



**HAL**  
open science

# Catalyseurs performants pour le traitement de la pollution organique azotée par Oxydation en Voie Humide Catalytique

Hana Ayadi

► **To cite this version:**

Hana Ayadi. Catalyseurs performants pour le traitement de la pollution organique azotée par Oxydation en Voie Humide Catalytique. Catalyse. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1273 . tel-01948671

**HAL Id: tel-01948671**

**<https://theses.hal.science/tel-01948671>**

Submitted on 8 Dec 2018

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

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



N° d'ordre NNT :

2017LYSE1273

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale N° 206**  
**Ecole doctorale de chimie de Lyon**

**Spécialité de doctorat** : Environnement  
**Discipline** : Chimie

Soutenue publiquement le 08/12/2017, par :  
**Hana AYADI**

---

# **Catalyseurs performants pour le traitement de la pollution organique azotée par Oxydation en Voie Humide Catalytique**

---

Devant le jury composé de :

EPRON Florence	Directrice de recherche CNRS	IC2MP, Poitiers	Rapporteuse
LAMONIER Jean-Francois	Professeur des universités	UCCS, Lille	Rapporteur
LIOTTA Leonarda	Senior researcher CNR	ISMN, Palerme	Examinatrice
BOIS Laurence	Chargée de recherche CNRS	LMI, Lyon	Eaminatrice
GIROIR-FENDLER Anne	Professeure des universités	IRCELYON, Lyon	Examinatrice
DESCORME Claude	Directeur de recherche CNRS	IRCELYON, Lyon	Directeur de thèse

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## **Président de l'Université**

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

**M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

## ***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 G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## ***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

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

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE



# Table des matières

Introduction .....	1
Chapitre I: Etude bibliographique .....	4
I.1  L'ammoniac.....	5
I.1.1  Production de l'ammoniac.....	5
I.1.2  Utilisations de l'ammoniac.....	6
I.1.3  Toxicité.....	7
I.2  Procédés de traitement de l'ammoniaque.....	7
I.2.1  Procédés biologiques.....	7
I.2.2  Procédés physico-chimiques .....	9
I.2.3  Procédés chimiques.....	10
I.3  Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) .....	14
I.3.1  Généralités.....	14
I.3.2  Oxydation en Voie Humide Catalytique des composés organiques azotés.....	15
I.4  Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque.....	18
I.4.1  OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles .....	18
I.4.2  OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux de transition.....	25
I.5  Les matériaux catalytiques .....	31
I.5.1  Oxydes de manganèse .....	31
I.5.2  Dioxyde de cérium .....	34
I.5.3  Oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium.....	34
I.5.4  Caractérisation des oxydes de manganèse.....	35
Conclusions .....	39
Références bibliographique du chapitre I.....	41
Chapitre II: Partie expérimentale.....	45
II.1  Préparation des catalyseurs : .....	46
II.1.1  Imprégnation à Humidité Naissante .....	46
II.1.2  Prétraitement .....	47
II.2  Caractérisation des catalyseurs.....	47
II.2.1  Analyse ICP-OES.....	47
II.2.2  Diffraction des Rayons X.....	48
II.2.3  Mesure du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) .....	49
II.2.4  Surface spécifique (méthode BET).....	50
II.2.5  Réduction en Température Programmée (RTP) .....	51
II.2.6  Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) .....	51

II.3	Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de l'ammoniaque.....	52
II.3.1	L'ammoniaque.....	52
II.3.2	Description du réacteur autoclave .....	52
II.3.3	Protocole expérimental.....	53
II.4	Analyse des échantillons liquides.....	54
II.4.1	Chromatographie Ionique.....	54
II.4.2	Azote Total (TN).....	57
II.4.3	pH.....	58
II.4.4	Analyse ICP-OES.....	58
II.4.5	Interprétation des résultats.....	58
	Références bibliographiques chapitre II.....	59
Chapitre III: Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium .....		60
III.1	Modélisation des équilibres liquide-vapeur dans le réacteur.....	61
III.2	Caractérisations des catalyseurs .....	67
III.3	Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> .....	71
III.3.1	Formation des nitrites et des nitrates .....	74
III.3.2	Sélectivité en nitrite, nitrate et azote moléculaire.....	79
III.4	Caractérisation du catalyseur MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> après Oxydation en voie Humide Catalytique de l'ammoniaque.....	79
III.5	Influence de la teneur en manganèse du catalyseur sur l'oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque.....	84
III.5.1	Influence de la teneur en manganèse.....	84
III.5.2	Influence de la masse de catalyseur.....	87
	Conclusions .....	91
	Références bibliographiques du chapitre III.....	92
Chapitre IV: Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires.....		93
IV.1	Influence de la pression partielle en oxygène.....	94
IV.2	Influence de la concentration initiale en ammoniaque .....	100
IV.2.1	Influence de la concentration initiale en ammoniaque à pression partielle en oxygène constante.....	100
IV.2.2	Influence de la concentration initiale en ammoniaque à stœchiométrie constante.....	104
IV.3	Impact de la qualité de l'interaction ammoniaque – surface du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque en phase aqueuse .....	108
IV.3.1	Influence de la modification de la charge de la surface du catalyseur (pH <sub>PCN</sub> ).....	109

IV.3.2	Influence du pH du milieu réactionnel .....	113
IV.4	Influence de la température de réaction.....	118
	Conclusions .....	123
	Références bibliographiques du chapitre IV .....	125
Chapitre V: Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs		
oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse.....		
	126	
V.1	Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse massiques (non supportés) commerciaux .....	127
V.1.1	Caractérisation des oxydes de manganèse massiques frais .....	127
V.1.2	Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence des oxydes de manganèse massiques commerciaux .....	139
V.1.3	Caractérisation des oxydes de manganèse massiques après Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque.....	143
V.2	Recyclage des oxydes massiques dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque.....	154
V.2.1	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé MnO <sub>2</sub> -R.....	154
V.2.2	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R .....	156
V.2.3	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -R .....	158
V.2.4	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé MnO-R.....	160
V.3	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine.....	163
V.3.1	Synthèse et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supportés.....	163
V.3.2	Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence des catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine.....	167
	Conclusions .....	172
	Références bibliographique du chapitre V .....	173
Conclusions générales et perspectives.....		174



# **Introduction**

Alors que l'eau est essentielle à la vie, la pollution de l'eau est l'une des menaces écologiques les plus sérieuses auxquelles nous sommes confrontés aujourd'hui.

La pollution de l'eau des lacs, des rivières, des océans..., peut être causée de plusieurs façons. Les plus importantes proviennent des eaux usées urbaines et des décharges industrielles. Non seulement cela entraîne des dommages sur les écosystèmes aquatiques, mais ces polluants peuvent également être transférés vers les eaux souterraines et rejoindre à plus long terme le réseau d'eau potable que nous utilisons dans nos activités quotidiennes. Les polluants peuvent être de diverses natures : organique, inorganique, biologique... Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent ils sont difficiles à se dégrader. D'autres peuvent être dégradés partiellement mais produisent des composés intermédiaires récalcitrants pouvant avoir un effet encore plus toxique que le polluant de départ. L'impact de ces polluants sur la santé et leurs risques écologiques nécessitent le développement de procédés plus efficaces et capables de dégrader les composés réfractaires lors de l'emploi de techniques conventionnelles.

L'ammoniaque est déjà largement utilisé dans l'industrie chimique en tant que tel (engrais, explosifs, polymères, produits de nettoyage, textiles, produits de beauté...) mais il peut également être produit comme intermédiaire réactionnel dans la dégradation des composés organiques azotés plus complexes. Il apparaît dans tous les cas comme le composé azoté le plus réfractaire à l'oxydation. Par ailleurs, l'ammoniaque dans l'eau présente une toxicité élevée pour les milieux aquatiques. Il est responsable de l'eutrophisation des lacs et des rivières. Il conduit à une prolifération des algues et à une asphyxie du milieu aquatique. C'est donc pour cela que l'ammoniaque a été pris comme molécule modèle. Diverses voies de traitement sont explorées tels que les traitements par voie biologique, par voie physique ou encore par voie chimique et notamment par oxydation. Parmi ces derniers, l'oxydation en voie humide (OVH), qui consiste en une oxydation en phase liquide sous pression d'un gaz oxydant (5 à 200 bar) et en température (120 – 320°C), apparaît comme une alternative pour le traitement de solutions concentrées en ammoniaque (> 1000 mg L<sup>-1</sup>). L'ammoniaque peut être converti totalement et sélectivement en diazote en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés. De telles formulations catalytiques restent toutefois coûteuses. Par ailleurs, lors du traitement de certains composés azotés plus complexes, pour lesquels il existe un doublet non liant localisé sur l'atome d'azote, une lixiviation de la phase métallique a été observée.

L'objectif de cette thèse, réalisée au sein de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) dans l'équipe Caractérisation et Remédiation des polluants dans l'air et dans l'eau (CARE), est d'atteindre une meilleure compréhension de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse, pris comme substitut des métaux nobles en raison de ses propriétés redox particulièrement intéressantes pour une telle application.

Le manuscrit de thèse se décompose en cinq chapitres. Un premier chapitre bibliographique présente l'état de l'art sur les différents procédés de traitement de l'ammoniaque et plus particulièrement l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs supportés à base de métaux nobles ou de métaux de transition. Les mécanismes réactionnels proposés par certains auteurs ont été discutés. Un dernier paragraphe est dédié au choix des matériaux catalytiques, à leurs caractéristiques physico-chimiques et à leurs performances catalytiques dans diverses applications. Un second chapitre est consacré, dans un premier temps, à la description des méthodes de préparation des catalyseurs et des techniques de caractérisation des matériaux synthétisés et, dans une deuxième partie, à la présentation du montage expérimental utilisé pour la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque et aux méthodes analytiques employées pour évaluer les performances des catalyseurs. Le troisième chapitre présente, dans une première partie, des calculs thermodynamiques pour la détermination des concentrations des différentes espèces mises en jeu dans la réaction d'oxydation de l'ammoniaque dans les conditions de la réaction et à l'équilibre thermodynamique. Une deuxième partie est consacrée à la préparation des catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine, à leur caractérisation et à l'évaluation de leurs performances dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Le quatrième chapitre est dédié à une étude cinétique à partir d'une analyse de l'influence des paramètres opératoires (pression partielle en oxygène, concentration en ammoniaque, le pH initial de la solution, la température...) sur les performances catalytiques du catalyseur, tant en termes d'activité que de sélectivité en diazote. Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude (i) de l'influence de l'état d'oxydation du manganèse sur l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque, (ii) de l'évolution des propriétés des matériaux en cours de réaction et (iii) de l'impact de ses modifications structurales, texturales ou redox sur les performances catalytiques.

**Chapitre I:**  
**Etude bibliographique**

## I.1 L'ammoniac

L'ammoniac, à l'état gazeux, est une molécule de formule chimique  $\text{NH}_3$  et de structure pyramidale à base triangulaire où le sommet est occupé par un atome d'azote (N) et la base par trois atomes d'hydrogène (H). C'est un gaz incolore, irritant et connu pour son odeur piquante<sup>[1]</sup>. En solution, il présente également sous la forme ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) ou sous la forme moléculaire, ammoniacque ( $\text{NH}_3$ )<sub>liq</sub>. Les deux formes sont en équilibre :



### I.1.1 Production de l'ammoniac<sup>[2]</sup>

#### Procédé d'élaboration

La première synthèse de l'ammoniac a été réalisée par Robert Le Rossignol en 1909. Il s'agit d'une hydrogénation de l'azote à haute pression et en présence d'un catalyseur de fer :



Ce procédé, par la suite nommé procédé Haber-Bosch, porte le nom des deux chimistes qui l'ont industrialisé. La première usine de production catalytique d'ammoniac a démarré en 1913 en Allemagne. La synthèse catalytique de  $\text{NH}_3$  se fait avec de l'hydrogène produit à partir de gaz naturel et de l'azote de l'air. La réaction se déroule à haute pression (80 à 300 bar), en température (350 à 500°C) et en présence d'un catalyseur constitué principalement d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

#### Production mondiale

En 2016, la production mondiale d'ammoniac a atteint 219 millions de tonnes. Dans l'Union Européenne, il y a 42 usines de production d'ammoniac. En 2013, la production européenne a atteint 21 millions de t/an. En 2012, la Chine comptait 394 usines de production d'ammoniac. Le groupe Norvégien « Yara » est l'un des plus grands producteurs européens d'ammoniac. Le groupe possède des unités de production dans beaucoup de pays du monde (Norvège, Allemagne, Pays-Bas, France, Italie, Belgique, Royaume Uni, Canada, Colombie, Trinidad et

Tobago, Australie, Qatar et Libye). La contribution de chacun de ces pays à la production du groupe Yara est détaillée dans la figure suivante :

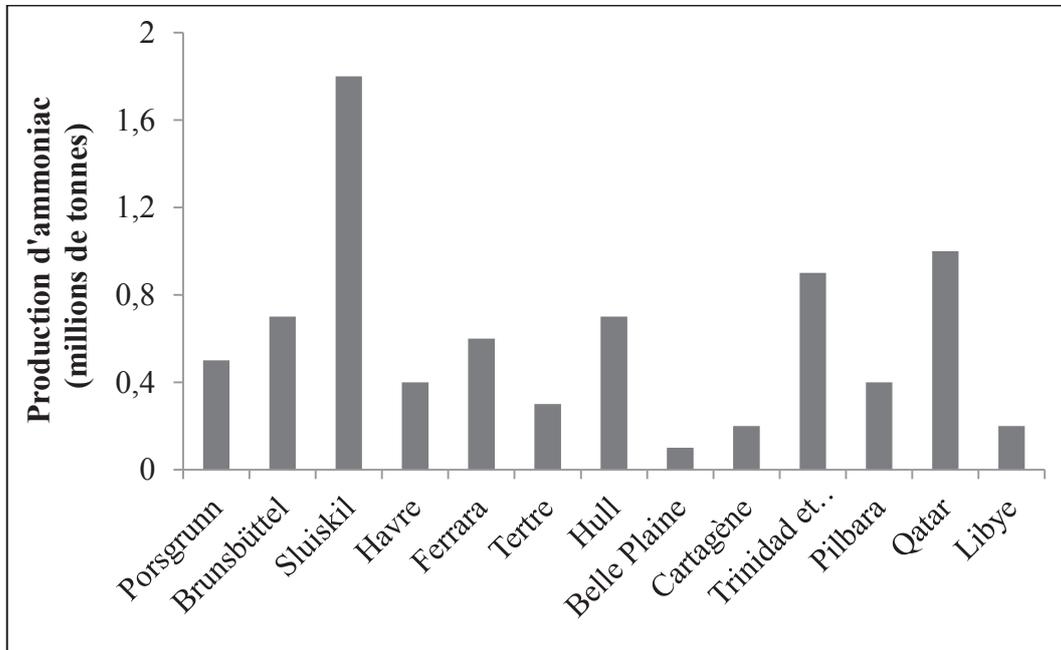


Figure I.1 : Production d'ammoniac dans les différents sites du groupe norvégien Yara [2]

### I.1.2 Utilisations de l'ammoniac [3]

L'ammoniac est largement utilisé dans l'industrie chimique pour produire principalement des engrais. La fabrication des engrais azotés sous forme de sels d'ammonium (sulfate d'ammonium, phosphate d'ammonium, nitrate d'ammonium), urée ou sous forme d'ammoniac anhydre, représente 82% de la consommation mondiale d'ammoniac, soit 165,1 millions de tonnes en 2014. Il est aussi employé dans la fabrication des explosifs, des produits de nettoyage pour usage domestique, des produits cosmétiques (coloration cheveux...) et des plastiques et fibres (polyuréthane, résines urée-formol, nylon, acrylonitrile...). En thérapeutique, l'ammoniac est inclus dans la préparation de crème ou de liquide épais à usage externe comme les liniments et les composés rubéfiants ou révulsifs pour apaiser les douleurs musculaires et articulaires et/ou calmer les irritations de la peau (piques d'insecte). Il est également présent dans la composition des cigarettes comme additif au tabac, car il facilite l'absorption de nicotine. Il est aussi utilisé comme fluide réfrigérant dans l'industrie du froid.

### **I.1.3 Toxicité**<sup>[4-6]</sup>

Suivant la réglementation « Classification, Labelling, Packaging » (CLP, CE n° 1272/2008), l'ammoniac est classé comme étant toxique par inhalation (H331) et comme provoquant des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves (H314). L'exposition à de fortes concentrations d'ammoniac conduit à des irritations intenses, puis à des lésions des muqueuses oculaires, des voies respiratoires et de la peau. Il a été observé par une équipe d'ex-Allemagne de l'Est (RDA) que la mortalité et l'incidence des tumeurs cancéreuses pulmonaires, laryngées, urinaires, gastriques ou lymphoïdes étaient en augmentation chez les ouvriers d'une usine où de l'ammoniac et des amines étaient manipulés<sup>[4]</sup>.

De plus, l'ammoniac n'est pas sans danger pour l'environnement et ses impacts écotoxicologiques sont bien connus. Il est notamment très toxique pour les organismes aquatiques (H400). En effet, l'ammoniac conduit à la production de nitrates qui à leur tour sont responsables d'une prolifération des algues et d'une asphyxie du milieu aquatique. Il est ainsi responsable de l'eutrophisation des milieux aquatiques.

## **I.2 Procédés de traitement de l'ammoniac**

Plusieurs méthodes sont utilisables pour le traitement de la pollution ammoniacale. Nous distinguons les voies de traitement biologiques, physico-chimiques et chimiques.

### **I.2.1 Procédés biologiques**

Les procédés biologiques utilisent des microorganismes, souvent des bactéries, pour éliminer les polluants biodégradables des effluents aqueux.

Bien que ces méthodes se caractérisent par leur faible coût et la possibilité de traiter différents types de rejets liquides, ils se limitent au traitement des faibles concentrations de polluants (quelques dizaines de mg L<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), requièrent des durées de traitement relativement longues, nécessitent des bassins de traitement de grandes dimensions avec de fortes consommations d'oxygène dans le cas des procédés aérobies et conduisent à la production de quantités importantes de boues. De plus, les bactéries qui sont indispensables pour ce type de procédés ne sont efficaces que dans des conditions opératoires bien précises. Elles sont très sensibles aux variations de température et de pH.

Parmi les procédés biologiques les plus répandus, nous citons ici :

- le procédé de traitement par nitrification/dénitrification, utilisé classiquement en station d'épuration ;
- le procédé Anammox, plus récent.
- **Nitrification/ Dénitrification** <sup>[7-9]</sup>

Comme son nom l'indique, ce procédé de traitement se déroule en deux étapes successives qui sont la nitrification, qui consiste en l'oxydation de l'ammoniaque en nitrates, puis la dénitrification qui permet de convertir les nitrates précédemment produits en azote moléculaire (N<sub>2</sub>).

La nitrification comporte elle-même deux étapes : la réaction de nitrification qui consiste en l'oxydation de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et la réaction de nitratation qui consiste en l'oxydation ultérieure de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Elle est assurée par des bactéries spécifiques dites nitrifiantes. Ces bactéries sont autotrophes et aérobies. Elles ont besoin pour leur métabolisme d'une source de carbone minéral. La nitrification s'accompagne d'une consommation importante d'oxygène (4,2 kg d'oxygène par kg d'azote nitrifié).

La dénitrification consiste quant à elle en la réduction des nitrates produits lors de l'étape précédente en diazote (N<sub>2</sub>). Elle est assurée par des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes dont les besoins énergétiques proviennent d'une source de carbone organique. La réaction se déroule préférentiellement dans des conditions anaérobies ce qui conduit à une voie métabolique plus lente. Elle est en effet plus lente car le carbone organique est moins rapidement biodégradable. D'autre part, afin d'assurer une réduction totale des nitrates en azote moléculaire, il faut maintenir un pH proche de la neutralité (6,5- 7,5). En effet, des pH acides pourraient conduire à la formation des acides nitrique et nitreux.

Les différences d'exigences pour ces deux types de bactéries autotrophes et hétérotrophes ont conduit à la recherche de diverses combinaisons de réacteurs pour une élimination optimale de l'ammoniaque des eaux usées.

- **Procédé Anammox** <sup>[10-12]</sup>

Le nom Anammox est utilisé pour « ANaerobic AMMonium OXidation ». Il s'agit de l'oxydation de l'ammoniaque en conditions anaérobies et en présence de nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) et

d'une bactérie de la famille des planctomycetes. La première bactérie Anammox utilisée par Broda et coll. en 1977 est « *Candidatus Brocadia anammoxidans* ». Ce procédé est une alternative moins coûteuse que la voie de traitement classique par nitrification/dénitrification. Après une nitrification partielle de l'ammoniac, le procédé Anammox combine le reste des ions ammonium avec les nitrites formés pour produire du diazote gazeux. Ce mécanisme réduit de moitié la consommation en oxygène et les coûts du procédé de traitement. Le procédé Anammox est autotrophe et il n'est pas nécessaire d'ajouter de la biomasse organique. Ceci permet de limiter la production de boues. Cette production moindre de boues contribue également à des coûts d'exploitation sensiblement inférieurs par rapport au système de dénitrification conventionnel.

## **I.2.2 Procédés physico-chimiques**

Ces procédés regroupent les méthodes conduisant au transfert de l'ammoniac de la phase liquide, soit vers une phase solide, l'adsorption par exemple, soit vers la phase gaz, lors de l'entraînement à l'air (air-stripping).

- **Entraînement à l'air** <sup>[13-16]</sup>

L'entraînement à l'air est un procédé suivant lequel un liquide, l'eau polluée dans le cas présent, est mis en contact avec un flux de gaz, généralement de l'air, de façon à ce que les substances indésirables présentes dans la phase liquide puissent être entraînées par le gaz.

Ce procédé a été mis en œuvre pour éliminer l'ammoniac présent dans divers effluents liquides (eaux domestiques, eaux de process des raffineries, lisiers porcins, lixiviats de décharge, etc.). Le procédé est opéré dans une colonne à garnissage. L'élimination efficace de l'ammoniac nécessite des conditions appropriées pour faciliter un transfert rapide du gaz dissous de la phase liquide vers l'air. Il est important d'ajuster le pH à une valeur au moins égale à 11 pour que l'azote ammoniacal soit majoritairement sous la forme moléculaire (NH<sub>3</sub>)<sub>l</sub>. L'augmentation de la température favorise également le passage de l'ammoniac en phase gaz puisque la constante de Henry de l'ammoniac diminue avec la température. De même, une augmentation du flux d'air améliore l'extraction de l'ammoniac et réduit le temps de traitement. Finalement, l'air chargé en ammoniac peut être « traité » par lavage dans une solution acide, ce afin de produire des sels d'ammonium stables pour une réutilisation ultérieure comme engrais minéral.

- **Adsorption** <sup>[17-19]</sup>

Les zéolites ainsi que les argiles ont été largement utilisées comme adsorbants dans les processus de séparation et de purification des eaux polluées. Ces matériaux sont intéressants pour leurs propriétés structurales, leur facilité d'utilisation et de régénération et leur faible coût.

Parmi les zéolites, la clinoptilolite est la plus largement utilisée pour l'adsorption de l'ion ammonium. La clinoptilolite est constituée d'un réseau aluminosilicate hydraté et de métaux alcalins (Na, K, Li) et alcalino-terreux (Ca, Mg, Ba, Sr). Sa formule chimique globale est  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$ .

Plusieurs études ont montré que la quantité maximale d'ammonium adsorbée à l'équilibre sur une zéolite varie entre 2 et 31  $mg_{NH_4^+} g_{zéolite}^{-1}$ . L'adsorption de l'ammoniaque dépend de la concentration initiale en ammoniaque, de la taille des grains de zéolite, du temps de contact, du pH, de la température et de la géométrie du réacteur. Ainsi, l'élimination de l'ammonium est plus efficace lorsque la taille des particules de zéolite est petite et que la concentration initiale en ammoniaque est faible ( $< 100$  mg/L). La forme sodée (Na-zéolite) est également plus efficace pour l'adsorption de l'ammoniaque. L'adsorption de l'ammoniaque est directement impactée par les caractéristiques acido-basiques de la zéolite. Dans le cas de la clinoptilolite, un pH acide, inférieur au  $pH_{PCN}$  (4,9), provoque une protonation du réseau zéolithique et sa dissolution, une répulsion des ions ammonium et une dégradation drastique des performances. De même, un pH basique, supérieur au  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  (9,3), favorise la forme moléculaire ( $NH_3$ ) et conduit à une diminution de l'adsorption. L'augmentation du pH est ainsi utilisée pour la régénération de l'adsorbant après saturation, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium. L'ammoniac est alors récupéré par entraînement à l'air suivi d'un lavage acide.

### **I.2.3 Procédés chimiques**

Les procédés chimiques de traitement de la pollution ammoniacale consistent principalement à oxyder l'ammoniaque à l'aide de divers agents oxydants. Ils existent différents types de traitements chimiques selon la nature de l'agent oxydant ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$ ...) et en fonction des conditions opératoires (T, P).

- **Ozonation**

L'ozone ( $O_3$ ), qui possède un fort pouvoir oxydant ( $E^0 = 2,08$  eV), a été utilisé pour l'élimination des composés organiques des eaux usées à des températures proches de l'ambiante. Dans la bibliographie, deux méthodes d'oxydation de l'ammoniaque par ozonation ont été décrites : en absence ou en présence d'un catalyseur.

*Singer et coll.*<sup>[20]</sup> et *Hoigné et coll.*<sup>[21]</sup> ont démontré que l'oxydation de l'ammoniaque par l'ozone se déroule efficacement à pH supérieur à 9 et sélectivement en nitrates. Ils attribuent l'augmentation de l'efficacité de l'ozone à des valeurs de pH élevées à :

- la vitesse accrue de décomposition de l'ozone en radical hydroxyle  $\bullet OH$  et à une diminution de la consommation globale d'ozone.
- la prédominance de la forme moléculaire ( $NH_3$ ), l'ammonium ( $NH_4^+$ ) ne pouvant pas être oxydé dans de telles conditions.

*Ichikawa et coll.*<sup>[22]</sup> quant à eux ont étudié la décomposition oxydante de l'azote ammoniacal en présence d'ozone en utilisant divers catalyseurs de type oxyde métallique ( $Co_3O_4$ , NiO,  $SnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ , CuO, MgO,  $Fe_2O_3$ , ZnO,  $Al_2O_3$ ), par analogie avec l'ozonation catalytique des composés organiques. Ils ont démontré que l'ammoniaque ( $10$  mmol  $L^{-1}$ ) peut être sélectivement oxydé en  $N_2$  (88%) à  $60^\circ C$  en présence d'un catalyseur oxyde de cobalt ( $Co_3O_4$ ). MgO et NiO sont plus actifs mais moins sélectifs en diazote.  $Al_2O_3$  et  $SnO_2$  ne sont pas du tout actifs, bien que leur surface spécifique soit respectivement de  $93$  et  $82$   $m^2g^{-1}$ . Toutefois, MgO, NiO, CuO et ZnO ne sont pas stables dans de telles conditions opératoires et une importante lixiviation est observée. Le pH n'a dans ce cas pas d'effet significatif sur l'efficacité de la dégradation de l'ammoniaque.

