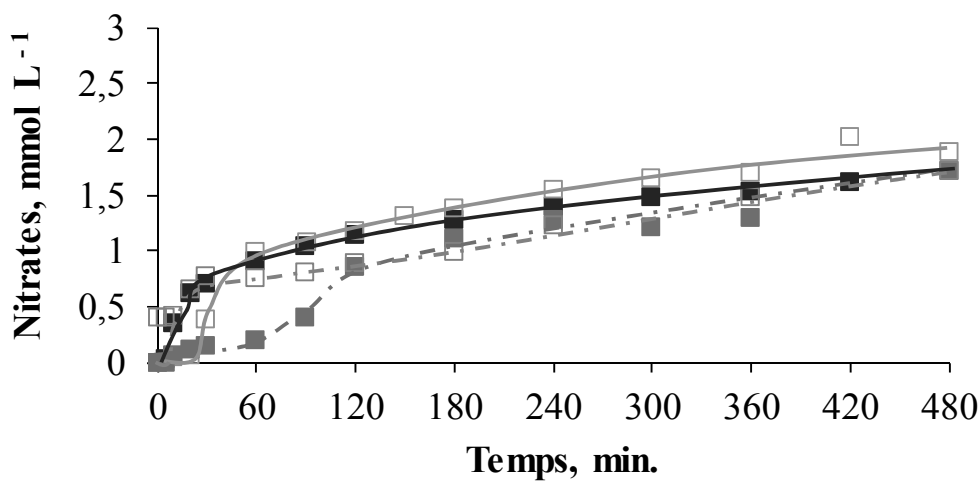
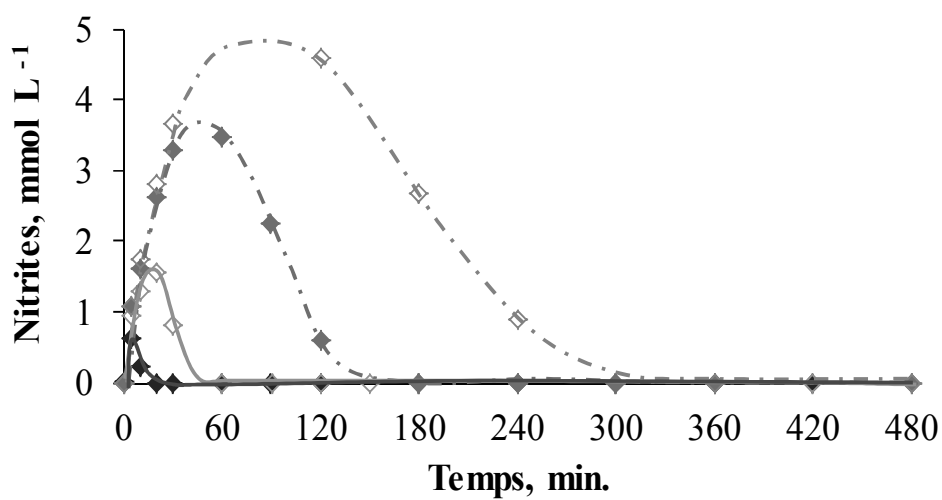
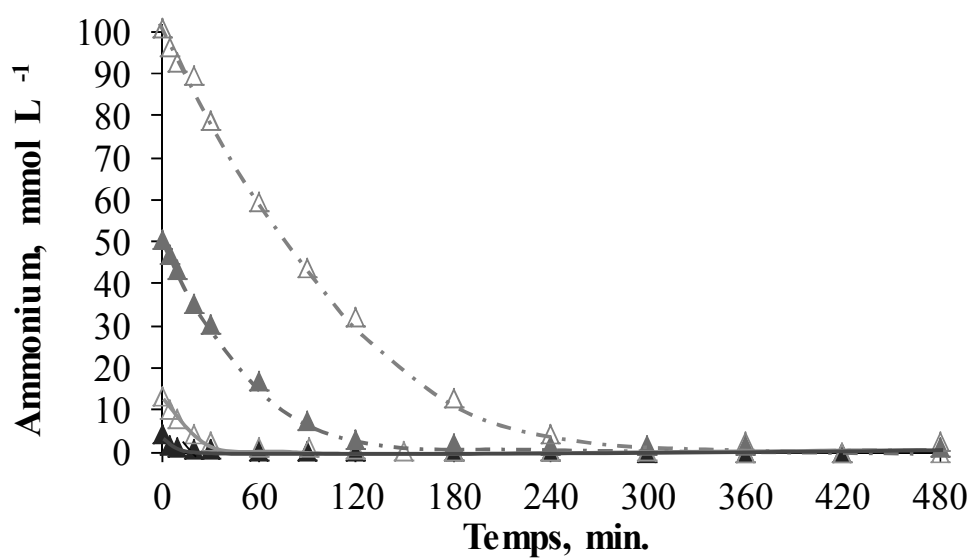
P _{O₂} initiale (bar)	n _{O₂} / n _{NH₃}	98% de conversion		
		S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
0,4	0,5	0	4,7	95,3
0,8	1	0	5,1	94,9
1,2	1,6	0	8,3	91,7
2,4	3,2	0	8,9	91,1
3,6	4,8	0	9,8	90,2
6,8	8,9	0	14	86

Comme attendu au regard des résultats présentés ci-dessus, la sélectivité en diazote augmente au fur et à mesure que le rapport n_{O₂}/n_{NH₃} diminue. Cette conclusion est identique à celle à laquelle ont abouti *Ukropec et coll* [4] et *Oliviero et coll.*[5]. *Ukropec et coll* [4] ont constaté qu'en abaissant le rapport n_{O₂}/n_{NH₃} de 0,7 à 0,4 les quantités de NO₂⁻ et N₂O produites étaient plus faibles. *Oliviero et coll.*[5], qui ont travaillé à des rapports n_{O₂}/n_{NH₃} compris entre 0,3 et 12,5, montrent quant à eux que la sélectivité en diazote à 50% de conversion de l'ammoniaque est totale pour des rapports inférieurs à 2,9.

V.3 Influence de la concentration initiale en ammoniaque

La concentration en ammoniaque est également un paramètre potentiellement impactant sur l'OVHC de l'ammoniaque. Pour cette étude c'est à nouveau le catalyseur IVH-1,2-PtCl qui a été utilisé. Les concentrations initiales en ammoniaque utilisées pour les besoins de l'étude sont de 6, 17, 63 et 134 mmol L⁻¹. La température de travail est fixée à 200°C et la pression totale à 50 bar (6,8 bar d'oxygène).

La figure V.5 présente l'évolution des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps pour différentes concentrations initiales d'ammoniaque.



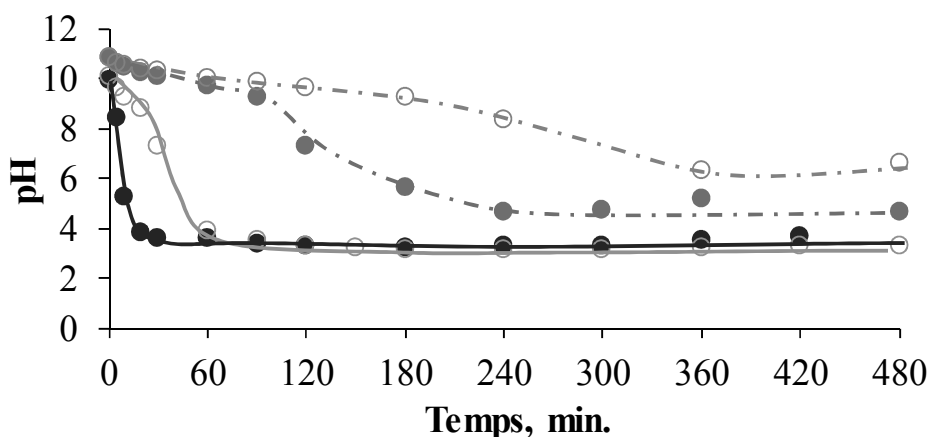


Figure V.5 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) en fonction du temps au cours de l'OVHC de solutions aqueuses d'ammoniaque à 6 (bleu/symbole plein), 17 (rose/symbole ouvert), 63 (vert/symbole plein/pointillé) et 134 mmol L⁻¹ (rouge/symbole ouvert/pointillé) (T= 200°C, pH_{ini}=11, P_t=50 bar (P_{O2}=6,8 bar), 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

A partir de ces données, les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites ainsi que le rapport $V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$ ont été calculés et sont rassemblés dans le tableau V.9.

Tableau V.9 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport des deux vitesses pour les différentes concentrations d'ammoniaque étudiées (Sélectivité initiale en nitrites)

$[\text{NH}_3]_0 \text{ mmol L}^{-1}$	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
6	250	59	0,24
17	280	63	0,25
63	340	63	0,19
134	380	68	0,18

Il apparaît que plus la concentration en ammoniaque est élevée et plus la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque est grande. Trois éléments peuvent permettre d'expliquer ces résultats :

♦ L'utilisation de la méthode des vitesses initiales a permis de déterminer l'ordre partiel de réaction par rapport à l'ammoniaque (figure V.6) qui est voisin de 0,1.

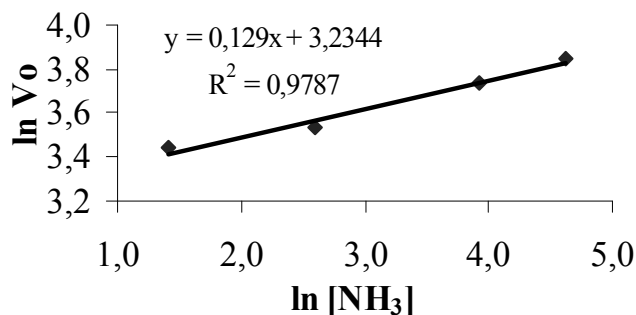


Figure V.6 : Détermination de l'ordre partiel de réaction par rapport à l'ammoniaque

L'ordre de réaction par rapport à l'ammoniaque étant positif, on comprend que plus la concentration d'ammoniaque est importante et plus on accélère la réaction. Par ailleurs, ce résultat met en exergue toute la complexité du mécanisme d'oxydation de l'ammoniaque, comme le laissaient déjà supposer les mécanismes proposés dans la bibliographie.

♦ En se référant aux équations établies par Freundlich (9) et Langmuir (10) qui permettent de décrire les isothermes d'adsorption-désorption, plus la concentration d'un adsorbat est élevée et plus la quantité adsorbée est importante.

$$x/m = K \cdot p^{1/n} \quad (9)$$

$$q = (q_m \cdot K_a \cdot C) / (1 + K_a \cdot C) \quad (10)$$

x : masse d'adsorbat

q : quantité adsorbée

m : masse d'adsorbant

q_m : capacité maximale d'adsorption

p : pression en équilibre avec l'adsorbant

K_a : coefficient

K : constante pour un adsorbant et un adsorbat
à une température donnée

C : concentration de l'adsorbat en solution

La quantité d'ammoniaque adsorbée en surface du catalyseur croît naturellement dans l'ordre $6 < 17 < 63 < 134 \text{ mmol L}^{-1}$. L'ammoniaque étant adsorbée en plus grande quantité aux fortes concentrations, il semble logique d'avoir une plus forte activité catalytique pour son oxydation.

♦ L'étude de l'influence de la pression partielle d'oxygène (§ V.2) a montré que lorsque le rapport n_{O_2}/n_{NH_3} augmente, la vitesse d'oxydation de l'ammoniaque diminue du fait d'une saturation de la surface du catalyseur par l'oxygène. Dans le cadre de l'étude de l'influence de la concentration initiale d'ammoniaque, la pression partielle d'oxygène est similaire pour tous les essais. Donc, en abaissant la concentration initiale d'ammoniaque, n_{O_2}/n_{NH_3} va augmenter. Du fait de l'accroissement de ce rapport lorsque la concentration d'ammoniaque diminue, la vitesse d'oxydation sera plus lente.

La vitesse de formation des nitrites quant à elle reste constante quelle que soit la concentration initiale en ammoniaque. La vitesse de formation des nitrites n'est donc pas directement liée à la vitesse de disparition de l'ammoniaque. L'évolution du rapport $V_0NO_2^-/V_0NH_3$ montre que la sélectivité initiale en diazote diminue lorsque la concentration initiale en ammoniaque passe de 63 à 17 mmol L⁻¹. Il est donc nécessaire de travailler avec une concentration initiale en ammoniaque suffisante afin de minimiser le rapport n_{O_2}/n_{NH_3} qui aura sinon pour effet de favoriser la formation des nitrites dès le début de la réaction.

Par ailleurs, plus la concentration initiale en ammoniaque est importante et plus la quantité de nitrites formée est élevée. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène :

- Aux fortes concentrations en ammoniaque il y a plus d'azote oxydable en solution et il existe donc une plus grande probabilité de produire des nitrites.
- Comme le montre de nouveau la figure V.7, les nitrites commencent à disparaître de la phase liquide pour des pH voisins de 9. La chute de pH étant d'autant plus retardée que la concentration initiale en ammoniaque est élevée (figure V.5), les nitrites vont s'accumuler dans le réacteur sur une plus longue période avant d'être à leur tour convertis.

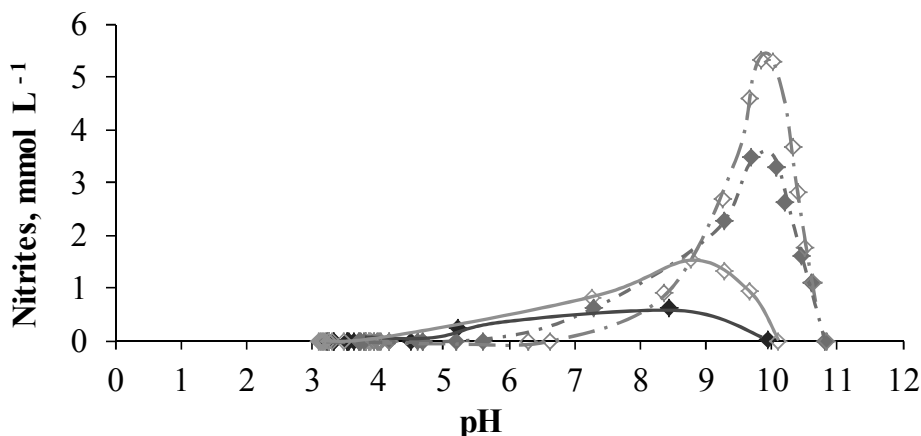


Figure V.7 : Evolution des concentrations en nitrites en fonction du pH au cours de l'OVHC de solutions d'ammoniaque à 6 (bleu/symbole plein), 17 (rose/symbole ouvert), 63 (vert/symbole plein/pointillé) et 134 mmol L⁻¹ (rouge/symbole ouvert/pointillé) (T= 200°C, pH_{ini}=11, P_t=50 bar, P_{O2}=6,8 bar, 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

Contrairement aux nitrites pour lesquels la concentration maximale varie entre 0,6 et 5,3 mmol L⁻¹, les profils de concentration des nitrates en fonction du temps sont similaires quelle que soit la concentration initiale d'ammoniaque. Comme observé précédemment lors de l'étude de l'influence de la quantité de métal (§V.1), la conversion des nitrites n'est pas totalement sélective en nitrates selon les cas. Afin d'y voir un peu plus clair et pour chaque concentration initiale d'ammoniaque, les vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates ont été rassemblées dans le tableau V.10.

Tableau V.10 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses aux différentes températures étudiées (sélectivité de la conversion nitrites à nitrates)

[NH ₃] ₀ mmol L ⁻¹	V _{disp} (NO ₂ ⁻) (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	V _{form} (NO ₃ ⁻) (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	V _{form} (NO ₃ ⁻) / V _{disp} (NO ₂ ⁻)	[NH ₄ ⁺]/[NO ₂ ⁻] ^a
6	39	30	0,8	1,3
17	34	15	0,4	1,3
63	24	5	0,2	1,4
134	15	1	0,1	2,0

^a au début de la disparition des nitrites

Le seul produit d'oxydation du nitrite présent en phase liquide est le nitrate, les autres produits se trouvent en phase gaz. En effet, la somme des concentrations ammonium + nitrites + nitrates correspond à la valeur de l'azote total mesuré en phase liquide.

Comme mentionné précédemment, l'analyse de l'ammoniaque par chromatographie ionique permet uniquement de connaître la concentration totale ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$). A l'aide de cette concentration, du pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et du pH du milieu réactionnel, il est possible de remonter à la quantité d'ions ammonium présents à chaque instant. Ainsi, il apparaît qu'au début de la conversion des nitrites (pH 9-10), la concentration en ions ammonium est systématiquement supérieure à celle des nitrites. La réaction de rétro-dismutation ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) est donc possible. A 6 mmol L⁻¹ d'ammoniaque, la conversion des nitrites est pourtant presque totalement sélective en nitrates. La réaction de rétro-dismutation n'a donc pratiquement pas lieu dans ce cas. La concentration en ammonium au début de la conversion des nitrites est alors très faible ($\approx 0,8 \text{ mmol L}^{-1}$), contrairement aux autres cas. La réaction de rétro-dismutation n'aurait donc pas lieu lorsque la concentration en ammonium est très faible.

La sélectivité de la conversion nitrites - nitrates diminue au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration initiale en ammoniaque. Lors de l'étude de l'influence de la pression partielle en oxygène, il a pu être montré qu'une augmentation du rapport nO_2/nNH_3 favorise l'oxydation des nitrites en nitrates. Il est donc possible dans ce cas également qu'il existe une compétition entre les réactions de rétro-dismutation et d'oxydation des nitrites. La rétro-dismutation est favorisée lorsque la concentration en ions ammonium en solution est suffisamment élevée alors que l'oxydation des nitrites en nitrates est favorisée quand le rapport nO_2/nNH_3 est élevé (très faibles concentrations en ammonium). En d'autres termes la production de nitrates sera exaltée lorsqu'en surface du catalyseur le taux de recouvrement en oxygène est supérieur au taux de recouvrement en ammonium.

Enfin, le tableau V.11 répertorie les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau V.11 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque pour différentes concentrations initiales en ammoniaque.

[NH ₃] ₀ mmol L ⁻¹	98% de conversion		
	S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
6	0	31,4	68,6
17	0	10,5	89,5
63	0	3,5	96,5
134	0	1,3	98,7

La sélectivité globale en diazote croît donc lorsque la concentration initiale en ammoniaque augmente. Ce résultat est de fait à corrélérer à l'effet observé quant à l'influence de la pression partielle en oxygène. Il sera donc préférable de travailler avec une concentration élevée en ammoniaque pour minimiser la formation des nitrates. Aucune étude portant sur l'influence de la concentration en ammoniaque sur la sélectivité en diazote n'est disponible dans la bibliographie, il n'est donc pas possible de comparer ces résultats avec ceux d'autres auteurs.

V.4 Influence de la température de réaction

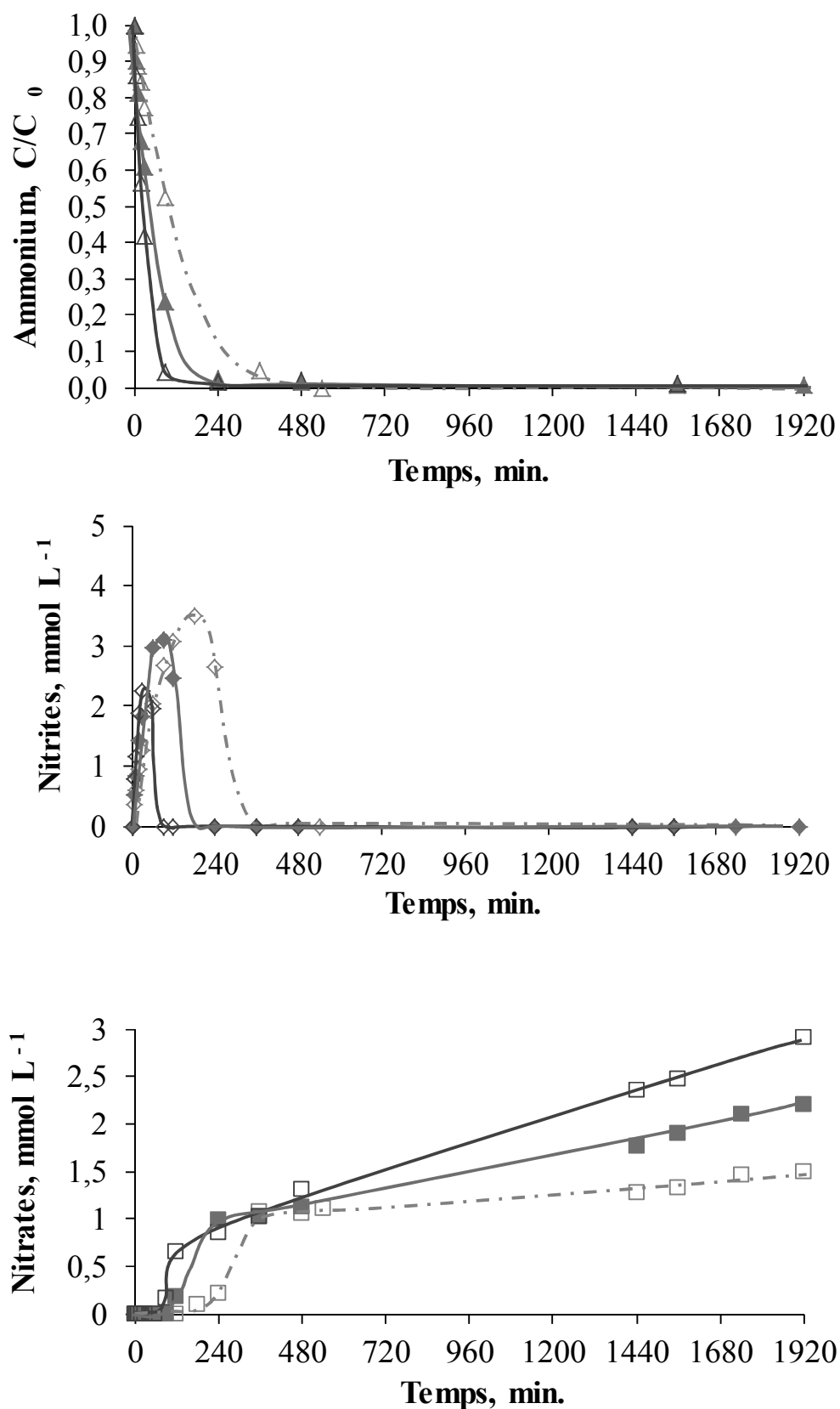
L'étude de l'influence de la température dans la gamme 180-200°C a été réalisée sur des solutions d'ammoniaque à 50 mmol L⁻¹ sous 50 bar de pression totale (2,6 bar d'oxygène) et ce toujours en présence de IVH-1,2-PtCl.