- **Photocatalyse**

La photocatalyse repose sur l'activation d'un matériau de type semi-conducteur (SC) par absorption d'un photon dont l'énergie doit être supérieure au gap entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur. Il y a alors excitation d'un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence vers de la bande de conduction et formation d'une lacune (trou) sur la bande de valence (équation 3). La lacune ( $h^+$ ) peut alors oxyder une molécule d'eau pour former un radical hydroxyle  $\bullet OH$  (équation 4). Cette espèce oxygénée réactive primaire permet ensuite l'oxydation de l'ammoniaque en azote moléculaire, en nitrite ou en nitrate.



L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. Il est largement utilisé, tant pour le traitement de l'eau que pour la purification de l'air [23].

*Altomare et coll.* [24] ont étudié les performances d'un catalyseur  $\text{TiO}_2$  seul et de nanoparticules de Pt, Pd, Au et Ag déposées sur  $\text{TiO}_2$  dans la photocatalyse de l'ammoniaque ( $7 \text{ mmol L}^{-1}$ ). L'oxyde  $\text{TiO}_2$  seul permet d'atteindre une conversion de l'ammoniaque de 30% et une sélectivité de 40% en  $\text{N}_2$ . La présence de nanoparticules métalliques supportées à la surface de l'oxyde améliore la conversion de l'ammoniaque jusqu'à 43% alors que les sélectivités varient en fonction de la teneur en métal déposé. En effet, le catalyseur Pt/ $\text{TiO}_2$  (0,05-2% pds) permet d'atteindre 33 à 43% de conversion de l'ammoniaque mais la sélectivité en  $\text{N}_2$  ne dépasse pas 40% après 6 heures d'irradiation ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). La conversion de l'ammoniaque augmente initialement avec la teneur en Pt déposé mais, au-delà de 1% pds en Pt, celle-ci diminue. Le catalyseur Au/ $\text{TiO}_2$  (1% pds) permet la conversion de l'ammoniaque (30%), toutefois celle-ci se fait sélectivement en nitrites (80%). La production d'azote moléculaire est alors quasi nulle.

*Dozzi et coll.* [25] se sont eux intéressés à l'influence de la méthode de préparation d'un catalyseur de type nanoparticules de Pt et Ru déposées sur  $\text{TiO}_2$  sur la photo-dégradation de l'ammoniaque. Les catalyseurs Pt/ $\text{TiO}_2$  préparés par dépôt-précipitation (DP) conduisent à une accumulation des ions nitrites dans le milieu réactionnel. Inversement, lorsqu'un surfactant (C) est utilisé pour stabiliser les nanoparticules, la formation d'ions nitrates et d'azote moléculaire est prépondérante. Les auteurs expliquent ces différences par des différences de morphologie des nanoparticules en fonction de la méthode de préparation. De façon similaire, les nanoparticules Ru/ $\text{TiO}_2$  (0,1% pds) conduisent sélectivement à la décomposition de l'ammoniaque en ions nitrites. Il en est de même pour les nanoparticules bimétalliques Ru-Pt supportées.

- **Procédé d'oxydation thermique par le persulfate (TPO)** [26]

Les travaux publiés par *Deng et coll.* font état de la première étude portant sur l'oxydation par radical sulfate (SR-AOP) pour le traitement d'un lixiviat de décharge contenant de l'ammoniaque. L'ion persulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est un oxydant puissant ( $E^\circ = 2,01 \text{ eV}$ ) qui, sous l'effet

de la température, peut se décomposer en radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ), un oxydant encore plus puissant ( $E^\circ = 2,6 \text{ eV}$ ). Plusieurs facteurs influent alors sur l'oxydation de l'ammoniaque : le pH initial, la température et la teneur (massique) en persulfate. En effet, à  $\text{pH} = 8,3$ , en augmentant la teneur massique en persulfate de 0,1 à 2, la conversion de l'ammoniaque passe de 0 à 15% à  $27^\circ\text{C}$ , de 23 à 86% à  $40^\circ\text{C}$  et de 91 à 100% à  $50^\circ\text{C}$ . De plus, pour une teneur massique égale à 2, l'oxydation de l'ammoniaque à  $27^\circ\text{C}$  augmente de 15 à 96% lorsque le pH diminue de 8,3 à 4. Les auteurs font l'hypothèse que l'ammoniaque est oxydé en diazote ( $\text{N}_2$ ).

- **Oxydation dans les conditions supercritiques de l'eau**

Ce procédé consiste à oxyder les polluants dans des conditions de température et de pression supérieures au point critique de l'eau ( $T > 374^\circ\text{C}$  et  $P > 221 \text{ bar}$ ). De telles conditions permettent de s'abstraire de tous problèmes de dissolution, de diffusion et de mélange. L'ammoniaque, qui peut provenir de l'oxydation de composés azotés plus complexes, s'est toutefois montrée réfractaire à l'oxydation en conditions supercritiques. Son élimination impose donc l'utilisation de températures plus élevées, de temps de contact plus longs ou encore la présence d'un catalyseur.

*Helling et coll.*<sup>[27]</sup> ont en effet observé que l'ammoniaque ne s'oxyde pas à une température inférieure à  $525^\circ\text{C}$ , même en présence d'un excès d'oxygène. *Webley et coll.*<sup>[28]</sup> ont pour leur part démontré qu'en l'absence de catalyseur, l'ammoniaque est stable jusqu'à  $640^\circ\text{C}$ . Seule une conversion de 10% est obtenue à  $680^\circ\text{C}$  sous 248 bar et après 10 secondes de temps de contact. *Ding et coll.*<sup>[29]</sup> ont étudié l'oxydation de l'ammoniaque dans l'eau supercritique en présence d'un catalyseur  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ , dans un réacteur continu. Les études ont été menées à des températures allant de  $410$  à  $470^\circ\text{C}$ , sous une pression de 276 bar, avec des concentrations en ammoniaque de 100 à 2000 mg/L et des rapports molaires oxygène : ammoniaque variant de 0,7 à 18,0. La conversion de l'ammoniaque atteint alors 96%, avec une sélectivité quasi-totale en  $\text{N}_2$  (traces de  $\text{N}_2\text{O}$  en phase gaz). L'énergie d'activation de la réaction est de  $189 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Toutefois, le catalyseur n'est pas stable dans ces conditions de réaction. Une réduction de la surface spécifique du catalyseur et des changements d'état d'oxydation et de composition cristalline du catalyseur sont détectés après seulement 30 min de réaction.

### I.3 Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC)

#### I.3.1 Généralités

D'une manière générale, l'oxydation en voie humide consiste en une oxydation des polluants dissous ou en suspension dans l'eau sous pression d'oxygène (O<sub>2</sub> pur ou air, 5 à 200 bar) et en température (120 – 320°C). Les polluants organiques sont oxydés soit intermédiairement en composés de plus petit poids moléculaire et potentiellement biodégradables, soit totalement en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux [30-33]. Le Tableau I.1 résume la liste des produits susceptibles d'être formés au cours de l'oxydation en voie humide de différents composés chimiques.

*Tableau I.1 : Produits de l'OVH de différents composés chimiques*

<b>Elément chimique</b>	<b>Produits formés</b>
Azote	N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Carbone	CO <sub>2</sub>
Chlore	Cl <sup>-</sup> , HCl
Soufre	Sulfates
Phosphore	Phosphates

L'oxydation en voie humide présente plusieurs intérêts comme :

- l'utilisation d'un oxydant peu couteux
- la possibilité de traiter des effluents concentrés en ammoniacque (> 1 g L<sup>-1</sup>)
- l'absence de production de gaz nocifs et de boues
- la possibilité de temps de traitement courts (quelques heures)

La pression de la vapeur d'eau en équilibre avec le liquide suit la loi de Raoult et augmente donc avec la température jusqu'au point critique. Au-delà, il n'y a plus qu'une seule phase, comme dans le cas de l'oxydation supercritique décrite précédemment.

A l'équilibre, la fraction molaire d'oxygène dissout dans l'eau est fonction de la pression partielle en oxygène en phase gaz, elle suit la de Henry:

$$P_i = H \times x_i$$

Où

$P_i$  : pression partielle du composé  $i$  dans la phase gaz

$x_i$  : fraction molaire du composé  $i$  en solution

$H$  : coefficient de Henry du composé  $i$  à une température donnée

Ainsi, pour augmenter la concentration en oxygène dissout dans l'eau, il est nécessaire d'utiliser une pression en oxygène élevée.

Par ailleurs, du fait du faible pouvoir oxydant de l'oxygène ( $E^\circ = 1,23$  eV), il est nécessaire d'activer thermiquement la réaction. La réaction d'OVH nécessite donc des conditions opératoires de température et de pression sévères. L'ajout d'un catalyseur (OVHC) permet de modérer ces conditions opératoires, d'augmenter la vitesse de réaction et d'améliorer la sélectivité du procédé, d'où des gains en termes de temps et de coûts. Le catalyseur permet également d'accroître la minéralisation des polluants, c'est-à-dire d'améliorer la dégradation des composés réfractaires à l'oxydation comme l'acide acétique ou encore l'ammoniaque ( $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ).

### **I.3.2 Oxydation en Voie Humide Catalytique des composés organiques azotés**

La revue réalisée par *Oliviero et coll.*<sup>[34]</sup> propose une analyse des travaux ayant porté sur l'oxydation des composés organiques azotés et des mécanismes de dégradation correspondant. L'ammoniaque est souvent le produit final d'oxydation des composés azotés plus complexes.

*Barbier Jr. et coll.*<sup>[35]</sup> ont étudié l'OVHC de l'aniline (20 mmol L<sup>-1</sup>) en présence d'un catalyseur à base de métaux nobles supportés sur cérine (5% pds). Après 3 heures de réaction à 160°C, sous 20 bar de pression partielle d'oxygène et en présence d'un catalyseur Ru/CeO<sub>2</sub>, l'aniline est très majoritairement convertie en ammoniaque (41%). La sélectivité en diazote n'est que de 5%. En augmentant la température de 160 à 200°C, la sélectivité en ammoniaque diminue de 41 à 22%.

*Ito et coll.*<sup>[36]</sup> ont étudié l'oxydation de composés azotés à 200°C en présence de 1g de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 0,11 mol d'oxygène. Les rendements en ammoniaque sont également élevés (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Oxydation des composés azotés en présence de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  à  $200^\circ\text{C}$  en présence de  $0,11 \text{ mol}$  d'oxygène

Composé	Quantité du substrat ( $10^{-2} \text{ mol}$ )	Temps (min)	Conversion (%)	Rendement $\text{NH}_3$ (%)
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	2,8	240	55	61
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	1,37	75	46	76
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	0,91	210	75	79
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	0,68	210	74	86
$\text{CH}_3\text{CN}$	1,43	120	99	80

Une étude a également été réalisée par *Grosjean et coll.*<sup>[37]</sup> sur l'oxydation du DMF et de ses sous-produits de dégradation (diméthylamine et méthylamine) en présence de catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd et Ru) supportés sur  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  (3% pds). Les essais ont été réalisés entre  $180$  et  $230^\circ\text{C}$  et sous une pression totale de  $50$  à  $70 \text{ bar}$ . Après  $6$  heures de réaction en l'absence de catalyseur, la conversion du DMF est presque complète. L'effluent traité contient alors  $2,3\%$  de DMF,  $6,3\%$  de MA,  $56,8\%$  de  $\text{NH}_4^+$ ,  $0,15\%$  de  $\text{NO}_2^-$  et  $3,75\%$  de  $\text{NO}_3^-$ . Les catalyseurs Ru/ $\text{ZrO}_2$  et Pd/ $\text{TiO}_2$  conduisent à des sélectivités en ammoniacque de  $32$  et  $34\%$ , respectivement.

Toutefois, une lixiviation de la phase métallique est observée pour tous les catalyseurs, entraînant une désactivation rapide.  $20$  à  $34\%$  du Ru initialement présent sur le catalyseur est détecté en solution en fin de réaction. Ce phénomène de lixiviation est encore plus important pour les catalyseurs à base de Pt (Figure I.2). Ce phénomène est expliqué par la présence d'un doublet électronique non liant localisé sur l'atome d'azote, conduisant à une « complexation » du métal. L'acidification du milieu réactionnel, qui permet de protoner l'atome d'azote, permet d'éliminer la lixiviation du métal mais s'accompagne d'une inhibition de l'activité du catalyseur.

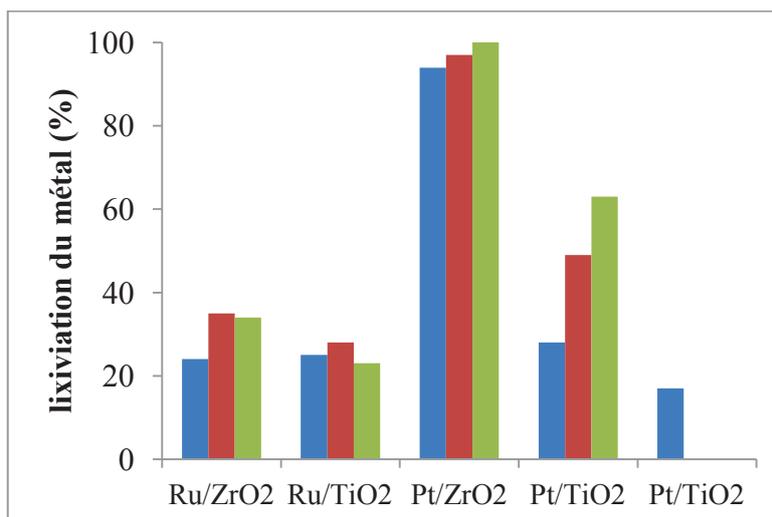


Figure I.2 : Pourcentage de lixiviation de la phase active après oxydation de DMF (bleu), DMA (rouge) et MA (vert) à 180°C et sous 50 bar de pression totale <sup>[37]</sup>

L'étude de l'oxydation par voie catalytique de la méthylamine (30 mmol L<sup>-1</sup>) a été reprise par *Schmit et coll.*<sup>[38]</sup> en présence de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) supporté sur TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>. A 190°C et sous 50 bar de pression totale, les catalyseurs sont parfaitement stables chimiquement (<0,1 ppm Mn). La méthylamine est majoritairement oxydée en ion ammonium. Le catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> est le plus performant.

*En conclusion, il apparait clairement que l'ammoniaque, qui est utilisé dans divers procédés industriels, peut également être fréquemment produit comme intermédiaire lors de la dégradation de composés organiques azotés plus complexes. L'ammoniaque est, pour les composés azotés, l'équivalent de l'acide acétique pour les composés organiques. Il apparaît comme un produit particulièrement réfractaire à l'oxydation <sup>[39]</sup>. Les catalyseurs à base de métaux nobles ont prouvé leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques azotés. Cependant, les métaux nobles peuvent être lixiviés lors du traitement de certaines molécules plus complexes contenant de l'azote, comme par exemple la diméthylamine ou la méthylamine. Il est donc de la plus grande importance de développer un catalyseur efficace pour l'oxydation de l'ammoniaque et stable dans les conditions de réaction à haute pression et à haute température.*

## **I.4 Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque**

L'oxydation en voie humide a été utilisée pour l'élimination de l'ammoniaque avec une bonne efficacité. Cependant, la plupart des chercheurs concluent qu'un catalyseur est nécessaire pour activer l'oxydation. Ainsi, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la sélection de catalyseurs appropriés avec une activité optimale et une sélectivité en azote moléculaire maximale.

En 1977, un brevet déposé par *Okada et coll.*<sup>[40]</sup> revendique pour la première fois l'utilisation de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition ou de métaux nobles pour l'oxydation de l'ammoniaque. Dans ce brevet, il est indiqué que l'iridium, le platine, l'or, le palladium, le rhodium, le fer, le nickel, le tungstène, le cuivre et le cobalt, lorsqu'ils sont supportés sur alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sont actifs dans l'oxydation de l'ammoniaque à 265°C et sous 70 bars de pression totale, soit 14 bar de pression partielle en oxygène.

Nous détaillerons ci-dessous les travaux ultérieurs portant sur l'OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles ou de métaux de transitions.

### **I.4.1 OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux nobles**

- **Activité et sélectivité en diazote**

Les principaux métaux nobles ayant été utilisés dans l'OVHC de l'ammoniaque sont : le platine, le palladium, le ruthénium, l'iridium et le rhodium. Pour une meilleure dispersion de la phase active, les métaux nobles sont généralement déposés sur un support ayant une grande surface spécifique, notamment l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le dioxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), la cérine ( $\text{CeO}_2$ ) et les charbons actifs (CA).

*Qin et coll.*<sup>[41]</sup> ont montré que les métaux nobles supportés sur alumine sont actifs et sélectifs en azote moléculaire dans l'OVHC de l'ammoniaque ( $88 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à 230°C sous 15 bar de pression totale (3 bar de pression partielle d'oxygène). Le catalyseur  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3% pds) permet d'obtenir une conversion de l'ammoniaque de 99% après 2h de réaction à 180° C et sous 27 bar. Le même catalyseur reste actif après quatre cycles de réaction.

Plus récemment, la réaction a été étudiée par *Taguchi et coll.*<sup>[42]</sup> en présence de métaux nobles supportés sur  $\text{TiO}_2$  (0,25 - 0,5% pds). A 160°C, sous 8 bar de pression partielle d'oxygène et

après 3h de réaction, le platine apparait plus actif et plus sélectif en N<sub>2</sub> que le ruthénium, le palladium et le rhodium.

Les travaux de *Cao et coll.*<sup>[43]</sup> portent quant à eux sur des catalyseurs supportés sur charbon actif. La réaction d'oxydation de l'ammoniaque (1 g L<sup>-1</sup>) est étudiée en réacteur continu, en présence de 2,5g d'un catalyseur Pt/CA ou Ru/CA contenant 0,5% en poids de métal, à 230°C et sous 4,2 bar d'oxygène. Le platine est le plus actif et le plus sélectif en N<sub>2</sub> des métaux testés.

*Ukropec et coll.*<sup>[44]</sup> se sont également intéressés à des catalyseurs Pt, Pd ou Ru supportés sur graphite (5%. pds). L'OVHC de l'ammoniaque (55 mmol L<sup>-1</sup>) a été étudiée à 151°C et sous 0,6 bar d'oxygène. Ces catalyseurs sont très peu actifs et la conversion de l'ammoniaque ne dépasse pas 10% après 7h de réaction.

*Barbier Jr. et coll.*<sup>[45]</sup> ont étudié des catalyseurs Pt (10%. pds), Ru (5%. pds) ou Pd (5%. pds) supportés sur cérine (CeO<sub>2</sub>, 160 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) dans l'OVHC de l'ammoniaque à 200°C et sous 20 bar de pression d'oxygène. Les vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque et les sélectivités mesurées à 50% de conversion sont présentées dans le tableau I.3. Le catalyseur Pt/CeO<sub>2</sub> est le plus actif pour cette réaction, alors que le catalyseur Pd/CeO<sub>2</sub> est le plus sélectif en azote.

*Tableau I.3: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et sélectivités à 50% de conversion de l'ammoniaque*<sup>[45]</sup>

Catalyseur	vitesse initiale (mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Sélectivité à 50% de conversion de l'ammoniaque		
		N <sub>2</sub> (%)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)
<b>Pd/CeO<sub>2</sub></b>	7,5	91	8	1
<b>Ru/CeO<sub>2</sub></b>	2,5	50	47	3
<b>Pt/CeO<sub>2</sub></b>	16	69	28	3

Enfin, les travaux de *Lousteau et coll.*<sup>[46]</sup> ont porté sur l'étude de cinq métaux nobles (platine, palladium, ruthénium, iridium, rhodium) supportés sur dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ou sur zirconium (ZrO<sub>2</sub>) (3%. pds de métal). L'OVHC de l'ammoniaque (60 mmol L<sup>-1</sup>) est réalisée à 200°C et sous 6,8 bar de pression partielle d'oxygène. Après une heure de réaction, l'ammoniaque est totalement oxydé en présence de Pt/TiO<sub>2</sub> avec une sélectivité de 96% en N<sub>2</sub>. Les catalyseurs ruthénium et rhodium supportés sur TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub> sont quant à eux beaucoup moins actifs, quel que soit le support.

- **Influence des conditions opératoires sur les performances catalytiques**

Les catalyseurs supportés à base de métaux nobles sont actifs dans l'OVHC de l'ammoniaque et sélectif en diazote. Toutefois, les conditions opératoires comme la température de réaction, la quantité de catalyseur ou la teneur en métal, le pH du milieu réactionnel ou encore la pression partielle en oxygène peuvent influencer les performances catalytiques des catalyseurs.

- **Température de la réaction**

*Lousteau et coll.* <sup>[47]</sup> ont étudiée l'effet de la température dans une gamme allant de 180 à 200°C sur l'oxydation de l'ammoniaque (60 mmol L<sup>-1</sup>) en présence d'un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> (1,2% pds) et sous 50 bar de pression totale. L'activité du catalyseur augmente quand la température de la réaction augmente. La sélectivité en diazote à 98% de conversion de l'ammoniaque est plus importante à température plus élevée. L'énergie d'activation apparente mesurée est de 77 kJ mol<sup>-1</sup>.

*Ukropec et coll.* <sup>[44]</sup> ont également observé un effet bénéfique de la température (150 - 230°C) sur l'activité d'un catalyseur Pt/graphite (5% pds). La conversion de l'ammoniaque augmente de 40 à 90% sous 15 bar de pression d'air. La sélectivité en diazote croit parallèlement avec la température.

- **Teneur en métal du catalyseur**

La plupart des travaux existant dans la bibliographie montre que lorsque la teneur en métal augmente, l'activité du catalyseur en conversion de l'ammoniaque augmente. Toutefois, il existe des différences quant à l'impact sur la sélectivité en diazote. En effet, *Cao et coll.* <sup>[43]</sup> et *Taguchi et coll.* <sup>[42]</sup> constatent que la sélectivité en diazote est la même quelle que soit la teneur en métal. A l'inverse, *Lousteau et coll.* <sup>[47]</sup> ont observé une diminution de la sélectivité en diazote lorsque la teneur en métal augmente. Ces différences pourraient être liées à la différence de sélectivité en diazote entre le platine et le palladium.

- **pH du milieu réactionnel**

Le pH du milieu réactionnel est un facteur clé impactant la spéciation de l'ammoniaque en solution. En effet, l'ammoniaque est présent majoritairement sous la forme moléculaire NH<sub>3</sub> à pH > pKa (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> = 9,5) et sous forme d'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> à pH < pKa.

Lousteau et coll. [47] ont étudié l'impact du pH du milieu réactionnel sur l'oxydation de l'ammoniaque en ajustant le pH à 2,5, 4,7, 6,5 et 11. L'activité du catalyseur augmente fortement à pH basique et l'ammoniaque est totalement converti après 10 minutes de réaction. Une accumulation des ions nitrites est toutefois observée à pH 11. La sélectivité en diazote est plus élevée à pH 4,7 qu'à pH 11 car il n'y a pas de nitrite ni de nitrate formé dans ces conditions.

Cao et coll. [43] et Qin et coll. [41] ont également observé que la réaction est plus rapide à pH > 10.

#### – Pression partielle en oxygène

L'effet de la pression partielle en oxygène a été étudié dans la plupart des travaux en faisant varier le rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  par rapport à la stœchiométrie. L'oxydation de l'ammoniaque en diazote implique un rapport stœchiométrique  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  égale à 0,75, selon l'équation (5).



Qin et coll. [41] ont observé que la conversion de l'ammoniaque augmente de 15 à 99 % lorsque la pression partielle en oxygène augmente de 5 à 15 bar ( $n_{O_2}/n_{NH_3}$  de 2 à 2,4) en présence de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% pds) à 200°C. Une accumulation des nitrates est observée en fin de réaction.

Lousteau et coll. [47] ont quant à eux montré une diminution de l'activité du catalyseur lorsque le rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  augmente de 0,5 à 8,9 en présence d'un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> à 200°C. L'ordre de réaction par rapport à l'oxygène est négatif, traduisant l'effet inhibiteur de ce dernier. La sélectivité en diazote augmente quant à elle lorsque la teneur en oxygène dans le milieu réactionnel est abaissée.

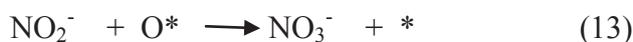
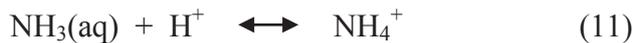
Ukropec et coll. [44] ont constaté qu'un accroissement du rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  de 0,4 à 0,7 entraîne la désactivation du catalyseur Pt/graphite (5% pds) à 171°C. La conversion de l'ammoniaque chute de 40 à 19% et la sélectivité en nitrite augmente de 0 à 8%.

*A l'issu de toutes ces observations, il est possible de conclure pour les catalyseurs à base de métaux nobles qu'une température élevée, supérieur à 200°C, est nécessaire pour activer le catalyseur et accroître parallèlement sa sélectivité en diazote. L'augmentation de la teneur en métal, si elle permet de favoriser l'oxydation de l'ammoniaque, peut également impacter négativement la sélectivité en diazote selon la nature du catalyseur. La forme moléculaire,*

$NH_3$ , est plus réactive que l'ion ammonium. Les différences de sélectivité observées entre différentes formulations catalytiques apparaissent liées aux mécanismes réactionnels de l'oxydation de l'ammoniaque. Enfin, un excès en oxygène est défavorable à l'activité du catalyseur et favorisent la formation de  $NO_2^-$  et  $NO_3^-$  en détriment du diazote.

• **Mécanismes de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque**

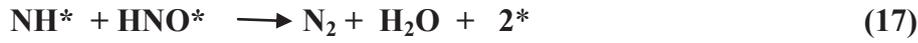
Lee et coll. [48] ont proposé un modèle de mécanisme réactionnel décrivant la réaction d'oxydation du chlorure d'ammonium ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) en présence d'un catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> (3% pds) à 200°C et sous 5 bar de pression partielle d'oxygène. Après 5 heures de réaction, ils observent une disparition totale des nitrites, une accumulation des nitrates dans le milieu réactionnel et une diminution du pH de 12 à 3. Les étapes élémentaires sont présentées comme suit :



Lee et coll. expliquent quant à eux la formation des ions nitrites par la dissociation en phase liquide de l'acide nitreux (10). Ce dernier serait produit par réaction de surface entre NHO\* et O\* (9). Ils suggèrent également l'existence d'une réaction de rétro-dismutation entre les nitrites et les ions ammonium (12) pour former le diazote. Les nitrates sont formés par oxydation des nitrites par l'oxygène adsorbé (13).

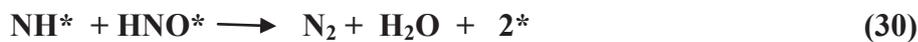
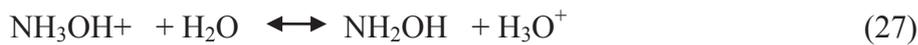
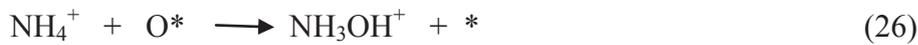
Le mécanisme proposé par Qin et coll. [41] montre des étapes similaires de formation des intermédiaires adsorbés NH\* et HNO\* à celles proposées par Lee et coll. :

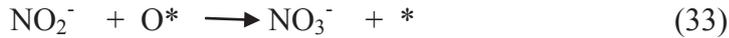
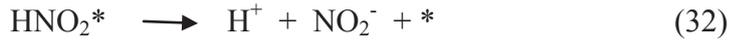




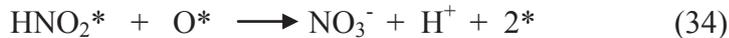
Toutefois, pour ces auteurs, la formation du diazote (17) serait le résultat d'une réaction de surface entre deux intermédiaires adsorbés sur la surface du catalyseur  $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les nitrites sont formés par dissociation de l'acide nitreux adsorbé (18 et 19). Les nitrites s'oxydent en nitrates par l'oxygène adsorbé (20).

Le mécanisme proposé par *Barbier. Jr et coll.* <sup>[45]</sup> propose une étape de formation de diazote se déroulant en phase gaz (21-23). Le mécanisme fait apparaître la formation d'hydroxylamine (27). Les autres étapes de formation du diazote, des nitrites et des nitrates sont similaires à celles proposées par *Qin et coll.* <sup>[41]</sup>.





Les travaux de *Lousteau et coll.* [46] sont venus confirmer la possibilité d'une réaction de rétro-dismutation entre les ions ammoniums et nitrites pour conduire sélectivement à la formation de diazote. En effet, pour les catalyseurs Pt, Pd, Ir ou Rh supportés sur  $\text{TiO}_2$ , le rapport entre les vitesses initiales de formation des nitrates et de disparition des nitrites est inférieur à 1. Ce résultat montre que l'oxydation des nitrites n'est pas totale en nitrate. A partir du bilan azote, il est prouvé qu'aucun produit azoté autre que les ions ammoniums, nitrites et nitrates n'est présent en phase liquide. Cet autre produit de réaction serait donc obligatoirement présent en phase gaz. Ces auteurs font l'hypothèse qu'il s'agit de diazote formé par une réaction de rétro-dismutation entre l'ammoniaque et les nitrites. D'autre part, il est observé que la formation des nitrites se produit essentiellement dans la gamme de pH 9-10 et qu'en dessous de pH 6-7, aucun nitrite n'est plus détecté en phase liquide. L'accumulation des nitrates s'accompagne quant à elle d'un abaissement du pH à 2-3. Il a alors été proposé une oxydation de l'acide nitreux adsorbé par l'oxygène adsorbé conduisant à la production de nitrates et à la libération de protons, entraînant une acidification du milieu :



*A partir de toutes ces propositions de mécanismes, il apparait que :*

*- La formation du diazote pourrait résulter de trois réactions : une réaction du surface entre les intermédiaires adsorbés  $\text{NH}^*$  et  $\text{HNO}^*$ , une réaction de dismutation entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_2^-$  et une réaction en phase gaz entre  $\text{NH}_3$  (gaz) et  $\text{O}_2$  (gaz) ;*

*- L'intermédiaire  $\text{HNO}^*$  jouerait un rôle majeur. En interagissant avec l'oxygène adsorbé  $\text{O}^*$ , il conduirait à la formation d'acide nitreux et par réaction avec un second intermédiaire  $\text{HN}^*$  le diazote serait produit;*

*- L'acidification du milieu réactionnel résulterait de la dissociation de l'acide nitreux en nitrites et protons  $\text{H}^+$ .*

Toutes ces observations seront utiles à l'interprétation de nos résultats et pour mener une étude comparative lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux de transition.

#### **I.4.2 OVHC de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base de métaux de transition**

En 1985, *Imamura et coll.*<sup>[49]</sup> ont testé différents oxydes mixtes à base de cobalt, manganèse, cérium et/ou bismuth dans l'OVHC de l'ammoniaque. Les résultats obtenus montrent que :

- Le catalyseur Co/Bi est actif dans l'oxydation de l'ammoniaque ( $1\text{g L}^{-1}$ ) à  $263^{\circ}\text{C}$  et sous 10 bar de pression d'oxygène. L'activité maximale est obtenue pour un rapport molaire Co/Bi égale à 97:3. En revanche, l'activité est quasiment nulle à pH acide. L'addition de petites quantités (3 mol. %) de lanthanide (Ce, Gd, Ho et Yb) permet d'augmenter encore l'activité de l'oxyde mixte Co/Bi. Une augmentation de la quantité de Gd, Ho et Yb au-delà de 3 mol. % n'entraîne toutefois aucune amélioration supplémentaire. L'oxydation de l'ammoniaque est à son maximum quand la fraction molaire en cérium est comprise entre 7 et 15%. La conversion de l'azote total (TN) peut alors atteindre 45%. En revanche, l'augmentation de la teneur en Bi dans le ternaire Co/Bi/Ce a un effet négatif sur les performances catalytiques.
- L'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  est le plus performant des oxydes de métaux de transition simple (16% d'abattement de l'azote total). Les catalyseurs mixtes Mn/Ce (80/20) ont une activité encore plus importante que celle des catalyseurs Co/Ce. L'élimination de l'azote total atteint 70% après une heure de réaction à  $263^{\circ}\text{C}$  sous 10 bar de pression partielle d'oxygène. L'analyse du milieu réactionnel en fin de réaction montre que la sélectivité en nitrates est de 7%. Les nitrites sont très peu présents en phase aqueuse ( $< 1\text{ ppm}$ ). L'analyse de la phase gaz montre que la formation de NO et  $\text{NO}_2$  est totalement négligeable. L'ammoniaque s'oxyde donc majoritairement en  $\text{N}_2$  en présence du catalyseur Mn/Ce (80/20).

Plus récemment, *Chakchouk et coll.*<sup>[50]</sup> ont également utilisé un catalyseur de type oxyde mixte à base de manganèse et de cérium pour l'oxydation d'une solution d'ammoniaque à  $2\text{ g L}^{-1}$ . La conversion de l'ammoniaque atteint 70% après une heure de réaction à  $260^{\circ}\text{C}$  et en présence de  $2,75\text{ g L}^{-1}$  d'oxygène. La sélectivité en diazote est alors de 65% (produit

majoritaire). Après 4 heures, la conversion d'ammoniaque est quasi-totale (91%) avec une sélectivité de 91% en diazote. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Oxydation d'une solution d'ammoniaque ( $C_0 = 2 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH_i = 10,5$ ) en présence d'un catalyseur Mn/Ce<sup>[50]</sup>

T (°C)	Temps de réaction (heure)	Conversion de NH <sub>3</sub> (%)	S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	SNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	SN <sub>2</sub> (%)
200	1	22	45	23	32
260	1	66	2	0	98
260	4	91	0	0	100

Ces travaux ont été poursuivis par *Deiber et coll.*<sup>[51]</sup>. Ils montrent qu'une augmentation de la quantité de catalyseur introduit dans le réacteur, de 1,55 à 6,66 g L<sup>-1</sup>, tout en maintenant tous les autres paramètres opératoires constants, s'accompagne d'une augmentation de la conversion. En faisant varier la concentration initiale en ammoniaque et en supposant que l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'ammoniaque est égal à 1, les auteurs concluent que la constante de vitesse apparente est égale à 0,0162 min<sup>-1</sup>.

La stabilité du catalyseur a également été évaluée par des essais de recyclage. La réutilisation du même catalyseur pour des réactions successives montre une perte progressive de l'activité (Tableau I.5). Cela se traduit par la diminution de la constante de vitesse apparente et par un abaissement de la sélectivité en N<sub>2</sub>. Les auteurs expliquent ce résultat par un changement de la structure du catalyseur du fait de la mobilité de l'oxygène du catalyseur.

Tableau I.5: Stabilité du catalyseur Mn/Ce dans l'OVHC de l'ammoniaque (4g L<sup>-1</sup>) à 260°C en présence de 2,75 g L<sup>-1</sup> d'oxygène<sup>[51]</sup>

Catalyseur	Conversion de N-NH <sub>3</sub> (%)	S N-N <sub>2</sub> (%)	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
neuf	60	60	0,0162
1 <sup>er</sup> recyclage	26	25	0,0053
2 <sup>ème</sup> recyclage	25	26	0,0047

*Qin et coll.*<sup>[41]</sup> ont quant à eux mené une étude comparative entre différents catalyseurs à base de métaux de transition, avec un catalyseur Mn/CeO<sub>2</sub> (inspiré des travaux d'*Imamura et coll.*), préparé par coprécipitation et des catalyseurs à base de Cr, Fe, Co, Ni ou Mo supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3% pds) préparés par imprégnation. Les résultats obtenus après deux heures de réaction à 230°C sous 3 bars de pression partielle d'oxygène sont présentés dans le tableau I.6. Les catalyseurs à base de manganèse et de chrome sont très peu actifs et leur sélectivité en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est importante. Le cobalt et le nickel sont également peu actifs mais ils sont bien plus sélectifs en N<sub>2</sub>. En revanche, le catalyseur molybdène permet d'atteindre une conversion de 81% et une sélectivité en diazote de 76%.

*Tableau I.6: Oxydation d'une solution d'ammoniaque (C<sub>0</sub> = 1,5 g L<sup>-1</sup>) en présence de catalyseurs à base de métaux de transition à 230°C et sous 3 bar d'oxygène*<sup>[41]</sup>

Catalyseur	Conversion de NH <sub>3</sub> (%)	SN <sub>2</sub> (%)	SNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)
Mn/CeO <sub>2</sub>	17,2	1,8	98,2
Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	4,7	95,3
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	63,7	36,3
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,3	95,4	4,6
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,1	86,2	13,8
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,3	75,7	24,3

Indépendamment, *Cao et coll.*<sup>[43]</sup> ont réalisé des essais en partant du sulfate d'ammonium (1 g L<sup>-1</sup>, pH = 12). Les tests sont réalisés dans un réacteur batch de 2 L, à 230°C, sous 4 bar d'oxygène et en présence de différents catalyseurs à base de métaux de transition (5% pds) supportés sur charbon actif (Cu/AC, CoMo/AC), Mo/CA et Mn/CA). Ces catalyseurs présentent une très faible activité et la conversion de l'ammoniaque ne dépasse pas 20%.

*Taguchi et coll.*<sup>[42]</sup> ont également montré que les catalyseurs Cu, Co et Ni supportés sur TiO<sub>2</sub> (0,15% molaire) ne sont pas actifs dans l'OVHC du chlorure d'ammonium (1g L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 5,5). Les essais ont été réalisés dans un réacteur en verre de 250 mL, à 160°C et sous 8 bar de pression partielle d'oxygène. Après 6 heures de réaction, la diminution de la concentration en ammoniaque est de 15% quel que soit le catalyseur mais aucun produit n'a été détecté en phase liquide. Cette diminution de la concentration en ammoniaque est donc expliquée par une adsorption de l'ammoniaque à la surface de TiO<sub>2</sub>.

Hung et coll.<sup>[52,53]</sup> ont étudié un catalyseur composite à base de cuivre, de lanthane, et de cérium (Cu-La-Ce) (7 :2 :1). Il est préparé par coprécipitation, puis calciné à 500°C. Après 3 heures de réaction à 200°C sous 40 bar de pression partielle d'oxygène, la conversion d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à 0,4 g L<sup>-1</sup> atteint 90%. La sélectivité en diazote est de 75%. Une augmentation de la température de 200 à 230°C permet d'augmenter la conversion de l'ammoniaque de 90 à 95%. En revanche, la sélectivité en diazote baisse de 75 à 57% (tableau I.7).

Tableau I.7: Effet de la température sur l'OVHC de l'hydroxyde d'ammonium (0,4 g L<sup>-1</sup>, pH=12) en présence d'un catalyseur composite Cu-La-Ce<sup>[53]</sup>

Température (°C)	Conversion de NH <sub>3</sub> (%)	Sélectivité (%)	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>
273	95	43	57
200	90	25	75
150	72	23	77

Hung et coll.<sup>[54]</sup> ont également étudié un catalyseur à base de cuivre supporté sur fibres de charbon actif (CuO/FCA) préparé par imprégnation à humidité naissante et calciné à 300°C. La conversion de l'ammoniaque (C<sub>0</sub>= 0,4 g L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 12) à 190°C et sous 30 bar de pression d'oxygène atteint 90% et la sélectivité en diazote est de 80%. La conversion de l'ammoniaque diminue de 90 à 55% lorsque la concentration initiale en ammoniaque augmente de 0,2 à 1 g L<sup>-1</sup>. Les effets de la teneur massique en Cu et de la pression partielle en oxygène sur l'OVHC de l'ammoniaque ont également été étudiés :

- une augmentation de la teneur massique en cuivre de 5 à 25 % pds permet d'augmenter la conversion de l'ammoniaque mais elle s'accompagne d'une diminution de la sélectivité en diazote.
- l'augmentation de la pression partielle en oxygène permet d'améliorer le taux de conversion de l'ammoniaque de 70 à 90% mais elle favorise la formation de produits non désirés tels que NO<sub>2</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Une désactivation du catalyseur est encore observée après 12 heures de réaction. Celle-ci s'explique par une suroxydation de la phase active CuO.

*Kaewpuang-Ngam et coll.*<sup>[55]</sup> ont étudié l'efficacité de différentes phases de Ni supportées sur alumine (20% pds). Aucun changement de la phase active n'est détecté après réaction. Toutes les phases obtenues à l'issue de la synthèse (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiO) sont stables dans les conditions de la réaction (230°C, 4 bar de pression partielle d'oxygène). Le catalyseur NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est plus actif que NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La conversion n'excède toutefois pas 21% après 2 heures de réaction (Tableau I.8). Tous les catalyseurs sont sélectifs en diazote (> 90%).

*Tableau I.8: Effet du prétraitement du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20% pds) dans l'OVHC de l'hydroxyde d'ammonium (1,5 g L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 12)*<sup>[55]</sup>

Prétraitement	BET (m <sup>2</sup> /g)	Composition de la phase active		Conversion de (NH <sub>3</sub> ) (%)	Sélectivités (%)		
		Avant réaction	Après réaction		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>2</sub>
Calcination à 900°C	84	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	21,1	1,0	0,4	90,8
Calcination à 500°C	90	NiO, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9	4,8	1,2	92,7
Reduction à 500°C	73	Ni, NiO, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7	10,9	2,7	86,4

*Kaewpuang-Ngam et coll.*<sup>[56]</sup> ont aussi testé divers métaux de transition, tels que Cu, Co, Fe, Mn et Ni supportés sur alumine. L'OVHC du chlorure d'ammonium (C<sub>0</sub> = 1,5 g L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 12) est étudiée à 230°C sous 20 bar de pression d'air. Après deux heures de réaction, 50% de l'ammoniaque est converti et la sélectivité en diazote est quasi-totale en présence d'un catalyseur Cu-Al-O. Les autres catalyseurs sont moins actifs (Mn > Fe > Co > Ni) (Tableau I.9). La surface spécifique n'apparaît pas comme un paramètre clé. Tous les catalyseurs sont sélectifs en diazote (>87%), à l'exception du catalyseur Mn-Al-O qui favorise la formation de N<sub>2</sub>O (56%).

Tableau I.9 : OVHC de chlorure d'ammonium ( $C_0 = 1,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $pH_i = 12$ ) à  $230^\circ\text{C}$ , sous 20 bar de pression d'air et en présence de différents catalyseurs à base de métaux de transition

Catalyseur	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Conversion de ( $\text{NH}_3$ ) (%)	Sélectivités (%)			
			$\text{N}_2$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{N}_2\text{O}$
<b>Mn-Al-O</b>	37	31,9	38,7	3,3	1,9	56,1
<b>Fe-Al-O</b>	19	25,1	99,6	0,1	0,3	0
<b>Ni-Al-O</b>	117	15,0	86,9	2,7	0,8	9,6
<b>Co-Al-O</b>	52	22,3	99,6	0,1	0,3	0
<b>Cu-Al-O</b>	60	51,1	99,9	0	0,1	0

Une étude complémentaire a montré que l'activité du catalyseur à base de Cu dépend de la méthode de préparation du catalyseur (co-précipitation, imprégnation). Le catalyseur préparé par co-précipitation, contenant deux phases ( $\text{CuO}$  et  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ), est plus actif et sélectif en diazote qu'un catalyseur ne contenant que l'une de ces deux phases.  $\text{CuO}$  favorise la réaction d'oxydation de l'ammoniaque alors que la phase  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  serait nécessaire pour stabiliser le catalyseur.

*Les catalyseurs supportés à base de métaux de transition sont actifs dans l'OVHC de l'ammoniaque. Dans ce cas, l'oxydation de l'ammoniaque et la sélectivité en diazote sont très fortement influencées par la formulation du catalyseur (phase active, support, méthode de préparation...). Toutefois, la température, la teneur en métal et la pression partielle en oxygène ont vraisemblablement également une influence, même si aucune étude complète et systématique n'est décrite dans la bibliographie. Une température plus élevée encore que pour les catalyseurs à base de métaux nobles est nécessaire pour activer ces catalyseurs. La diversité des catalyseurs utilisés et l'absence d'une étude paramétrique détaillée ne permettent pas d'avoir une information complète sur l'impact des conditions opératoires. De plus, aucune proposition de mécanisme réactionnel en présence de catalyseurs à base de métaux de transition supportés n'est disponible dans la bibliographie.*

## **I.5 Les matériaux catalytiques**

Le développement de catalyseurs actifs, sélectifs et stables pour les réactions d'oxydation en voie humide en température et sous pression est un défi important. Les oxydes de métaux de transition possèdent des propriétés redox qui peuvent être intéressantes et modulables. Ils peuvent notamment stabiliser différents états d'oxydation pour un même élément et peuvent subir de multiples cycles d'oxydation-réduction en cours de réaction. Les matériaux à base d'oxydes de manganèse et de cérium, en particulier, ont été largement utilisés en dépollution de l'air et de l'eau, notamment pour l'oxydation des composés organiques volatils <sup>[57-62]</sup>, pour l'oxydation du phénol <sup>[63,64]</sup>, pour l'ozonation des composés organiques dans l'eau <sup>[65]</sup> et pour la réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote <sup>[66,67]</sup>. Ils sont également utilisés comme électrolyte solide dans les piles à combustible de type Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) <sup>[68,69]</sup>.

### **I.5.1 Oxydes de manganèse**

Le manganèse possède plusieurs états d'oxydation allant de (+I) à (+VII). Il existe différents oxydes de manganèse, les plus connus étant :

- Le dioxyde de manganèse (+IV). Il existe sous plusieurs formes cristallographiques, généralement construite à partir d'octaèdres  $MnO_6$ . La phase la plus stable est la pyrolusite ( $\beta$ - $MnO_2$ ).
- L'oxyde de manganèse  $Mn_2O_3$ . Il cristallise sous forme bixbyite, de structure cubique.
- L'oxyde  $Mn_3O_4$  (hausmannite). C'est une structure spinelle, contenant deux états d'oxydation du manganèse (+II) et (+III).
- Le monoxyde de manganèse ( $MnO$ ). Il existe sous forme manganosite, de structure cubique.
- Enfin,  $\gamma$ -  $MnOOH$  une forme hydratée de l'oxyde de manganèse, appelée manganite. Elle est obtenue par dégradation d'un oxyde en conditions hydrothermales.

Les oxydes de manganèse ont été largement étudiés comme catalyseurs dans des réactions d'oxydation des composés organiques volatils ainsi que dans des réactions de réduction sélective des  $NO$ <sup>[70,71]</sup>. Ils ont également été évalués aussi comme catalyseurs dans l'oxydation en voie humide de plusieurs composés organiques comme l'aniline, le phénol, le formaldéhyde ou encore le  $\beta$ -naphthalène <sup>[72-75]</sup>.

*Kim et coll.* [70] ont étudié la réduction des oxydes d'azote (500 ppm NO ou 250 ppm NO<sub>2</sub> et NO) par NH<sub>3</sub> (500ppm) à 250°C sur un catalyseur Mn/TiO<sub>2</sub> préparé par voie sol/gel ou par imprégnation à humidité naissante. Le catalyseur Mn/TiO<sub>2</sub> (30%. pds) préparé par voie sol/gel permet une conversion des NO<sub>x</sub> de 90%. Lorsque la teneur en Mn augmente, l'activité du catalyseur augmente également. Le catalyseur Mn/TiO<sub>2</sub> (13%. pds) préparé par imprégnation conduit à une conversion des NO<sub>x</sub> inférieure de l'ordre de 65%. Dans ce cas, l'activité du catalyseur diminue quand la teneur en manganèse augmente.

*Kapteijn et coll.* [76] ont étudié la réduction sélective des oxydes d'azote en présence d'oxydes de manganèse non supportés. MnO<sub>2</sub> permet une conversion totale des oxydes d'azote à 177°C. L'activité de ces oxydes et leur sélectivité en diazote dépendent de l'état d'oxydation du manganèse. En effet, MnO<sub>2</sub> montre une activité, exprimée par unité de surface, plus élevée alors que Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est lui le plus sélectif en diazote à 177°C. L'activité de ces catalyseurs dans la réduction des oxydes d'azote est influencée par la quantité d'oxygène de surface, qui diminue lorsque l'état d'oxydation du manganèse passe de Mn (+IV) à Mn (+II).

*Tang et coll.* [77] ont constaté, quant à eux, que les oxydes de manganèse MnO<sub>x</sub> amorphes préparés par un procédé de réaction en phase solide (SP, 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) ou encore par coprécipitation (CP, 96 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) présentaient une activité plus élevée dans la réduction des oxydes d'azote à basse température (70% de conversion à 50°C) par rapport aux oxydes de manganèse fortement cristallisés préparés en présence d'acide citrique (CA, 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (2% de conversion à 50°C). A 150°C, tous les catalyseurs permettent d'atteindre une conversion supérieure à 98%.

*Tian et coll.* [78] ont comparé les performances de différentes morphologies de MnO<sub>2</sub> (nanotubes, nanoparticules, cylindriques) dans la réduction des NO<sub>x</sub> par NH<sub>3</sub> à basse température. Les particules cylindriques sont plus actives entre 250 et 300°C (98% de conversion) du fait notamment d'une forte adsorption de l'ammoniac.

*Il apparaît clairement que les catalyseurs à base des oxydes de manganèse sont actifs dans la réduction sélective des NO<sub>x</sub> par l'ammoniaque à faible température. Deux modèles de mécanisme réactionnel principaux ont été proposés dans la bibliographie [71] pour décrire la réaction de réduction sélective des NO<sub>x</sub> par l'ammoniaque. Pour le mécanisme de type Eley-Rideal (E-R), les chercheurs suggèrent que l'ammoniaque est adsorbé en surface du catalyseur, conduisant à la formation d'une espèce NH<sub>2</sub>\* qui réagirait avec NO pour former le diazote. Dans le cas du mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (L-H), l'oxygène*

présent dans le mélange gazeux est impliqué. Une molécule d'oxygène adsorbé interagit avec NO pour former une espèce  $\text{NO}_2^-*$  adsorbée. Elle conduirait à la production d'azote par réaction avec un second intermédiaire  $\text{NH}_2^-*$ . Kijlstra et coll. <sup>[78]</sup> ont proposé un mécanisme réactionnel pour la réduction sélective des NOx par l'ammoniacque en présence d'un catalyseur  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  impliquant les deux modèles (E-R) et (L-H). Ils suggèrent que  $\text{NH}_2^-*$  adsorbés sur les sites actifs du catalyseur pourrait réagir avec NO par un mécanisme E-R puis réagir avec un intermédiaire nitrite adsorbé à la surface des catalyseurs par un mécanisme L-H.

Garcias et coll. <sup>[74]</sup> ont testé dans l'oxydation de composés organiques volatils (VOC) des oxydes de manganèse préparés par diverses méthodes de synthèse (calcination, nanomoulage, template organique) et calcinés à différentes températures (300, 500 et 600°C). L'oxyde de manganèse préparé par nanomoulage est le plus actif dans l'oxydation du naphthalène à faible température.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  calciné à plus haute température est plus actif que  $\text{MnO}_2$ . La nature des espèces présentes en surface des catalyseurs  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  semble être l'un des facteurs les plus importants contrôlant leur activité dans l'oxydation totale du naphthalène.

Zeng et coll. <sup>[80]</sup> ont essayé différents oxydes de métaux de transition (Mn, Co, Fe, Ce) supportés sur  $\text{TiO}_2$  dans l'oxydation du benzène. Une série de catalyseurs  $\text{MnO}_x / \text{TiO}_2$  avec différentes teneurs massiques en manganèse (1-20% pds) a été également préparée. Les catalyseurs à base d'oxydes de manganèse ( $\sim 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) sont les plus actifs à basse température. Pour une teneur en manganèse supérieure à 5% pds, le manganèse est détecté sous forme  $\text{MnO}_2$ . Le catalyseur à 20% pds en manganèse est formé de deux phases :  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . L'activité catalytique augmente lorsque la teneur en manganèse est supérieure à 5% pds.

*A partir de tous ces travaux, il apparaît clairement que les oxydes de manganèse sont actifs dans l'oxydation ou la réduction de différents polluants. La formulation catalytique, la méthode de synthèse, la température de calcination, les propriétés texturales et structurales de l'oxyde influent sur les performances catalytiques.*

### **I.5.2 Dioxyde de cérium**

Le dioxyde de cérium a été largement étudié comme support, mettant notamment à profit sa capacité à améliorer le transfert de l'oxygène depuis le milieu réactionnel vers le site actif dans les réactions d'oxydation catalytiques.