Pour permettre une réelle comparaison des résultats, cette étude s'est faite sous une pression partielle d'oxygène constante. Après chauffage à la température désirée et stabilisation du système, de l'argon est initialement introduit jusqu'à atteindre 37 bar de pression totale. De l'air est alors ajouté en complément pour atteindre 50 bar de pression totale, soit une pression partielle d'air constante de 13 bar (P_{O2} = 2,6 bar).

Par ailleurs, sachant que la fraction d'ammoniaque vaporisée dans le ciel gazeux du réacteur croît avec la température et pour permettre des comparaisons plus directes, seules les

variations de la concentration relative en ammoniaque en phase liquide ($[\text{NH}_3]_t/[\text{NH}_3]_{t0}$) en fonction du temps ont été représentées.

La figure V.8 présente l'évolution des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps aux trois températures étudiées.



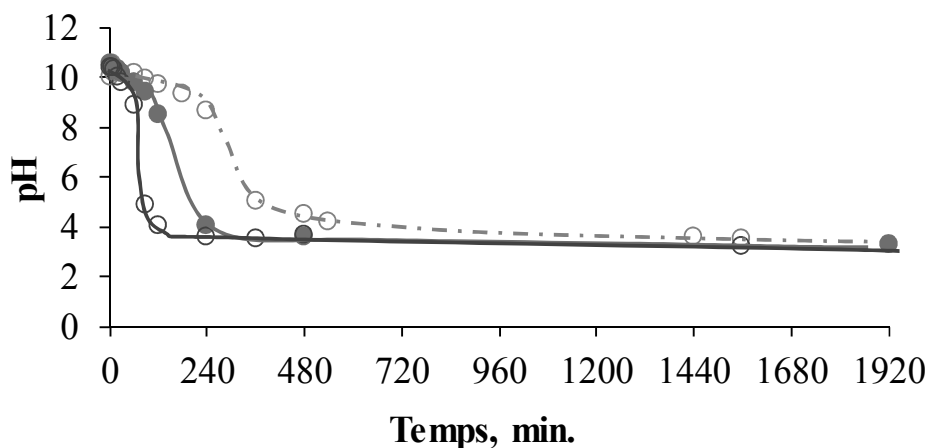


Figure V.8 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de IVH-1,2-PtCl à 200°C (marron/symbole ouvert), 190°C (vert/symbole plein) et 180°C (rouge/symbole ouvert/pointillé). ($[NH_3]_0 = 50 \text{ mmol L}^{-1}$, $pH_{ini}=11$, $P_t=50 \text{ bar}$, $P_{O_2}=2,6 \text{ bar}$, 0,3 g de IVH-1,2-PtCl)

Classiquement, plus la température de réaction augmente et plus l'activité du catalyseur Pt/TiO₂ augmente. En phase liquide, l'ammoniaque est convertie à 98% après 4, 6 et 24 heures de réaction à 200, 190 et 180°C, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Cao et coll.[2], Ukropec et coll.[4] ainsi que Oliviero et coll.[5] qui ont en effet tous observé un effet bénéfique de l'augmentation de la température sur l'activité catalytique.

A partir de ces résultats, la transformée linéaire de la loi d'Arrhénius permet de recalculer l'énergie d'activation apparente de la réaction qui s'élève à 77 kJ mol⁻¹ pour l'oxydation de l'ammoniaque (figure V.9). Ce résultat est relativement proche de l'énergie d'activation calculée par Oliviero et coll.[5] sur un catalyseur Ru/CeO₂ (88 kJ mol⁻¹). Le catalyseur Pt/TiO₂ semblerait toutefois plus intéressant que Ru/CeO₂ compte tenu de la plus faible énergie d'activation calculée, ce qui permettra une oxydation plus rapide de l'ammoniaque à plus basse température.

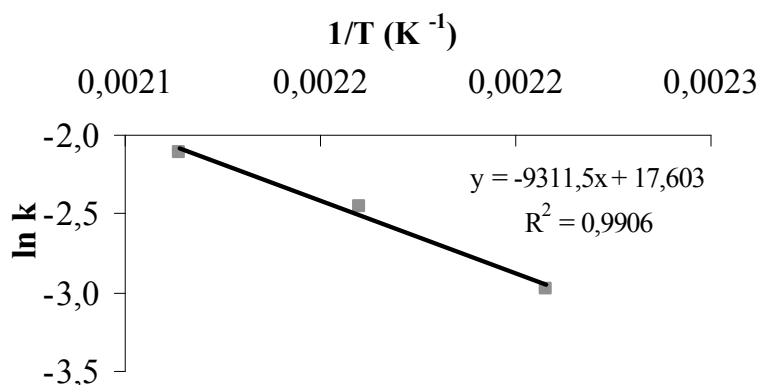


Figure V.9 : Tracé d'Arrhénius pour le calcul de l'énergie d'activation de la réaction d'OVHC de l'ammoniaque avec IVH-1,2-PtCl.

Le calcul des vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque et de formation des nitrites ont permis de déterminer le rapport $V_0\text{NO}_2^-/V_0\text{NH}_3$ (tableau V.12)

Tableau V.12 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses aux différentes températures étudiées (Sélectivité initiale en nitrites).

Température (°C)	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
180	160	20	0,11
190	280	29	0,10
200	400	44	0,11

La valeur du rapport $V_0\text{NO}_2^-/V_0\text{NH}_3$ est constante quelle que soit la température de réaction. La température n'influe donc pas sur la sélectivité initiale en nitrites. La formation de nitrates étant négligeable en début de réaction, il est donc vraisemblable que la sélectivité initiale en diazote ne soit pas non plus influencée par la température de réaction dans le domaine 180-200°C.

Par ailleurs, il apparaît que les nitrites sont formés et disparaissent d'autant plus rapidement que la température est élevée. Comme il a pu être vu au chapitre V partie 1, la concentration maximale de nitrites est atteinte avec Pt/TiO₂ pour un pH de l'ordre de 9-10. En deçà de cette valeur de pH les nitrites sont convertis. L'oxydation de l'ammoniaque étant plus

rapide lorsque la température augmente, la chute de pH interviendra plus tôt, laissant moins de temps aux nitrites pour s'accumuler.

L'apparition des nitrates en phase liquide est observée après 60, 90 et 120 minutes de réaction à 200, 190 et 180°C, respectivement. Ce temps correspond au moment où les nitrites commencent à disparaître du milieu. La concentration en nitrates ne cesse de croître tout au long des expériences menées à 180, 190 et 200°C. Cette augmentation se poursuit même après conversion complète des nitrites et lorsque la concentration en ammoniaque est très faible.

Lors de la conversion des nitrites, la formation des nitrates est plus faible à 200°C compte tenu d'une plus faible production de nitrites intermédiairement. Par contre, lorsqu'il n'y a plus de nitrites en phase liquide, la concentration en nitrates croît, à l'inverse, d'autant plus rapidement que la température est élevée. Après la disparition des nitrites, dans les trois cas, le rapport n_{O_2}/n_{NH_3} est élevé car la concentration d'ammoniaque n'est que de 1-2 mmol L⁻¹. La formation des nitrates est alors favorisée (voir § V.2). Cette seule explication ne suffit toutefois pas à comprendre les différences obtenues pour les trois températures. Il peut par contre être envisagé que l'augmentation de la capacité oxydante du catalyseur sous l'effet de l'élévation de température soit à l'origine de la production accrue de nitrates après la disparition des nitrites.

La formation des nitrates se poursuivant même lorsqu'il n'y a plus de nitrites en solution et très peu d'ammoniaque, la question s'est alors posée de savoir d'où provient l'azote oxydable. De la phase liquide ou de la phase gaz ? Le tableau V.13 présente les variations de concentrations de chacune des espèces observées en phase liquide entre 8 et 26 heures de réaction.

Tableau V.13 : Variation des concentrations en ammoniaque, nitrite et nitrates entre 8 et 26 heures de réaction à 180, 190 et 200°C.

	180°C	190°C	200°C
$\Delta [NH_3 + NH_4^+] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0,8	0,4	0,2
$\Delta [NO_2^-] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0	0	0
$\Delta [NO_3^-] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	0,2	0,8	1,2

A 180°C, la variation de concentration des molécules oxydables présentes en phase liquide (ammoniaque, nitrite) est plus importante que la variation de concentration en nitrates.

Ces résultats laissent donc penser que seul l'ammoniaque en phase liquide intervient dans la formation des nitrates.

Par contre, à 190 et 200°C, la variation de concentration en nitrates est supérieure à la consommation d'ammoniaque en phase liquide. La seule explication à ce phénomène est d'envisager l'existence de composés azotés en phase gaz qui seraient re-transférés en phase liquide et conduiraient sélectivement à la formation de nitrates. Il est connu en effet qu'une fraction de l'ammoniaque est initialement vaporisée en phase gaz (équilibre thermodynamique liquide/gaz - voir chapitre III.2). Au fur et à mesure de la consommation de l'ammoniaque en phase liquide, l'équilibre serait alors déplacé en sens inverse (11), l'ammoniaque étant alors sélectivement oxydé en nitrates.



Les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote ont été calculées à 98% de conversion de l'ammoniaque et sont présentées dans le tableau V.14.

Tableau V.14 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque à 180, 190 et 200°C.

Température (°C)	98% de conversion		
	S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
180	0	3,1	96,9
190	0	2,6	97,4
200	0	2,3	97,7

La sélectivité en diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque est plus importante à 190 et 200°C qu'à 180°C. *Ukropec et coll.* [4] ont également étudié l'influence de la température entre 150-180°C et observent de manière similaire qu'en abaissant la température la sélectivité en diazote diminue. *Oliviero et coll.* [5] observent la tendance inverse à 50% de conversion de l'ammoniaque. Afin de pouvoir mieux comparer les résultats présentés ci-dessus aux leurs, les sélectivités à 50% de conversion de l'ammoniaque ont également été mesurées (Tableau V.15).

Tableau V.15 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 50% de conversion de l'ammoniaque aux différentes températures étudiées.

Température (°C)	50% de conversion		
	S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
180	13,4	0	86,6
190	11,5	0	88,5
200	11,1	0	88,9

La sélectivité optimale en diazote est cette fois encore observée lors de la réaction conduite à 200°C. Ainsi, tenant compte de ces résultats, de ceux de *Ukropec et coll* [4] et de *Oliviero et coll.* [5] il apparaît qu'il est important de travailler à une température de 190-200°C pour avoir une sélectivité optimale en diazote. En dessous et au-dessus de ce domaine de température, la formation de sous-produits, tels les nitrites et les nitrates, croît et la sélectivité en diazote diminue.

V.5 Etude de l'influence du pH du milieu réactionnel

Comme il a pu être vu au cours des précédents chapitres, le pH semble également être un paramètre clé lors de la conversion des nitrites et de la formation des nitrates. Afin de mieux comprendre l'influence réelle de ce paramètre, des essais d'OVHC de l'ammoniaque à pH tamponné ont été réalisés. Au cours de l'oxydation de l'ammoniaque, deux couples acido-basiques majeurs sont vraisemblablement mis en jeu : ammonium/ammoniac et acide nitreux/nitrites. *Oliviero et coll.*[5] ont également considéré que le couple hydroxylammonium/hydroxylamine avait un rôle majeur au cours du mécanisme d'OVHC de l'ammoniaque. Le choix des tampons pH s'est donc fait de manière à encadrer chacun des pKa de ces couples acide/base clé, comme le montre la figure V.10.

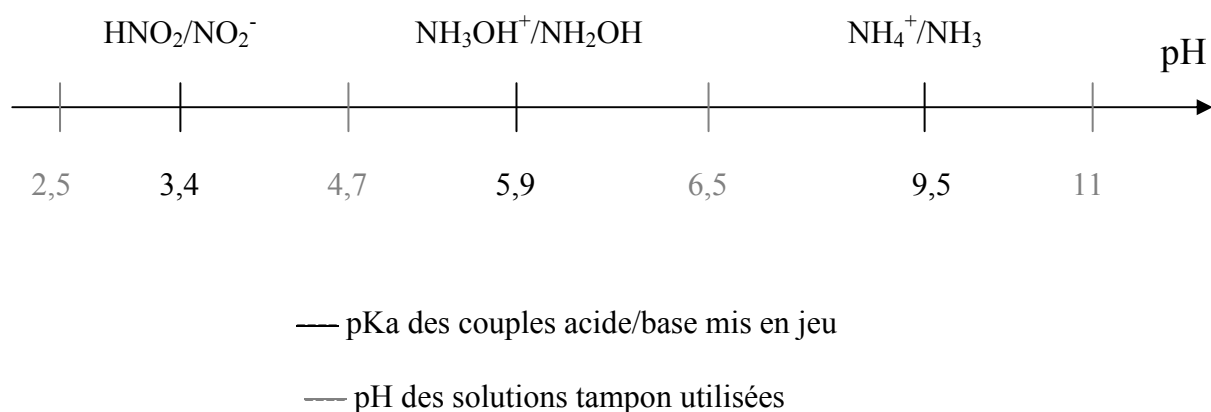


Figure V.10 : pKa des différents couples acide/base mis en jeu et pH des solutions tampon utilisées

Pour chaque essai, 50 mL d'une solution tampon de composition donnée (tableau V.16) sont préparés. Cette solution est ensuite mélangée à 100 mL d'une solution d'ammoniaque à 90 mmol L⁻¹. La concentration en ammoniaque de la solution ainsi obtenue est alors de 60 mmol L⁻¹. Le catalyseur utilisé est toujours IVH-1,2-PtCl.

Tableau V.16 : Composition des solutions tampon utilisées

pH tamponné	Composition
2,5	0,18 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄ + 0,15 mol L ⁻¹ KH ₂ PO ₄
4,7	0,4 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH + 0,3 mol L ⁻¹ CH ₃ COONa
6,5	0,15 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄ + 0,15 mol L ⁻¹ KH ₂ PO ₄
11	0,10 mol L ⁻¹ NaOH + 0,15 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄

La figure V.11 présente l'évolution des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps aux différents pH étudiés.

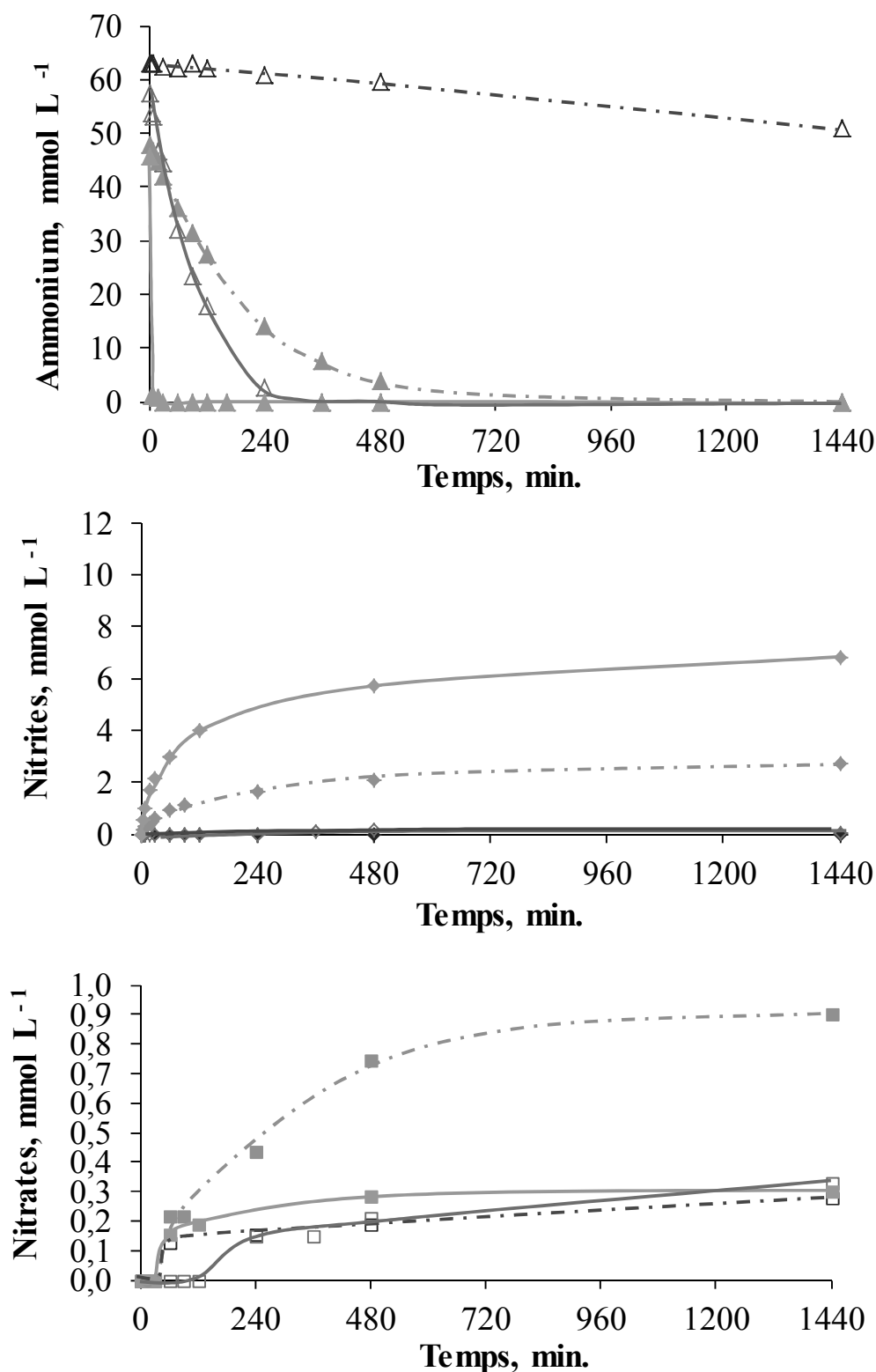


Figure V.11 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$) et nitrates ($\blacksquare$) en fonction du temps au cours de l'OVHC de l'ammoniaque (60 mmol L⁻¹) à pH 2,5 (bleu/symbole ouvert/pointillé), 4,7 (vert/symbole ouvert), 6,5 (rose/symbole plein/pointillé) et 11 (orange/symbole plein) ($T=200^{\circ}\text{C}$, $P_t=50\text{ bar}$, $P_{O_2}=2,6\text{ bar}$, 0,3g de IVH-1,2-PtCl)

La concentration d'ammoniaque en phase liquide à t_0 diminue lorsque le pH imposé par le tampon augmente. L'ammoniaque est en effet une base faible dont la forme acide NH_4^+ et la forme basique NH_3 sont en équilibre. Lorsque le pH augmente, l'équilibre est déplacé vers la formation de NH_3 qui est transféré vers la phase gaz au cours du chauffage jusqu'à 200°C. La fraction d'ammoniac vaporisée est donc d'autant plus élevée que le pH est basique.

Les valeurs des vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque aux différents pH sont données dans le tableau V.17.

Tableau V.17 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque pour les différents pH tamponnés

pH	$V_o \text{ NH}_3 \text{ (mol h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Pt)}$
2,5	10
4,7	220
6,5	70
11	> 4300

Pour les tampons phosphates, la vitesse d'oxydation de l'ammoniaque augmente avec l'élévation de pH ($2,5 < 6,5 < 11$). *Cao et coll.*[2], *Lee et coll.*[3] ainsi que *Qin et coll* [6] ont montré que l'oxydation de l'ammoniaque est la plus efficace à $\text{pH} > 10$, la forme NH_3 étant plus réactive que la forme NH_4^+ . La même observation est faite ici, à savoir que cette forme NH_3 est la plus réactive. En effet, à pH 11, la vitesse mesurée est très élevée. Pour les autres pH étudiés, la forme NH_4^+ est majoritaire et la vitesse d'oxydation diminue notablement.

La vitesse d'oxydation de l'ammoniaque à pH 6,5 est plus élevée qu'à pH 2,5. La vitesse d'oxydation serait donc d'autant plus faible que l'espèce ammonium est prédominante. Un autre élément peut expliquer la plus faible réactivité à pH 2,5. Il s'agit de la répulsion électrostatique à ce pH entre NH_4^+ , ultra majoritaire, et la surface du catalyseur qui sera chargée positivement ($\text{pH}_{\text{pcn}}=3$).