L'application bien connue de la cérine dans les convertisseurs catalytiques de type trois voies (TWC) pour l'oxydation du CO et des hydrocarbures (HC) et la réduction des NO<sub>x</sub> met à profit la facilité du « basculement » du degré d'oxydation entre Ce<sup>4+</sup> et Ce<sup>3+</sup> en fonction du milieu environnant <sup>[81,82]</sup>. La cérine a également été utilisée comme support de catalyseurs dans l'oxydation en voie humide catalytique des composés organiques (acide acétique, phénol) <sup>[83,84]</sup> ou de l'ammoniaque <sup>[45,49]</sup>.

### **I.5.3 Oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium**

*Liao et coll.* <sup>[57]</sup> ont évalué les performances dans l'oxydation du toluène de catalyseurs mixtes oxydes de manganèse et de cérium de différentes compositions (Mn<sub>x</sub>-Ce<sub>(1-x)</sub>-O). Les oxydes ont été préparés par co-précipitation. Leur surface spécifique augmente avec la teneur en cérium. Les catalyseurs mixtes sont beaucoup plus actifs que les oxydes de manganèse et de cérium pris séparément. Le catalyseur Mn<sub>0,85</sub>Ce<sub>0,15</sub>O<sub>2</sub> permet d'oxyder totalement le toluène à basse température. Sa surface spécifique est toutefois plus faible que celle des catalyseurs à faible teneur en manganèse. L'activité catalytique est ainsi attribuée à une fraction plus importante de manganèse à l'état d'oxydation +IV (XPS) ainsi qu'à la présence de lacunes d'oxygène.

*Tang et coll.* <sup>[60]</sup> ont montré que l'oxyde mixte de manganèse et de cérium est très actif et stable dans l'oxydation complète du formaldéhyde. Le catalyseur préparé par un procédé de coprécipitation modifié et calciné à 500°C présente une activité catalytique beaucoup plus élevée que celle des catalyseurs préparés par voie sol-gel ou par coprécipitation classique. Ces différences d'activité des catalyseurs sont expliquées par des différences d'ordre texturales et structurales (phase cristalline du manganèse, composition de surface en manganèse et en oxygène, réductibilité du catalyseur...) telles que mises en évidence par caractérisation DRX, XPS et TPR.

*Imamura et coll.* <sup>[85]</sup> ont étudié l'influence de la cérine sur les performances de l'oxyde de manganèse dans l'oxydation de CO. L'existence d'une synergie entre les deux phases oxydes de manganèse et de cérium a été mise en évidence en comparant l'activité catalytique de

l'oxyde mixte Mn-Ce-O avec celles des oxydes  $\text{MnO}_x$  et  $\text{CeO}_2$  pris séparément. Ils observent que le catalyseur Mn/Ce (95/5) est plus actif dans l'oxydation de CO que les oxydes simples et que la réaction se produit à plus basse température. Le catalyseur Mn/Ce (95/5), pour lequel la valence du Mn à faible température est plus élevée, et pour lequel une plus grande quantité d'oxygène est directement disponible, présente une activité plus élevée. Les auteurs suggèrent que l'oxyde de cérium permet l'activation de l'oxygène et son transfert vers l'oxyde manganèse qui peut alors catalyser l'oxydation de CO.

Tang et coll. [86] ont confirmé cette synergie dans le cas de l'oxydation du formaldéhyde. Un mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles d'oxydo-réduction concertés faisant intervenir les couples  $\text{Mn}(+IV)/\text{Mn}(+III)$  et  $\text{Ce}(+IV)/\text{Ce}(+III)$  a été proposé :

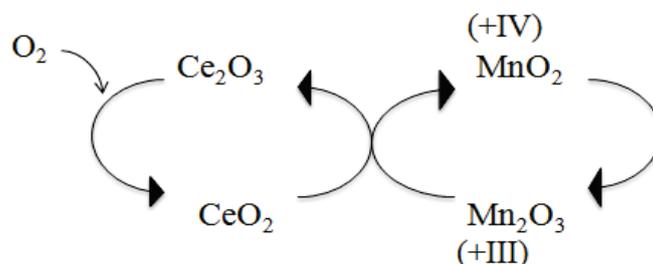
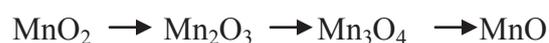


Figure I.3 : Mécanisme d'activation et de transfert de l'oxygène au travers de cycles redox  $\text{Mn}(+IV)/\text{Mn}(+III)$  et  $\text{Ce}(+IV)/\text{Ce}(+III)$

#### I.5.4 Caractérisation des oxydes de manganèse

- **Réduction en Température Programmée (RTP)**

D'après Kapteijn et coll. [76], la réduction des oxydes de manganèse peut être décrite par les processus successifs suivants:



Kapteijn et coll. [76] et Stobbe et coll. [87] ont décrits les profils de réduction en température programmée sous hydrogène de différents oxydes de manganèse non supportés préparés par différentes méthodes (imprégnation, calcination, prétraitement, co-précipitation...). Les caractéristiques de ces oxydes et les températures au maximum de chacun des pics de réduction sont rassemblées dans le tableau I.10. Il apparaît notamment que les températures de réduction sont d'autant plus faibles que la surface spécifique est grande. Par ailleurs, en

comparant les différents oxydes de manganèse, il apparaît que la température de réduction des états d'oxydation les plus élevés du manganèse se fait à plus basse température. Les propriétés structurales des catalyseurs, notamment leur état de division, influenceraient également la réductibilité des oxydes.

*Tableau I.10 : Caractéristiques des oxydes de manganèse et températures au maximum des pics de réduction*

Oxyde de manganèse	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	T <sub>max</sub> (°C)			Références
<b>MnO<sub>2</sub></b>	12	352	387		[75]
	10	327	377	447	
	82	227	257	367	
	0,3	350	500		[85]
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	51	307	397		[75]
	5	297	447		[85]
	26	200	400		
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	3	467			[75]
	8	437,5			[85]
	1	475			
<b>Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub></b>	52	257	277	367	[75]

Pour les catalyseurs à base d'oxydes de manganèse supportés, les profils de réduction en température sous hydrogène laissent généralement apparaître deux domaines de température distincts : une région à basse température (150 – 450°C) et une région à plus haute température (450 – 600°C). Divers auteurs ont étudiés la réduction en température programmée des oxydes mixtes manganèse-cérine. Globalement, le domaine basse température correspond à la réduction de MnO<sub>2</sub> en Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Dans certains cas, il est difficile de distinguer ces deux dernières vagues de réduction. La région à haute température correspond quant à elle à la réduction de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en MnO (Tableau I.12). Il apparaît toutefois que les températures au maximum des pics de réduction varient beaucoup d'un catalyseur à l'autre. La formulation du catalyseur (méthode de préparation, prétraitement, teneur en manganèse), la surface spécifique, les propriétés structurales sont à l'origine de ces différences.

Tableau I.12 : Températures au maximum des pics de réduction des oxydes mixtes manganèse-cérium

Pic de réduction	Réaction de réduction	T <sub>max</sub> (°C)	Référence
1 <sup>er</sup> pic de réduction	MnO <sub>2</sub> → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	320	[88]
		295	
		216	[89]
		175	[57]
		370	[90]
2 <sup>ème</sup> pic de réduction	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	420	[88]
		400	
		276	[89]
		230	[57]
		450	[90]
3 <sup>ème</sup> pic de réduction	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → MnO	470	[88]
		460	
		404	[89]
		404	[57]
		525	[90]

- **Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)**

Dans la bibliographie, il est unanimement reconnu que l'interprétation des spectres XPS du manganèse est extrêmement difficile. Les énergies des liaisons des électrons émis par les ions Mn(+II), Mn(+III) et Mn(+IV) sont très proches. L'écart énergétique entre les différentes contributions ne dépasse pas 2 eV. De plus des satellites sont présents pour chacun des états d'oxydation du manganèse, rendant la décomposition des spectres extrêmement délicate, tout particulièrement pour les électrons Mn2p.

De nombreux auteurs <sup>[91-94]</sup> se sont donc basés sur la position en énergie de liaison du maximum du pic principal et sur les écarts énergétiques entre les orbitales Mn 2p<sub>1/2</sub> et Mn 2p<sub>3/2</sub> pour les comparer avec les données disponibles dans la base de données du NIST <sup>[95]</sup>. Les écarts énergétiques ΔE (Mn2p) pour les oxydes MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO sont de 11,4, 11,8, 11,8 et 12,2eV, respectivement.

En géochimie, *Nesbitt et coll.* <sup>[96-99]</sup> ont proposé un modèle de décomposition des spectres basé sur des multiplets pour chacun des états d'oxydation du manganèse. Leur études ont porté sur un film de birnessite synthétique (MnO<sub>2</sub>). Gupta et coll. <sup>[100]</sup> ont en effet été les premiers à réaliser des calculs pour déterminer les paramètres des multiplets utiles à la

décomposition du photo-pic Mn 2p<sub>3/2</sub> pour chaque état d'oxydation du manganèse en utilisant des fluorures. Leur procédure de décomposition comprend de multiples étapes: (i) sélection du nombre minimal de multiplets, séparés par environ 1 - 2 eV, permettant de décrire chaque profil ; (ii) optimisation des profils, en imposant la même largeur à mi-hauteur (FWHM), et des intensités pour chacun des multiplets et (iii) adaptation du rapport Gaussien/Lorentzien pour tous les multiplets. *Nesbitt et coll.* [96] ont repris les calculs de *Gupta et coll.* [100] en ajustant les énergies de liaison (0,5 à 1 eV), la largeur à mi-hauteur (0,05 – 0,15 eV) et le rapport Gaussien/Lorentzien (70 % Gaussien) pour chaque multiplet pour décrire au mieux les photo-pics de la birnessite. Ils concluent que la birnessite est constituée de 70% de Mn(+IV), 25% de Mn(+III) et 5% Mn(+II). Les paramètres de déconvolution des spectres sont regroupés dans le tableau I.13.

A notre connaissance, cette approche utilisant des multiplets n'a jamais été appliquée par les chimistes pour l'exploitation des spectres XPS des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse.

Tableau I.13 : Paramètres de décomposition des spectres XPS de la birnessite [96]

Multiplets	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Intensité du pic (%)
<b>Paramètres (Mn2p<sub>3/2</sub>) de Mn(+II)</b>			
Mn(+II)	639,75	1,15	100
Mn(+II)	640,95	1,15	71
Mn(+II)	641,75	1,15	42
Mn(+II)	642,65	1,15	30
Mn(+II)	644,15	1,15	30
<b>Paramètres (Mn2p<sub>3/2</sub>) de Mn(+III)</b>			
Mn(+III)	640,65	1,15	100
Mn(+III)	641,35	1,15	100
Mn(+III)	642,16	1,15	116
Mn(+III)	643,18	1,15	73
Mn(+III)	644,55	1,15	28
<b>Paramètres (Mn2p<sub>3/2</sub>) de Mn(+IV)</b>			
Mn(+IV)	641,90	1,15	100
Mn(+IV)	642,92	1,15	64
Mn(+IV)	643,75	1,15	32
Mn(+IV)	644,78	1,15	10
Mn(+IV)	645,80	1,15	6

Pour les oxydes de manganèse, les spectres Mn 2p ne sont donc très souvent pas suffisants pour obtenir une information claire et quantitative quant à la proportion des différents états d'oxydation du manganèse dans un échantillon. Ainsi, *Rojas et coll.* [101] ont montré que Mn(+II), Mn(+III) et Mn(+IV) ne pouvaient pas être distingués de par leur énergie de liaison

pour des échantillons de manganite de type pérovskite. Pour aller plus loin, il a été notamment proposé de s'intéresser aux photo-électrons Mn 3s <sup>[91,102,103]</sup>. Les spectres Mn 3s sont constitués d'un photo-pic dédoublé. L'écart entre les deux maxima permet de remonter à un degré d'oxydation moyen du manganèse. Cet écart énergétique ( $\Delta E_{Mn3s}$ ) augmente lorsque l'état d'oxydation du manganèse diminue. *Grzybek et coll.* <sup>[103]</sup> ont mesuré des écarts énergétiques de 5,8, 5,6, 5,3 et 4,6eV pour MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO<sub>2</sub>, respectivement. *Gao et coll.* <sup>[104]</sup> ont réalisé une étude détaillée des données présentes dans la bibliographie et en ont tiré une relation empirique (35) reliant le degré d'oxydation moyen du manganèse et l'écart entre les deux maxima du photo-pic Mn 3s :

$$\Delta E \approx 7,88 - 0,85 n \quad (35)$$

$\Delta E$  correspond à l'écart entre les deux maxima du photo-pic Mn 3s et n est le degré d'oxydation moyen du manganèse.

## **Conclusions**

Cette étude bibliographique a permis de décrire l'état de l'art en matière de traitement de l'ammoniaque pour la dépollution de l'eau. L'Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) apparaît comme une option prometteuse pour le traitement d'effluents relativement concentrés tout en recherchant une sélectivité élevée en azote moléculaire. Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés présentent une forte activité et une sélectivité en N<sub>2</sub> élevée. Ceux-ci ne sont cependant pas toujours stables, notamment si l'effluent contient des amines comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe I.3.2. Une désactivation sévère et irréversible peut être observée en raison de la lixiviation des métaux par complexation. D'autre part, leur coût élevé et leur faible disponibilité sont autant de limitations à leur utilisation extensive.

Les oxydes des métaux de transition ont également démontré une activité non négligeable dans l'oxydation de l'ammoniaque en phase liquide. Une attention particulière a été apportée aux catalyseurs manganèse-cérium. Une synergie entre ces deux éléments a été mise en évidence. L'efficacité de ce type de catalyseur s'explique par l'amélioration des processus d'activation et de transfert de l'oxygène jusqu'au site actif par le jeu de cycles redox concertés impliquant à la fois le manganèse et le cérium. Au cours de la réaction catalytique, l'oxyde de manganèse se réduit. Il peut alors être ré-oxydé au contact de la cérium. Parallèlement, l'oxyde de cérium réduit est ré-oxydé par l'oxygène du milieu réactionnel.

Les paramètres opératoires que sont la température, le pH, la pression partielle en oxygène ont un impact majeur sur l'activité des catalyseurs et sur leur sélectivité. Les travaux réalisés jusqu'alors montrent que l'oxydation en voie humide catalytique en présence d'oxydes de métaux de transition impose une température de réaction supérieure à 200°C, un pH basique et un temps de réaction relativement long. Toutefois, la bibliographie ne contient que très peu d'études paramétriques complètes. La compréhension du mécanisme de la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence ce type de catalyseurs et la détermination des paramètres impactant la formation sélective du diazote ne sont donc que très parcellaires et partielles.

**Références bibliographique du chapitre I**

- [1] L'ammoniac, Société Chimique de France, [en ligne]  
[www.societechimiquedefrance.fr/ammoniac.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/ammoniac.html) (consulté le 16 mars 2017)
- [2] Société Chimique de France, [en ligne]  
[www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/tehn3.htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/nh3/tehn3.htm) (consulté le 16 mars 2017)
- [3] Encyclopedia Universalis [En ligne],  
[www.universalis.fr/encyclopedie/ammoniac/6utilisations/](http://www.universalis.fr/encyclopedie/ammoniac/6utilisations/) (consulté le 16 mars 2017)
- [4] inrs, base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, ammoniac et solutions aqueuses, 2007, 16.
- [5] Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer, Commissariat général au Développement durable, [en ligne]  
<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/227/0/pollution-acide.html> (consulté le 17 mars 2017)
- [6] ADEME, Les indicateurs d'impacts couramment utilisés dans l'analyse du cycle de vie : l'eau, 2014.
- [7] A. C. van Haandel, J. van der Lubbe, *Handbook of Biological Wastewater Treatment Design and Optimisation of Activated Sludge Systems*, IWA Publishing, London New York, **2012**.
- [8] M. Henze, P. Harremoës, in *Water Pollut. Microbiol.* (Ed.: R. Mitchell), John Wiley & Sons Ltd, **1978**, pp. 391–414.
- [9] France, Ministère de l'agriculture et de la forêt, Sous-direction du développement rural, *Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités*, Ministère De L'agriculture Et De La Pêche ; CEMAGREF, Paris]; Antony, **2002**.
- [10] M. Strous, E. V. Gerven, P. Zheng, J. G. Kuenen, M. S. M. Jetten, *Water Res.* **1997**, *31*, 1955–1962.
- [11] A. Mulder, A. A. van de Graaf, L. A. Robertson, J. G. Kuenen, *FEMS Microbiol. Ecol.* **1995**, *16*, 177–183.
- [12] M. Kumar, A. Daverey, J.-D. Gu, J.-G. Lin, in *Curr. Dev. Biotechnol. Bioeng.*, Elsevier, **2017**, pp. 381–407.
- [13] B. Liu, A. Giannis, J. Zhang, V. W.-C. Chang, J.-Y. Wang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2015**, *90*, 2208–2217.
- [14] N. Değermenci, O. N. Ata, E. Yıldız, *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 399–404.
- [15] L. Zhang, D. Jahng, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 536–543.
- [16] S. Başakçılardan-Kabakci, A. N. İpekoğlu, I. Talinli, *Environ. Eng. Sci.* **2007**, *24*, 615–624.
- [17] A. Hedström, L. Rastas Amofah, *J. Environ. Eng. Sci.* **2008**, *7*, 53–61.
- [18] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.* **2010**, *156*, 11–24.
- [19] I. Sancho, E. Licon, C. Valderrama, N. de Arespacochaga, S. López-Palau, J. L. Cortina, *Sci. Total Environ.* **2017**, *584–585*, 244–251.
- [20] P. C. Singer, W. B. Zilli, *Water Res.* **1975**, *9*, 127–134.

- [21] J. Hoigne, H. Bader, *Env. Sci Technol U. S.* **1978**, *12*, 79–84.
- [22] S. Ichikawa, L. Mahardiani, Y. Kamiya, *Catal. Today* **2014**, *232*, 192–197.
- [23] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O’Shea, et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349.
- [24] M. Altomare, E. Selli, *Catal. Today* **2013**, *209*, 127–133.
- [25] M. V. Dozzi, S. Brocato, G. Marra, G. Tozzola, L. Meda, E. Selli, *Catal. Today* **2017**, *287*, 148–154.
- [26] Y. Deng, C. M. Ezyske, *Water Res.* **2011**, *45*, 6189–6194.
- [27] R. . Helling, J. . Tester, *Environemental Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1319–1324.
- [28] P. A. Webley, J. W. Tester, H. R. Holgate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1745–1754.
- [29] Z. Y. Ding, L. Li, D. Wade, E. F. Gloyna, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1707–1716.
- [30] A. Pintar, *Catal. Today* **2003**, *77*, 451–465.
- [31] A. Cybulski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 4007–4033.
- [32] V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2–48.
- [33] F. Luck, *Catal. Today* **1999**, *53*, 81–91.
- [34] L. Oliviero, J. Barbier. Jr, D. Duprez, *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *40*, 163–184.
- [35] J. Barbier. Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Top. Catal.* **2005**, *33*, 77–86.
- [36] M. M. Ito, A. Kazuyuki, H. Inoue, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *27*, 894–899.
- [37] N. Grosjean, C. Descorme, M. Besson, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *97*, 276–283.
- [38] F. Schmit, L. Bois, F. Chassagneux, C. Descorme, *Catal. Today* **2015**, *258*, Part 2, 570–575.
- [39] A. Pifer, T. Hogan, B. Snedeker, R. Simpson, M. Lin, C. Shen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7485–7492.
- [40] N. Okada, Y. Nakanishi, Y. Harada, *Process for Treating Waste Water*, Google Patents, **1979**.
- [41] J. Qin, K. Aika, *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *16*, 261–268.
- [42] J. Taguchi, T. Okuhara, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, *194–195*, 89–97.
- [43] S. Cao, G. Chen, X. Hu, P. L. Yue, *Catal. Today* **2003**, *88*, 37–47.
- [44] R. Ukropec, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, R. A. van Santen, *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, *23*, 45–57.
- [45] J. Barbier. Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catal. Today* **2002**, *75*, 29–34.
- [46] C. Lousteau, M. Besson, C. Descorme, *Catal. Today* **2015**, *241*, Part A, 80–85.
- [47] C. Lousteau, Conversion de La Pollution Ammoniacale En Azote Moléculaire Par Oxydation En Voie Humide Catalytique (OVHC), Université Claude Bernard-Lyon 1, **2013**.
- [48] D. K. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 5745–5749.
- [49] S. Imamura, A. Doi, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, *24*, 75–80.
- [50] M. Chakchouk, G. Deiber, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol. U. K.* **1995**, *16*, 645–655.
- [51] G. Deiber, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Pollut.* **1997**, *96*, 311–319.
- [52] C.-M. Hung, J.-C. Lou, C.-H. Lin, *Chemosphere* **2003**, *52*, 989–995.
- [53] C.-M. Hung, *Powder Technol.* **2009**, *191*, 21–26.
- [54] C.-M. Hung, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1314–1320.

- [55] S. Kaewpuang-Ngam, K. Inazu, T. Kobayashi, K.-I. Aika, *Water Res.* **2004**, *38*, 778–782.
- [56] S. Kaewpuang-Ngam, K. Inazu, K.-I. Aika, *Res. Chem. Intermed.* **2002**, *28*, 471–477.
- [57] Y. Liao, M. Fu, L. Chen, J. Wu, B. Huang, D. Ye, *Catal. Today* **2013**, *216*, 220–228.
- [58] E. Colman-Lerner, M. A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, *J. Rare Earths* **2016**, *34*, 675–682.
- [59] H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *102*, 475–483.
- [60] X. Tang, Y. Li, X. Huang, Y. Xu, H. Zhu, J. Wang, W. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *62*, 265–273.
- [61] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *81*, 115–121.
- [62] D. Delimaris, T. Ioannides, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 303–312.
- [63] M. Abecassis-Wolfovich, R. Jothiramalingam, M. V. Landau, M. Herskowitz, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *59*, 91–98.
- [64] A. F. J. Santiago, J. F. Sousa, R. C. Guedes, C. E. M. Jerônimo, M. Benachour, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *138*, 325–330.
- [65] P. C. C. Faria, D. C. M. Monteiro, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, *Chemosphere* **2009**, *74*, 818–824.
- [66] P. Maitarad, D. Zhang, R. Gao, L. Shi, H. Li, L. Huang, T. Rungrotmongkol, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9999–10006.
- [67] G. Qi, R. T. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15738–15747.
- [68] C. Y. Kang, H. Kusaba, H. Yahiro, K. Sasaki, Y. Teraoka, *Solid State Ion.* **2006**, *177*, 1799–1802.
- [69] L. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, D. Cui, B. Tu, D. Ou, M. Cheng, *Chem Commun* **2013**, *49*, 777–779.
- [70] Y. J. Kim, H. J. Kwon, I.-S. Nam, J. W. Choung, J. K. Kil, H.-J. Kim, M.-S. Cha, G. K. Yeo, *Catal. Today* **2010**, *151*, 244–250.
- [71] C. Liu, J.-W. Shi, C. Gao, C. Niu, *Appl. Catal. Gen.* **2016**, *522*, 54–69.
- [72] J. Liu, C. Yu, P. Zhao, G. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 9096–9102.
- [73] F. Arena, C. Italiano, A. Raneri, C. Saja, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 321–328.
- [74] T. Garcia, D. Sellick, F. Varela, I. Vázquez, A. Dejoz, S. Agouram, S. H. Taylor, B. Solsona, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *450*, 169–177.
- [75] J. Q. Torres, J.-M. Giraudon, J.-F. Lamonier, *Catal. Today* **2011**, *176*, 277–280.
- [76] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* **1994**, *3*, 173–189.
- [77] X. Tang, J. Hao, W. Xu, J. Li, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 329–334.
- [78] W. Tian, H. Yang, X. Fan, X. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *188*, 105–109.
- [79] W. S. Kijlstra, D. S. Brands, E. K. Poels, A. Bliet, *J. Catal.* **1997**, *171*, 208–218.
- [80] J. Zeng, X. Liu, J. Wang, H. Lv, T. Zhu, *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, *408*, 221–227.
- [81] P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kašpar, S. Meriani, R. di Monte, M. Graziani, *Catal. Today* **1996**, *29*, 47–52.
- [82] M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *197*, 35–46.

- [83] J. Barbier, Jr, F. Delanoë, F. Jabouille, D. Duprez, G. Blanchard, P. Isnard, *J. Catal.* **1998**, *177*, 378–385.
- [84] L. Oliviero, J. B. Jr, D. Duprez, A. Guerrero-Ruiz, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *25*, 267–275.
- [85] S. Imamura, M. Shono, N. Okamoto, A. Hamada, S. Ishida, *Appl. Catal. Gen.* **1996**, *142*, 279–288.
- [86] X. Tang, J. Chen, X. Huang, Y. Xu, W. Shen, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *81*, 115–121.
- [87] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, J. W. Geus, *Catal. Today* **1999**, *47*, 161–167.
- [88] P. R. Ettireddy, N. Ettireddy, S. Mamedov, P. Boolchand, P. G. Smirniotis, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *76*, 123–134.
- [89] G. Picasso, M. Gutiérrez, M. P. Pina, J. Herguido, *Chem. Eng. J.* **2007**, *126*, 119–130.
- [90] Q. Zhang, C. Qiu, H. Xu, T. Lin, Z. Lin, M. Gong, Y. Chen, *Catal. Today* **2011**, *175*, 171–176.
- [91] X. Tang, Y. Li, J. Chen, Y. Xu, W. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 250–256.
- [92] F. Arena, R. D. Chio, B. Fazio, C. Espro, L. Spiccia, A. Palella, L. Spadaro, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 14–22.
- [93] V. A. M. Brabers, F. M. van Setten, P. S. A. Knapen, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 93–98.
- [94] G. Chen, F. Rosei, D. Ma, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3914–3920.
- [95] NIST Standard Reference Database 20, version 1.0, “X-Ray Photoelectron Spectrosc. **1989**, Standard Reference Data, NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- [96] H. W. Nesbitt, D. Banerjee, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 305–315.
- [97] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1671–1687.
- [98] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3025–3038.
- [99] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 1703–1714.
- [100] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 71.
- [101] M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, L. G. Tejuca, A. T. Bell, *J. Catal.* **1990**, *124*, 41–51.
- [102] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, D. L. Ederer, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [103] T. Grzybek, M. Rogóż, H. Papp, others, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2843–2850.
- [104] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 922–928.

## **Chapitre II:**

### **Partie expérimentale**

## II.1 Préparation des catalyseurs :

Les travaux réalisés au laboratoire sur l'oxydation de la méthylamine ont servi de point de départ pour le choix initial du système catalytique et des conditions opératoires <sup>[1]</sup>. Le catalyseur utilisé est un catalyseur hétérogène à base d'oxyde de manganèse supporté sur oxyde de cérium. Afin d'assurer un contact intime entre la phase active et le support et d'optimiser la dispersion de la phase manganèse, les catalyseurs d'oxyde de manganèse supportés sur oxyde de cérium ont été synthétisés par **Imprégnation à Humidité Naissante (IHN)**. Cette méthode permet une pénétration optimale du précurseur de manganèse ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) au sein de la mésoporosité de la cérine avant prétraitement.