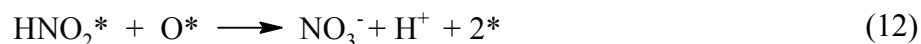
La vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque à pH 4,6 est supérieure à celle mesurée à pH 6,5. Ce résultat ne coïncide pas avec l'évolution générale de la vitesse avec le pH établie précédemment. Il faut toutefois noter que dans ce cas la nature du tampon est différente puisqu'il ne s'agit plus d'ions phosphates mais d'acétates. Cette différence pourrait donc expliquer ce résultat.

A pH =11, la totalité de l'ammoniaque en solution est convertie après 10 minutes de réaction seulement. Pour autant, la concentration en nitrites ne cesse de croître tout au long de la réaction. En effet, comme il a été remarqué précédemment lors de l'étude portant sur l'influence de la température (§V.4), une partie de l'ammoniaque initialement vaporisée au cours du chauffage est re-transférée en phase liquide au fur et à mesure de l'épuisement de la phase liquide en ammoniaque (équilibre thermodynamique). La conversion se fait alors sélectivement en nitrites compte tenu du très fort rapport $n\text{O}_2/n\text{NH}_3$ (§V.2). En raison de l'accumulation des nitrites, la formation des nitrates est quasiment inexistante. Lors de la réaction sans tampon, la conversion des nitrites en nitrates s'amorce pour des pH d'environ 9-10. L'accumulation des nitrites et la très faible formation de nitrates dans le milieu dans le cas présent serait donc due à l'absence de variation du pH lors de l'utilisation du tampon à pH 11.

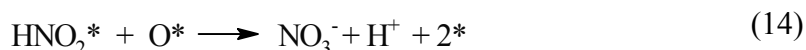
A pH =6,5, les nitrites sont formés en plus faible quantité qu'à pH=11, toutefois le phénomène d'accumulation des nitrites est toujours visible. *Oliviero et coll.* [5] ont également constaté cette accumulation des nitrites pour un pH tamponné de 6,8. Pour ces auteurs, ce phénomène est à relier (i) au fait qu'il n'est pas possible de former HNO_2 , forme la plus favorable à la production de nitrates, car il n'est pas possible d'atteindre un pH proche du pK_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a = 3,3$) et (ii) à l'absence de conditions favorables à l'adsorption des nitrites à la surface de leur catalyseur. Pour ce qui est de cette étude, l'interaction nitrite/catalyseur devrait être favorable puisque le pH au point de charge nulle du catalyseur est de 3. Cette dernière hypothèse, telle qu'avancée par *Oliviero et coll.* [5] est donc à exclure. Par ailleurs, lorsque la réaction est réalisée sans tampon, la conversion des nitrites commence dès que le pH diminue en dessous de 9 et il n'est nullement nécessaire d'atteindre des pH acides voisins du pK_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$. L'absence d'évolution du pH semble donc bien être la seule explication possible à cette accumulation des nitrites.

Le test réalisé au pH tamponné de 2,5 montre que, même si il y a bien oxydation de l'ammoniaque, aucune formation intermédiaire de nitrites n'est détectée. Toutefois, une faible quantité de nitrates est formée. Le bilan azote en phase liquide, sur la base des analyses en chromatographie ionique et de l'analyse de l'azote total, étant parfaitement bouclé aux incertitudes de mesure près (5%), il est possible de conclure que les seuls composés présents en phase liquide sont l'ammonium et les nitrates. Dans ces conditions de pH, la forme HNO_2

prédomine (pKa = 3,3). La formation des nitrates pourrait donc résulter de l'oxydation de HNO₂ en surface du catalyseur (12).



A pH 4,7 les observations sont semblables à celles faites à pH 2,5, à savoir l'absence de nitrites et la faible production de nitrates. Aucun nitrite n'est détecté en solution bien que le pH soit supérieur au pKa du couple HNO₂/NO₂⁻. La formation des nitrates ne peut vraisemblablement pas résulter dans ce cas d'une réaction en phase homogène. Les seules possibilités sont une oxydation des nitrites (13) ou de l'acide nitreux (14) en surface du catalyseur.



Le tableau V.18 répertorie les valeurs de sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau V.18 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque aux différents pH étudiés

pH	98% de conversion		
	S _{nitrites} (%)	S _{nitrates} (%)	S _{diazote} (%)
4,7	0	0,3	99,7
6,5	4,7	1,7	93,6
11	3,5	0	96,5

La sélectivité en diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque est la plus élevée à pH 4,7 car il n'y a pas de nitrites et très peu de nitrates formés au cours de la réaction. A pH 11, la sélectivité en diazote est un peu plus faible car cette fois-ci il y a une accumulation importante de nitrites dans le milieu réactionnel. Il n'y a par contre pas de nitrates. A pH 6,5 il y a formation et accumulation importante de nitrites ainsi que de nitrates. La sélectivité en

diazote est donc la plus faible à cette conversion. A pH 2,5 la réaction est extrêmement lente et la conversion de l'ammoniaque n'est que de 47% en 48 heures.

L'étude de l'influence du pH montre à quel point le mécanisme d'oxydation de l'ammoniaque est difficile à comprendre. La formation du diazote a lieu quel que soit le pH utilisé. Il peut donc être affirmé avec certitude que le pH n'a pas d'influence majeure en la matière et que les espèces $\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$ n'interviennent pas dans les étapes clé de formation du diazote. Pour les nitrites et les nitrates, le pH a par contre un rôle déterminant. En utilisant les tampons pH 11 et 6,5 il a pu être vu que les nitrites sont bel et bien formés au cours de la réaction mais qu'ils ne peuvent pas être éliminés. L'oxydation des nitrites en nitrates pourrait avoir lieu en phase homogène pour ces deux valeurs de pH. Toutefois, la quantité de nitrates formée étant très faible, il est possible de conclure que ce n'est clairement pas le mécanisme principal d'oxydation. Au pH tamponné de 6,5 les conditions sont réunies pour permettre la rétro-dismutation (NO_2^- en solution et NH_4^+ prédominant). Les nitrites n'étant pas consommés, il peut donc être conclu là aussi que la réaction en phase homogène n'est pas prépondérante. Ces deux réactions ne peuvent donc qu'avoir lieu en surface du catalyseur.

En travaillant avec un pH initial de 6,5 (se référer à *Bernardi et coll.*[7]) ou 11 mais sans tampon, les nitrites formés en début de réaction sont ensuite éliminés. Cette conversion s'accompagne d'une chute de pH. L'oxydation des nitrites en nitrates et la rétro-dismutation sont donc vraisemblablement gouvernées par des équilibres acido-basiques. Comme la concentration en proton ne varie pas en milieu tamponné, il ne peut y avoir de déplacement d'équilibre et donc de réaction des nitrites. La plupart des mécanismes réactionnels disponibles dans la bibliographie relie NO_2^- à HNO_2 en solution. Lors de la réaction sans tampon, il n'est pas possible de former cette espèce en solution car le pH lors de la disparition des nitrites (pH=9) est trop éloigné du pK_a du couple $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ ($\text{pK}_a=3,3$). Par contre, il peut être envisageable de former HNO_2 en surface du catalyseur, comme l'ont suggéré *Qin et coll.* [6] dans leur mécanisme réactionnel. Les nitrites seraient alors adsorbés sur le catalyseur pour former HNO_2 dans un premier temps. Ce HNO_2 adsorbé pourrait être ensuite oxydé en nitrates en libérant un proton. Cette réaction expliquerait la chute de pH qui se poursuit bien que la concentration d'ammoniaque soit très faible ou nulle et les nitrites absents lors de la réaction sans tampon.

Comme il a été dit en introduction à cette étude, l'hydroxylamine est considérée comme un potentiel intermédiaire de réaction. Il est possible d'analyser ce composé à l'aide du chromatographe Metrohm décrit au chapitre II partie 5.1 mais en utilisant comme éluant un mélange acide nitrique / acétone (2 mmol L⁻¹ HNO₃ + 5% acétone). Un exemple de chromatogramme obtenu avec une solution d'hydroxylamine à 50 mg L⁻¹ est donné figure V.12. L'analyse des prélèvements pour les différentes valeurs de pH tamponnés, même à très faible dilution, n'a toutefois pas permis de mettre en évidence la présence d'hydroxylamine dans les échantillons. Ces résultats peuvent donc laisser penser que (i) l'hydroxylamine n'est pas l'un des produits des diverses réactions mises en jeu ou que (ii) l'hydroxylamine a un temps de vie trop court qui ne permet pas une détection a posteriori dans ces conditions de mesure.

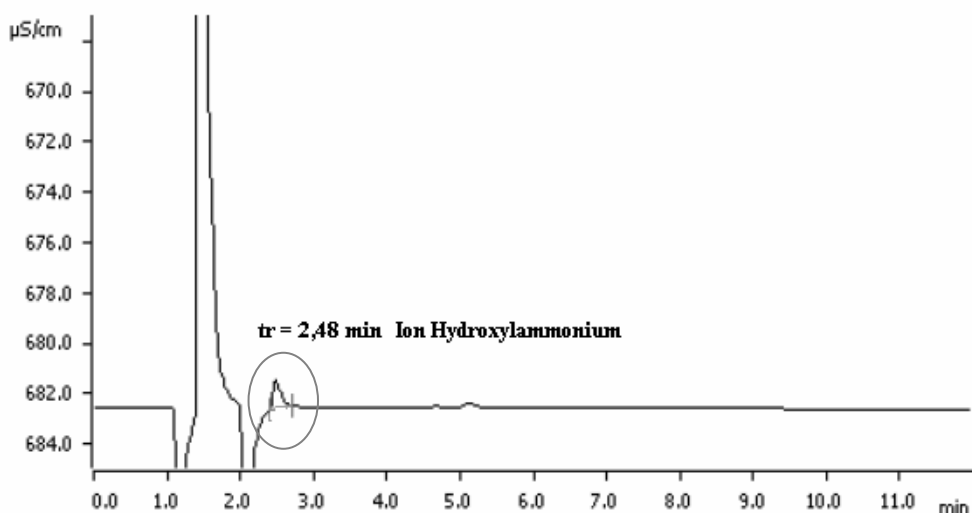


Figure V.12 : Exemple de chromatogramme lors des essais d'étalonnage du signal caractéristique de l'ion hydroxylammonium (50 mg L⁻¹).

Conclusions du Chapitre V

L'influence de divers paramètres opératoires a pu être analysée au cours de cette étude. Il a tout d'abord pu être confirmé qu'il est nécessaire de contrôler la capacité oxydante du système catalytique afin d'être le plus sélectif possible en diazote. Un tel contrôle est possible (i) en abaissant la quantité de métal introduite dans le milieu réactionnel (masse de catalyseur, teneur en métal sur le catalyseur), (ii) en ajustant le rapport nO_2/nNH_3 (concentration en ammoniaque et/ou pression partielle d'oxygène) et en adaptant la température de la réaction.

Il a également pu être mis en évidence que dans certains cas, les nitrites ne sont pas totalement convertis en nitrates. L'existence d'une autre voie de conversion des nitrites, par une réaction de rétro-dismutation entre l'ammonium et le nitrite, a donc été confirmée. Cette voie serait, en fonction des conditions réactionnelles et de la composition du milieu, en compétition avec l'oxydation des nitrites en nitrates. Ce mécanisme, proposé par *Lee et coll.* [3], semble plausible puisque l'ammonium est systématiquement présent en quantité suffisante pour permettre une réaction stœchiométrique avec les nitrites. Au cours de l'étude de l'influence du pH, il a par ailleurs été montré que (i) ces deux réactions (oxydation des nitrites en nitrates et rétro-dismutation) étaient en partie gouvernées par des équilibres acido-basiques et (ii) n'étaient pas prédominantes en phase homogène. L'espèce clé serait l'espèce HNO_2 adsorbée en surface du catalyseur. Un tel intermédiaire expliquerait que la formation des nitrates s'accompagne d'une rapide évolution du pH compte tenu de la production de protons.

Enfin, lorsque la concentration en ammoniaque est très faible, voire nulle, et que les nitrites ont été totalement convertis, il a été observé que la production de nitrates se poursuivait. Une re-dissolution de l'ammoniac a donc été envisagée pour expliquer ce phénomène. Cette réaction serait alors sélective en nitrates, le rapport nO_2/nNH_3 étant alors très élevé.

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] J. Taguchi and T. Okuhara, Applied Catalysis A: General, vol. 194, 2000, p. 89–97.
- [2] S. Cao, G. Chen, X. Hu and P. L. Yue, Catalysis Today , vol. 88, 2003, p.37–47.
- [3] D. K. Lee, J. S. Cho and W. L. Yoon, Chemosphere, vol. 61, n°4, 2005, p. 573–578.
- [4] R. Ukropec, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, R.A. van Santen, Applied Catalysis B:Environmental, vol. 23, n°1, 1999, p.45–57
- [5] L. Oliviero, Manuscrit de thèse, Université de Poitiers, N° 2001POIT2291, 2001
- [6] J. Qin and K. Aika, Applied Catalysis B: Environmental, vol.16, n°3, 1998, p. 261–268.
- [7] M. Bernardi, Manuscrit de thèse, Université Lyon1, N°. 166-2008, 2008

Chapitre VI :

Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ ou Pt-Ir/TiO₂

Au chapitre III il a été montré que le platine est le plus actif pour l'oxydation de l'ammoniaque. Le palladium et l'iridium sont quant à eux les plus sélectifs en diazote. L'idée ici est de combiner le platine à l'un de ces deux métaux afin d'allier la forte activité de l'un et la sélectivité en diazote de l'autre. Les catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ et Pt-Ir/TiO₂ ont ainsi été préparés par différentes méthodes et testés dans l'OVHC de l'ammoniaque. Leurs performances ont également été comparées à celles de mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques parents afin d'évaluer l'impact de l'interaction entre les métaux. Pour terminer, l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les performances des catalyseurs bimétalliques les plus intéressants a été étudiée. Il a effectivement été vu au cours des chapitres précédents qu'un excès d'oxygène entraînait une rapide dégradation de la sélectivité en diazote des catalyseurs à base de platine. L'objectif sera donc de voir si l'adjonction d'un deuxième métal au platine permet de prévenir une telle dégradation de la sélectivité en diazote et si il y a un réel intérêt à utiliser de telles formulations catalytiques.

VI.1 : Préparation des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ et Pt-Ir/TiO₂

Trois méthodes de préparation ont été utilisées pour la préparation des catalyseurs bimétalliques : l'imprégnation en voie humide (IVH), l'imprégnation à humidité naissante (IHN) et le dépôt-précipitation à l'urée (DPU) afin (i) d'obtenir une montée de pH plus douce et plus homogène qu'avec l'ammoniaque et (ii) d'assurer ainsi un meilleur contrôle de la taille des particules métalliques. Au cours de l'imprégnation en voie humide et du dépôt-précipitation, les deux métaux ont été introduits simultanément. En revanche, pour l'imprégnation à humidité naissante, les deux métaux ont été déposés successivement, le platine étant systématiquement introduit en premier. La teneur totale en métal est fixée à 1% en poids pour permettre une bonne dispersion des métaux à la surface du catalyseur et limiter la capacité oxydante du catalyseur afin qu'il soit aussi sélectif que possible en diazote. Les catalyseurs monométalliques parents ont également été préparés par imprégnation à humidité naissante (IHN). Comme lors des études précédentes, l'ensemble des catalyseurs a été réduit sous flux d'hydrogène (30 mL min⁻¹) à 300°C pendant deux heures.

La même nomenclature que celle définie au chapitre IV a été utilisée dans ce chapitre. Les principales caractéristiques des catalyseurs bimétalliques et monométalliques sont rassemblées dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 : Caractéristiques des catalyseurs bimétalliques et monométalliques parents

Catalyseur	Précurseurs utilisés	Teneur en Pt (% pds) ^a	Teneur en Pd ou Ir (% pds) ^a	Taille moyenne des cristallites (nm) ^b
IVH-PtPd	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	0,6	0,3	≤ 3 nm
IHN-PtPd	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	0,7	0,4	≤ 3 nm
DPU-PtPd	H ₂ PtCl ₆ K ₂ PdCl ₄	0,7	0,3	≤ 3 nm
IVH-PtIr	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ IrCl ₃	0,5	0,4	≤ 3 nm
IHN-PtIr	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂ IrCl ₃	0,5	0,4	≤ 3 nm
DPU-PtIr	H ₂ PtCl ₆ IrCl ₃	0,6	0,4	≤ 3 nm
IHN-Pt	Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	0,6	-	≤ 3 nm
IHN-Pd	Pd(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	-	0,3	≤ 3 nm
IHN-Ir	IrCl ₃	-	0,4	≤ 3 nm

^a ICP-OES ^b DRX

Le but a été ici de préparer des catalyseurs bimétalliques ayant un rapport molaire $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Ir ou Pd}}$ proche de 1, c'est-à-dire ayant le même nombre de moles de platine et de palladium ou iridium. Pour les catalyseurs Pt-Ir/TiO₂ le ratio $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Ir}}$ varie entre 0,7 et 0,8. Pour Pt-Pd/TiO₂, le ratio $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Pd}}$ se situe entre 0,8 et 0,9. Les ratios obtenus expérimentalement sont donc proches de ceux attendus.

L'analyse de chacun de ces catalyseurs par diffraction des rayons X ne permet pas de détecter de pics de diffraction caractéristiques du platine, du palladium ou de l'iridium. La taille moyenne des cristallites métalliques est donc inférieure à la limite de détection de l'appareillage utilisé, c'est-à-dire inférieure ou égale à 3 nm.

Les catalyseurs bimétalliques IHN-PtPd, IHN-PtIr et monométalliques IHN-Pt, IHN-Pd, IHN-Ir ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission. Les clichés de microscopie et les distributions en nombre des tailles de particules à la surface de ces catalyseurs sont présentés respectivement figure VI.1 et VI.2. Seul IHN-Pd n'est pas présenté car les particules de palladium n'ont pas pu être identifiées sur les clichés.

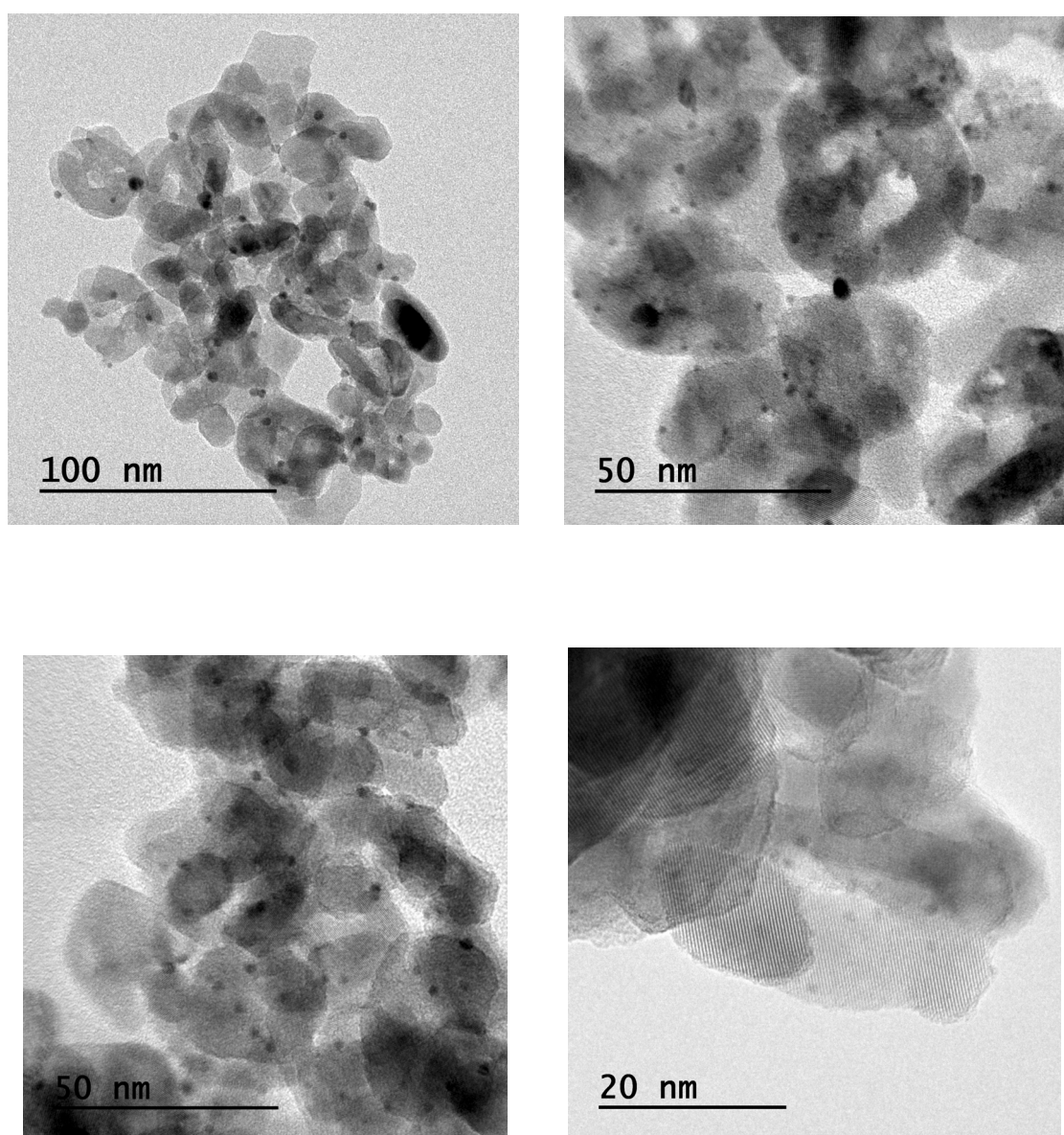


Figure VI.1 Clichés de microscopie électronique en transmission des catalyseurs IHN-PtPd (en haut à gauche) et IHN-PtIr (en haut à droite), IHN-Pt (en bas à gauche) et IHN-Ir (en bas à droite).