Ayant pris conscience que le support cérine utilisé, commercialisé par Solvay - Usine de la Rochelle (HSA5), contient encore des résidus de préparation ( $\text{pH}_{\text{PCN}} = 3$ ), un prétraitement a été nécessaire avant dépôt de la phase active. Ce prétraitement consiste en :

- des cycles de lavage à l'eau industrielle à 60°C, filtration sous pression réduite et séchage à l'étuve à 100°C
- et une calcination finale sous flux d'air ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) à 400°C pendant 3 heures

Ce prétraitement est poursuivi jusqu'à ce que le pH au point de charge nulle du support cérine ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) soit basique ( $\text{pH}_{\text{PCN}} = 9$ ), comme il se doit.

### II.1.1 Imprégnation à Humidité Naissante

Lors de l'imprégnation à humidité naissante, la cérine est imprégnée par un volume de solution égal au volume mouillable du support. Le volume mouillable ( $V_{\text{mouillable}}$ ), exprimé en  $\text{mL g}^{-1}$ , correspond au volume d'eau nécessaire pour remplir totalement la porosité du support. Pratiquement, il est déterminé par ajout de quantités croissantes d'eau à une masse donnée de solide préalablement séché à l'étuve, jusqu'à obtenir une pâte adhérent aux parois du récipient ( $V_{\text{mouillable CeO}_2} = 0,8 \text{ mL g}^{-1}$ ).

La solution d'imprégnation est une solution aqueuse de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . La concentration de ce précurseur nitrate est ajustée en fonction de la teneur en Mn visée dans le catalyseur final.

Le solide est ensuite séché à l'étuve à 100°C pendant une nuit.

## II.1.2 Prétraitement

Le prétraitement correspond dans notre cas à une calcination, sous air. Le solide séché est calciné sous un flux d'air ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 3h ( $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Le refroidissement se fait toujours sous flux d'air, jusqu'à température ambiante. La cellule de calcination est schématisée ci-dessous (figure II.1) :

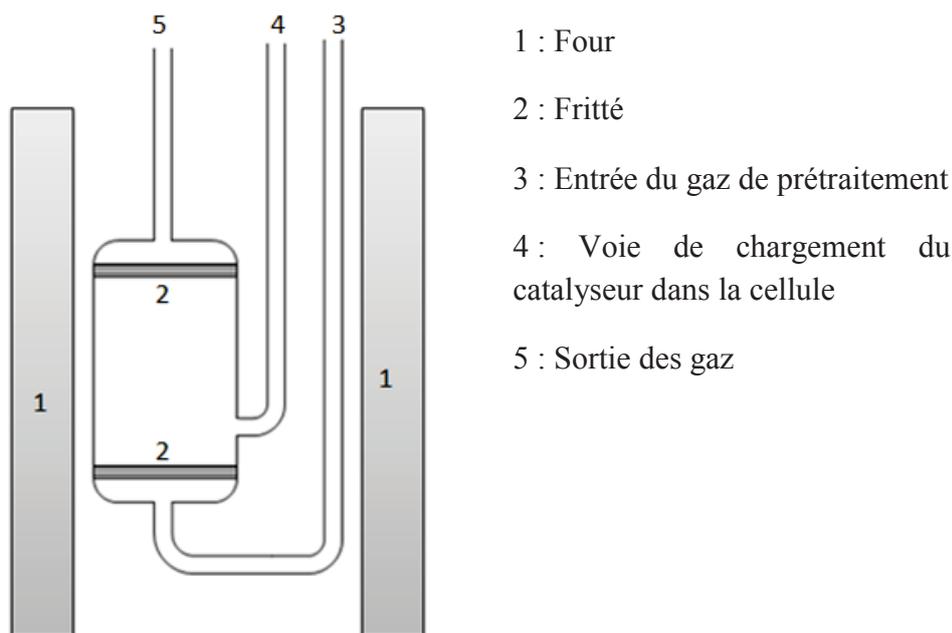


Figure II.1 : Cellule de prétraitement

## II.2 Caractérisation des catalyseurs

### II.2.1 Analyse ICP-OES

L'analyse ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) permet l'analyse élémentaire des matériaux synthétisés et notamment la détermination de la teneur réelle du métal déposé sur le support. Les analyses sont effectuées par le Service analyse chimique et texture au sein de l'IRCELYON. L'appareil utilisé est un spectromètre ACTIVA de la marque Horiba JOBIN YVON. L'échantillon solide est préalablement solubilisé dans un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), d'eau régale ( $\text{HNO}_3+\text{HCl}$ ) et d'acide fluorhydrique (HF). L'échantillon liquide est ensuite analysé par ICP-OES : la solution est vaporisée dans

une torche à plasma d'argon, chauffée à très haute température et l'émission de lumière caractéristique de l'élément à doser est alors mesurée.

### **II.2.2 Diffraction des Rayons X**

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallines présentes dans les matériaux synthétisés. La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée, selon un angle donné et de détecter le faisceau diffracté par l'échantillon à un angle également donné. Les rayons X peuvent être diffractés par les plans réticulaires du solide cristallisé suivant l'angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite. L'équation de la loi de Bragg est donnée par la formule suivante :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Où  $\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente

$n$  : ordre de réflexion

$d_{hkl}$  : distance inter réticulaire

$\theta$  : angle de Bragg

Chaque raie de diffraction est caractéristique d'une famille de plans réticulaires et d'une structure cristalline. Les rayons diffractés par une même famille de plans cristallographiques interfèrent alors de façon constructive et peuvent être détectés.

Le diffractogramme représente l'évolution de l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle d'analyse et de détection. Les diffractogrammes sont obtenus sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25. L'interprétation procède par comparaison avec les fichiers de référence (fiches PDF) de la base de données de l'International Center for Diffraction Data (ICDD) qui est actualisée annuellement. Cela se fait avec l'aide de logiciels adéquats tels que EVA, diffracEVA ou HIGHPLUS. La méthode d'acquisition couvre le domaine d'angle de  $10$  à  $90^\circ$  ( $2\theta$ ). Chaque pas de mesure est égal à  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ). Le temps d'accumulation est de 2 secondes par pas.

Une analyse plus fine des résultats de diffraction des rayons X permet également de calculer la taille des cristallites pour chacune des phases présentes dans l'échantillon. La détermination de la taille des cristallites repose sur la mesure de l'élargissement des raies de diffraction. Plus

les raies sont larges, plus les particules sont petites. En pratique, la formule de Scherrer est la plus utilisée. La formule est donnée par l'équation suivante :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où  $D_{hkl}$ : taille des particules (Å) dans la direction perpendiculaire aux plans réticulaires (hkl)

$K$  : constante égale à 0.9 ou 1 selon que l'élargissement des raies est exprimé en terme de largeur à mi-hauteur (FWHM) ou de largeur intégrée, respectivement

$\lambda$ : longueur d'onde des rayons X incidents ( $\lambda = 1,5406$  Å pour Cu  $K\alpha_1$ )

$\theta$  : angle de Bragg

$\beta$  : élargissement de la raie de diffraction considérée, caractéristique de l'échantillon seul, exprimé en terme de largeur à mi-hauteur (FWHM) ou de largeur intégrée.

Toutefois, l'élargissement mesuré expérimentalement résultant de la combinaison de l'élargissement dû à l'appareillage lui-même et de celui dû à l'échantillon a proprement parlé, il convient de recalculer ce dernier à partir de l'élargissement mesuré expérimentalement et de l'élargissement caractéristique de l'appareillage, comme suit :

$$\beta_{\text{échantillon}}^2 = \beta_{\text{mesuré expérimentalement}}^2 - \beta_{\text{appareillage}}^2$$

Par ailleurs, La méthode Rapport d'Intensité de Référence (Reference Intensity Ratio) dite RIR est une méthode semi-quantitative permet de « quantifier » chacune des phases présentes dans l'échantillon. Elle basée sur le rapport entre le pic le plus intense de la phase et le pic le plus intense du corindon qui est l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $I/I_{\text{cor}}$ ).

### **II.2.3 Mesure du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )**

Le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) correspond au pH auquel la charge en surface du catalyseur est nulle. A des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , la surface du matériau est chargée négativement alors qu'à des pH inférieurs au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , la surface est chargée positivement.

Le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  fixe la charge de surface du solide en fonction du pH du milieu dans lequel il est plongé et contrôle la nature des interactions électrostatiques possibles entre la molécule à convertir et la surface du catalyseur. Il impacte directement l'adsorption du polluant sur le

catalyseur et sa possible conversion ultérieure. C'est donc un paramètre d'une importance majeure lors des réactions en phase liquide, tout particulièrement en phase aqueuse.

Pratiquement, le  $pH_{PCN}$  est mesuré par la méthode des ajouts dosés<sup>[2]</sup>. Dans un flacon de 20 mL, contenant 10 mL d'une solution aqueuse de NaCl (0,005M), sont ajoutées des quantités croissantes de solide, par pas de 0,2g. Après chaque ajout, la suspension est vigoureusement agitée jusqu'à atteindre l'équilibre des charges, avant de mesurer le pH. Les ajouts se répètent jusqu'à ce que le pH mesuré soit constant : c'est le  $pH_{PCN}$ .

#### II.2.4 Surface spécifique (méthode BET)

La surface spécifique d'un catalyseur, exprimée en  $m^2$  de surface développée par gramme de catalyseur, peut être mesurée par adsorption-désorption d'azote à 77K. Avant mesure, l'échantillon doit être, dans notre cas, désorbé sous vide primaire à 300°C pendant 3h. Un appareil volumétrique Micromeritics ASAP 2020 est utilisé. L'interprétation des résultats repose sur le modèle développé par Brunauer, Emmet et Teller (BET). L'équation BET linéarisée s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c V_m} + \frac{c - 1}{c V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Où P : pression d'adsorption (mmHg)

$P_0$  : pression de vapeur saturante (mmHg)

V : volume adsorbé ( $cm^3 g^{-1}$ )

$V_m$  : volume adsorbé à la monocouche ( $cm^3 g^{-1}$ )

La représentation graphique de  $P/V(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  (pression relative) doit permettre d'obtenir une droite, notamment dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3. Le volume à la monocouche ( $V_m$ ) est alors calculé à partir du coefficient directeur de la droite et de l'ordonnée à l'origine. La surface spécifique, exprimée en  $m^2 g^{-1}$  est ainsi mesurée en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur de la surface occupée par une molécule d'adsorbat, ce qui donne plus simplement dans le cas de l'adsorption-désorption de l'azote à 77K :

$$S_{BET} (m^2 g^{-1}) = 4,35 V_m (cm^3 g^{-1})$$

### II.2.5 Réduction en Température Programmée (RTP)

La Réduction en Température Programmée permet d'étudier la réductibilité des matériaux synthétisés et de déterminer la température à laquelle chacune des étapes de réduction se produit. Par analogies éventuelles, les profils de RTP permettent d'identifier et de « quantifier » les différents états d'oxydation des phases constituant le matériau. Pour un matériau oxyde, la réaction élémentaire mise en jeu s'écrit:



Pour la mesure, l'échantillon est caractérisé tel quel et directement placé sous balayage d'hydrogène (5% H<sub>2</sub>/Ar, 50 mL min<sup>-1</sup>) et la température est progressivement augmentée suivant une rampe de température prédéfinie (10 °C min<sup>-1</sup>). En sortie, la composition du gaz est analysée en continu. La consommation d'hydrogène en fonction de la température est obtenue par différence entre la concentration en entrée et la concentration en sortie du réacteur.

### II.2.6 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La Spectroscopie de Photoélectrons X est une analyse de surface. Elle permet d'acquérir des informations sur la composition chimique des premières couches atomiques des matériaux étudiés (quelques nm) et sur l'état d'oxydation des éléments présentant en surface. Un spectromètre AXIS ULTRA DLD de KRATOS ANALYTICAL est utilisé. Les spectres XPS sont obtenus par irradiation du matériau avec un faisceau de rayons X monochromatique de faible énergie ( $h\nu$  (Al) = 1486,6 eV ou  $h\nu$  (Mg) = 1253,6 eV). On mesure l'énergie cinétique des photoélectrons et leur nombre. Seuls les électrons de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à l'énergie du rayonnement incident ( $h\nu$ ) peuvent être photo émis. Leur énergie de liaison, caractéristique de chaque élément chimique et de son état d'oxydation, peut être calculée à partir de la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Un spectre XPS est obtenu en traçant le nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison.

Pour certains éléments, notamment le manganèse, les énergies de liaison pour les différents états d'oxydation sont proches en énergie et l'interprétation devient difficile. Le paramètre Auger, tel que défini par *Wagner*<sup>[3]</sup>, peut aider à l'interprétation.

En effet, une lacune électronique résultant de l'émission d'un photoélectron X peut être comblée par un électron venant d'un niveau électronique supérieur. La différence d'énergie entre ces deux niveaux peut permettre l'émission d'un troisième électron d'une couche encore plus externe. C'est ce que l'on appelle un électron Auger. Les déplacements chimiques pour les électrons Auger sont généralement plus grands et différents de ceux observés avec les photoélectrons. C'est parfois un réel plus pour l'identification de l'état d'oxydation des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

## **II.3 Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC) de l'ammoniaque**

### **II.3.1 L'ammoniaque**

Le composé modèle utilisé pour l'ensemble des études est l'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Il permet de s'affranchir du possible effet du contre-ion tel que le sulfate ou l'acétate. Les solutions sont préparées par dilution dans l'eau ultra-pure de solutions commerciales de concentration massique en  $\text{NH}_3$  égale à 28-30% (Sigma-Aldrich). La concentration d'ammoniaque est généralement fixée à  $100 \text{ mmol L}^{-1}$ . Le pH de la solution à température ambiante et à pression atmosphérique est voisin de 11,5.

### **II.3.2 Description du réacteur autoclave**

L'Oxydation en Voie humide Catalytique de l'hydroxyde d'ammonium a été réalisée dans un réacteur autoclave, en batch. La cuve, d'un volume totale de 280 mL, est en Hastelloy C22. C'est un alliage composé de 56% en poids de Ni et qui possède une grande résistance à la corrosion. La composition exacte de cet alliage est détaillée dans le tableau II.1 ci-dessous :

*Tableau II.1 : Composition de l'alliage Hastelloy C22*

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

Le réacteur est schématisé sur la figure II.2. Il est fermé par 8 vis et l'étanchéité est assurée par un joint en téflon graphité. Il est équipé d'un système de vannes permettant d'introduire les gaz dans le réacteur (V1, V2), d'une vanne permettant de soutirer des échantillons de la phase liquide en cours de réaction (V3) et d'une vanne de remise à pression atmosphérique

(V4). Le réacteur est chauffé à l'aide d'un collier chauffant (2). Un thermocouple (3), connecté au programmeur-régulateur de température (4), est directement plongé dans la solution. L'agitation de la solution est assurée par une tourelle d'agitation à entraînement magnétique (5) muni d'un circuit de refroidissement à eau (10). La pression dans le réacteur est mesurée par l'intermédiaire d'un manomètre (8). Par sécurité, un disque de rupture (9), taré à 70 bars, permet d'éviter toutes surpressions.

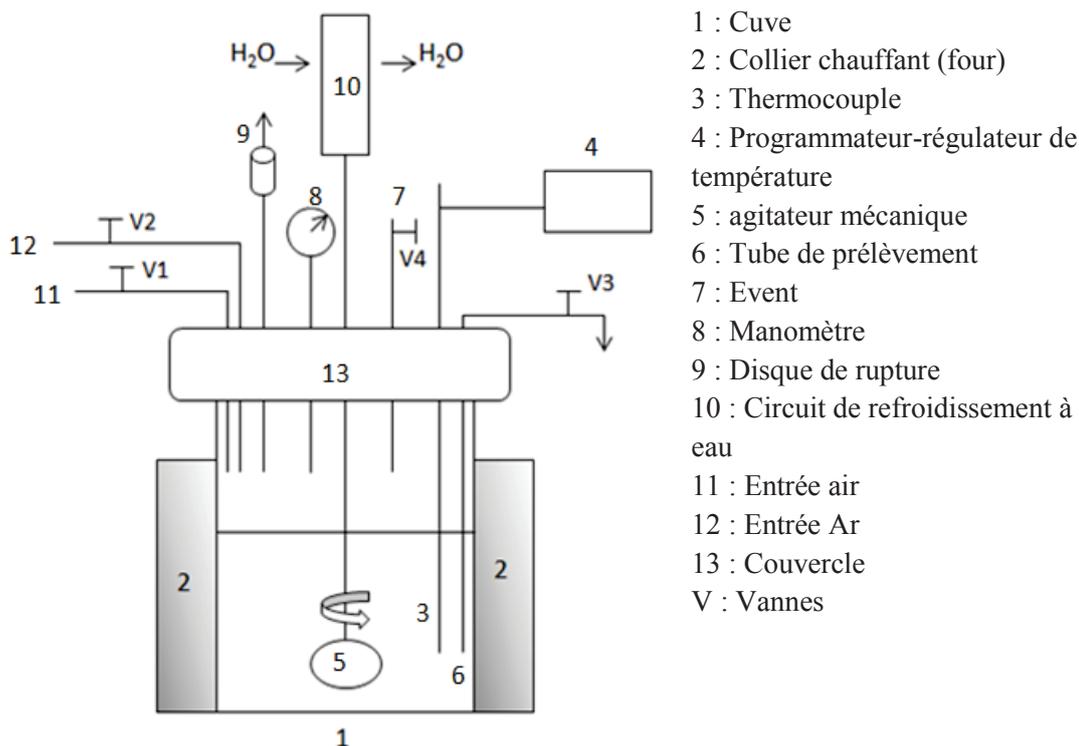


Figure II.2 : Schéma du réacteur autoclave

### II.3.3 Protocole expérimental

Typiquement, 150 mL d'une solution d'hydroxyde d'ammoniaque à  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  et 0,5 g de catalyseur sont introduits dans le réacteur. Ce dernier est fermé, l'étanchéité est contrôlée (en introduisant quelques bars d'argon et en s'assurant que la pression ne diminue pas en fonction du temps) et trois purges successives à l'argon permettent d'éliminer toutes traces d'oxygène dans le réacteur. Avant chauffage, 4 bars d'argon sont introduits dans le réacteur pour faciliter l'établissement des équilibres liquide-gaz. Lorsque la température atteint  $230^\circ\text{C}$ , le manomètre indique une pression de 28 bars ( $P_{\text{Ar}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3}$ ) : c'est la pression autogène.

De l'air reconstitué (20 vol.% O<sub>2</sub> + 80 vol.% N<sub>2</sub>) est alors ajouté jusqu'à une pression totale égale à 50 bars. C'est le temps zéro de la réaction. La pression totale (P<sub>T</sub>) est alors la somme des pressions partielles d'argon, d'eau, d'ammoniac, d'oxygène et de diazote. Des échantillons de 1 à 1,5 mL de la phase liquide sont périodiquement prélevés dans des tubes en polypropylène pour suivre l'évolution des réactifs et des produits en fonction du temps. Après chaque prélèvement, la pression est réajustée pour maintenir une pression totale constante durant toute la durée du test catalytique. Après 30 heures de réaction, le réacteur est refroidi jusqu'à température ambiante. Un dernier prélèvement est effectué afin de doser la conversion exacte de l'ammoniaque après recondensation des molécules présentes dans le ciel gazeux. Enfin, le mélange gazeux est évacué, le catalyseur est récupéré par filtration, lavé à l'eau ultra pure et séché dans une étuve à 100°C. Une fraction du mélange réactionnel est également conservée pour être analysée par ICP-OES pour détecter une éventuelle lixiviation des différents constituants du catalyseur.

## II.4 Analyse des échantillons liquides

### II.4.1 Chromatographie Ionique

Cette technique analytique permet une analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans l'échantillon liquide. Le chromatographe utilisé est un Metrohm 881 IC Pro constitué de :

- deux dosinos permettant la préparation des éluants à partir de solutions concentrées préparées par l'utilisateur.
- un passeur d'échantillons (863 Compact Autosampler) à 36 positions.
- deux modules d'analyse, cationique et anionique, équipés chacun d'une colonne de séparation (une colonne cation Metrosep C4 150/4.0, une colonne anion Metrosep A Supp 5 150/4.0), d'une boucle d'injection, d'une pompe haute pression et d'un détecteur conductimétrique. Le compartiment anion possède également un supprimeur afin d'éliminer la détection du signal des ions propres à l'éluant. Pour un fonctionnement optimal du supprimeur, ce dernier est régulièrement régénéré avec une solution d'acide phosphorique (0,1 mol L<sup>-1</sup>) pour éliminer les contaminations organiques ou les métaux.

La nature des phases stationnaires et les éluants utilisés sont présentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Nature des phases stationnaires et mobiles utilisées en chromatographie ionique

	Cations	Anions
Phase stationnaire	Gel de silice avec groupes carboxyliques	Alcool polyvinylique avec ammonium quaternaire
Phase mobile (éluant)	HNO <sub>3</sub> (1,7 mmol L <sup>-1</sup> ) + acide pyridine-2-carboxylique (0,7 mmol L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (3,2 mmol L <sup>-1</sup> ) + NaHCO <sub>3</sub> (1 mmol L <sup>-1</sup> )
Débit de l'éluant (mL min <sup>-1</sup> )	0,9	0,7
Pression de travail (MPa)	9	12

La séparation des différents constituants de l'échantillon est assurée principalement par un échange d'ions entre la phase stationnaire et les ions présents dans l'échantillon (figure II.2). Les espèces chimiques progressent alors dans la colonne à des vitesses différentes en fonction de leur taille et leur charge.

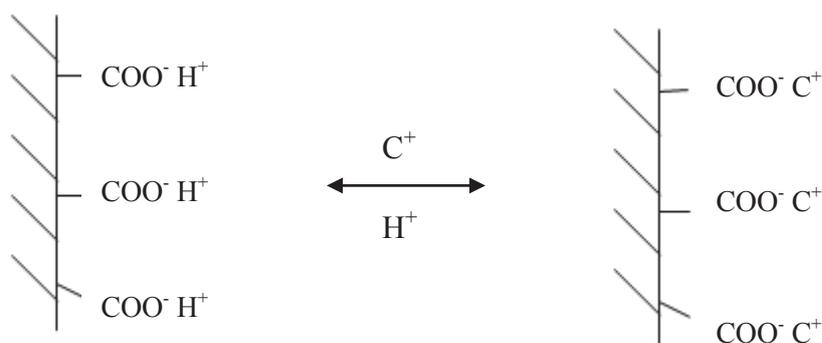


Figure II.2 : Principe de l'échange en chromatographie cationique

Les échantillons à analyser doivent être préalablement dilués, puisque la gamme de mesure optimale se situe dans le domaine de concentration 1-10 mg<sub>N</sub> L<sup>-1</sup> (ppm<sub>N</sub>). Ils sont typiquement dilués 300 fois pour l'analyse cationique et 20 fois pour l'analyse anionique pour éviter la saturation des colonnes qui pourrait provoquer un échange d'ion irréversible.

La quantification se fait par l'étalonnage externe en déterminant le coefficient de réponse propre à chaque composé. L'étalonnage des deux détecteurs cationique et anionique est effectué avec des solutions étalons préparées partir d'une solution mère de :

- Chlorure d'ammonium pour les cations  $\text{NH}_4^+$
- Nitrate de sodium pour les anions  $\text{NO}_3^-$
- Nitrite de sodium pour les anions  $\text{NO}_2^-$

Compte tenu de la sensibilité de cette méthode analytique et de la nécessaire préparation des échantillons avant analyse (dilution), il nous est apparu primordial de déterminer les incertitudes de mesure à chaque étape.

Prenons par exemple l'analyse des ions ammoniums par chromatographie cationique. La dilution se faisant exclusivement par pesée, l'erreur relative associée à cette étape de préparation de l'échantillon est de  $\pm 0,3\%$ .

Pour l'étalonnage, deux analyses sont réalisées pour un même standard de concentration donnée. Nous reportons ici les résultats des différents étalons de 10 ppmN obtenus à différentes périodes. Les valeurs des deux mesures de l'aire, la valeur de l'aire déterminée à partir de la droite de calibration et les erreurs relatives sont rassemblées dans le tableau II.3. L'erreur relative moyenne associée à l'étape d'étalonnage, en retirant les valeurs extrêmes, est donc de l'ordre de  $\pm 2,5\%$ .

*Tableau II.3 : Calibration de la chromatographie cationique pour l'ion ammonium (10ppm) et erreur relative*

Mesure aire 1	Mesure aire 2	Mesure aire calibration	$\Delta A_{1,2}/2A_C$ (%)
1,012	0,940	0,977	3,7
0,923	0,939	0,947	0,8
1,084	0,943	1,061	6,6
1,187	1,225	1,210	1,6
1,186	1,197	1,180	0,5
1,506	1,391	1,459	3,9

Les analyses des ions ammoniums présents dans différents échantillons liquides par chromatographie cationique sont données dans le tableau II.4. Pour chaque série d'analyse, une valeur moyenne des aires est retenue pour la détermination de la concentration en ion ammonium. L'erreur relative est égale au rapport de la différence entre les deux mesures des

aires et la valeur de l'aire moyenne multipliée fois 2. L'erreur relative moyenne associée à l'étape d'analyse à proprement parler, en retirant les valeurs extrêmes, est donc voisine de  $\pm 2,8\%$ .

*Tableau II.4 : Analyse des échantillons liquides par chromatographie cationique pour l'ion ammonium et erreur relative*

Mesure aire 1	Mesure aire 2	Aire moyenne	$\Delta A_{1,2}/2A_{\text{moy}}$ (%)
0,870	0,873	0,872	0,2
1,240	1,279	1,260	1,5
0,620	0,590	0,605	2,5
1,879	2,218	2,049	8,3
2,068	1,944	2,006	3,1
1,137	1,106	1,122	1,4
0,417	0,366	0,392	6,5
1,243	1,185	1,214	2,4
1,931	1,906	1,919	0,7
0,337	0,374	0,356	5,2
1,783	1,709	1,746	2,1

Ainsi, l'erreur relative totale pour l'analyse des ions ammonium par chromatographie cationique est estimée à  $\pm 5,6\%$ . Nous considérerons donc par la suite que l'erreur relative associée à l'analyse par chromatographie ionique est de  $\pm 5,6\%$ , quel que soit l'ion analysé.