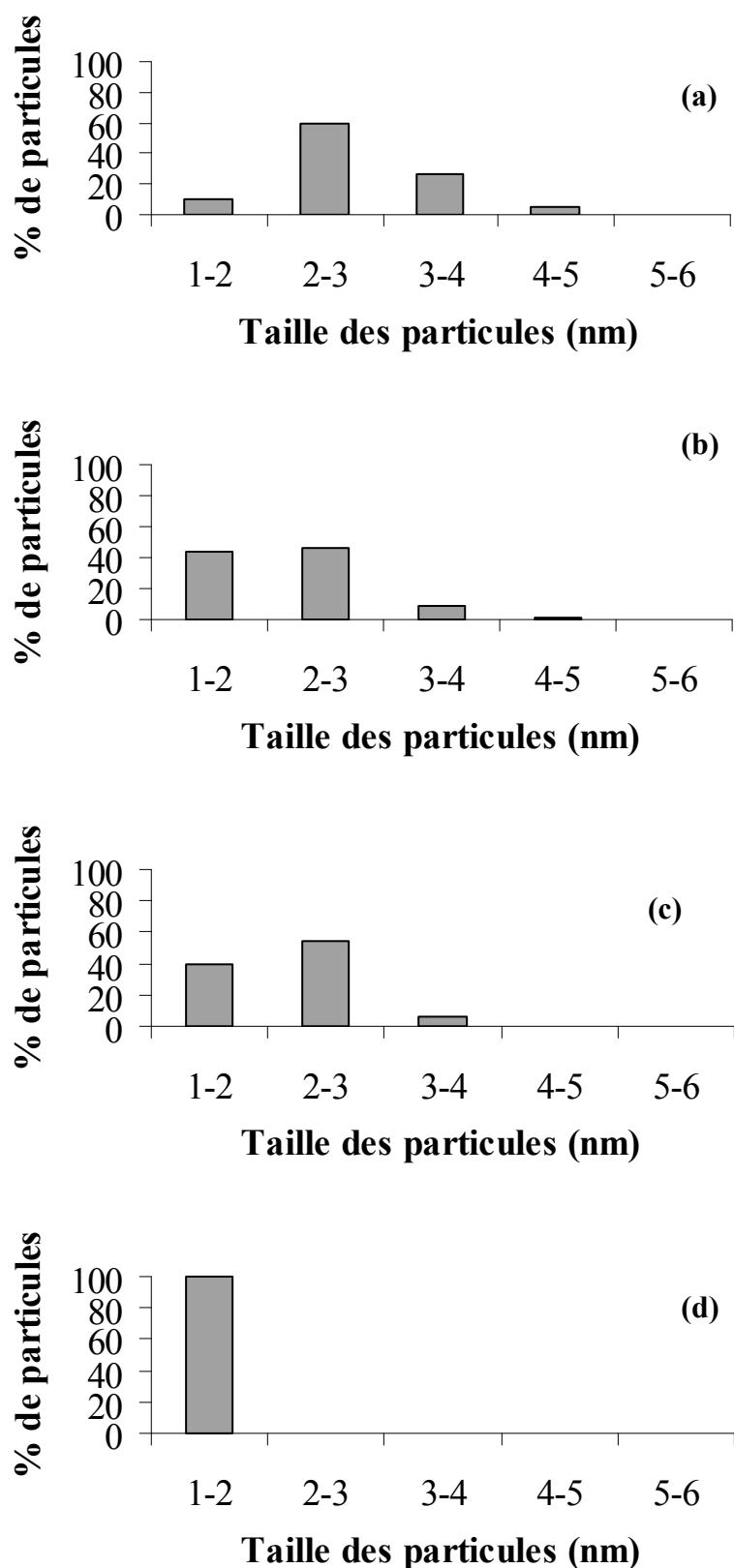


Figure VI.2 Distributions en nombre des particules métalliques en surface des catalyseurs IHN-PtPd (a), IHN-PtIr (b), IHN-Pt (c) et IHN-Ir (d)

Les tailles moyennes en nombre des particules métalliques à la surface de chacun de ces catalyseurs ont été calculées (tableau VI.2), sans qu'il ne soit toutefois possible de faire la distinction entre les métaux.

Tableau VI.2 : Tailles moyennes en nombre des particules métalliques sur IHN-PtIr, IHN-PtPd, IHN-Pt et IHN-Ir

Catalyseur	Taille moyenne en nombre (nm) ^a
IHN-PtIr	2,1
IHN-PtPd	2,7
IHN-Pt	2,1
IHN-Ir	1,4
IHN-Pd	-

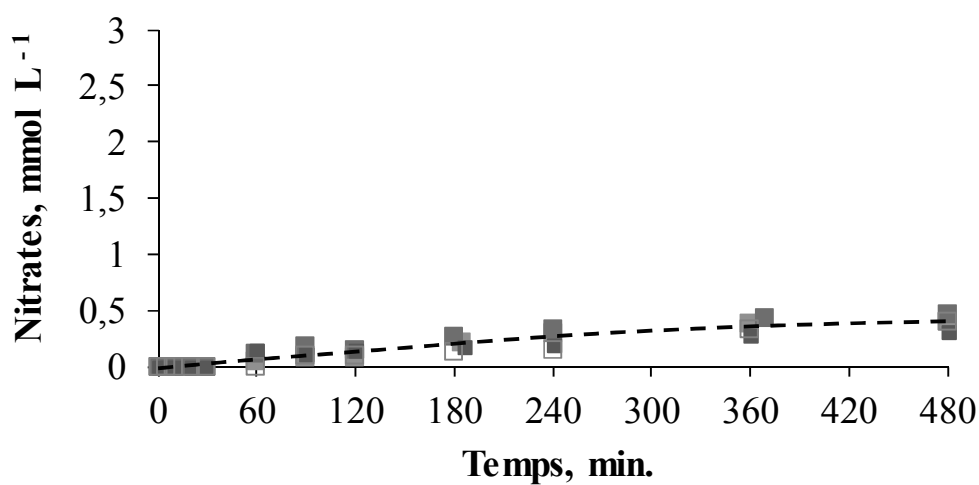
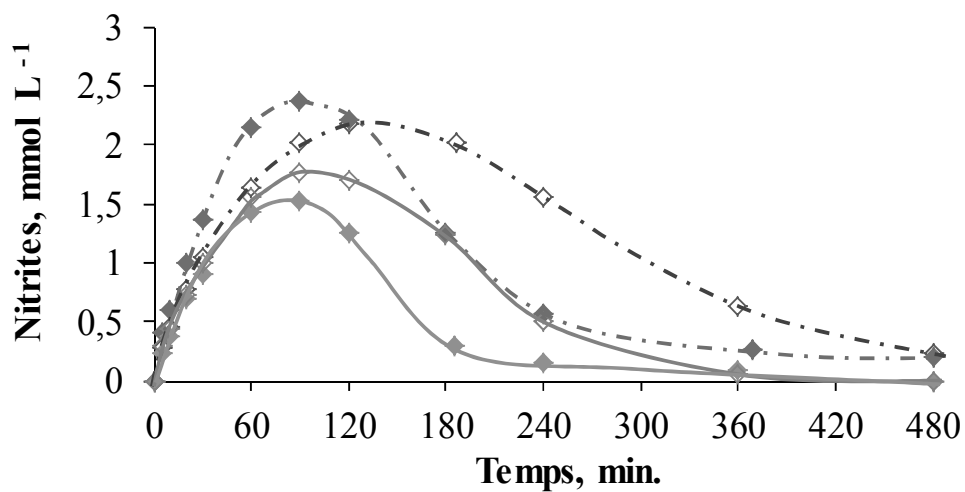
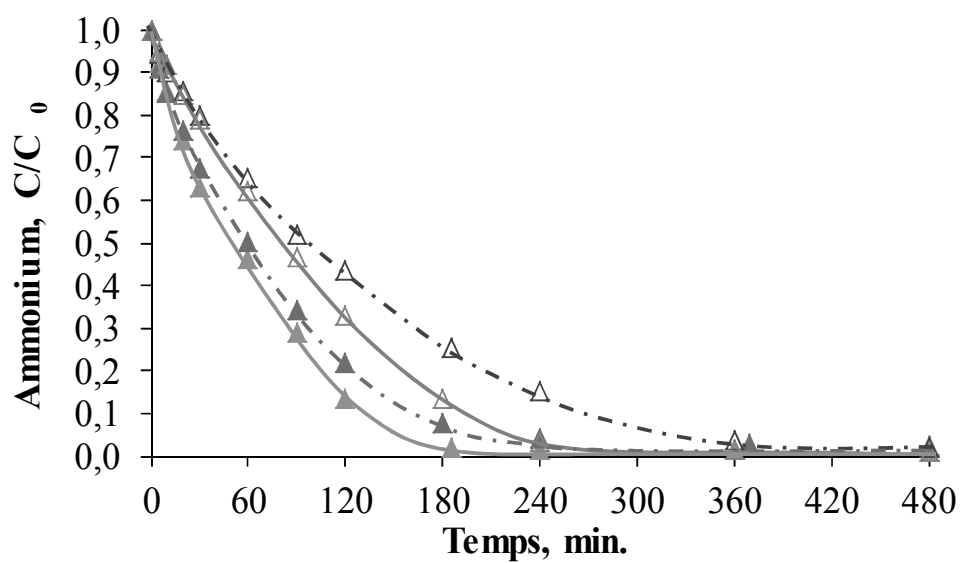
^a par microscopie

La plus petite taille moyenne des particules métalliques est obtenue pour IHN-Ir (1,4 nm). Pour IHN-PtIr, IHN-PtPd et IHN-Pt une taille moyenne à peu près similaire de l'ordre de 2 nm est mesurée. Pour rappel, la distribution de taille n'a pu être réalisée pour IHN-Pd car les particules de palladium n'ont pas pu être identifiées sur les clichés de microscopie. Ces résultats coïncident avec les résultats de diffraction des rayons X.

L'ensemble des caractérisations réalisées montre que la taille des particules métalliques est à peu près la même quelle que soit la préparation utilisée. Ce paramètre ne pourra donc pas expliquer de potentielles différences en terme de résultats catalytiques. Par ailleurs, la masse totale de métal introduite dans le réacteur est identique dans tous les cas pour permettre une comparaison plus directe et fiable.

VI.2 : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/TiO₂

La figure VI.3 présente l'évolution des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH au cours des différents essais réalisés en présence des catalyseurs bimétalliques IVH-PtIr, IHN-PtIr, DPU-PtIr et du mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Ir.



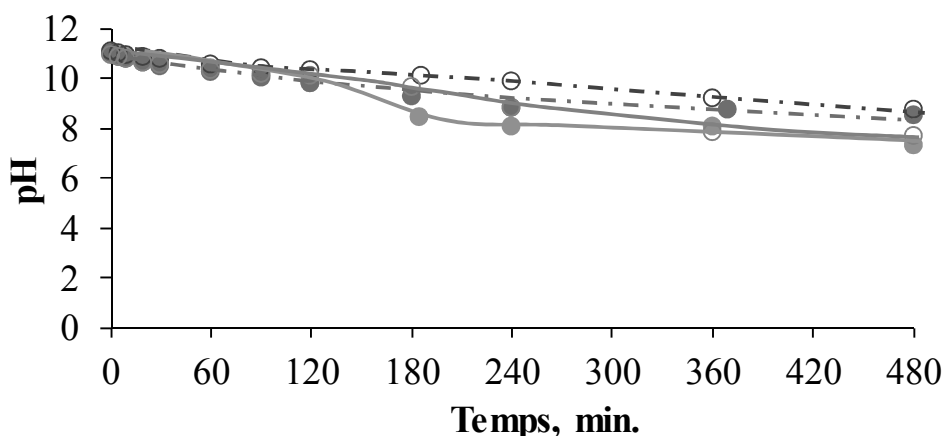


Figure VI.3 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs bimétalliques IHN-PtIr (rose/symbole plein), IVH-PtIr (vert/symbole plein/pointillé), DPU-PtIr (marron/symbole ouvert/pointillé) et du mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Ir (rouge/symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=2,6$ bar ($n_{O_2}/n_{NH_3}=0,9$), $15 \mu mol$ de métal au total, $[NH_3]_0=60 \text{ mmol L}^{-1}$)

L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/TiO₂ croît selon l'ordre suivant : DPU-PtIr < mélange mécanique < IVH-PtIr < IHN-PtIr. Les catalyseurs bimétalliques IHN-PtIr et IVH-PtIr ont une activité catalytique supérieure à celle du mélange mécanique. Cela peut être dû à (i) un arrangement favorable des métaux l'un par rapport à l'autre et/ou (ii) à une sensibilité réduite du catalyseur bimétallique à l'oxydation de surface qui induit, comme il a été vu dans les chapitres précédents, une dégradation des performances catalytiques.

Dans le cas du dépôt-précipitation, l'activité catalytique est la plus faible. Cela a déjà pu être observé lors de l'étude portant sur l'influence du mode de préparation de Pt/TiO₂ (chapitre IV.2). Il est donc possible que ce catalyseur soit peu actif pour les mêmes raisons (moins bonne réduction de la phase métallique, oxydation du métal au cours de la réaction). Une autre possibilité est que l'arrangement des métaux l'un par rapport à l'autre soit peu favorable.

Par ailleurs, la quantité maximale de nitrites produite croît dans l'ordre suivant : IHN-PtIr < mélange mécanique < DPU-PtIr < IVH-PtIr. Au chapitre III, il avait été montré que le platine était plus sélectif en nitrites que l'iridium. La faible formation de nitrites en présence du catalyseur IHN-PtIr pourrait donc être due à (i) une synergie entre les deux métaux et/ou (ii) à un recouvrement partiel du platine par l'iridium puisque l'iridium a été déposé après le

platine. Dans les autres cas, la production de nitrites est supérieure à celle du mélange mécanique. Il est alors possible de supposer que (i) l'interaction entre les deux métaux n'est pas optimale et/ou que (ii) les espèces azotées intermédiaires en solution migrent préférentiellement vers le platine.

L'évolution de la concentration en nitrates en fonction du temps ne montre quant à elle pas de variation significative en fonction de la méthode de préparation utilisée. Comme dans le cas du catalyseur monométallique Pt/TiO₂, l'oxydation des nitrites en nitrates n'est pas totalement sélective. Il est donc vraisemblable que la réaction de rétro-dismutation soit dans ce cas encore à l'origine de la conversion des nitrites en diazote. En effet, la vitesse de formation des nitrates est une nouvelle fois inférieure à celle de disparition des nitrites et l'ammonium toujours présent à une concentration supérieure ou égale à celle des nitrites lors de leur disparition (tableau VI.3).

Tableau VI.3 : Vitesses de disparition des nitrites, de formation des nitrates et rapport de ces deux vitesses (sélectivité de la conversion nitrites en nitrates).

Catalyseur	$V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-)$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-)/V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$	$[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_2^-]^a$
IHN-PtIr	9	1	0,11	1,4
mélange mécanique	6	0,3	0,05	1,4
IVH-PtIr	9	1	0,11	1,2
DPU-PtIr	5	0,4	0,08	1,2

^a au début de la disparition des nitrites

De même, la diminution de pH, très modérée, est quasi identique pour l'ensemble des essais. Celui-ci reste très légèrement basique en fin de réaction. La formation de nitrates à partir de l'oxydation des nitrites est trop limitée pour donner lieu à une production suffisante de protons ($\text{HNO}_2^* + \text{O}^* \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 2^*$) qui conduirait à un pH acide.

Les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont regroupés dans le tableau VI.4.

Tableau VI.4 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses (sélectivité initiale de la conversion ammoniaque en nitrites).

Catalyseur	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
IHN-PtIr	490	20	0,04
mélange mécanique	250	20	0,08
IVH-PtIr	370	30	0,08
DPU-PtIr	220	20	0,09

Comme il a pu être vu précédemment, les catalyseurs IHN-PtIr et IVH-PtIr sont les plus actifs. La vitesse initiale de formation des nitrites est légèrement plus élevée avec IVH-PtIr par rapport aux autres catalyseurs. Au final, la sélectivité initiale en nitrites est plus faible avec IHN-PtIr. Ce catalyseur est donc, par déduction, le plus sélectif en diazote en début de réaction.

Le tableau VI.5 répertorie les sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 99% de conversion de l'ammoniaque.

Tableau VI.5 : Sélectivités en nitrites, nitrates et diazote à 99% de conversion de l'ammoniaque

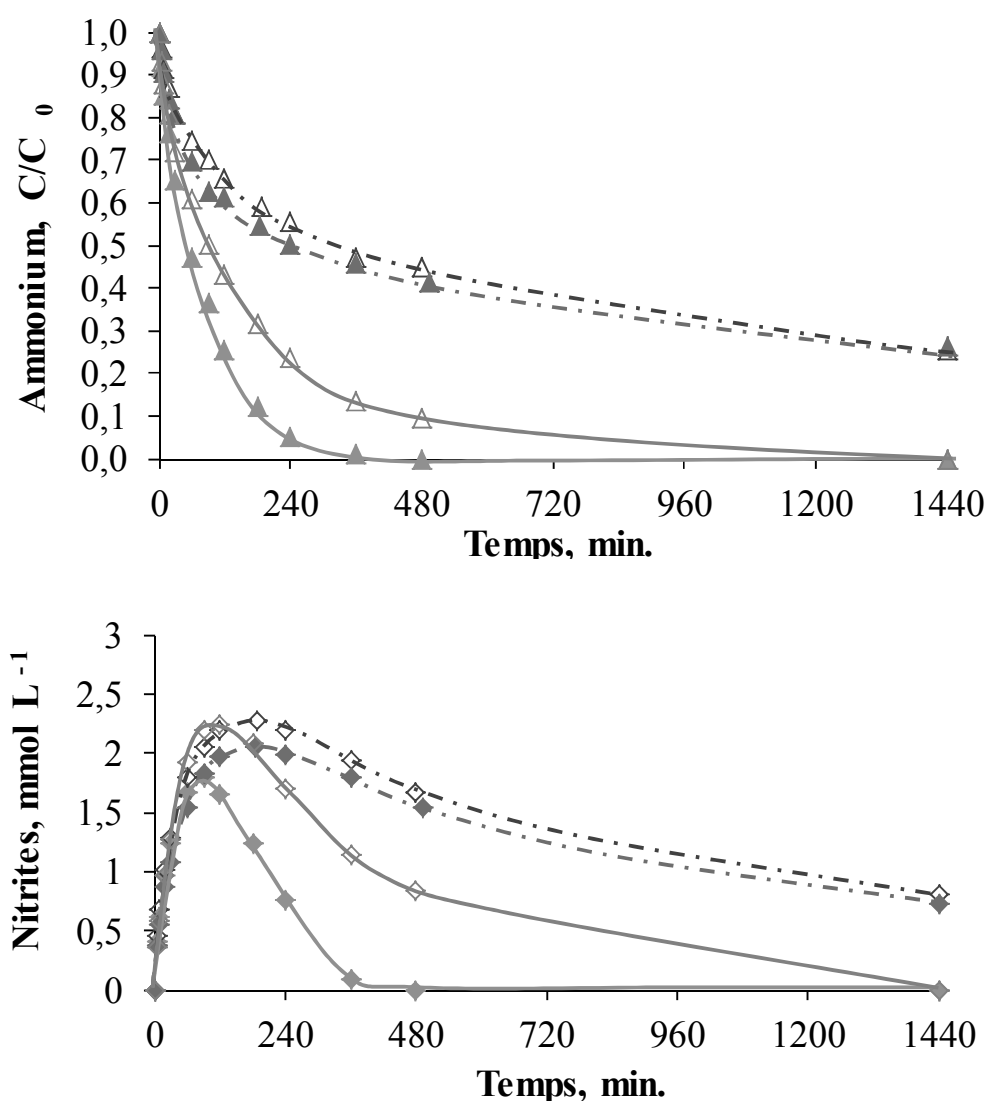
Catalyseur	99% de conversion		
	$S_{\text{nitrites}} (\%)$	$S_{\text{nitrates}} (\%)$	$S_{\text{diazote}} (\%)$
IHN-PtIr	0	0,7	99,3
mélange mécanique	0	1,1	98,9
IVH-PtIr	0	1,1	98,9
DPU-PtIr	0	0,8	99,2

Cette étude a clairement permis de voir que l'arrangement des deux métaux sur le support l'un par rapport à l'autre a un net impact sur l'activité catalytique et la sélectivité initiale en nitrites.

En revanche, la sélectivité en diazote du catalyseur bimétallique Pt-Ir/TiO₂ n'est pas influencée de façon majeure par la méthode de préparation et ne diffère pas significativement de celle d'un mélange mécanique des catalyseurs monométalliques parents.