#### **II.4.2 Azote Total (TN)**

Afin de doser la totalité des composés azotés présents dans les échantillons liquide et de pouvoir réaliser un bilan azote en phase liquide, un analyseur Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>, équipé d'un module azote TNM-1, a été utilisé. Par combustion à 720°C sous flux d'air et en présence d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tous les composés azotés sont convertis en monoxyde d'azote (NO). Ce dernier est oxydé par ozonation pour produire des nitrites à l'état excité (NO<sub>2</sub>\*). Le retour à l'état fondamental se fait avec émission d'un photon. La détection se fait par chimiluminescence. Après calibration, la mesure du nombre de photons détectés permet de mesurer la quantité d'azote total présent dans l'échantillon, en mg<sub>N</sub> L<sup>-1</sup>.

Le bilan azote se fait par sommation des concentrations des ions telles que mesurées par chromatographie ionique et comparaison avec les valeurs globales de l'analyse TN. Si la valeur de la teneur en azote total est supérieure à la somme des concentrations en espèces

azotées mesurées par chromatographie ionique, alors l'identification des produits présents en phase liquide n'est pas complète.

### II.4.3 pH

Le pH des échantillons liquides prélevés en cours de réaction est mesuré à l'aide d'une électrode à membrane de verre avec une électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé sur un appareil pH M240 de Radiometer. Cette mesure se fait à température ambiante et à pression atmosphérique. Le suivi de l'évolution du pH au cours du temps permet de suivre l'évolution de la réaction et de contrôler éventuellement la formation de nouvelles espèces en solution. Le pH-mètre est calibré avant chaque série de mesure avec des solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

### II.4.4 Analyse ICP-OES

L'analyse élémentaire est également utilisée pour analyser le mélange réactionnel filtré en fin de réaction. Cette analyse a pour but de vérifier la stabilité des catalyseurs et de mettre en évidence la possible lixiviation de l'un des constituants du catalyseur en phase aqueuse. Les éléments constitutifs du réacteur ont également été tracés pour détecter une éventuelle corrosion du réacteur en cours de réaction.

### II.4.5 Interprétation des résultats

A l'issue des analyses, la conversion des ions ammonium, les sélectivités en différents produits et le rendement de chaque produit peuvent être calculés comme suit :

$$Conv NH_4^+ (\%) = \frac{[NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_t}{[NH_4^+]_0} \times 100$$

$$S_i^{Conv NH_4^+} (\%) = \frac{[i]_t}{[NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_t} \times 100$$

$$R_i^{Conv NH_4^+} (\%) = \frac{S_{i t} \times Conv NH_4^+}{100}$$

Les vitesses initiales de transformation sont mesurées sur les courbes d'évolution des concentrations en fonction du temps, à partir du coefficient directeur de la tangente à l'origine.

Compte tenu des incertitudes d'appréciation et d'analyse, l'imprécision de la détermination de la vitesse peut être importante et des valeurs minimales et maximales ont parfois été données, pour permettre l'observation de tendances.

### **Références bibliographiques chapitre II**

- [1] F. Schmit, Catalyseurs À Base d'Oxyde de Manganèse Pour l'Oxydation En Voie Humide Catalytique de La Méthylamine, Lyon 1, **2014**.
- [2] T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 1117–1125.
- [3] C. D. Wanger, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1201–1203.

**Chapitre III:**  
**Oxydation en Voie Humide Catalytique de**  
**l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse**  
**supportés sur dioxyde de cérium**

L'analyse bibliographique présentée au chapitre I a montré que les études les plus récentes sur l'oxydation en voie humide catalytique se sont concentrées principalement sur les catalyseurs à base de métaux nobles supportés. Les oxydes des métaux de transition apparaissent toutefois attrayants compte tenu de leur faible coût par rapport aux métaux nobles et de leur stabilité lors du traitement d'effluents contenant des composés azotés pour lesquels il existe au moins un doublet non liant localisé sur l'atome d'azote, alors que les métaux nobles sont largement lixiviés dans un tel cas. Les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cérium sont avérés très performants dans l'OVHC de tels composés azotés et de l'ammoniaque. Cependant, il est encore nécessaire de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et de mieux identifier les paramètres qui contrôlent la sélectivité en diazote. Ce chapitre propose donc une étude paramétrique de l'évolution des performances catalytiques d'un catalyseur à base d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium en termes d'activité et de sélectivité. Les différentes espèces mises en jeu dans la réaction d'oxydation de l'ammoniaque seront identifiées. La stabilité de ces mêmes catalyseurs dans les conditions de la réaction sera vérifiée.

### **III.1 Modélisation des équilibres liquide-vapeur dans le réacteur**

L'oxydation en voie humide de l'ammoniaque se déroule dans un réacteur batch en température et sous pression. Différents équilibres thermodynamiques liquide-liquide et liquide-vapeur sont mis en jeu. Ils impliquent notamment différentes espèces azotées telles que  $(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$ ,  $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  et  $(\text{NH}_3)_{\text{g}}$ . En conséquence, des calculs thermodynamiques ont été réalisés afin de déterminer la composition de la phase aqueuse en ion ammonium  $(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$  et en ammoniac dissous  $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  et la composition de la phase gaz en ammoniac  $(\text{NH}_3)_{\text{g}}$  et ce en fonction de la température, dans le domaine 25-250°C.

Ces déterminations imposent de prendre en compte le bilan matière sur l'azote (36), la neutralité électrique (37), l'auto-ionisation de l'eau (38), l'équilibre acido-basique du couple  $(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}/(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  (39) et l'équilibre gaz-liquide  $(\text{NH}_3)_{\text{g}}/(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  suivant la loi de Henry (40).

$$[\text{NH}_3]_0 V_{\text{liq}} = [\text{NH}_3]_{\text{g}} V_{\text{g}} + [\text{NH}_3]_{\text{liq}} V_{\text{liq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} V_{\text{liq}} \quad (36)$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = [\text{OH}^-]_{\text{liq}} \quad (37)$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} [\text{OH}^-]_{\text{liq}} \quad (38)$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} [\text{OH}^-]_{\text{liq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{liq}}} \quad (39)$$

$$K_H^{\text{CC}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{liq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{g}}} \quad (40)$$

La solution sera considérée comme étant très diluée puisque la concentration de l'eau est de 55 mol L<sup>-1</sup> alors que la concentration initiale en ammoniaque est de 100 mmol L<sup>-1</sup>. En conséquence, la vapeur d'eau en équilibre avec la phase liquide suit la loi de Raoult et sa pression de vapeur saturante peut être déterminée selon la loi de Dupperay (41) :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \left( \frac{T(^{\circ}\text{C})}{100} \right)^4 \quad (41)$$

A 230°C, le nombre de moles d'eau en phase gaz (0,1 mol) est très inférieur à la quantité d'eau initialement présente en phase liquide (8,3 mol). Le volume liquide peut donc être considéré comme étant constant.

Lousteau et coll. <sup>[1]</sup> ont réalisé une étude approfondie portant sur la détermination de la constante d'auto-ionisation de l'eau ( $K_e$ ), de la constante de basicité ( $K_b$ ) et de la constante de Henry ( $K_H^{\text{CC}}$ ) pour l'ammoniaque en fonction de la température.

Les évolutions des constantes  $K_e$ ,  $K_b$ ,  $K_H^{\text{CC}}$  en fonction de la température dans la gamme 25-250°C sont représentées sur la figure III.1.

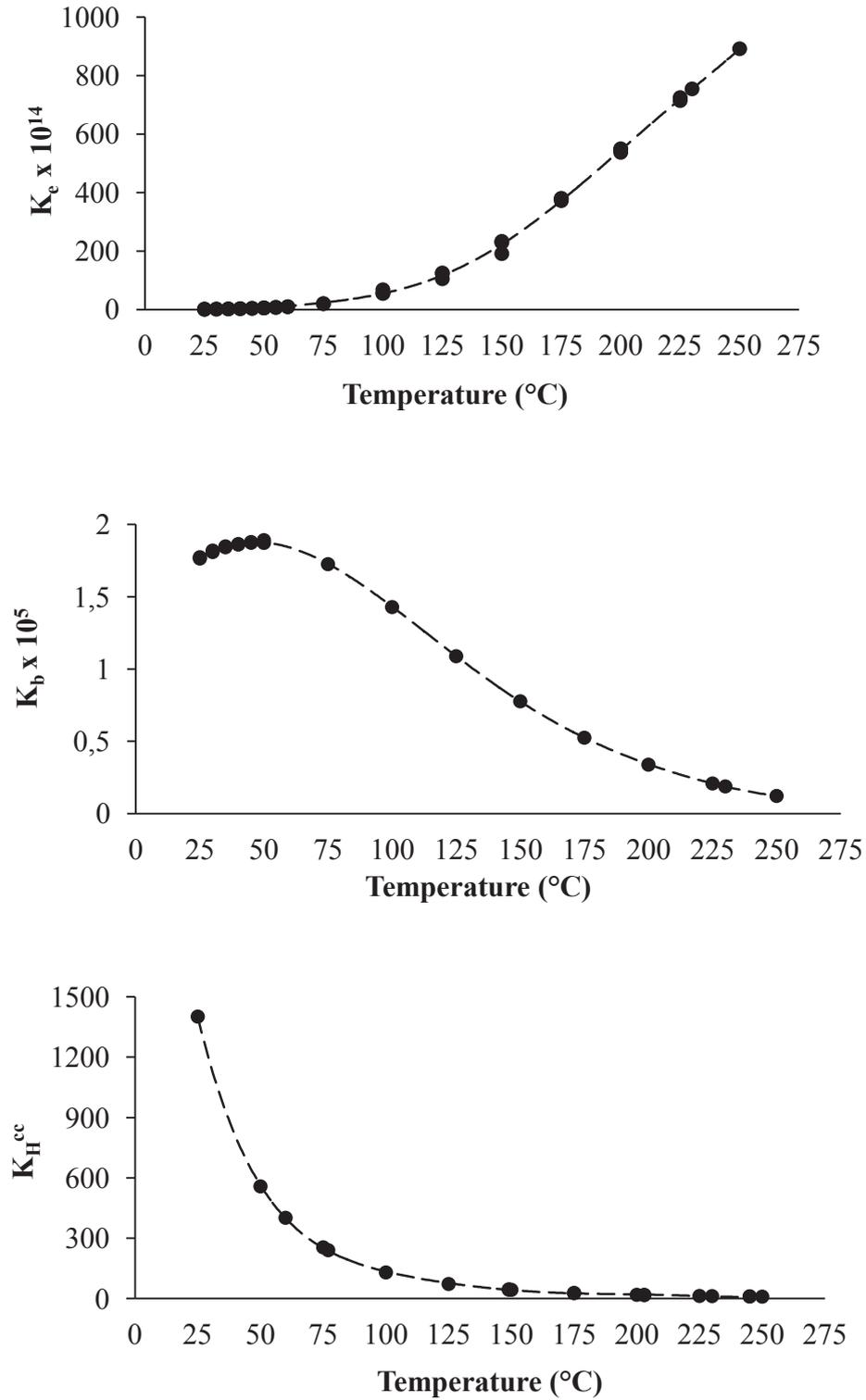


Figure III.1 : Evolutions des constantes  $K_e$ ,  $K_b$ ,  $K_H^{cc}$  en fonction de la température

### Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium

La constante d'ionisation de l'eau augmente progressivement avec la température. La constante de basicité du couple  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  augmente légèrement entre 25 et 50°C puis diminue progressivement avec l'augmentation de la température. La température favorise ainsi le déplacement de l'équilibre vers la formation de  $(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$ . La constante de Henry diminue aussi très largement avec l'augmentation de la température, indiquant le passage de l'ammoniaque de la phase aqueuse vers la phase gaz.

Pour déterminer les concentrations en espèces azotées à l'équilibre thermodynamique, un calcul itératif a été réalisé jusqu'à ce que le résultat conduise à une concentration initiale en ammoniaque ( $C_0$ ) de 100 mmol L<sup>-1</sup>. Un exemple de calcul réalisé à 230°C est présenté dans le tableau III.1.

*Tableau III.1 : Exemple de calculs itératifs pour la détermination des concentrations à l'équilibre  $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$  et  $[\text{NH}_3]_{\text{g}}$  à 230°C ( $K_e = 754 \times 10^{-14}$ ,  $K_b = 1,882 \times 10^{-6}$ ,  $K_H^{CC} = 12,1$ ,  $[\text{NH}_3]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $V_{\text{liq}} = 150 \text{ mL}$ ,  $V_{\text{g}} = 130 \text{ mL}$ )*

pH	Concentration (mol L <sup>-1</sup> )					
	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}}$	$[\text{OH}^-]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$	$[\text{NH}_3]_{\text{g}}$	$C_0$
1	1,00E-01	7,54E-11	-1,00E-01	-4,01E-06	-3,13E-07	-1,00E-01
2	1,00E-02	7,54E-10	-1,00E-02	-4,01E-06	-3,13E-07	-1,00E-02
3	1,00E-03	7,54E-09	-1,00E-03	-4,01E-06	-3,13E-07	-1,00E-03
4	1,00E-04	7,54E-08	-9,99E-05	-4,00E-06	-3,13E-07	-1,04E-04
5	1,00E-05	7,54E-07	-9,25E-06	-3,70E-06	-2,89E-07	-1,32E-05
6	1,00E-06	7,54E-06	6,54E-06	2,62E-05	2,05E-06	3,48E-05
7	1,00E-07	7,54E-05	7,53E-05	3,02E-03	2,36E-04	3,33E-03
7,7	1,81E-08	4,17E-04	4,17E-04	9,24E-02	7,22E-03	1,00E-01
8	1,00E-08	7,54E-04	7,54E-04	3,02E-01	2,36E-02	3,26E+02
9	1,00E-09	7,54E-03	7,54E-03	3,02E+01	2,36E+00	3,26E+04
10	1,00E-10	7,54E-02	7,54E-02	3,02E+03	2,36E+02	3,26E+06
11	1,00E-11	7,54E-01	7,54E-01	3,02E+05	2,36E+04	3,26E+08
12	1,00E-12	7,54E+00	7,54E+00	3,02E+07	2,36E+06	3,26E+10
13	1,00E-13	7,54E+01	7,54E+01	3,02E+09	2,36E+08	3,26E+12
14	1,00E-14	7,54E+02	7,54E+02	3,02E+11	2,36E+10	3,26E+14

A partir de ces calculs, il est possible de connaître la composition du milieu réactionnel ( $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}}$ ,  $[\text{OH}^-]_{\text{liq}}$ ,  $[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}}$ ,  $[\text{NH}_3]_{\text{liq}}$  et  $[\text{NH}_3]_{\text{g}}$ ) et leur répartition entre la phase liquide et la phase gaz.

La composition chimique du milieu réactionnel à 230°C est donc la suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = 10^{-\text{pH}} = 1,81 \times 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{liq}} = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = 754 \times 10^{-4} / 1,81 \times 10^{-8} = 0,42 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} = [\text{OH}^-]_{\text{liq}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{liq}} = 0,42 - 1,81 \times 10^{-5} = 0,42 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{liq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} \times [\text{OH}^-]_{\text{liq}} / K_b = (4,2 \times 10^{-4})^2 / 1,88 \times 10^{-6} = 92,4 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_{\text{g}} = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} / K_H^{\text{CC}} = 9,24 \times 10^{-2} / 12,1 = 7,22 \text{ mmol L}^{-1}$$

Il apparait par ailleurs que le pH de la solution d'ammoniaque à 100 mmol L<sup>-1</sup> s'établirait à 7,7 dans les conditions de la réaction (230°C).

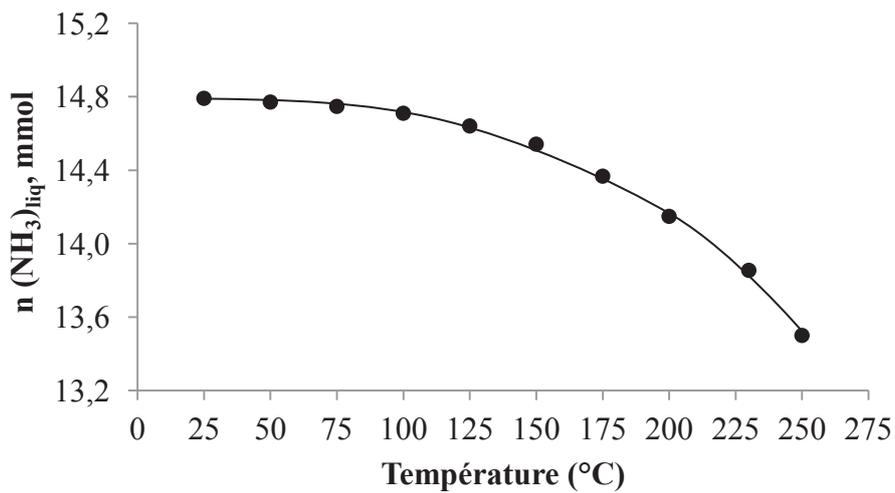
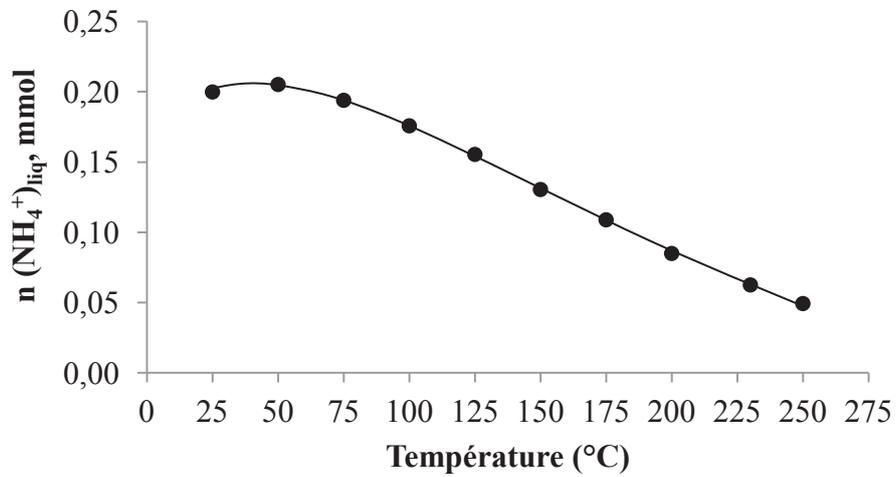
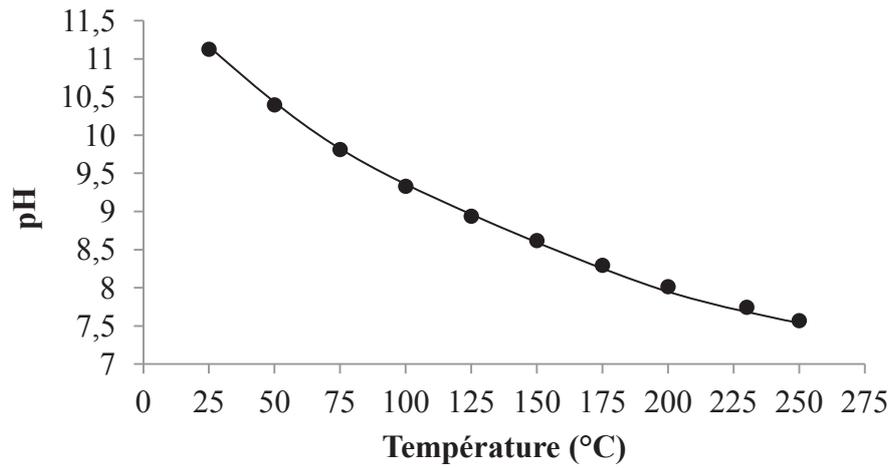
Pour aller plus loin, le nombre de moles de chacune des ( $n(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$ ,  $n(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  et  $n(\text{NH}_3)_{\text{g}}$ ) peut être calculé à partir des équations suivantes :

$$n(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}} = [\text{NH}_4^+]_{\text{liq}} \times V_{\text{liq}} \quad (42)$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{liq}} = [\text{NH}_3]_{\text{liq}} \times V_{\text{liq}} \quad (43)$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{g}} = [\text{NH}_3]_{\text{g}} \times V_{\text{g}} \quad (44)$$

Les évolutions du pH du milieu réactionnel et du nombre de moles  $n(\text{NH}_4^+)_{\text{liq}}$ ,  $n(\text{NH}_3)_{\text{liq}}$  et  $n(\text{NH}_3)_{\text{g}}$  en fonction de la température de réaction pour une concentration initiale en ammoniaque fixée ( $C_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sont représentées sur la figure III.2.



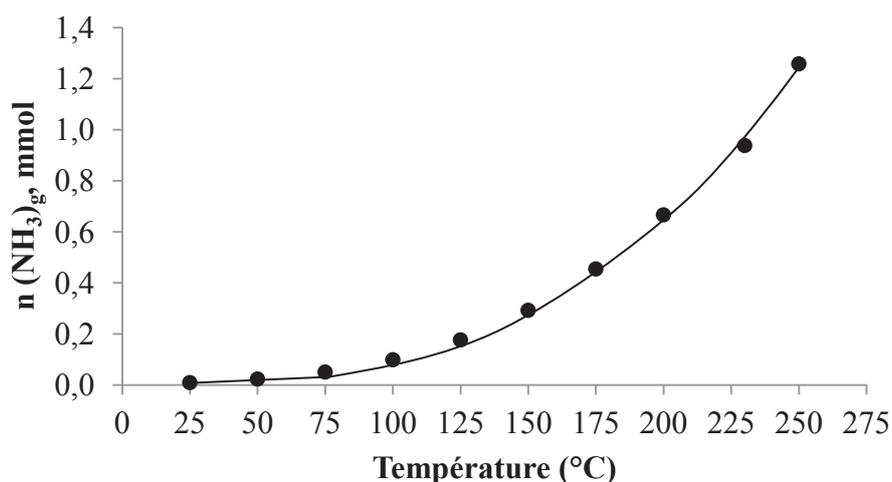


Figure III.2 : Evolution du pH du milieu réactionnel et du nombre de moles  $(NH_4^+)_{liq}$ ,  $(NH_3)_{liq}$  et  $(NH_3)_g$  en fonction de la température de réaction ( $C_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $V_{liq} = 150 \text{ mL}$ ,  $V_g = 130 \text{ mL}$ )

Lorsque la température de la réaction augmente, le nombre de moles d'ammoniac  $(NH_3)_g$  dans la phase gaz augmente. A l'inverse, en phase liquide,  $n(NH_4^+)_{liq}$  et  $n(NH_3)_{liq}$  diminuent progressivement au fur et à mesure de l'augmentation de la température. A haute température, l'équilibre liquide vapeur entre  $(NH_3)_{liq}$  et  $(NH_3)_g$  se déplace vers la formation de  $(NH_3)_g$ .

### III.2 Caractérisations des catalyseurs

La préparation des catalyseurs a été réalisée selon le protocole expérimental détaillé dans le chapitre II.1. Les catalyseurs  $Mn_xO_y/CeO_2$  ont été préparés par imprégnation à humidité naissante en utilisant un précurseur nitrate de manganèse ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ ).

Une étape supplémentaire de lavage à l'eau industrielle chauffée à 60°C pour éliminer ou réduire la quantité de nitrates résiduels en surface du catalyseur est envisageable. Bien que cette méthode de synthèse soit simple, la quantité maximale de manganèse pouvant être imprégnée en une étape est limitée par le volume de la solution mis en jeu (volume mouillable) et la solubilité du sel. Un volume mouillable ( $V_m$ ) pour la cérine égale à 0,8 mL  $g^{-1}$  a été mesuré selon la méthode décrite dans le chapitre II.1.1.

Deux catalyseurs ayant une charge massique en manganèse de 10 et 20% ont été préparés, caractérisés et testés dans l'OVHC de l'ammoniaque.

– **Analyse ICP-OES**

Les résultats de l'analyse élémentaire pour le dosage de la teneur massique en manganèse dans les différents catalyseurs sont présentés dans le tableau III.2. Pour la dénomination des catalyseurs, le chiffre désigne la teneur massique en manganèse désirée et la lettre L indiquera qu'un lavage du catalyseur a été opéré après l'étape de prétraitement du matériau.

*Tableau III.2: Analyse ICP-OES des catalyseurs Mn-Ce*

Catalyseur	Teneur en Mn (% pds)
Mn-10-Ce	9,1
Mn-20-Ce	17,0
Mn-10-Ce-L	8,6
Mn-20-Ce-L	17,2

L'analyse chimique confirme que la teneur réelle en manganèse est en accord avec la teneur théorique visée. L'imprégnation à humidité naissante apparait donc comme une méthode efficace pour l'imprégnation du manganèse. Par ailleurs, il apparait heureusement que la teneur en métal déposé n'est pas influencée par le lavage à l'eau industrielle chauffée à 60°C.

– **pH au point de charge nulle (pH<sub>PCN</sub>)**

La détermination du pH au point de charge nulle des catalyseurs par la méthode des ajouts dosés décrite dans le chapitre II.3 montre que celui-ci est voisin de 6 pour l'ensemble des catalyseurs calcinés sous air à 400°C pendant 3 heures. Le pH<sub>PCN</sub> des catalyseurs après lavage à l'eau industrielle à 60°C devient basique, comme attendu. Les valeurs des pH<sub>PCN</sub> sont rassemblées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Valeurs des  $pH_{PCN}$  mesurés par la méthode des ajouts dosés

Catalyseur	$pH_{PCN}$
Mn-9,1-Ce	6,0
Mn-17,0-Ce	6,3
Mn-8,6-Ce-L	9,1
Mn-17,2-Ce-L	8,7

– **Diffraction aux Rayons X (DRX)**

La diffraction aux rayons X a été réalisée pour identifier les phases cristallines et estimer la taille moyenne des cristallites.

Les diffractogrammes présentés sur la figure III.3 montrent que le catalyseur est formé d'une phase oxyde de manganèse et d'une phase cérine. L'oxyde de cérium ne subit pas de modification au cours du prétraitement et cristallise dans un système cubique. La taille moyenne des cristallites de cérium, mesurée à partir de l'élargissement de la raie  $2\theta = 33,2^\circ$  (caractéristique de la cérinite seule), est estimée selon la méthode de Scherrer à 6 nm. Pour les différentes teneurs en manganèse, le manganèse cristallise sous une phase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pyrolusite de structure tétragonale. La taille moyenne des cristallites de MnO<sub>2</sub> mesurée à partir de l'élargissement des raies  $2\theta = 37,3$  et  $42,8^\circ$  (plans réticulaires (101) et (111), respectivement) est comprise entre 25 et 40 nm selon le catalyseur. Le catalyseur ne subit pas de modification structurelle après lavage à l'eau industrielle chaude à 60°C.