VI.3 : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂

Les catalyseurs bimétalliques IVH-PtPd, IHN-PtPd, DPU-PtPd ainsi que le mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Pd ont été étudiés dans l'OVHC de l'ammoniaque. Les évolutions des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH au cours des essais réalisés en présence de ces catalyseurs sont présentées figure VI.4.



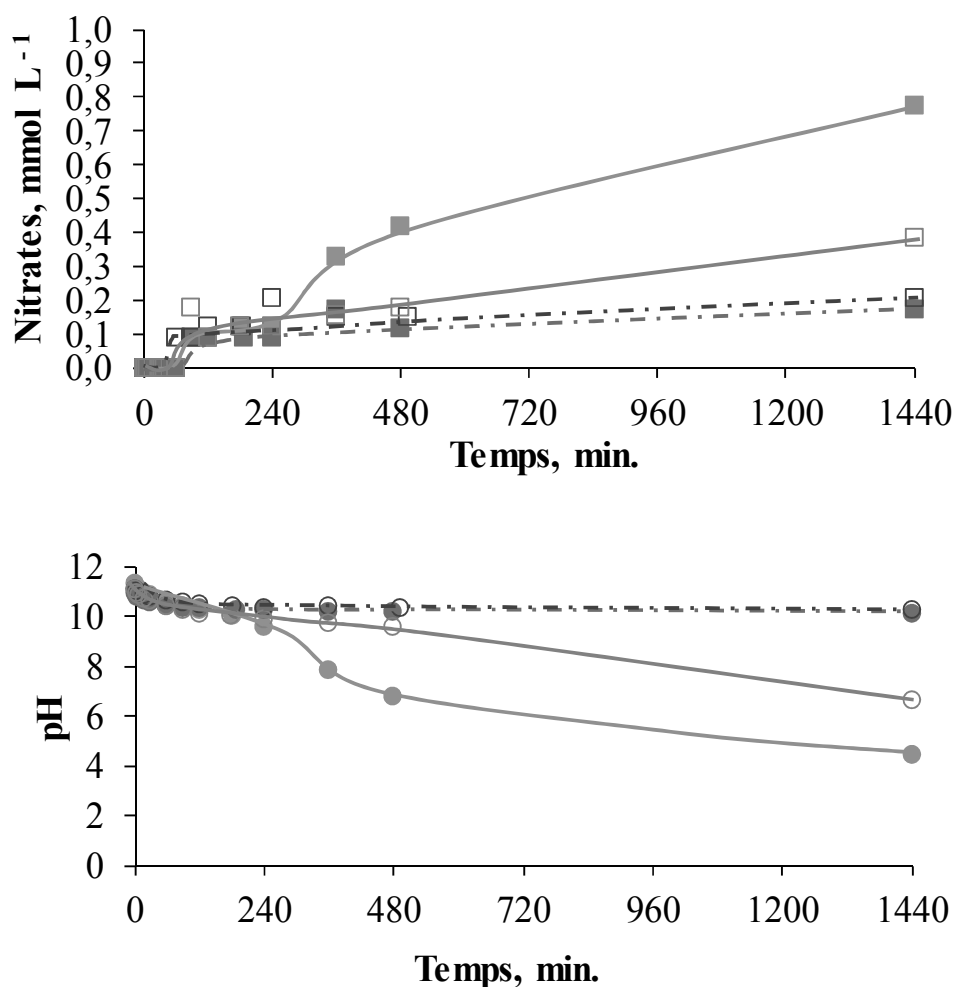


Figure VI.4 : Evolution des concentrations en ammonium ($\blacktriangle$), nitrites ($\blacklozenge$), nitrates ($\blacksquare$) et du pH ($\bullet$) lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs bimétalliques IHN-PtPd (rose/symbole plein), IVH-PtPd (vert/symbole plein/pointillé), DPU-PtPd (marron/symbole ouvert/pointillé) et du mélange mécanique IHN-Pt+IHN-Pd (rouge/symbole ouvert) ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $P_{O_2}=2,6$ bar ($n_{O_2}/n_{NH_3}=0,9$), $20 \mu mol$ de métal au total, $[NH_3]_0=60$ mmol L⁻¹)

Le catalyseur IHN-PtPd est le plus actif, comme précédemment dans le cas de IHN-PtIr. Les meilleures performances de IHN-PtPd par rapport à celles d'un mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Pd peuvent être dues à (i) une interaction optimale entre les deux métaux et/ou (ii) une sensibilité réduite des particules de métaux nobles à l'oxydation de surface.

Les catalyseurs IVH-PtPd et DPU-PtPd subissent quant à eux une forte désactivation au cours de la réaction. Cette désactivation s'explique dans ces deux cas par une forte lixiviation du palladium (tableau VI.6).

Tableau VI.6 : Lixiviation des métaux au cours de l'OVHC de l'ammoniaque

Catalyseur	[Pt ²⁺] en mg L ⁻¹	[Pd ²⁺] en mg L ⁻¹	% Pt lixivié	% Pd lixivié
IHN-PtPd	< 0,1	< 0,1	Non quantifiable	Non quantifiable
IVH-PtPd	0,14	0,53	0,9	67
DPU-PtPd	0,21	0,68	1,2	66
Mélange mécanique	< 0,1	< 0,1	Non quantifiable	Non quantifiable

La méthode de préparation utilisée a donc encore une fois un fort impact sur la conversion de l'ammonium.

La désactivation de IVH-PtPd et DPU-PtPd est également visible lors de la conversion des nitrites, celle-ci étant très fortement ralentie. La quantité maximale de nitrites formée est, comme pour IHN-PtIr, plus faible en présence de IHN-PtPd qu'avec le mélange mécanique. Cette dernière observation semble confirmer une interaction optimale entre platine et palladium au sein de IHN-PtPd.

La conversion des nitrites n'est par ailleurs pas totalement sélective en nitrates comme le montre le tableau VI.7. La réaction de rétro-dismutation des nitrites en diazote ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) est donc encore une fois impliquée dans la conversion des nitrites et ce quel que soit le catalyseur. Il est d'ailleurs vérifié que la concentration en ammonium est systématiquement supérieure ou égale à celle des nitrites au début de leur conversion.

Tableau VI.7 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses (sélectivité de la conversion des nitrites en nitrates).

Catalyseur	$V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-)$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_{\text{form}}(\text{NO}_3^-)/V_{\text{disp}}(\text{NO}_2^-)$	$[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_2^-]^a$
IHN-PtPd	3	0,3	0,10	1,2
mélange mécanique	2	0,1	0,05	1,4
IVH-PtPd	1	0,1	0,10	1,5
DPU-PtPd	0,8	< 0,1	< 0,13	1

^a au début de la disparition des nitrites

La production des nitrates est également très faible en présence de DPU-PtPd et IVH-PtPd puisque ces catalyseurs se désactivent au cours de la réaction. La production de nitrates par oxydation des nitrites ($\text{HNO}_2^* + \text{O}^* \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 2^*$) étant quasiment nulle, la variation de pH associée est infime, d'autant plus que la concentration en ammoniaque en solution est encore élevée.

Pour IHN-PtPd, la production de nitrates est plus élevée qu'avec le mélange mécanique au-delà de 240 minutes de réaction. Trois éléments permettent d'expliquer ce phénomène :

- ♦ Au-delà de 240 minutes de réaction, l'excès d'oxygène par rapport à l'ammoniaque est bien plus important avec IHN-PtPd. Les conditions sont plus favorables à la formation des nitrates avec ce catalyseur.
- ♦ A partir de 240 minutes de réaction, les concentrations en ammonium et nitrites avec IHN-PtPd sont très faibles (à $t=240$ minutes : 1 mmol L^{-1} d'ammonium et $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrites) en comparaison de celles avec le mélange mécanique (à $t=240$ minutes : $2,4 \text{ mmol L}^{-1}$ d'ammonium et $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrites). La réaction de rétro-dismutation sera donc moins aisée avec le bimétallique favorisant la production de nitrates.
- ♦ A partir de 480 minutes de réaction, il n'y a plus d'ammoniaque ni de nitrites en phase liquide avec IHN-PtPd. Il y a alors re-dissolution de l'ammoniac présent en phase gaz et oxydation sélective en nitrates (cf. chapitre V partie 4). Ce phénomène n'a pas lieu avec le mélange mécanique car il reste encore de l'ammoniaque en solution.

Les variations du pH obtenues pour IHN-PtPd et le mélange mécanique sont en accord avec les profils de production des nitrates. La formation de nitrates s'accompagne d'une libération de protons ($\text{HNO}_2^* + \text{O}^* \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 2^*$). La production de nitrates étant plus élevée avec IHN-PtPd qu'en présence du mélange mécanique, il en résulte une libération accrue de protons. La chute de pH sera donc plus prononcée avec IHN-PtPd.

Les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont présentés dans le tableau VI.8.

Tableau VI.8 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses (sélectivité initiale en nitrites).

Catalyseur	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
IHN-PtPd	250	20	0,08
mélange mécanique	210	20	0,10
IVH-PtPd	170	30	0,18
DPU-PtPd	200	20	0,10

IHN-PtPd est le plus actif de toutes les formulations bimétalliques à base de platine et palladium testées dans l'oxydation de l'ammoniaque. Toutefois, les vitesses initiales de formation des nitrites sont très proches quelle que soit la méthode de préparation du catalyseur, comme dans le cas de Pt-Ir/TiO₂. En conséquence, la sélectivité initiale en nitrites est plus faible avec IHN-PtPd.

Les sélectivités en diazote, nitrites et nitrates ont été calculées à 99% de conversion de l'ammoniaque. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.9.

Tableau VI.9 : Sélectivités en diazote, nitrites et nitrates à 99% de conversion de l'ammoniaque.

Catalyseur	99% de conversion		
	$S_{\text{nitrites}} (\%)$	$S_{\text{nitrates}} (\%)$	$S_{\text{diazote}} (\%)$
IHN-PtPd	0	0,7	99,3
IVH-PtPd	-	-	-
DPU-PtPd	-	-	-
Mélange mécanique	0	0,8	99,2

Dans le cas de IVH-PtPd et DPU-PtPd, la conversion de l'ammoniaque n'excède pas 75% après 24 heures de réaction, les sélectivités n'ont donc pas pu être calculées. Les deux autres catalyseurs ont des performances identiques.

Comme dans le cas des catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/TiO₂, il apparaît clairement que la répartition des deux métaux sur le support a une influence majeure sur la conversion de l'ammonium et la formation des nitrites. En revanche, celle-ci ne semble pas avoir d'effet majeur en ce qui concerne le diazote.

Finalement, la sélectivité globale en diazote est du même ordre de grandeur pour les deux formulations bimétalliques. Le choix du palladium ou de l'iridium n'a donc pas d'impact significatif sur la sélectivité en diazote.

VI.4: Etude de l'influence de la pression partielle en oxygène sur les performances des catalyseurs Pt-Ir/TiO₂ et Pt-Pd/TiO₂ préparés par imprégnation à humidité naissante.

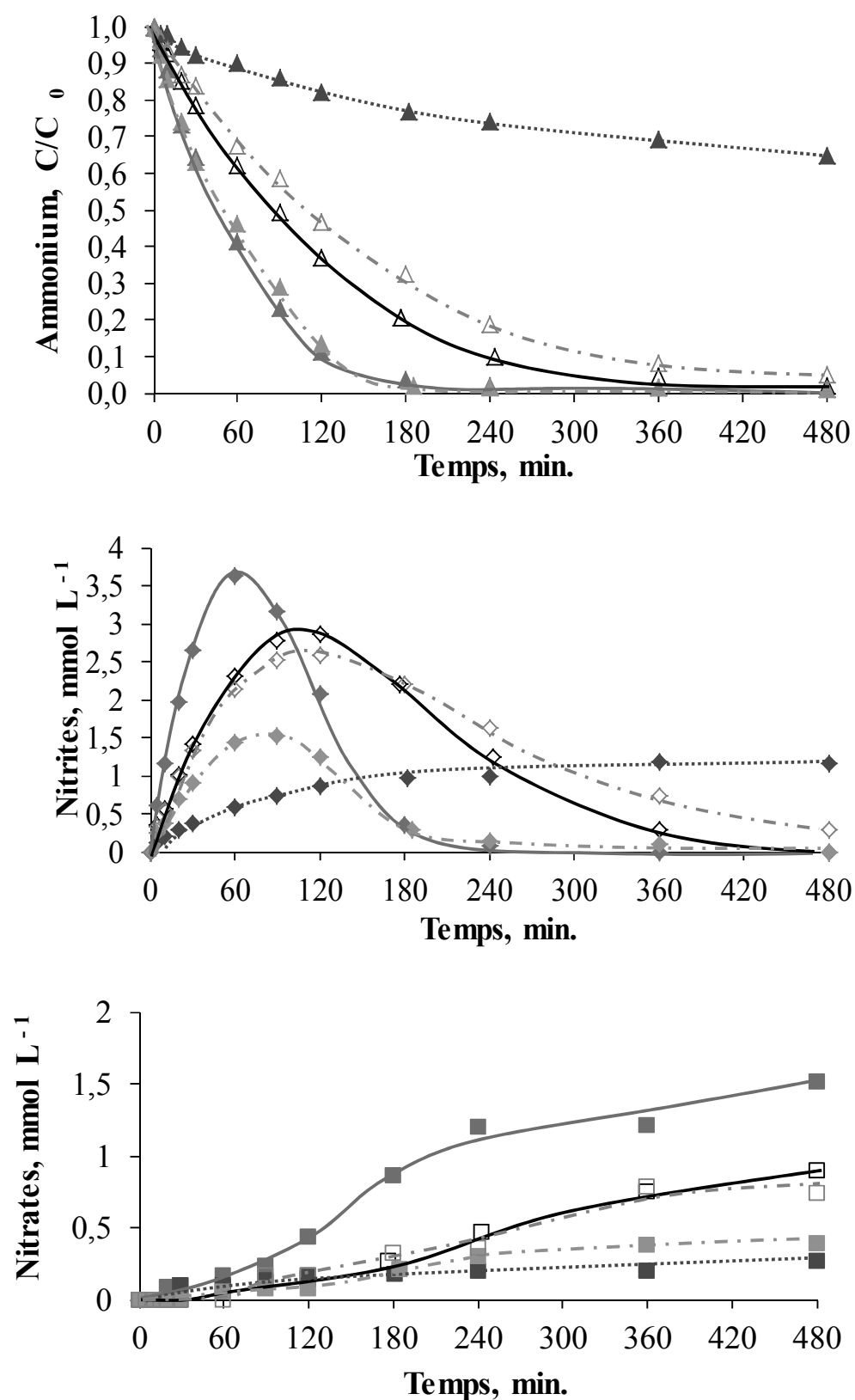
Il a été montré au chapitre V que le catalyseur IVH-1,2-PtCl voyait son activité catalytique et sa sélectivité en diazote décroître lorsque l'oxygène était présent « en excès » par rapport à l'ammoniaque. L'objectif de la présente étude est donc de voir s'il en est de même pour les catalyseurs bimétalliques. L'imprégnation successive des métaux à humidité naissante a permis d'obtenir les catalyseurs les plus performants et ce sont donc ces dernières formulations qui ont été retenues pour cette étude. Leurs performances sont comparées à celle des catalyseurs IHN-Pt, IHN-Ir ou IHN-Pd et aux mélanges mécaniques.

Il peut être noté que la taille moyenne des particules métalliques des catalyseurs monométalliques, mesurée par microscopie électronique en transmission, est proche de celle des catalyseurs bimétalliques. Tout effet de la taille des particules métalliques peut donc vraisemblablement être exclu. Par ailleurs, la quantité totale de métal (moles) introduite dans le réacteur est similaire dans tous les cas pour permettre une comparaison plus directe et fiable.

VI.4.1 : Pt-Ir/TiO₂

L'influence de la pression partielle en oxygène ($n_{O_2}/n_{NH_3}=2,2$) sur l'OVHC de l'ammoniaque a été étudiée pour les catalyseurs IHN-PtIr, IHN-Pt, IHN-Ir ainsi que le mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Ir. La figure VI.5 présente l'évolution des concentrations d'ammoniaque, nitrites, nitrates et du pH au cours de l'oxydation de l'ammoniaque en

présence de ces différents catalyseurs. Les résultats obtenus avec IHN-PtIr pour $n_{O_2}/n_{NH_3}=0,9$ sont également rappelés dans cette même figure pour comparaison.



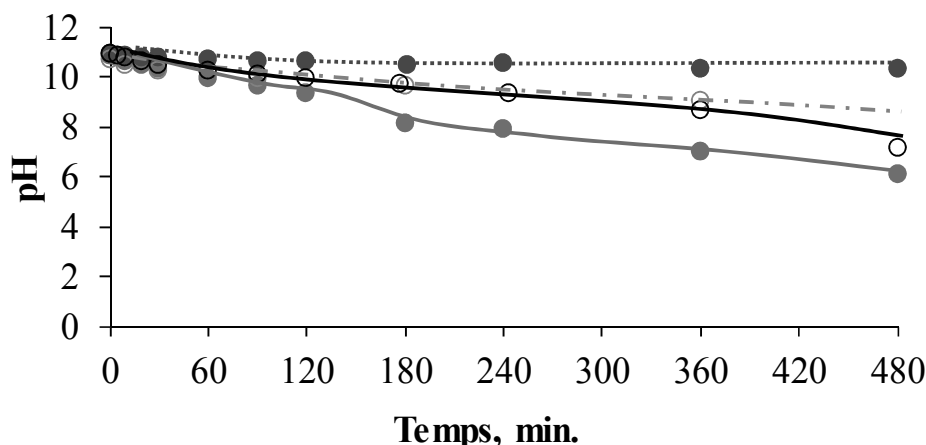


Figure VI.5 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $15 \mu mol$ de métal au total, $[NH_3]_0=60 \text{ mmol L}^{-1}$) pour un rapport $n_{O_2}/n_{NH_3}=2,2$ avec IHN-PtIr (noir/symbole ouvert), IHN-Pt (vert/symbole plein), IHN-Ir (bleu/symbole plein/pointillé fin) ou IHN-Pt + IHN-Ir (rouge/symbole ouvert/pointillé épais) et $n_{O_2}/n_{NH_3}=0,9$ avec IHN-PtIr (rose/symbole plein/pointillé épais).

Pour un rapport n_{O_2}/n_{NH_3} de 2,2, IHN-Pt est le plus actif. IHN-Ir quant à lui se désactive fortement au cours de la réaction, en raison notamment de l'oxydation de la phase métallique et de la formation de IrO_2 , comme le confirme l'analyse réalisée par XPS après réaction (voir Annexe p.227). Une très légère lixiviation de l'iridium en solution est également mise en évidence (0,6% pds de l'iridium introduit dans le réacteur). Enfin, IHN-PtIr est, avec le mélange mécanique des catalyseurs monométalliques parents, parmi les moins actifs de tous en présence d'oxygène en excès. Ce catalyseur bimétallique est donc tout aussi sensible à la pression partielle en oxygène qu'un catalyseur monométallique. Toutefois, contrairement à ce qui a été observé sur IHN-Ir, la désactivation de ce catalyseur est plus faible, témoignant tout de même d'une moins grande sensibilité de celui-ci à l'oxydation de la phase métallique, du fait probablement d'une interaction optimale entre les métaux.

La formation de nitrites et de nitrates est la plus importante avec IHN-Pt. En présence du mélange mécanique des catalyseurs monométalliques parents, cette production est légèrement réduite, du fait probablement de la présence d'iridium qui est plus sélectif en diazote (voir chapitre III). L'impact négatif d'un excès d'oxygène est également visible dans le cas du catalyseur bimétallique IHN-PtIr avec une formation de nitrites et de nitrates plus importante qu'à $n_{O_2}/n_{NH_3} = 0,9$. Il semblerait donc que l'oxygène soit présent en trop grand

excès sur le catalyseur pour permettre une interaction efficace (synergie) entre l'iridium et le platine.

Les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont présentées dans le tableau VI.10.

Tableau VI.10 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses (sélectivité de la conversion nitrites en nitrates).

Catalyseur	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
IHN-PtIr n _{O2} /n _{NH3} :0,9	440	20	0,05
IHN-PtIr n _{O2} /n _{NH3} :2,2	220	30	0,14
Mélange mécanique n _{O2} /n _{NH3} :2,2	220	30	0,14
IHN-Pt n _{O2} /n _{NH3} :2,2	420	60	0,14
IHN-Ir n _{O2} /n _{NH3} :2,2	80	10	0,13

La vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque à la surface du catalyseur bimétallique est divisée par 2 en présence d'un excès d'oxygène en phase liquide (n_{O2}/n_{NH3} : 2,2). Inversement, la vitesse de production des nitrites est multipliée par 1,5. La sélectivité initiale en nitrites est donc très significativement plus élevée en présence d'un excès d'oxygène. L'utilisation du catalyseur bimétallique ne permet donc nullement d'améliorer la sélectivité initiale en diazote.

Les sélectivités finales en diazote, nitrites et nitrates ont été calculées à 99% de conversion de l'ammoniaque. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.11.

Tableau VI.11 : Sélectivités en diazote, nitrites et nitrates à 99% de conversion de l'ammoniaque.