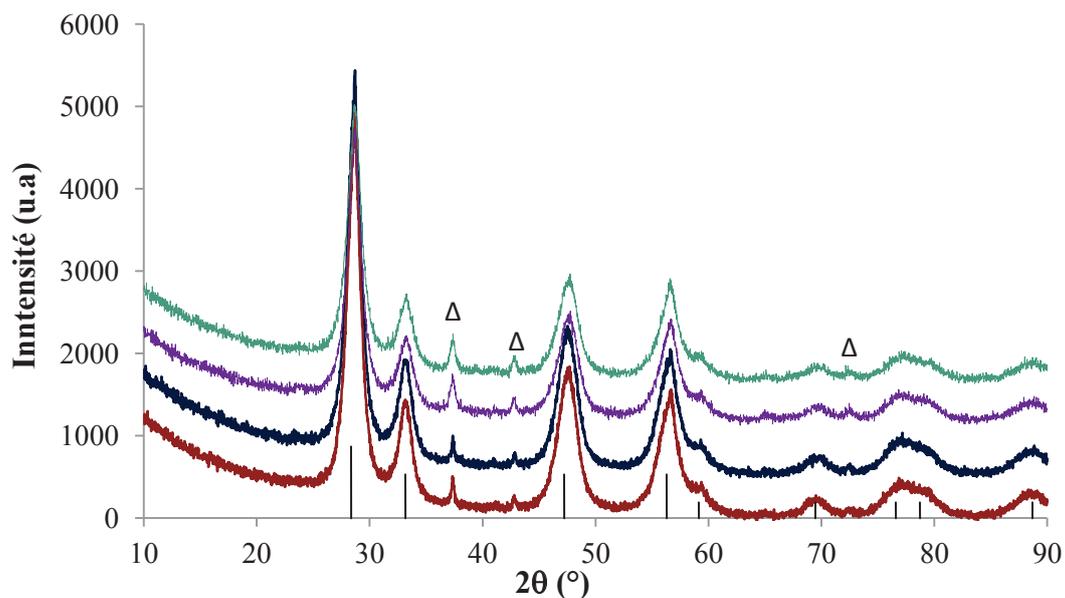


Figure III.3 : Diffractogrammes des catalyseurs Mn-9,1-Ce (marron), Mn-8,6-Ce-L (bleu), Mn-17,0-Ce (violet), Mn-17,2-Ce-L (vert), (Δ) Raies caractéristiques de la phase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pyrolusite (fiche ICDD de référence: 00-024-0735, Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique CeO<sub>2</sub> (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)

Le tableau III.4 répertorie les tailles moyennes des cristallites de cérium et de dioxyde de manganèse des différents catalyseurs, telles que mesurées par la méthode de Scherrer.

Tableau III.4 : Tailles moyennes des cristallites d'oxyde de manganèse et de cérium calculées d'après la méthode de Scherrer

Catalyseur	Tailles moyennes des cristallites de CeO <sub>2</sub> (nm)	Tailles moyennes des cristallites de MnO <sub>2</sub> (nm)
Mn-9,1-Ce	6	40
Mn-17,0-Ce	6	26
Mn-8,6-Ce-L	6	36
Mn-17,2-Ce-L	6	24

### III.3 Oxydation par Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs $MnO_2/CeO_2$

L'oxydation en voie humide catalytique d'une solution d'hydroxyde d'ammonium à  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  a été étudiée à  $230^\circ\text{C}$ , sous 50 bar de pression totale (4 bar d'oxygène) et en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce.

Les évolutions de la concentration en ions ammonium, nitrite et nitrate et du pH en fonction du temps sont représentées sur la figure III.4.

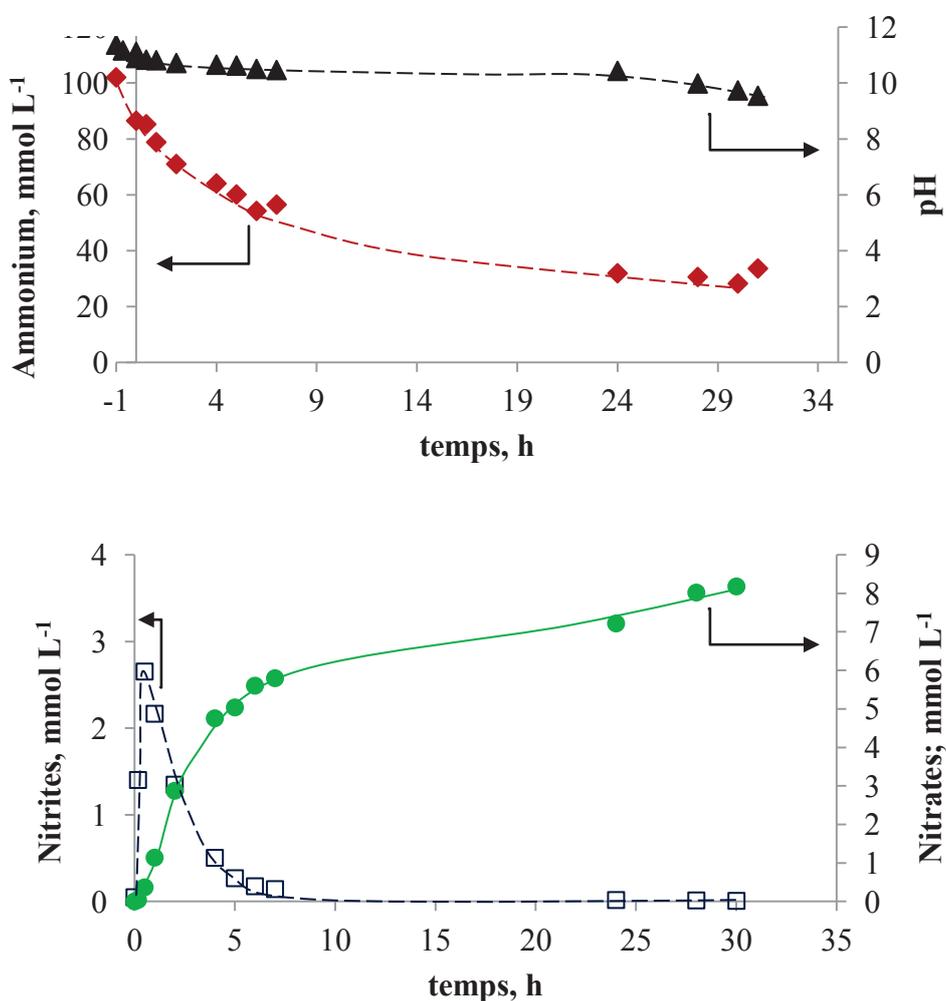


Figure III.4 : Evolutions des concentrations en ions ammonium (rouge/symbole plein), nitrite (bleu/symbole ouvert) et nitrate (vert/symbole plein) et du pH (mesuré à température ambiante et pression atmosphérique) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de Mn-17,0-Ce ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_i = 11,5$ )

La concentration mesurée à ( $t = -1$  h) correspond à la concentration de la solution d'hydroxyde d'ammonium initialement préparée et introduite dans le réacteur à température ambiante. Après chauffage à  $230^{\circ}\text{C}$ , une fraction de la solution d'ammoniaque s'évapore en phase gaz et la concentration d'ammoniaque en phase liquide diminue à  $83 \text{ mmol L}^{-1}$ . Ce chiffre est inférieur aux quelques  $93 \text{ mmol L}^{-1}$  attendus en phase liquide d'après les calculs thermodynamiques. Cette différence, au-delà des possibles incertitudes, pourrait s'expliquer par l'adsorption d'une partie de l'ammoniaque à la surface du catalyseur.

Le temps  $t = 0$  de la réaction correspond au moment de l'introduction de l'air dans le réacteur à  $230^{\circ}\text{C}$ .

Après refroidissement du réacteur à température ambiante après plus de 30h de réaction, la concentration de l'ammoniaque augmente légèrement. La fraction supplémentaire correspond à la fraction d'ammoniaque recondensée depuis la phase gaz. La différence entre les concentrations mesurées à  $t = -1$  et  $t = 30,5$  permet de déterminer le taux de conversion globale de l'ammoniaque après 30 heures de réaction.

L'évolution de la concentration des ions ammonium en fonction du temps montre que l'ammoniaque peut être efficacement oxydé en présence d'un catalyseur  $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$  à 17% en poids de manganèse. La conversion atteint 67% après 30 heures de réaction.

Le dosage des produits de la réaction en phase liquide par chromatographie ionique montre que les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) sont formés dès le début de la réaction, c'est un produit primaire de la réaction. La concentration maximale est de  $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$ . Cette concentration diminue ensuite très rapidement au delà de 30 minutes. Elle devient nulle au-delà de 5 heures de réaction.

Il est important de mentionner qu'une concentration de  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$  en nitrate résiduel est détectée en solution avant le début de la réaction (notamment pour les catalyseurs non lavés). Cette fraction est donc soustraite en tout point pour ne laisser apparaître que la quantité de nitrates réellement produite lors de l'OVHC de l'ammoniaque.

Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) sont formés plus tard. C'est un produit secondaire de l'oxydation de l'ammoniaque. Leurs concentrations augmentent continuellement, même après la disparition des nitrites du milieu réactionnel, jusqu'à atteindre  $8 \text{ mmol L}^{-1}$  en fin de réaction.

Les concentrations des ions nitrites et nitrates détectées en phase liquide ne dépassent pas  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , ce qui est très faible par rapport à la concentration initiale en ammoniaque. La sélectivité initiale en diazote est donc élevée.

Le suivi du pH de la solution, mesuré à température ambiante et à pression atmosphérique, en fonction du temps de réaction montre que le pH diminue de 11,4 à 9,5.

Des mesures de l'azote total (TN) ont été réalisées afin d'établir un bilan azote et pour vérifier que toutes les espèces présentes en phase liquide ont été correctement détectées et quantifiées par chromatographie ionique.

Les évolutions de la somme des concentrations des composés azotés mesurées par chromatographie ionique et de l'azote total sont représentées sur la figure III.5.

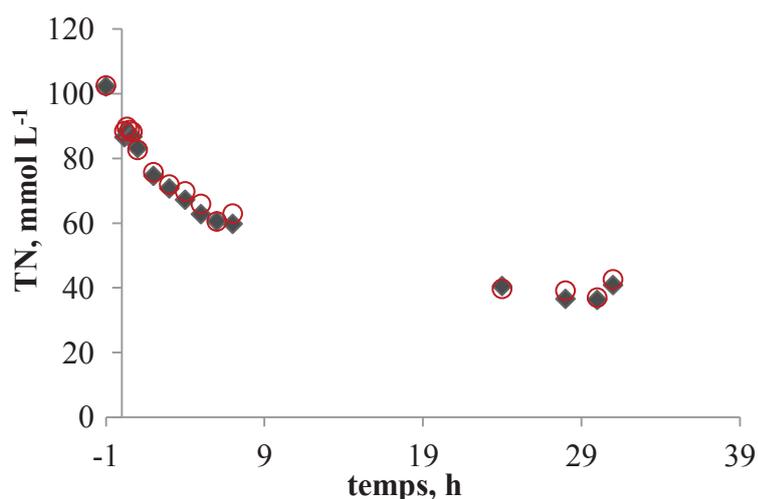


Figure III.5 : Evolution du bilan azote en phase liquide à partir des mesures des concentrations par chromatographie ionique (symbole ouvert/rouge) et de l'azote total (symbole plein/noir) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de Mn-17,0-Ce ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_i = 11,5$ )

La comparaison des valeurs déterminées par CI et TN fait apparaître une parfaite superposition de l'ensemble des points. Le bilan azote est donc bouclé. Aucun composé azoté autre que l'ammonium, le nitrite et le nitrate n'est donc formé en phase liquide. D'autres produits azotés sont toutefois susceptibles d'être formés en phase gaz.

La différence entre l'azote total initialement introduit dans le réacteur et l'azote total mesuré en phase liquide après 30 heures de réaction correspond à la fraction d'azote transférée en phase gaz. Conformément à la bibliographie, nous avons fait l'hypothèse dans ce qui suit que l'azote transférée en phase gaz en cours de réaction se trouve majoritairement sous forme diazote ( $N_2$ ). En effet, seules des traces d'oxydes d'azote, notamment  $N_2O$ , ont été mises en évidence en phase gaz par certains auteurs.

### III.3.1 Formation des nitrites et des nitrates

#### – Diagrammes TTi-TTG

Les diagrammes TTi - TTG permettent une représentation de l'évolution des taux de transformation en nitrites et en nitrates en fonction du taux de transformation global de l'ammoniaque, c'est-à-dire en fonction de l'avancement de la réaction. La figure III.6 synthétise ainsi les résultats obtenus au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce.

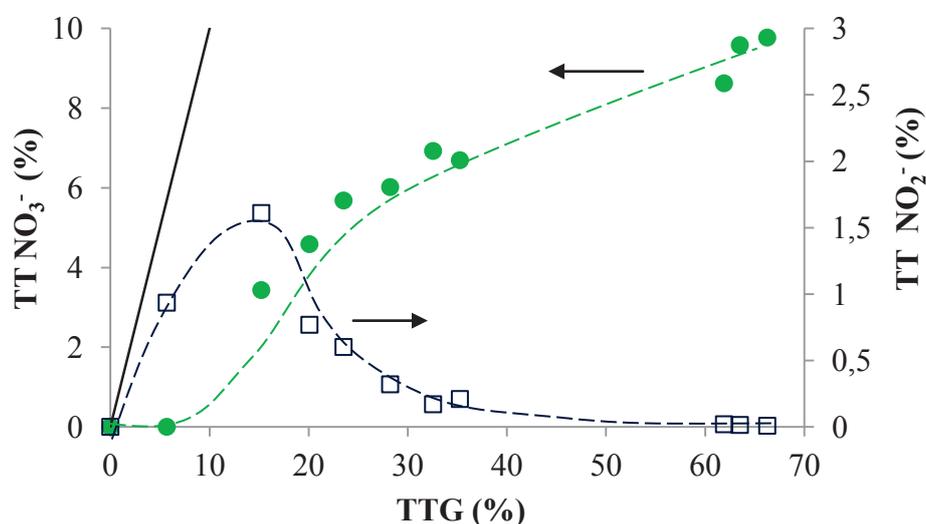


Figure III.6 : Diagramme TTi TTG de l'évolution du taux de transformation en nitrite (symbole ouvert/bleu) et en nitrate (symbole plein/vert) lors de l'OVHC de l'ammoniaque ; La droite (noir) représente le cas limite correspondant à 100% de sélectivité en un produit donné ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5 \text{ g de Mn-17,0-Ce}$ ,  $pH_i = 11,5$ )

Ce diagramme montre encore que les nitrites se forment dès le début de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. C'est un produit primaire de la réaction. Le rendement en nitrites augmente à faible conversion de l'ammoniaque. Au delà de 17% de conversion de l'ammoniaque, le rendement en nitrite chute rapidement et devient nulle. Comme l'indique l'écart par rapport à la droite tracée en noir, la sélectivité en nitrites n'est toutefois pas de 100%. Le bilan azote en phase liquide étant parfaitement bouclé, ce résultat indique le transfert d'une partie de l'azote en phase gaz et ce dès les premiers instant de la réaction. Compte tenu de l'hypothèse que nous avons faite, l'azote moléculaire serait donc également un produit primaire de la réaction.

Le rendement en nitrates ne devient non nul qu'après 6% de conversion de l'ammoniaque. Le rendement en nitrates croît ensuite progressivement, même après disparition des nitrites. Cette dernière observation tend à indiquer que les nitrates ne sont pas uniquement produits par oxydation des nitrites. Le rendement en nitrates est de 10% à 67% de conversion d'ammoniaque.

– ***Vitesses initiale d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites***

Au début de la réaction, les deux composés majoritaires en phase liquide sont l'ammoniaque et les nitrites. Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites ont été mesurées à partir de la pente initiale des courbes d'évolution des concentrations en ammonium et en nitrite en fonction du temps. Les données sont rassemblées dans le tableau III.5.

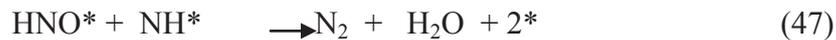
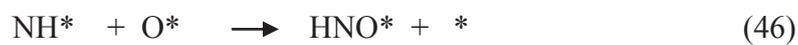
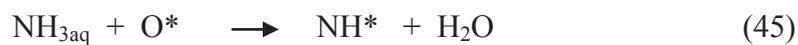
La comparaison de ces deux vitesses permet d'avoir une idée plus claire sur la sélectivité initiale de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrite.

*Tableau III.5: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m = 0,5 \text{ g de Mn-17,0-Ce}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

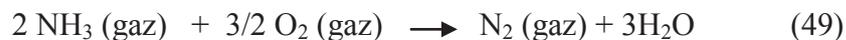
$v_0 \text{ NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$
3,0	1,1	0,4

Comme attendu, le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  est inférieur à 1 ce qui indique que la sélectivité initiale de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque en nitrite n'est pas totale. Ces observations confirment que l'oxydation de l'ammoniaque se fait également vers le diazote et ce dès le début de la réaction en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce.

Lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Qin et coll.* [2] ont en effet montré que la réaction entre l'ammoniaque et l'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur conduit à la formation d'une espèce adsorbée NH\* (45) qui peut de nouveau réagir avec l'oxygène pour former un autre intermédiaire réactionnel (46).



*Barbier Jr et coll.* [3] ont quant à eux suggéré que la formation du diazote peut se faire en phase gaz selon l'équation (49).



#### – *Vitesses initiales de disparition des nitrites et de formation de nitrates*

Le nitrate est un produit secondaire de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. La formation des nitrates se produit après la formation des nitrites. Ils s'accumulent dans le réacteur, même après disparition totale des nitrites. Par ailleurs, ils sont produits en quantité plus importante.

Les vitesses initiales de disparition des nitrites et de formation des nitrates ont été mesurées à partir des courbes d'évolution des concentrations en nitrites et en nitrates en fonction du temps. Elles sont rassemblées dans le tableau III.6.

*Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium*

---

*Tableau III.6 : Vitesses de disparitions des nitrites et de formation des nitrates au cours de l'OVHC de l'ammoniaque ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m = 0,5 \text{ g Mn-17,0-Ce}$ ,  $pH_i = 11,5$ )*

$v_d \text{ NO}_2^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_3^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_3^- / v_d \text{ NO}_2^-$
0,2	0,4	1,5

Le rapport  $v_f \text{ NO}_3^- / v_d \text{ NO}_2^-$  est supérieur à 1. Cette donnée indique que la formation des nitrates ne résulte pas uniquement de l'oxydation des nitrites présents en solution et quantifiés par chromatographie ionique. Une partie des nitrates produits seraient donc formés à partir d'intermédiaires réactionnels adsorbés en surface du catalyseur, bien que la plupart des mécanismes d'oxydation de l'ammoniaque en voie humide en présence de métaux nobles décrits dans la bibliographie [2,4,5] ne propose la formation des nitrates qu'à partir de l'oxydation des nitrites.

– ***Formation des nitrites et des nitrates en fonction du pH***

Les évolutions des concentrations en ammonium, nitrites et nitrates en fonction du pH des échantillons liquides prélevés à différents temps de la réaction et mesuré à température ambiante et pression atmosphérique sont représentées sur la figure III.7.

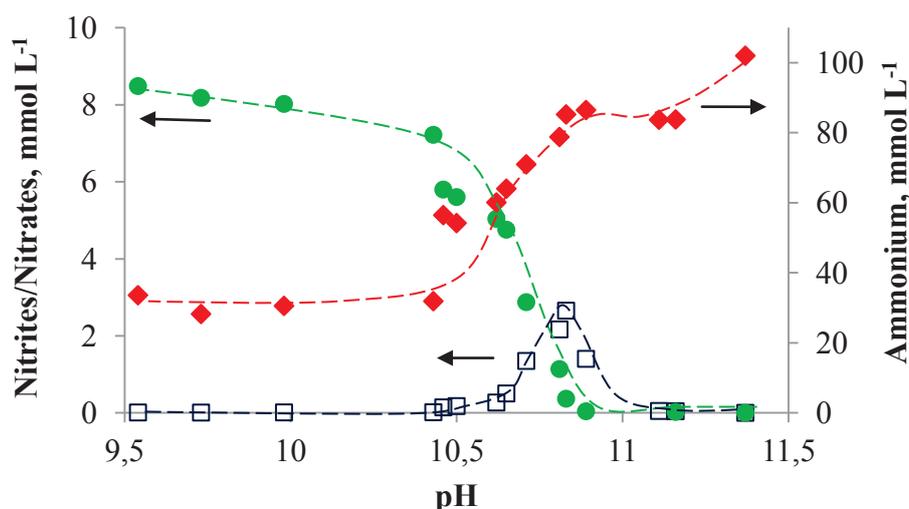


Figure III.7: Evolution des concentrations en ammonium (symbole plein/rouge), nitrite (symbole ouvert/bleu) et nitrate (symbole plein/vert) en fonction du pH ( $T_{amb}$ ,  $P_{atm}$ ) lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m = 0,5 \text{ g}$  de catalyseur,  $pH_i = 11,5$ )

La concentration en ammoniaque évolue de 100 à 79  $\text{mmol L}^{-1}$  dans une gamme de pH très restreinte comprise entre 11,3 et 10,8. La formation des nitrites se fait simultanément. En deçà de pH 10,5, plus aucun nitrite n'est détecté en phase liquide. La concentration en nitrates évolue également simultanément mais ils continuent à s'accumuler jusqu'à la fin de la réaction (pH = 9,5). Le pH semble donc être un paramètre important déterminant la nature des réactions pouvant avoir lieu et par conséquent la nature des espèces produites en phase liquide.

*Qin et coll.* [2], *Oliviero et coll.* [4] et *Lee et coll.* [5] ont observé une chute du pH à 6 lors de la formation des nitrites. Tous ces auteurs ont suggéré que la formation des nitrites se faisait par dissociation de l'acide nitreux formé en nitrites et  $\text{H}_3\text{O}^+$ . *Lousteau et coll.* [6] ont quant à eux constaté que la formation des nitrites se faisait à pH 9 – 10. Ces auteurs ont donc rejeté l'idée que les nitrites puissent être produits par décomposition de l'acide nitreux avec libération d'un proton puisque le pH reste basique. Il semblerait qu'il en soit de même dans le cas des catalyseurs Mn-Ce-O.

Toutes ces constatations montrent qu'au début de la réaction, l'ammoniaque est premièrement oxydé en nitrite et en diazote. Un mécanisme similaire à celui proposé dans le cas des métaux

nobles semble également dans le cas de ces catalyseurs Mn-Ce-O. Quant aux nitrates, il existe d'autres intermédiaires réactionnels non détectés en phase liquide conduisant à leur formation (intermédiaire en phase adsorbée, ou en phase gaz).

### III.3.2 Sélectivité en nitrite, nitrate et azote moléculaire

Les sélectivités en nitrite et nitrate et azote moléculaire ont été mesurées à 50 % de conversion de l'ammoniaque après 6 heures de réaction. Les données sont rassemblées dans le tableau III.7.

*Tableau III.7: sélectivités des produits de la réaction d'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-17,0- Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4, 0, 5 \text{ g Mn-17,0- Ce}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

Catalyseur	50% de conversion de l'ammoniaque		
	S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	S N <sub>2</sub> (%)
Mn-17,0- Ce	0,4	11,7	87,9

Ces résultats dévoilent que l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque à 230°C et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle d'oxygène) en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> (17% pds. Mn) se fait très sélectivement en azote moléculaire.

### III.4 Caractérisation du catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> après Oxydation en voie Humide Catalytique de l'ammoniaque

L'analyse ICP-OES du milieu réactionnel en fin de la réaction après filtration montre qu'il n'y pas de lixiviation significative du manganèse dans les conditions de la réaction ( $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ). La concentration en manganèse est inférieure au seuil de détection de l'appareillage utilisé ( $< 0,2 \text{ ppm}$ ).

Le catalyseur récupéré par filtration après réaction est noté Mn-17,2-Ce-R. Après séchage, il a été caractérisé par diffraction des rayons X. La DRX montre que le catalyseur n'a subi aucune

modification au cours de l'oxydation de l'ammoniaque. Seule la phase pyrolusite est encore détectée après réaction (Figure III.8).

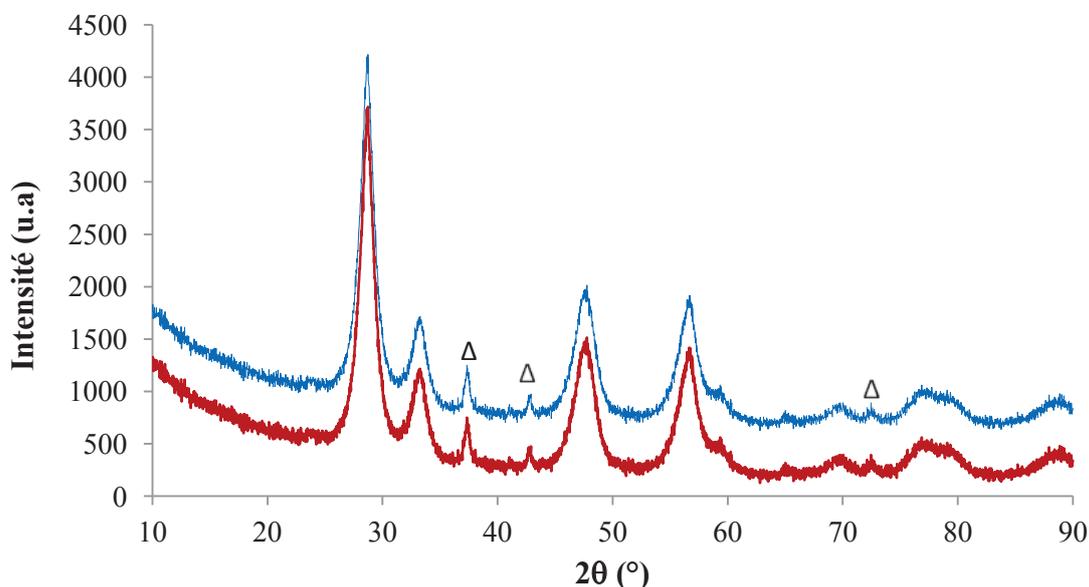


Figure III.8: Diffractogrammes des catalyseurs Mn-17,0-Ce (rouge) et Mn-17,0-Ce-R (bleu) après OVHC de l'ammoniaque ; (Δ) Raies caractéristiques de la phase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pyrolusite ( $T= 230^{\circ}\text{C}$ ,  $P_T= 50$  bar,  $P_{O_2}= 4$ ,  $m= 0, 5$  g,  $pH_i = 11, 5$ )

Afin d'étudier la stabilité des performances catalytiques de ce catalyseur, le catalyseur Mn-17,0-Ce-R a été réutilisé pour un deuxième cycle catalytique, sans aucun traitement intermédiaire. L'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) est une nouvelle fois réalisée à  $230^{\circ}\text{C}$ , sous 50 bar de pression totale et en présence de 0,5 g de Mn-17,0-Ce-R.