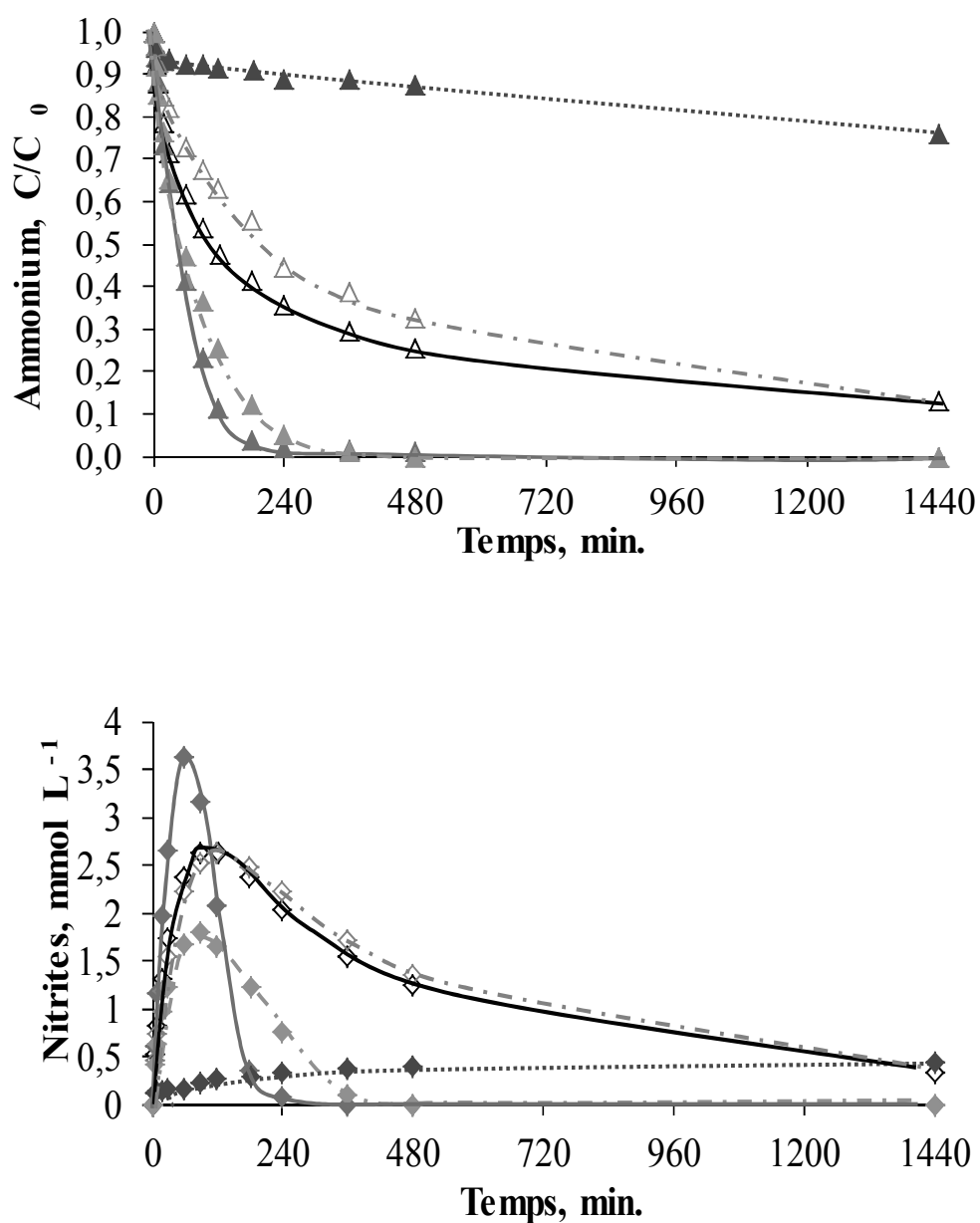
Catalyseur	99% de conversion		
	S Nitrites (%)	S Nitrates (%)	S Diazote (%)
IHN-PtIr n _{O2} /n _{NH3} :0,9	0	0,7	99,3
IHN-PtIr n _{O2} /n _{NH3} :2,2	0	2,0	98,0
Mélange mécanique n _{O2} /n _{NH3} :2,2	-	2,1	97,9
IHN-Pt n _{O2} /n _{NH3} :2,2	0	3,0	97,0
IHN-Ir n _{O2} /n _{NH3} :2,2	-	-	-

A 99% de conversion, la sélectivité en nitrates avec IHN-PtIr augmente de 0,7 à 2% en présence d'un excès d'oxygène, comme dans le cas de IVH-1,2-PtCl (Chapitre V). Pour un même nombre de moles de métal total introduit dans le réacteur, le catalyseur bimétallique semble légèrement plus sélectif en diazote que le catalyseur monométallique parent IHN-Pt. Il n'y a toutefois pas de différence significative par rapport à la sélectivité du mélange mécanique. Pour le catalyseur IHN-Ir, les sélectivités n'ont pas pu être calculées car la conversion de l'ammoniaque n'excède pas 60% même après 24 heures de réaction.

A la vue de ces résultats, il semblerait que l'apport du catalyseur bimétallique IHN-PtIr par rapport au catalyseur monométallique IHN-Pt ou au mélange mécanique des catalyseurs monométalliques parents soit limité. Celui-ci ne présente donc pas de réel intérêt en terme de gain en sélectivité.

VI.4.2 : Pt-Pd/TiO₂

La figure VI.6 présente l'évolution des concentrations en ammoniaque, nitrites et nitrates et du pH en présence du catalyseur bimétallique IHN-PtPd pour des rapports nO_2/nNH_3 égaux à 0,9 et 2,2. Les résultats obtenus avec IHN-Pt, IHN-Pd et le mélange mécanique IHN-Pt + IHN-Pd sont également présentés sur les mêmes figures pour comparaison.



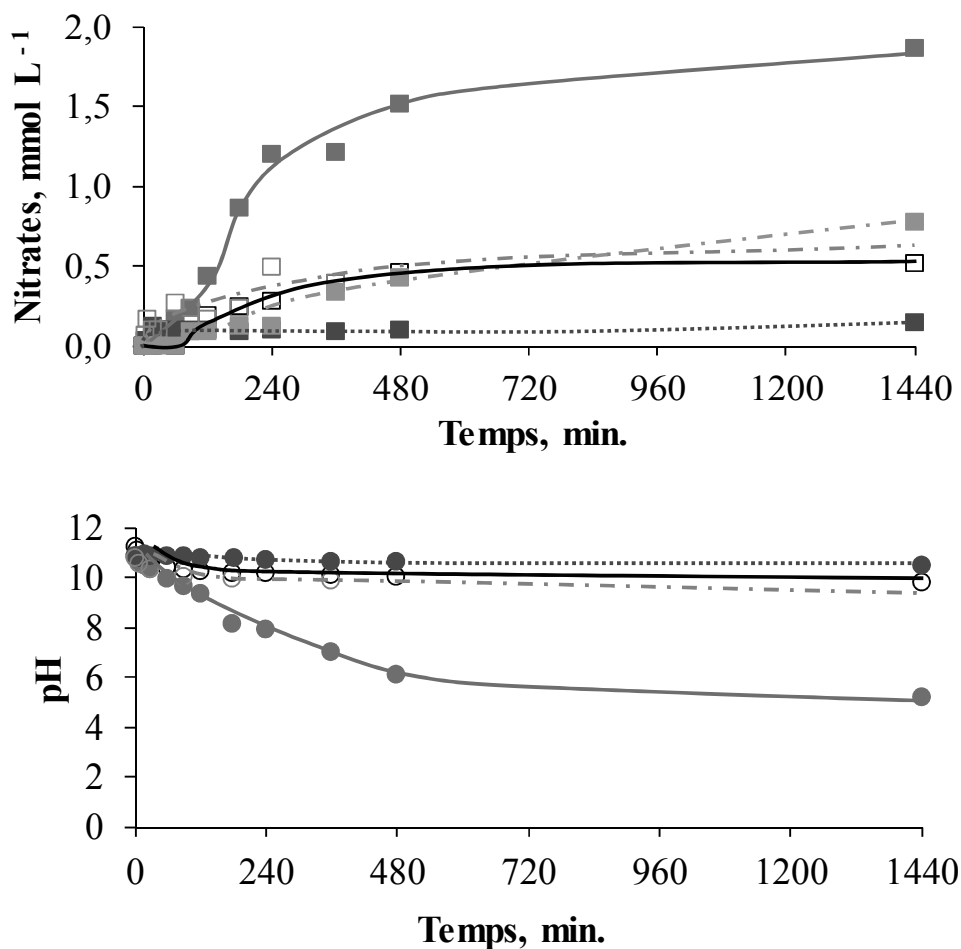


Figure VI.6 : Evolution des concentrations en ammonium (▲), nitrites (◆), nitrates (■) et du pH (●) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ($pH_{ini}=11$, $200^{\circ}C$, $P_t=50$ bar, $20 \mu mol$ de métal au total $[NH_3]_0=60 mmol L^{-1}$) pour $n_{O_2}/n_{NH_3}=2,2$ avec IHN-PtPd (noir/symbole ouvert), IHN-Pt (vert/symbole plein), IHN-Ir (bleu/symbole plein/pointillé fin) ou IHN-Pt + IHN-Pd (rouge/symbole ouvert/pointillé épais) et $n_{O_2}/n_{NH_3}=0,9$ pour IHN-PtPd (rose/symbole plein/pointillé épais).

Le catalyseur monométallique IHN-Pt est très actif pour l'oxydation de l'ammoniaque. A l'inverse, IHN-Pd se désactive très rapidement après seulement 10 minutes de réaction du fait (i) de l'oxydation du palladium en PdO, comme le montre les analyses XPS (voir annexe p.227) et (ii) de la forte lixiviation du métal en cours de réaction (29 % en poids). La présence d'un large excès d'oxygène par rapport à l'ammoniaque induit encore une fois un abaissement de l'activité catalytique de IHN-PtPd. De plus, une désactivation de ce catalyseur est visible à partir de 30 minutes de réaction. Cette désactivation est encore à relier à l'oxydation et à la lixiviation du palladium en cours de réaction. Le catalyseur bimétallique reste toutefois plus actif que le mélange mécanique, même en présence d'un excès d'oxygène

du fait probablement d'une moindre sensibilité du catalyseur bimétallique à l'oxydation de la phase métallique et à une interaction optimale entre les métaux permettant de promouvoir l'oxydation de l'ammoniaque.

La production de nitrites et de nitrates en présence du catalyseur bimétallique est semblable à ce qui est observé avec le mélange mécanique des catalyseurs monométalliques. Le fait que les deux métaux soient proches n'a donc aucun effet sur la formation de ces deux espèces. La présence d'oxygène chimisorbé à la surface du catalyseur en large excès ne semble donc pas permettre, comme dans le cas de Pt-Ir/TiO₂, une interaction efficace entre le palladium et le platine.

Les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont présentées dans le tableau VI.12.

Tableau VI.12 : Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque, de formation des nitrites et rapport de ces deux vitesses (sélectivité initiale de la conversion ammoniacque en nitrites).

Catalyseur	$V_0 \text{ NH}_3$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_0 \text{ NO}_2^-$ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Pd})	$V_0 \text{ NO}_2^- / V_0 \text{ NH}_3$
IHN-PtPd n _{O2} /n _{NH3} :0,9	250	20	0,08
IHN-PtPd n _{O2} /n _{NH3} :2,2	230	30	0,13
Mélange mécanique n _{O2} /n _{NH3} :2,2	200	30	0,15
IHN-Pt n _{O2} /n _{NH3} :2,2	420	60	0,14
IHN-Pd n _{O2} /n _{NH3} :2,2	140	2	0,01

Dans ce cas-ci, la vitesse initiale de conversion de l'ammoniaque n'est que faiblement impactée par la présence d'un excès d'oxygène. En revanche, la vitesse initiale de formation des nitrites est multipliée par un facteur 1,5, comme pour IHN-PtIr.

Les sélectivités à 99% de conversion n'ont pas pu être calculées pour IHN-PtPd puisqu'après 24 heures de réaction, la conversion de l'ammoniaque n'est que de 87%. Quoiqu'il en soit, ces résultats montrent de nouveau que les catalyseurs bimétalliques Pt-Pd/TiO₂ ne présentent guère d'intérêt par rapport à un simple catalyseur monométallique Pt/TiO₂, notamment en raison de sa désactivation en cours de réaction.

Conclusions du Chapitre VI

Ce chapitre a permis de voir que l'utilisation des catalyseurs Pt-Pd/TiO₂ et Pt-Ir/TiO₂ avec un ratio n_{Pt}/n_{Ir} ou n_{Pd} proche de 1 n'apporte guère de bénéfices, tant en terme d'activité que de sélectivité par rapports aux catalyseurs monométalliques correspondant. Bien que les catalyseurs bimétalliques soient un peu plus actifs que le mélange des catalyseurs monométalliques parents, ils ne permettent pas d'améliorer la sélectivité en diazote. Plus encore, ces formulations ne sont pas plus « résistantes » à la présence d'un « excès » d'oxygène.

Dans la bibliographie, très peu d'études portant sur l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque à l'aide de catalyseurs bimétalliques sont disponibles. Seuls les travaux de *Hung et coll.*[1] et *Oliviero et coll.*[2] ont pu être répertoriés.

Hung et coll.[1] ont travaillé sur l'oxydation d'une solution d'ammoniaque à 24 mmol L⁻¹ en présence du bimétallique Pt-Rh/Al₂O₃ (5/1) à 230°C, sous 20 bar d'oxygène et en prenant un temps de contact de 13 heures. Dans ces conditions, à 99% de conversion ils obtiennent 84% de sélectivité en diazote ce qui est bien plus faible que les résultats présentés ci-dessus. Les raisons à ces mauvais résultats sont (i) le choix du rhodium qui est peu actif en OVHC de l'ammoniaque (voir chapitre III), (ii) le rapport n_{O_2}/n_{NH_3} très élevé qui induit un abaissement de l'activité et de la sélectivité en diazote et (iii) la température de travail qui est supérieure à 200°C, ce qui favorise la production de nitrates.

Oliviero et coll.[2] ont eux travaillé avec une solution d'ammoniaque à 50 mmol L⁻¹ en présence du bimétallique Ru-Pd/CeO₂ à 200°C, sous 20 bar d'oxygène et à pH 6,8. Ils constatent en premier lieu que le palladium impose l'activité ce qui est logique puisque le palladium est plus actif que le ruthénium pour l'oxydation de l'ammoniaque (voir chapitre III). Il ressort également de leur étude que Ru-Pd/CeO₂ et Ru/CeO₂ + Pd/CeO₂ ont : (i) la même activité catalytique et (ii) la même sélectivité en diazote à 50% de conversion. En travaillant avec Pt-Pd/TiO₂ ou Pt-Ir/TiO₂ (200°C, 6,8 bar d'oxygène et pH 11), les mêmes constatations ont pu être faites comme le montre le tableau VI.13. En se basant sur ces résultats, il semble possible de dire qu'un catalyseur bimétallique composé de deux métaux nobles ne sera pas plus performant qu'un mélange mécanique de catalyseurs monométalliques parents.

Tableau VI.13 : Sélectivités en diazote, nitrites et nitrates à 50 % de conversion de l'ammoniaque.

Catalyseur	V ₀ NH ₃ (mol h ⁻¹ mol ⁻¹ _{Pt+Ir})	50 % de conversion		
		S _{Nitrites} (%)	S _{Nitrates} (%)	S _{Diazote} (%)
IHN-PtIr n _{O2} /n _{NH3} :2,2	220	10,7	0,4	88,9
Mélange mécanique n _{O2} /n _{NH3} :2,2	220	9,5	0,6	89,9
IHN-PtPd n _{O2} /n _{NH3} :2,2	230	10	0,5	89,5
Mélange mécanique n _{O2} /n _{NH3} :2,2	200	8,5	1,3	90,2

Références bibliographiques du chapitre VI

- [1] C.-M. Hung, Journal of the Chinese Institute of Engineers, vol. 30, n°6, 2007, p. 977–981.
- [2] L. Oliviero, Manuscrit de thèse, Université de Poitiers, N° 2001POIT2291, 2001

CONCLUSIONS GENERALES

L'oxydation en voie humide en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés est un procédé efficace pour l'élimination de l'ammoniaque.

Le choix du métal noble est un paramètre très important en OVHC de l'ammoniaque. Parmi les cinq métaux que nous avons utilisés, le palladium et l'iridium se sont avérés les plus sélectifs en diazote. Le platine le plus actif. Le ruthénium et le rhodium sont peu intéressants en raison de leur faible activité catalytique et sélectivité en diazote. Nos résultats concernant le platine, le palladium et le ruthénium sont en accord avec la bibliographie. Pour les autres métaux, les données disponibles dans la bibliographie sont trop peu nombreuses pour pouvoir les corréler à nos résultats.

La nature du support a elle aussi une influence sur l'oxydation de l'ammoniaque. En effet, nous avons pu observer de nettes différences d'activité et de sélectivité en fonction du support choisi. Les métaux supportés sur zircone sont en général les moins actifs et sélectifs en diazote dans cette réaction. Le dioxyde de titane est un bien meilleur support. Bien que la cérine et la cérine-zircone permettent d'obtenir une sélectivité en diazote très légèrement supérieure à celle du dioxyde de titane, la perte d'activité sur ces supports est néanmoins importante. Le dioxyde de titane a donc été choisi puisqu'il permet d'avoir une activité catalytique très élevée et une sélectivité en diazote tout à fait correcte.

Trois techniques de préparation de Pt/TiO₂ (l'imprégnation en voie humide, l'imprégnation à humidité naissante et le dépôt-précipitation) ainsi que deux sels précurseurs (H₂PtCl₆, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) ont été utilisés au cours de ce travail de thèse. Nous n'avons pas constaté d'effet du chlore, du pH au point de charge nulle et de la taille des particules de platine sur la sélectivité en diazote en fin de conversion de l'ammoniaque. Par contre, un effet sur l'activité a pu être identifié. Nous avons pu voir qu'une taille de particules trop petites (< 2 nm : forte sensibilité à l'oxydation de surface) ou trop grosses (> 6 nm : surface métallique accessible réduite) abaisse l'activité catalytique. Une faible densité métallique (0,4%pds) et une teneur en chlore supérieure à 1% pds ont également un effet néfaste sur l'activité.

Les essais de préparation de Pt/TiO₂ par imprégnation électrostatique ont été infructueux car le dépôt de platine était très faible. Une évaporation de l'eau sous pression réduite a donc dû être réalisée pour s'assurer du dépôt de l'ensemble du platine sur le support. Toutefois, en raison de l'utilisation de l'hydroxyde de sodium, du sodium se trouvait en surface de ces catalyseurs. Si ceux-ci se sont avérés très actifs, leur sélectivité en diazote était bien moindre que celles des catalyseurs ne contenant pas de sodium résiduel à leur surface. L'utilisation du sodium est donc à proscrire lors de la préparation de catalyseurs pour l'OVHC sélective de l'ammoniaque en diazote.

L'étude de l'influence des conditions opératoires a montré qu'il est nécessaire de moduler la force oxydante du système catalytique pour être le plus sélectif possible en diazote. Une quantité de métal relativement faible et un rapport n_{O_2}/n_{NH_3} proche de la stoechiométrie ($\approx 0,75$) permettent d'atteindre les meilleurs résultats. Ce rapport n_{O_2}/n_{NH_3} impacte également la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque. La présence trop importante d'oxygène en surface du catalyseur réduit l'accès de l'ammoniaque à la surface du catalyseur et favorise la formation de la liaison N-O au détriment de la recombinaison N-N. La température a un impact significatif sur l'activité car en l'élevant de 180 à 200°C, la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque passe de 160 à 400 mol h⁻¹ mol⁻¹_{pt}. On constate également que la sélectivité en diazote est légèrement meilleure à 200°C. Le choix d'une température de travail de 200°C ne présente donc que des avantages.

Le tracé des diagrammes $TT(NO_2^-)=f(TTG)$ met en évidence que les nitrites sont formés dès que l'ammoniaque commence à être oxydée. La concentration en nitrites croît jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 9-10, puis chute rapidement lorsque le pH décroît en deçà. Deux mécanismes d'élimination des nitrites interviennent alors.

Tout d'abord la rétro-dismutation des nitrites et de l'ammonium en diazote ($NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2 + 2H_2O$). Plusieurs observations viennent conforter la réalité de cette réaction : (1) lors de la conversion initiale des nitrites, il y a autant voire plus d'ammonium que de nitrites et (2) lorsque la conversion nitrites à nitrates est peu sélective, le pH chute beaucoup moins rapidement.

Lorsque la conversion de l'ammoniaque est supérieure à 80%, le rapport n_{O_2}/n_{NH_3} est alors très élevé et il n'y a pratiquement plus de nitrites ni d'ammonium. L'oxydation des nitrites se fait alors sélectivement en nitrates, c'est la deuxième voie de conversion des nitrites. Celle-ci se traduit par une forte augmentation de la sélectivité en nitrates à forte conversion de l'ammoniaque sur le diagramme $TT(NO_3^-)=f(TTG)$.

Par ailleurs, une fois que les nitrites ont totalement disparu de la phase liquide, la concentration des nitrates continue à monter et le pH à diminuer bien que la concentration d'ammoniaque soit très faible. Les mécanismes proposés dans la bibliographie considèrent tous sans exception que la chute de pH est due à la libération de proton au cours de la dissociation de l'acide nitreux en nitrites. Or, dans notre cas, cette réaction ne peut plus avoir lieu puisqu'il n'y a plus de nitrites en phase liquide. Il existe donc un autre processus. Nous avons pu proposer une oxydation de l'ammoniaque en surface du catalyseur en acide nitreux (adsorbé) qui réagirait alors avec l'oxygène adsorbé pour former l'acide nitrique qui se dissocierait finalement en nitrate et proton : $HNO_2^* + O^* \longrightarrow NO_3^- + H^+ + 2^*$.

De plus, lorsque l'ammoniaque en phase liquide a été complètement consommée, la concentration en nitrates continue encore à augmenter. Il n'y a alors plus d'azote oxydable en solution. Toutefois, lors de la chauffe à 200°C, une fraction d'ammoniac est vaporisée et se trouve en phase gaz. Nous pensons que l'ammoniac provenant de la phase gaz se redissout pour réagir et former sélectivement les nitrates en raison du rapport n_{O_2}/n_{NH_3} très élevé.

L'étude menée sur l'effet du pH nous a permis d'identifier qu'un équilibre acido-basique contrôle l'oxydation des nitrites en nitrates. En effet, pour des pH tamponnés supérieurs à 6,5, les nitrites s'accumulent dans le réacteur. Au contraire, lorsque l'on travaille sans tampon, les équilibres acido-basiques ne sont pas perturbés et il n'y a pas d'accumulation des nitrites. L'acide nitreux étant lié à l'ion nitrite par un équilibre acido-basique, nous pensons qu'il est l'élément clé dans la formation des nitrates. Si cet acide ne peut pas être formé, alors les nitrates ne peuvent pas être obtenus. La formation des nitrates sans tampon débute à une valeur de pH très supérieure à celle du pKa du couple HNO_2/NO_2 (3,4). La forme HNO_2 ne peut donc pas être présente en phase liquide. Par contre, il se peut que HNO_2 reste adsorbé sur le catalyseur.

A un pH tamponné de 6,5 nous avons l'ammonium en solution, les nitrites qui s'accumulent et une très faible formation de nitrates. On peut vraisemblablement conclure de ces résultats que les réactions d'oxydation des nitrites en nitrates et de rétro-dismutation des nitrites et ammonium n'ont pratiquement pas lieu en phase homogène. Toutes ces réactions se déroulent donc principalement à la surface du catalyseur.

L'utilisation des catalyseurs bimétalliques ($PtIr/TiO_2$ et $PtPd/TiO_2$) n'a pas permis d'observer de réels gains de performances dans l'OVHC de l'ammoniaque. Pour un rapport n_{O_2}/n_{NH_3} de 0,9, proche de la stoechiométrie en oxygène, les sélectivités obtenues avec ces catalyseurs sont similaires à celles obtenues avec de simples mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques parents. Seul un léger gain d'activité, certainement dû à une sensibilité réduite à l'oxydation de surface, rend les bimétalliques légèrement plus performants. En revanche, en présence d'un excès d'oxygène (n_{O_2}/n_{NH_3} de 2,2), l'activité catalytique et la sélectivité en diazote sont tout aussi dégradées qu'avec les catalyseurs monométalliques. On observe même une désactivation du catalyseur $PtPd/TiO_2$ au cours de la réaction. Par ailleurs, le catalyseur $PtIr/TiO_2$ est deux fois moins actif que le catalyseur monométallique Pt/TiO_2 , même en présence d'un excès d'oxygène. Malgré les différentes voies de synthèse explorées, aucun des catalyseurs bimétalliques testés ne présente vraisemblablement la géométrie optimale permettant de combiner activité et sélectivité de

l'un et l'autre des métaux nobles. Le catalyseur Pt/TiO₂ reste donc à ce stade la meilleure et la plus simple des options.

Annexes

Evolution des constantes K_e , $K_b(NH_3/NH_4^+)$ et K_H (ammoniac) avec la température

♦ **Ke**

t (°C)	T (K)	Ke H ₂ O (HARNED) [1]	pKe H ₂ O (HARNED) [1]	Ke H ₂ O (DOBSON) [2]	pKe H ₂ O (DOBSON) [2]	Ke H ₂ O (FISHER) [3]	pKe H ₂ O (FISHER) [3]	pKe H ₂ O (COULSON) [4]
25	298	1,0E-14	14,0			1,0E-14	14,0	14,0
30	303	1,5E-14	13,8					13,8
35	308	2,1E-14	13,7					13,7
40	313	2,9E-14	13,5					13,5
45	318	4,0E-14	13,4					13,4
50	323	5,5E-14	13,3			5,5E-14	13,3	13,3
55	328	7,3E-14	13,1					13,1
60	333	9,6E-14	13,0					13,0
75	348					2,0E-13	12,7	12,7
100	373			6,8E-13	12,2	5,5E-13	12,3	12,3
125	398			1,0E-12	12,0	1,2E-12	11,9	11,9
150	423			1,9E-12	11,7	2,3E-12	11,6	11,6
175	448			3,7E-12	11,4	3,8E-12	11,4	11,4
200	473			5,4E-12	11,3	5,5E-12	11,3	11,3
225	498					7,2E-12	11,1	11,1
250	523					8,9E-12	11,1	
275	548					9,8E-12	11,0	
300	573					9,1E-12	11,0	

♦ Kb (NH₃/NH₄⁺)

t (°C)	T (K)	pKb NH ₃ (FISHER) [3]	Kb NH ₃ (FISHER) [3]	pKa (BATES) [5]	Ka (BATES) [5]	pKb (BATES) [5]
25	298	4,8	1,8E-05	4,8	1,8E-05	9,2
30	303			4,7	1,8E-05	9,1
35	308			4,7	1,8E-05	8,9
40	313			4,7	1,9E-05	8,8
45	318			4,7	1,9E-05	8,7
50	323	4,7	1,9E-05	4,7	1,9E-05	8,5
75	348	4,8	1,7E-05			
100	373	4,8	1,4E-05			
125	398	5,0	1,1E-05			
150	423	5,1	7,8E-06			
175	448	5,3	5,5E-06			
200	473	5,5	3,4E-06			
225	498	5,7	2,1E-06			
250	523	5,9	1,2E-06			
275	548	6,2	6,8E-07			
300	573	6,5	3,4E-07			
325	598	6,8	1,5E-07			
350	623	7,3	5,0E-08			

♦ K_H (ammoniac)

Equation classique de la constante de Henry

$$K_H = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} / P(\text{NH}_3)$$

Autre écriture de la constante de Henry

$$K_H^{\text{cc}} = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} / [\text{NH}_3]_{\text{v}}$$

Relation entre K_H et K_H^{cc}

$$K_H^{\text{cc}} = K_H RT$$

Evolution de K_H avec la température

$$K_H(T) = K_H^\circ \exp(-\Delta_{\text{sol}}H / R (1/T - 1/T^\circ))$$

Avec $\Delta_{\text{sol}}H$: enthalpie de la solution = $-d \ln K_H / d(1/T)$

K_H° : constante de Henry à 25°C (298K) T° : 25°C (298K)

Pour calculer $K_H(T)$ il est nécessaire d'avoir K_H° et $-d \ln K_H / d(1/T)$ [6]. Ces valeurs sont disponibles dans les travaux de R. Sander [6].

K_H° varie entre 10 et 78

$-d \ln K_H / d(1/T)$ varie entre 1500 et 4400

Compte tenu de la grande disparité de ces valeurs, les valeurs suivantes de $K_H^\circ = 57,1$ et $-d \ln K_H / d(1/T) = 3860$ ont été utilisées pour les calculs de $K_H(T)$. Elles correspondent à la moyenne des valeurs proposées dans le tableau en retirant les valeurs extrêmes.

t (°C)	T (K)	k_H (mol/L/atm) (SANDER) [6]	k_H^{cc} (SANDER) [6]	k_H^{cc} (JONES) [7]
25	298	57,1	1395,3	
50	323	21,0	554,9	
60	333	14,6	399,6	
75	348	8,9	253,4	
77	350	8,4	241,5	
100	373	4,2	129,1	
125	398	2,2	71,9	
149	422	1,3	43,9	45,5
150	423	1,2	43,1	
175	448	0,7	27,4	27,0
200	473	0,5	18,4	
203	476	0,4	17,6	17,9
225	498	0,3	12,8	
245	518	0,2	9,9	
250	523	0,2	9,3	11,1

Références

- [1] H.S. Harned, W.J. Hamer, Journal of American Chemical Society, vol. 55, n°6, p. 2194-2206
- [2] J.V. Dobson, H.R. Thirsk, Electrochimica Acta, vol. 16, 1971, p. 315-338.
- [3] J.R. Fisher, H.L. Barnes, The Journal of Physical Chemistry, vol. 76, n°1, 1972, p. 90-99.
- [4] D.M. Coulson, L.B. Inman, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 21, n°2, 1976, p. 190-193.
- [5] R.G. Bates, G.D. Pinching, Journal of American Chemical Society, vol. 72, n°3, 1950, p. 1393-1396
- [6] R. Sander, Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- [7] M.E. Jones, The Journal of Physical Chemistry, vol. 67; n°5, 1963, p. 1113-1115.

A 25°C

Calcul des concentrations $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ et $[\text{NH}_3]_{\text{v}}$ entre 25 et 300°C

pH	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	$[\text{OH}^-]$ (mol/L)	$[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ (mol/L)	$[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$ (mol/L)	$[\text{NH}_3]_{\text{v}}$ (mol/L)	C_0 (mol/L)
0	1,0E+00	1,0E-14	-1,0E+00	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E+00
1	1,0E-01	1,0E-13	-1,0E-01	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E-01
2	1,0E-02	1,0E-12	-1,0E-02	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E-02
3	1,0E-03	1,0E-11	-1,0E-03	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E-03
4	1,0E-04	1,0E-10	-1,0E-04	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E-04
5	1,0E-05	1,0E-09	-1,0E-05	-5,6E-10	-4,0E-13	-1,0E-05
6	1,0E-06	1,0E-08	-9,9E-07	-5,6E-10	-4,0E-13	-9,9E-07
7	1,0E-07	1,0E-07	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
8	1,0E-08	1,0E-06	9,9E-07	5,6E-08	4,0E-11	1,0E-06
9	1,0E-09	1,0E-05	1,0E-05	5,6E-06	4,0E-09	1,6E-05
10	1,0E-10	1,0E-04	1,0E-04	5,6E-04	4,0E-07	6,6E-04
11	1,0E-11	1,0E-03	1,0E-03	5,6E-02	4,0E-05	5,7E-02
12	1,0E-12	1,0E-02	1,0E-02	5,6E+00	4,0E-03	5,6E+00
13	1,0E-13	1,0E-01	1,0E-01	5,6E+02	4,0E-01	5,6E+02
14	1,0E-14	1,0E+00	1,0E+00	5,6E+04	4,0E+01	5,6E+04

A 50°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	5,0E-14	-1,0E+00	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E+00
1	1,0E-01	5,0E-13	-1,0E-01	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E-01
2	1,0E-02	5,0E-12	-1,0E-02	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E-02
3	1,0E-03	5,0E-11	-1,0E-03	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E-03
4	1,0E-04	5,0E-10	-1,0E-04	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E-04
5	1,0E-05	5,0E-09	-1,0E-05	-2,7E-09	-4,8E-12	-1,0E-05
6	1,0E-06	5,0E-08	-9,5E-07	-2,6E-09	-4,6E-12	-9,5E-07
7	1,0E-07	5,0E-07	4,0E-07	1,1E-08	1,9E-11	4,1E-07
8	1,0E-08	5,0E-06	5,0E-06	1,3E-06	2,4E-09	6,4E-06
9	1,0E-09	5,0E-05	5,0E-05	1,3E-04	2,4E-07	1,9E-04
10	1,0E-10	5,0E-04	5,0E-04	1,3E-02	2,4E-05	1,4E-02
11	1,0E-11	5,0E-03	5,0E-03	1,3E+00	2,4E-03	1,4E+00
12	1,0E-12	5,0E-02	5,0E-02	1,3E+02	2,4E-01	1,4E+02
13	1,0E-13	5,0E-01	5,0E-01	1,3E+04	2,4E+01	1,4E+04
14	1,0E-14	5,0E+00	5,0E+00	1,3E+06	2,4E+03	1,4E+06

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	2,0E-13	-1,0E+00	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E+00
1	1,0E-01	2,0E-12	-1,0E-01	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E-01
2	1,0E-02	2,0E-11	-1,0E-02	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E-02
3	1,0E-03	2,0E-10	-1,0E-03	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E-03
4	1,0E-04	2,0E-09	-1,0E-04	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E-04
5	1,0E-05	2,0E-08	-1,0E-05	-1,1E-08	-4,5E-11	-1,0E-05
6	1,0E-06	2,0E-07	-8,0E-07	-9,2E-09	-3,6E-11	-8,1E-07
7	1,0E-07	2,0E-06	1,9E-06	2,2E-07	8,6E-10	2,1E-06
8	1,0E-08	2,0E-05	2,0E-05	2,3E-05	9,0E-08	4,3E-05
9	1,0E-09	2,0E-04	2,0E-04	2,3E-03	9,0E-06	2,5E-03
10	1,0E-10	2,0E-03	2,0E-03	2,3E-01	9,0E-04	2,3E-01
11	1,0E-11	2,0E-02	2,0E-02	2,3E+01	9,0E-02	2,3E+01
12	1,0E-12	2,0E-01	2,0E-01	2,3E+03	9,0E+00	2,3E+03
13	1,0E-13	2,0E+00	2,0E+00	2,3E+05	9,0E+02	2,3E+05
14	1,0E-14	2,0E+01	2,0E+01	2,3E+07	9,0E+04	2,3E+07

A 100°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	6,3E-13	-1,0E+00	-4,4E-08	-3,4E-10	-1,0E+00
1	1,0E-01	6,3E-12	-1,0E-01	-4,4E-08	-3,4E-10	-1,0E-01
2	1,0E-02	6,3E-11	-1,0E-02	-4,4E-08	-3,4E-10	-1,0E-02
3	1,0E-03	6,3E-10	-1,0E-03	-4,4E-08	-3,4E-10	-1,0E-03
4	1,0E-04	6,3E-09	-1,0E-04	-4,4E-08	-3,4E-10	-1,0E-04
5	1,0E-05	6,3E-08	-9,9E-06	-4,3E-08	-3,3E-10	-1,0E-05
6	1,0E-06	6,3E-07	-3,7E-07	-1,6E-08	-1,2E-10	-3,9E-07
7	1,0E-07	6,3E-06	6,2E-06	2,7E-06	2,1E-08	8,9E-06
8	1,0E-08	6,3E-05	6,3E-05	2,8E-04	2,1E-06	3,4E-04
9	1,0E-09	6,3E-04	6,3E-04	2,8E-02	2,1E-04	2,8E-02
10	1,0E-10	6,3E-03	6,3E-03	2,8E+00	2,1E-02	2,8E+00
11	1,0E-11	6,3E-02	6,3E-02	2,8E+02	2,1E+00	2,8E+02
12	1,0E-12	6,3E-01	6,3E-01	2,8E+04	2,1E+02	2,8E+04
13	1,0E-13	6,3E+00	6,3E+00	2,8E+06	2,1E+04	2,8E+06
14	1,0E-14	6,3E+01	6,3E+01	2,8E+08	2,1E+06	2,8E+08

A 125°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	1,2E-12	-1,0E+00	-1,1E-07	-1,6E-09	-1,0E+00
1	1,0E-01	1,2E-11	-1,0E-01	-1,1E-07	-1,6E-09	-1,0E-01
2	1,0E-02	1,2E-10	-1,0E-02	-1,1E-07	-1,6E-09	-1,0E-02
3	1,0E-03	1,2E-09	-1,0E-03	-1,1E-07	-1,6E-09	-1,0E-03
4	1,0E-04	1,2E-08	-1,0E-04	-1,1E-07	-1,6E-09	-1,0E-04
5	1,0E-05	1,2E-07	-9,9E-06	-1,1E-07	-1,5E-09	-1,0E-05
6	1,0E-06	1,2E-06	2,3E-07	2,6E-08	3,6E-10	2,6E-07
7	1,0E-07	1,2E-05	1,2E-05	1,4E-05	1,9E-07	2,6E-05
8	1,0E-08	1,2E-04	1,2E-04	1,4E-03	1,9E-05	1,5E-03
9	1,0E-09	1,2E-03	1,2E-03	1,4E-01	1,9E-03	1,4E-01
10	1,0E-10	1,2E-02	1,2E-02	1,4E+01	1,9E-01	1,4E+01
11	1,0E-11	1,2E-01	1,2E-01	1,4E+03	1,9E+01	1,4E+03
12	1,0E-12	1,2E+00	1,2E+00	1,4E+05	1,9E+03	1,4E+05
13	1,0E-13	1,2E+01	1,2E+01	1,4E+07	1,9E+05	1,4E+07
14	1,0E-14	1,2E+02	1,2E+02	1,4E+09	1,9E+07	1,4E+09

A 150°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0,0E+00	1,0E+00	2,3E-12	-1,0E+00	-3,0E-07	-6,8E-09	-1,0E+00
1,0E+00	1,0E-01	2,3E-11	-1,0E-01	-3,0E-07	-6,8E-09	-1,0E-01
2,0E+00	1,0E-02	2,3E-10	-1,0E-02	-3,0E-07	-6,8E-09	-1,0E-02
3,0E+00	1,0E-03	2,3E-09	-1,0E-03	-3,0E-07	-6,8E-09	-1,0E-03
4,0E+00	1,0E-04	2,3E-08	-1,0E-04	-3,0E-07	-6,8E-09	-1,0E-04
5,0E+00	1,0E-05	2,3E-07	-9,8E-06	-2,9E-07	-6,7E-09	-1,0E-05
6,0E+00	1,0E-06	2,3E-06	1,3E-06	3,8E-07	8,8E-09	1,7E-06
7,0E+00	1,0E-07	2,3E-05	2,3E-05	6,7E-05	1,6E-06	9,1E-05
8,0E+00	1,0E-08	2,3E-04	2,3E-04	6,8E-03	1,6E-04	7,1E-03
9,0E+00	1,0E-09	2,3E-03	2,3E-03	6,8E-01	1,6E-02	6,9E-01
1,0E+01	1,0E-10	2,3E-02	2,3E-02	6,8E+01	1,6E+00	6,9E+01
1,1E+01	1,0E-11	2,3E-01	2,3E-01	6,8E+03	1,6E+02	6,9E+03
1,2E+01	1,0E-12	2,3E+00	2,3E+00	6,8E+05	1,6E+04	6,9E+05
1,3E+01	1,0E-13	2,3E+01	2,3E+01	6,8E+07	1,6E+06	6,9E+07
1,4E+01	1,0E-14	2,3E+02	2,3E+02	6,8E+09	1,6E+08	6,9E+09

A 175°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	3,7E-12	-1,0E+00	-6,8E-07	-2,5E-08	-1,0E+00
1	1,0E-01	3,7E-11	-1,0E-01	-6,8E-07	-2,5E-08	-1,0E-01
2	1,0E-02	3,7E-10	-1,0E-02	-6,8E-07	-2,5E-08	-1,0E-02
3	1,0E-03	3,7E-09	-1,0E-03	-6,8E-07	-2,5E-08	-1,0E-03
4	1,0E-04	3,7E-08	-1,0E-04	-6,8E-07	-2,5E-08	-1,0E-04
5	1,0E-05	3,7E-07	-9,6E-06	-6,5E-07	-2,4E-08	-1,0E-05
6	1,0E-06	3,7E-06	2,7E-06	1,8E-06	6,7E-08	4,6E-06
7	1,0E-07	3,7E-05	3,7E-05	2,5E-04	9,1E-06	3,0E-04
8	1,0E-08	3,7E-04	3,7E-04	2,5E-02	9,1E-04	2,6E-02
9	1,0E-09	3,7E-03	3,7E-03	2,5E+00	9,1E-02	2,6E+00
10	1,0E-10	3,7E-02	3,7E-02	2,5E+02	9,1E+00	2,6E+02
11	1,0E-11	3,7E-01	3,7E-01	2,5E+04	9,1E+02	2,6E+04
12	1,0E-12	3,7E+00	3,7E+00	2,5E+06	9,1E+04	2,6E+06
13	1,0E-13	3,7E+01	3,7E+01	2,5E+08	9,1E+06	2,6E+08
14	1,0E-14	3,7E+02	3,7E+02	2,5E+10	9,1E+08	2,6E+10

A 200°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	5,4E-12	-1,0E+00	-1,6E-06	-8,6E-08	-1,0E+00
1	1,0E-01	5,4E-11	-1,0E-01	-1,6E-06	-8,6E-08	-1,0E-01
2	1,0E-02	5,4E-10	-1,0E-02	-1,6E-06	-8,6E-08	-1,0E-02
3	1,0E-03	5,4E-09	-1,0E-03	-1,6E-06	-8,6E-08	-1,0E-03
4	1,0E-04	5,4E-08	-1,0E-04	-1,6E-06	-8,6E-08	-1,0E-04
5	1,0E-05	5,4E-07	-9,5E-06	-1,5E-06	-8,1E-08	-1,1E-05
6	1,0E-06	5,4E-06	4,4E-06	6,9E-06	3,8E-07	1,2E-05
7	1,0E-07	5,4E-05	5,4E-05	8,5E-04	4,6E-05	9,4E-04
8	1,0E-08	5,4E-04	5,4E-04	8,5E-02	4,6E-03	8,9E-02
9	1,0E-09	5,4E-03	5,4E-03	8,5E+00	4,6E-01	8,9E+00
10	1,0E-10	5,4E-02	5,4E-02	8,5E+02	4,6E+01	8,9E+02
11	1,0E-11	5,4E-01	5,4E-01	8,5E+04	4,6E+03	8,9E+04
12	1,0E-12	5,4E+00	5,4E+00	8,5E+06	4,6E+05	8,9E+06
13	1,0E-13	5,4E+01	5,4E+01	8,5E+08	4,6E+07	8,9E+08
14	1,0E-14	5,4E+02	5,4E+02	8,5E+10	4,6E+09	8,9E+10

A 225°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	7,2E-12	-1,0E+00	-3,5E-06	-2,7E-07	-1,0E+00
1	1,0E-01	7,2E-11	-1,0E-01	-3,5E-06	-2,7E-07	-1,0E-01
2	1,0E-02	7,2E-10	-1,0E-02	-3,5E-06	-2,7E-07	-1,0E-02
3	1,0E-03	7,2E-09	-1,0E-03	-3,5E-06	-2,7E-07	-1,0E-03
4	1,0E-04	7,2E-08	-1,0E-04	-3,5E-06	-2,7E-07	-1,0E-04
5	1,0E-05	7,2E-07	-9,3E-06	-3,2E-06	-2,5E-07	-1,3E-05
6	1,0E-06	7,2E-06	6,2E-06	2,2E-05	1,7E-06	2,9E-05
7	1,0E-07	7,2E-05	7,2E-05	2,5E-03	1,9E-04	2,7E-03
8	1,0E-08	7,2E-04	7,2E-04	2,5E-01	1,9E-02	2,7E-01
9	1,0E-09	7,2E-03	7,2E-03	2,5E+01	1,9E+00	2,7E+01
10	1,0E-10	7,2E-02	7,2E-02	2,5E+03	1,9E+02	2,7E+03
11	1,0E-11	7,2E-01	7,2E-01	2,5E+05	1,9E+04	2,7E+05
12	1,0E-12	7,2E+00	7,2E+00	2,5E+07	1,9E+06	2,7E+07
13	1,0E-13	7,2E+01	7,2E+01	2,5E+09	1,9E+08	2,7E+09
14	1,0E-14	7,2E+02	7,2E+02	2,5E+11	1,9E+10	2,7E+11

A 250°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	8,9E-12	-1,0E+00	-7,2E-06	-7,8E-07	-1,0E+00
1	1,0E-01	8,9E-11	-1,0E-01	-7,2E-06	-7,8E-07	-1,0E-01
2	1,0E-02	8,9E-10	-1,0E-02	-7,2E-06	-7,8E-07	-1,0E-02
3	1,0E-03	8,9E-09	-1,0E-03	-7,2E-06	-7,8E-07	-1,0E-03
4	1,0E-04	8,9E-08	-1,0E-04	-7,2E-06	-7,7E-07	-1,1E-04
5	1,0E-05	8,9E-07	-9,1E-06	-6,6E-06	-7,1E-07	-1,6E-05
6	1,0E-06	8,9E-06	7,9E-06	5,7E-05	6,1E-06	7,0E-05
7	1,0E-07	8,9E-05	8,9E-05	6,4E-03	6,9E-04	7,1E-03
8	1,0E-08	8,9E-04	8,9E-04	6,5E-01	6,9E-02	7,0E-01
9	1,0E-09	8,9E-03	8,9E-03	6,5E+01	6,9E+00	7,0E+01
10	1,0E-10	8,9E-02	8,9E-02	6,5E+03	6,9E+02	7,0E+03
11	1,0E-11	8,9E-01	8,9E-01	6,5E+05	6,9E+04	7,0E+05
12	1,0E-12	8,9E+00	8,9E+00	6,5E+07	6,9E+06	7,0E+07
13	1,0E-13	8,9E+01	8,9E+01	6,5E+09	6,9E+08	7,0E+09
14	1,0E-14	8,9E+02	8,9E+02	6,5E+11	6,9E+10	7,0E+11

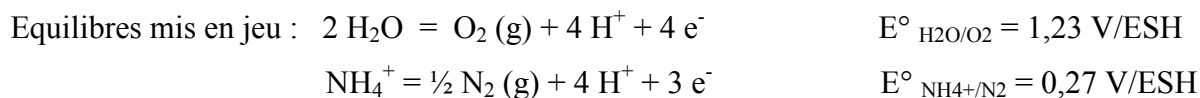
A 275°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	9,8E-12	-1,0E+00	-1,4E-05	-2,1E-06	-1,0E+00
1	1,0E-01	9,8E-11	-1,0E-01	-1,4E-05	-2,1E-06	-1,0E-01
2	1,0E-02	9,8E-10	-1,0E-02	-1,4E-05	-2,1E-06	-1,0E-02
3	1,0E-03	9,8E-09	-1,0E-03	-1,4E-05	-2,1E-06	-1,0E-03
4	1,0E-04	9,8E-08	-1,0E-04	-1,4E-05	-2,1E-06	-1,2E-04
5	1,0E-05	9,8E-07	-9,0E-06	-1,3E-05	-1,9E-06	-2,4E-05
6	1,0E-06	9,8E-06	8,8E-06	1,3E-04	1,8E-05	1,5E-04
7	1,0E-07	9,8E-05	9,8E-05	1,4E-02	2,0E-03	1,6E-02
8	1,0E-08	9,8E-04	9,8E-04	1,4E+00	2,0E-01	1,6E+00
9	1,0E-09	9,8E-03	9,8E-03	1,4E+02	2,0E+01	1,6E+02
10	1,0E-10	9,8E-02	9,8E-02	1,4E+04	2,0E+03	1,6E+04
11	1,0E-11	9,8E-01	9,8E-01	1,4E+06	2,0E+05	1,6E+06
12	1,0E-12	9,8E+00	9,8E+00	1,4E+08	2,0E+07	1,6E+08
13	1,0E-13	9,8E+01	9,8E+01	1,4E+10	2,0E+09	1,6E+10
14	1,0E-14	9,8E+02	9,8E+02	1,4E+12	2,0E+11	1,6E+12

A 300°C

pH	[H ⁺] (mol/L)	[OH ⁻] (mol/L)	[NH ₄ ⁺] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _{liq} (mol/L)	[NH ₃] _v (mol/L)	C ₀ (mol/L)
0	1,0E+00	9,1E-12	-1,0E+00	-2,7E-05	-5,0E-06	-1,0E+00
1	1,0E-01	9,1E-11	-1,0E-01	-2,7E-05	-5,0E-06	-1,0E-01
2	1,0E-02	9,1E-10	-1,0E-02	-2,7E-05	-5,0E-06	-1,0E-02
3	1,0E-03	9,1E-09	-1,0E-03	-2,7E-05	-5,0E-06	-1,0E-03
4	1,0E-04	9,1E-08	-1,0E-04	-2,7E-05	-5,0E-06	-1,3E-04
5	1,0E-05	9,1E-07	-9,1E-06	-2,4E-05	-4,5E-06	-3,7E-05
6	1,0E-06	9,1E-06	8,1E-06	2,2E-04	4,1E-05	2,6E-04
7	1,0E-07	9,1E-05	9,1E-05	2,5E-02	4,6E-03	2,8E-02
8	1,0E-08	9,1E-04	9,1E-04	2,5E+00	4,6E-01	2,8E+00
9	1,0E-09	9,1E-03	9,1E-03	2,5E+02	4,6E+01	2,8E+02
10	1,0E-10	9,1E-02	9,1E-02	2,5E+04	4,6E+03	2,8E+04
11	1,0E-11	9,1E-01	9,1E-01	2,5E+06	4,6E+05	2,8E+06
12	1,0E-12	9,1E+00	9,1E+00	2,5E+08	4,6E+07	2,8E+08
13	1,0E-13	9,1E+01	9,1E+01	2,5E+10	4,6E+09	2,8E+10
14	1,0E-14	9,1E+02	9,1E+02	2,5E+12	4,6E+11	2,8E+12

Calculs des potentiels redox des solutions d'ammoniaque à 60 mmol L⁻¹ à 25 et 200°C



A 25°C à pression atmosphérique

Données expérimentales: $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ atm}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} + [\text{NH}_3]_{\text{aq}} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NH}_3]_{\text{aq}} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

$$E_{\text{solution, exp}} = -0,04 \text{ V/ESH}$$

$$E_{1, \text{théo}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + 0,06/n \log (P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = 1,23 + 0,015 \log (0,2 \times 10^{-44}) = 0,56 \text{ V}$$

$$E_{2, \text{théo}} = E^\circ_{\text{NH}_4^+/\text{N}_2} + 0,06/n \log (\sqrt{P_{\text{N}_2}} [\text{H}^+]^4 / [\text{NH}_4^+]) = 0,27 + 0,02 \log (\sqrt{0,8 \times 10^{-44}} / 1,2 \cdot 10^{-3}) = -0,56 \text{ V}$$

$$E_{\text{théorique, moyenne}} = (E_1 + E_2) / 2 = (0,56 - 0,56) / 2 = 0 \text{ V} \approx -0,04 \text{ V expérimental}$$

→ La valeur du calcul théorique est proche du résultat expérimental à 25°C.

A 200°C en conditions d'OVHC

Données : $P_{\text{O}_2} = 6,8 \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2} = 27,2 \text{ atm}$, $\text{pH} = 7,9$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} + [\text{NH}_3]_{\text{aq}} = 5,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NH}_3]_{\text{aq}} = 5,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

$$E_1 = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} + RT/nF \ln (P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = 1,23 + (8,314 \times 473) / (4 \times 96500) \ln (6,8 \times (10^{-7,9})^4) = 0,51 \text{ V}$$

$$E_2 = E^\circ_{\text{NH}_4^+/\text{N}_2} + RT/nF \ln (\sqrt{P_{\text{N}_2}} [\text{H}^+]^4 / [\text{NH}_4^+]) = 0,27 + (8,314 \times 473) / (3 \times 96500) \ln ((\sqrt{27,2 \times (10^{-7,9})^4}) / 4,3 \cdot 10^{-4}) = -0,59 \text{ V}$$

$$E_{\text{théorique}} = (E_1 + E_2) / 2 = (0,51 - 0,59) / 2 = -0,04V$$

Le potentiel de la solution n'est pas modifié à pH 7,9 en conditions d'OVHC.

Référence : M Garric, Cours de chimie Tome 1 mathématiques supérieures et PC-1, Edition Dunod, 1970, 575 p.

Répartition du chlore par rapport au platine sur le catalyseur

- ♦ Le chlore se trouve-t-il exclusivement à l'interface métal - support ?

Dans 100g de catalyseur IVH-2,8-PtCl il y a 2,8g de Pt et 1,1g de Cl.

$$\rho(\text{Pt}) = 21,45 \text{ g cm}^{-3} = m(\text{Pt}) / V(\text{Pt}) \quad V_{\text{total Pt}} = 2,8 / 21,4 = 0,131 \text{ cm}^3$$

$$d_{\text{particule Pt}} = 6 \text{ nm}$$

$$V_{1 \text{ particule Pt}} = 1/12 \pi d^3 = 1/12 \pi (6 \cdot 10^{-7})^3 = 5,7 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

$$\text{Nombre de particules de platine} = 0,131 / 5,7 \cdot 10^{-20} = 2,3 \cdot 10^{18} \text{ particules}$$

$$\text{Périmètre total de platine} = N \pi d = 2,3 \cdot 10^{18} \pi 6 \cdot 10^{-7} = 4,4 \cdot 10^{12} \text{ cm}$$

$$d_{\text{atome Cl}} = 0,2 \text{ nm}$$

$$\text{Nombre d'atomes dans 1,1g de chlore} : (1,1 / M_{\text{Cl}}) N_A = (1,1 / 35,5) 6,02 \cdot 10^{23} = 1,9 \cdot 10^{22} \text{ atomes}$$

$$\begin{aligned} \text{Longueur correspondant à 1,1g de chlore} &= \text{Nb atomes de chlore} \times d_{\text{atome Cl}} \\ &= 1,9 \cdot 10^{22} \times 0,2 \cdot 10^{-7} = 3,7 \cdot 10^{14} \text{ cm} \end{aligned}$$

La quantité de chlore sur le catalyseur est 84 fois plus grande que celle de platine à l'interface.

La totalité du chlore ne peut donc pas s'y trouver.

- ♦ Le chlore sature-t-il la surface du platine?

$$\text{Surface d'une particule de platine} : S_{1 \text{ particule}} = 2 \pi r^2 = 2 \times \pi \times (3 \cdot 10^{-7})^2 = 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$$

$$\text{Surface totale de platine} : S_{\text{totale platine}} = 2,3 \cdot 10^{18} \times 5,7 \cdot 10^{-13} = 1,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$$

$$d_{\text{atome Cl}} = 0,2 \text{ nm}$$

$$S_{\text{totale Cl}} = \text{Nb atomes de chlore} \times S_{1 \text{ atome Cl}} = \pi \times (0,2 \cdot 10^{-7})^2 / 4 \times 1,9 \cdot 10^{22} = 2,9 \cdot 10^7 \text{ cm}^2$$

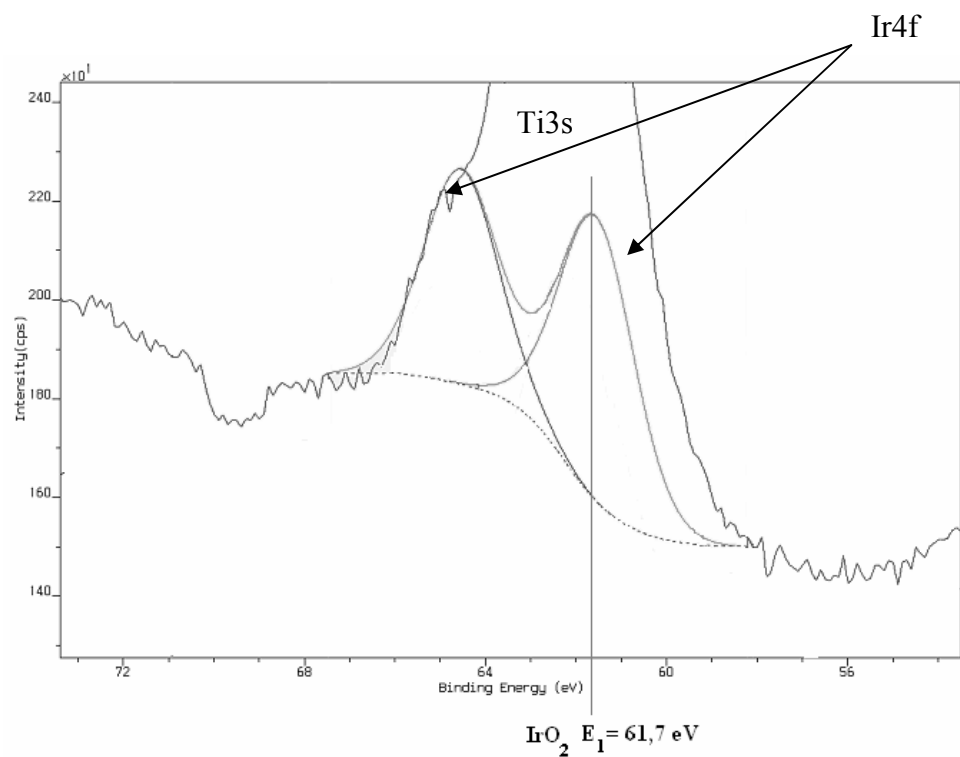
$$S_{\text{totale Cl}} / S_{\text{totale platine}} = 2,9 \cdot 10^7 / 1,3 \cdot 10^6 = 22$$

La surface de platine est inférieure à celle du chlore. La totalité du chlore ne peut pas se trouver en surface du platine.

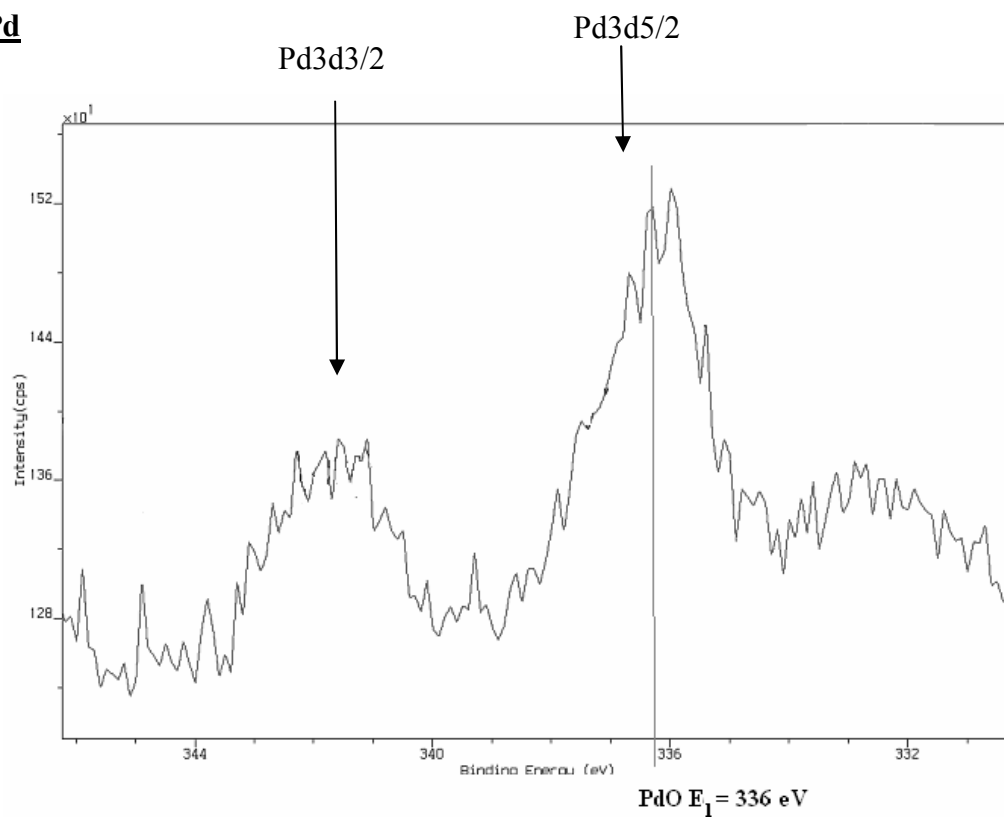
Ces résultats montrent que du chlore se trouve forcément sur le support.

XPS

IHN-Ir



IHN-Pd



Résumé

Des catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Ru et Rh) supportés (TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 et CeZrO_2) ont dans un premier temps été préparés. L'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de ces catalyseurs a alors été réalisée. Le platine est le métal le plus actif. L'iridium et le palladium sont les plus sélectifs en diazote. Le catalyseur Pt/ TiO_2 est le plus performant car il combine une très forte activité et une sélectivité en diazote peu éloignée de celles de l'iridium et du palladium. Une étude approfondie sur ce catalyseur (méthode de préparation, nature du précurseur métallique,...) a montré que seule la basicité de surface du catalyseur a un impact négatif sur la sélectivité en diazote. Les autres paramètres étudiés sont non significatifs. Le travail réalisé sur les conditions opératoires (P_{O_2} , T, $m_{\text{catalyseur}}$, pH et concentration d'ammoniaque) toujours en présence de Pt/ TiO_2 ont montré qu'il est nécessaire de contrôler la fonction oxydante et notamment le rapport $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$. En effet, si la valeur de ce rapport est trop élevée ($n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3} \gg 0,75$) alors la sélectivité en diazote se dégrade fortement. Pour terminer, des catalyseurs bimétalliques PtIr/ TiO_2 et PtPd/ TiO_2 ont été préparés afin d'allier l'activité du platine à la sélectivité en diazote du palladium ou iridium. L'utilisation de ces catalyseurs s'avère peu intéressante car leur comportement est similaire à celui des mélanges mécaniques. De plus, la sélectivité en diazote est également dégradée pour $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3} \gg 0,75$ avec ces catalyseurs.

Abstract

TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 and CeZrO_2 supported noble metal catalysts (Pt, Pd, Ir, Ru and Rh) have been in a first time prepared to be used in the Catalytic Wet Air Oxidation of ammonia. The first results show that platinum is the most active metal. Palladium and iridium are the most selective toward nitrogen. Pt/ TiO_2 is the most interesting catalyst because it combines a very strong activity and a selectivity toward nitrogen close to iridium and palladium. An in-depth study on this catalyst (preparation method, nature of the metallic precursor...) shows that the single parameter which has a negative impact on the selectivity toward nitrogen is the basicity of the catalyst surface. The work realized on the operating conditions (P_{O_2} , catalyst weight, pH and ammonia concentration) in the presence of Pt/ TiO_2 shows the necessity to control the oxidizing function and particularly the $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3}$ ratio. Indeed, if the value of this ratio is too high ($n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3} \gg 0,75$) then the selectivity toward nitrogen degrades strongly. To end, PtIr/ TiO_2 and PtPd/ TiO_2 bimetallic catalysts have been prepared to combine the activity of the platinum and the selectivity of palladium/iridium to nitrogen. These catalysts are not interesting because their behaviour is similar to the mechanical mixtures. Furthermore, the selectivity toward nitrogen is also degraded for $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3} \gg 0,75$ with these catalysts.