Les évolutions de la concentration relative en ammonium et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps pour les catalyseurs frais Mn-17,0-Ce et recyclé Mn-17,0-Ce-R sont représentées sur la figure III.9.

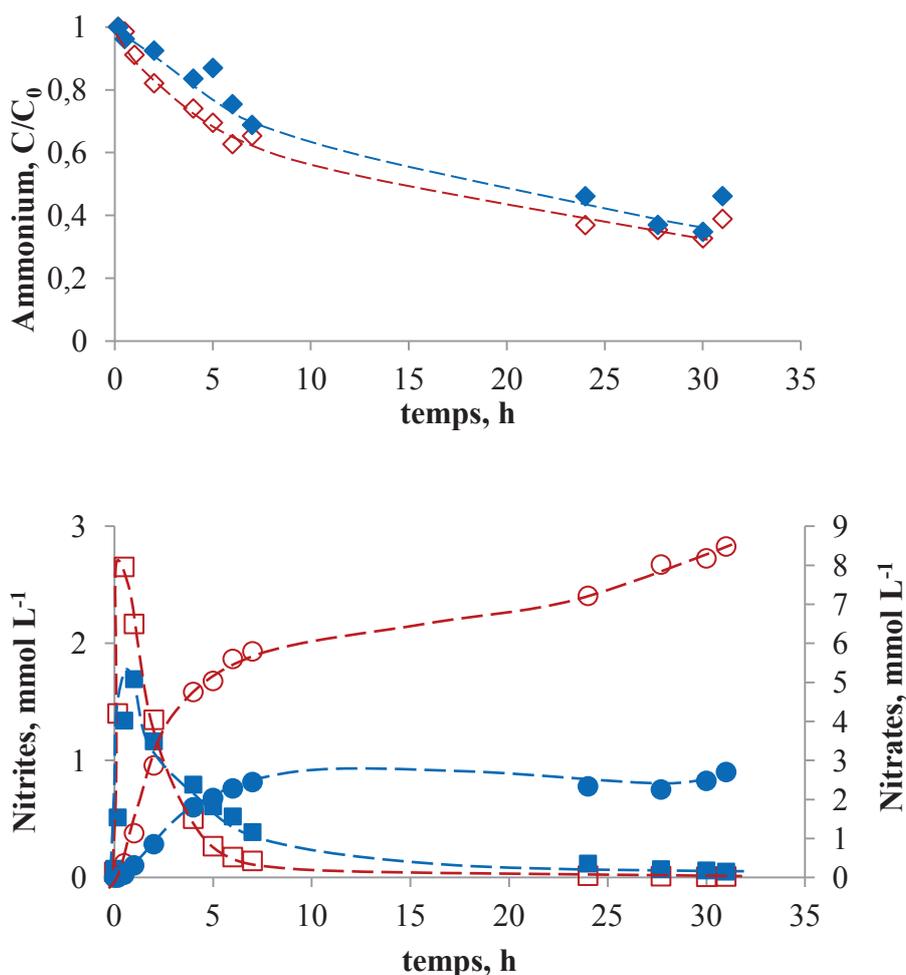


Figure III.9: Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce (symbole ouvert/rouge) et Mn-17,0-Ce-R (symbole plein/bleu) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )

Après 30 heures de réaction, la concentration de l'ammoniaque mesurée en phase liquide est grossièrement voisine dans les deux cas. 70% de conversion de l'ammoniaque sont approximativement atteints dans les deux cas. L'activité initiale du catalyseur frais ( $3 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$ ) est toutefois supérieure à celle du catalyseur recyclé ( $1,1 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}_{\text{cata}}^{-1}$ ). Après refroidissement du réacteur à température ambiante et recondensation du ciel gazeux, la concentration en ammoniaque est sensiblement plus élevée dans le cas du catalyseur recyclé.

Les nitrites sont formés en quantité plus faible en présence du catalyseur recyclé. Ils sont totalement éliminés du milieu réactionnel après 7 et 15 heures de réaction en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,0-Ce-R, respectivement.

Les nitrates sont également formés plus rapidement en présence du catalyseur frais. En fin de réaction, la quantité des nitrates produits est quatre fois plus importante pour le catalyseur fraîchement utilisé Mn-17,0-Ce que pour le catalyseur recycle Mn-17,0-Ce-R.

Les diagrammes TTi-TTG pour les deux catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,0-Ce-R sont représentés sur la figure III.10.

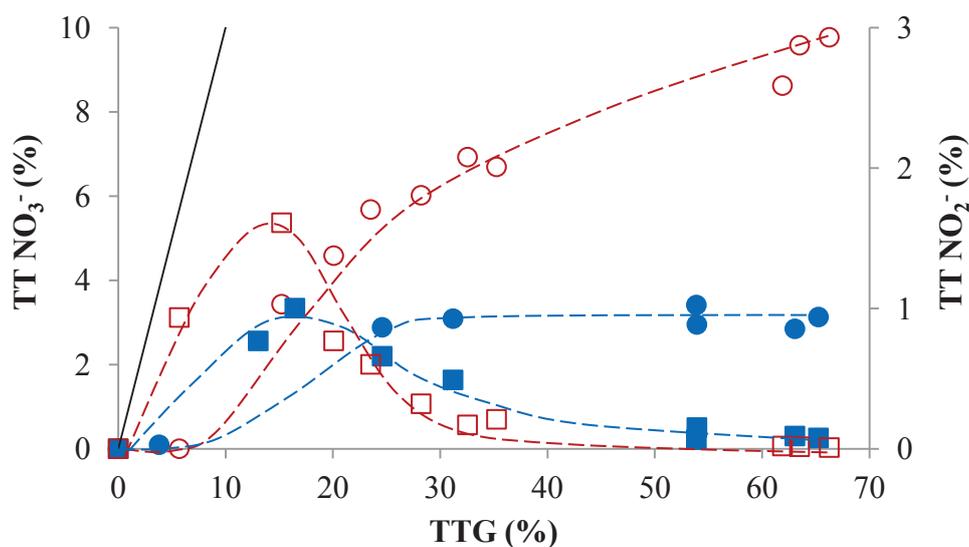


Figure III.10: Evolution des taux de transformation en nitrites (□) et nitrates (○) en fonction de la conversion de l'ammoniaque lors de l'OVHC l'ammoniaque en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce (symbole ouvert/ rouge) et Mn-17,0-Ce-R (symbole plein/ bleu) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m = 0$ ,  $5 \text{ pH}_i = 11, 5$ )

Les diagrammes TT (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) - TTG montrent que le rendement en nitrite, à 15% de conversion de l'ammoniaque, est deux fois plus grand pour le catalyseur frais Mn-17,0-Ce que pour le catalyseur recyclé Mn-17,0-Ce-R. De même, par comparaison avec la droite matérialisant le 100% de sélectivité, il apparaît que le catalyseur frais est nettement plus sélectif en nitrite que le catalyseur recyclé, ce dernier étant d'autant plus sélectif en diazote.

Le nitrate est un produit secondaire de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. En fin de réaction, le rendement en nitrate pour le catalyseur frais est trois fois plus important que celui mesuré pour le catalyseur recyclé.

### *Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium*

Les vitesses initiales de disparition des nitrites et de formation des nitrates sont encore présentées dans le tableau III.8.

*Tableau III.8: Vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce frais et Mn-17,0-Ce-R recyclé ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5 \text{ g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )*

Catalyseur	$v_d \text{ NO}_2^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_3^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_3^- / v_d \text{ NO}_2^-$
Mn-17,0-Ce	0,24	0,36	1,50
Mn-17,0-Ce-R	0,08	0,12	1,50

Le rapport  $v_f \text{ NO}_3^- / v_d \text{ NO}_2^-$  est identique pour les deux catalyseurs frais et recyclés. Bien que les vitesses de disparition des nitrites et de formation de nitrates soient plus faibles en présence du catalyseur recyclé, le rapport entre ces deux vitesses ne varie pas. Cela indique que le mécanisme de formation des nitrates est vraisemblablement proche, sinon le même, pour les deux catalyseurs.

Les sélectivités en nitrites, nitrates et azote ont été mesurées à environ 50% de conversion de l'ammoniaque (Tableau III.9).

*Tableau III.9: Sélectivités en nitrite, nitrate et azote moléculaire ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5 \text{ g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )*

Catalyseur	50% de conversion de l'ammoniaque		
	S $\text{NO}_2^-$ (%)	S $\text{NO}_3^-$ (%)	S $\text{N}_2$ (%)
Mn-17,0-Ce	0,4	11,7	87,9
Mn-17,0-Ce-R	1	6,0	93,0

Il apparait globalement que si l'activité du catalyseur est légèrement plus faible, le catalyseur recyclé est plus sélectif en azote moléculaire que le catalyseur fraîchement préparé.

La concentration initiale en ammoniaque est très proche pour les deux essais et les deux catalyseurs contiennent la même teneur en manganèse et sont constitué de la même phase active  $\text{MnO}_2$ . En apparence, seule diffère la concentration résiduelle en nitrates mesurée en solution avant le début de la réaction. Cette concentration est quasiment nulle ( $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dans le cas de l'essai sur le catalyseur recyclé. Le premier cycle catalytique a donc permis le lavage de la surface du catalyseur frais et l'élimination des nitrates résiduels provenant du sel de manganèse utilisé lors de la synthèse du catalyseur. Les deux catalyseurs frais et recyclé ne se distingueraient donc que par ce point. Toutefois, la présence ou non de nitrates résiduels impacte également ses propriétés de surface, notamment le pH au point de charge nulle. Ces modifications des propriétés de surface pourraient avoir un effet significatif sur les performances du catalyseur et être à l'origine de la différence d'activité observée lors du recyclage du catalyseur dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque.

### **III.5 Influence de la teneur en manganèse du catalyseur sur l'oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque**

#### **III.5.1 Influence de la teneur en manganèse**

Deux catalyseurs à différentes teneurs massiques en manganèse Mn-9,1-Ce et Mn-17,0-Ce ont été utilisés dans l'oxydation en voie humide catalytique d'une solution d'ammoniaque ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à  $230^\circ\text{C}$  et sous 50 bar de pression totale (4 bar pression partielle d'oxygène).

Les évolutions de la concentration relative en ammonium, des concentrations en nitrites et nitrates et du pH en fonction du temps sont représentées sur la figure III.11.

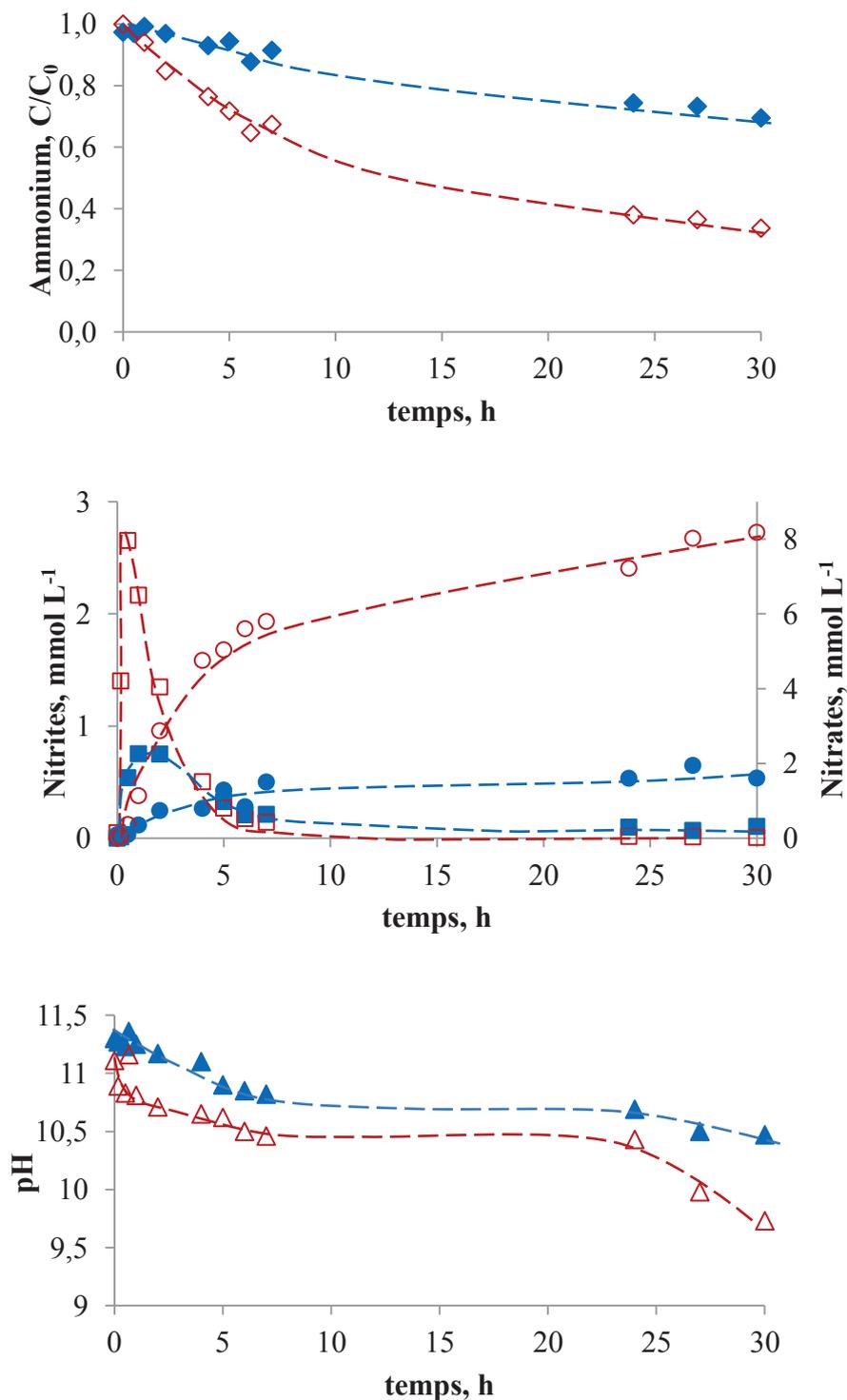


Figure III.11: Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\diamond$ ), des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) et du pH ( $\Delta$ ) en fonction du temps de réaction lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs Mn-9,1-Ce (symbole plein/bleu) et Mn-17,0-Ce (symbole ouvert/rouge) ( $(\text{NH}_4^+)_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_i = 11,5$ )

*Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium*

---

Lorsque la teneur massique en manganèse augmente de 9 à 17 %, l'ammoniaque est logiquement plus rapidement oxydé. Le catalyseur Mn-9,1-Ce permet d'atteindre 26% de conversion de l'ammoniaque contre 67% pour le catalyseur à 17% en poids de manganèse.

La concentration maximale en nitrites est de 2,7 et 0,8 mmol L<sup>-1</sup> pour les catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-9,1-Ce, respectivement. Les nitrites sont totalement éliminés après 7 heures de réaction en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce. Ceux-ci ne sont pas totalement éliminés du milieu réactionnel en fin de réaction en présence du catalyseur à 9% pds de Mn (0,1 mmol L<sup>-1</sup>).

La formation des nitrates se fait plus rapidement en présence Mn-17,0-Ce et atteint 8,5 mmol L<sup>-1</sup> après 30 heures de réaction, contre 2 mmol L<sup>-1</sup> pour Mn-9,1-Ce.

Une légère variation dans l'évolution du pH est également observée. Le pH du milieu réactionnel diminue de 11,3 à 9,5 et 10,5 en présence de Mn-17,0-Ce et Mn-9,1-Ce, respectivement.

Les vitesses initiales de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites sont rassemblées dans le tableau III.10.

*Tableau III.10: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs Mn-9,1-Ce et Mn-17,0-Ce (T= 230°C, P<sub>T</sub>= 50 bar, P<sub>O<sub>2</sub></sub>= 4, m cata = 0, 5 g, pH<sub>i</sub> = 11, 5)*

% pds. Mn	$v_0 \text{ NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> gMn <sup>-1</sup> )	$v_0 \text{ NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$
17,0	17,8	3,0	1,1	0,4
9,1	12,8	1,2	0,2	0,2

En augmentant la teneur massique en manganèse de 9 à 17%, la vitesse initiale de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque, exprimée par gramme de catalyseur, est plus que doublée. Le rapport  $v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$  augmente lorsque la teneur en manganèse est plus élevée, traduisant le fait que la sélectivité initiale en nitrite augmente lorsque la teneur massique en manganèse augmente. Il apparaît alors que le catalyseur moins chargé en manganèse est plus sélectif en

diazote. Les sélectivités des produits de la réaction ne peuvent pas être comparées pour les deux catalyseurs puisque la conversion diffère.

### **III.5.2 Influence de la masse de catalyseur**

Dans le paragraphe précédent, il a été démontré que la teneur en manganèse dans le catalyseur influençait ses performances catalytiques (activité, sélectivité) dans l'oxydation de l'ammoniaque. Par analogie mais également pour s'assurer que les essais ultérieurs seront réalisés en régime cinétique, différentes masses du catalyseur Mn-17,0-Ce ont été utilisées pour l'OVHC d'une solution d'ammoniaque ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à  $230^\circ\text{C}$  et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle d'oxygène).

La Figure III.12 représente les évolutions de la concentration relative en ammonium, des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps pour les différentes masses de catalyseur Mn-17,0-Ce.

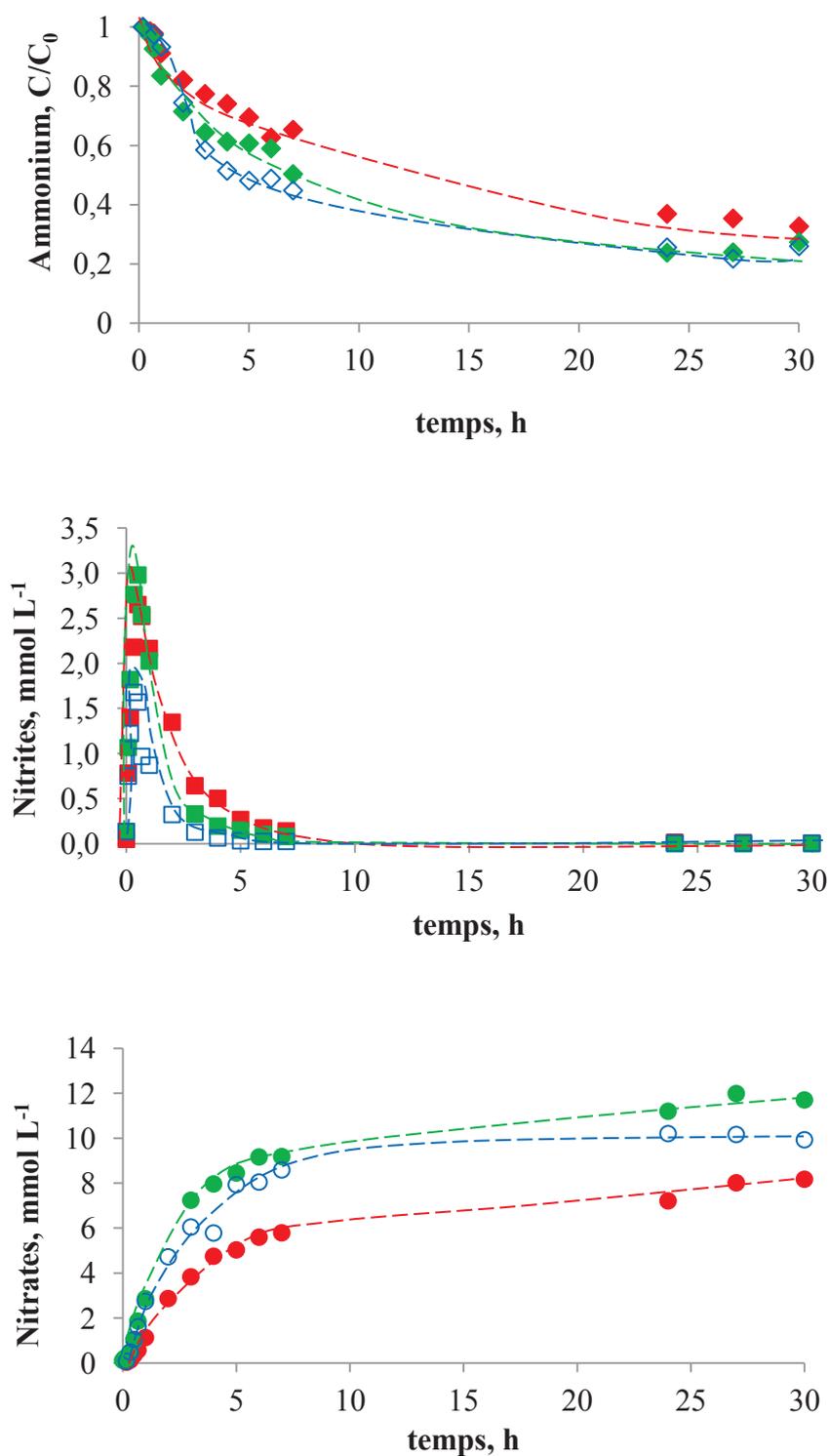
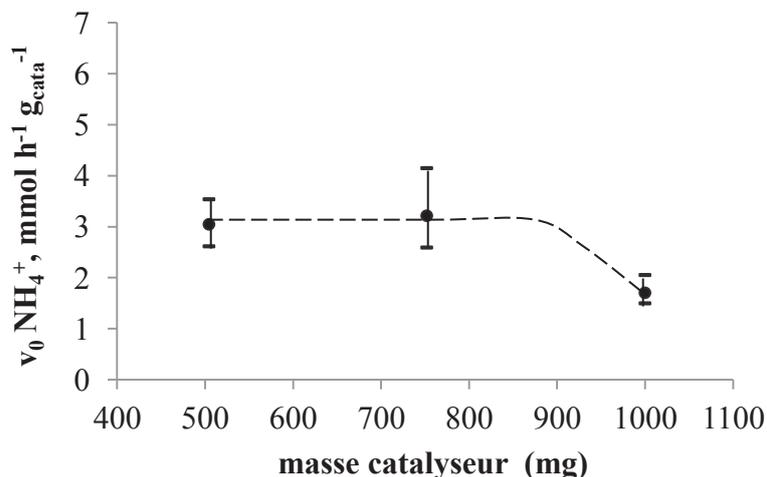


Figure III.12: Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\diamond$ ) et des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et en nitrates ( $\circ$ ) en fonction du temps de réaction lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de 504,2 mg (symbole plein/ rouge), 751,7 mg (symbole plein/ vert) et 999,7 mg (symbole ouvert/ bleu) du catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque, exprimée par gramme de catalyseur, sont 3,0, 3,2 et 1,7  $\text{mmol h}^{-1} \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  pour 504,2, 751,7 et 999,7 mg de catalyseur, respectivement.

L'évolution de la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque, exprimée par gramme de catalyseur, en fonction de la masse de catalyseur utilisé est représentée sur la figure III.13.



Figures III.13: Evolution de la vitesse initiale de la réaction en fonction de la masse du catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )

La vitesse initiale de la réaction, normalisée par rapport à la masse de catalyseur, est globalement identique pour 504,2 et 751,7 mg de catalyseur. Au-delà, la vitesse initiale de la réaction exprimée par gramme de catalyseur, chute à moitié. Il est donc primordial de travailler avec une masse de catalyseur inférieure à 750 mg afin d'éviter tous problèmes de transfert de masse.

Par ailleurs il apparaît, quelle que soit la masse de catalyseur, que les nitrites sont produits dès les premières minutes de la réaction. La quantité de nitrite formé est pratiquement la même pour les deux masses de catalyseur les plus faibles (504,3 et 751,7 mg). Au-delà, la quantité de nitrites apparaissant en phase liquide diminue de moitié, traduisant le fait qu'ils sont plus rapidement oxydés qu'ils ne sont produits.

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites pour les différentes masses de catalyseurs ont été mesurées et ces données sont rassemblées dans le tableau III.11.

*Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium*

*Tableau III.11: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de différentes masses de catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

masse catalyseur (mg)	$v_0 NH_4^+$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{Mn}^{-1}$ )	$v_f NO_2^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{Mn}^{-1}$ )	$v_f NO_2^- / v_0 NH_4^+$
504,2	17,8	6,8	0,40
751,7	18,9	8,8	0,45

Le rapport  $v_f NO_2^- / v_0 NH_4^+$  est constant et la sélectivité initiale en nitrites ne dépend donc pas de la masse de catalyseur. Par déduction, la sélectivité initiale en diazote est également constante quelle que soit la masse de catalyseur utilisée.

Les vitesses de disparition des nitrites et de formation de nitrates sont rassemblées dans le tableau III.12.

*Tableau III.12: Vitesses de disparition des nitrites et de formation des nitrates au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des différentes masses de catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

masse catalyseur (mg)	$v_d NO_2^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{Mn}^{-1}$ )	$v_f NO_3^-$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{Mn}^{-1}$ )	$v_f NO_3^- / v_d NO_2^-$
504,2	1,4	2,1	1,5
751,7	1,8	3,8	2,1
999,7	0,7	2,2	3,1

Le rapport  $v_f NO_3^- / v_d NO_2^-$  augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur, l'oxydation non sélective des nitrites en nitrates est promue...

Les sélectivités en nitrites, nitrites et diazote à 50% de conversion de l'ammoniaque en présence de 504,3 et 751,7 mg de catalyseur sont rassemblées dans le Tableau III.13.

### Chapitre III : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse supportés sur dioxyde de cérium

Tableau III.13 : Sélectivités des produits de la réaction d'OVHC de l'ammoniaque pour 504,2 et 751,7 mg ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $pH_i = 11,5$ )

Masse du catalyseur (mg)	50 % de conversion de l'ammoniaque		
	S $NO_2^-$ (%)	S $NO_3^-$ (%)	S $N_2$ (%)
504,2	0,4	11,7	87,9
751,7	0,4	16,5	83,1

Il apparaît globalement que le catalyseur Mn-17,0-Ce est d'autant plus sélectif en diazote que la quantité de catalyseur est faible.

### Conclusions

Au cours de ce chapitre, il a été montré que le catalyseur oxyde de manganèse supporté sur cérine, préparé par imprégnation à humidité naissante, est efficace dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$ , 0,5 de catalyseur à 17% pds en Mn). La sélectivité en diazote dépasse 80% à 67% de conversion de l'ammoniaque.

L'analyse du bilan azote montre que seules les espèces ammoniacque, nitrite et nitrate sont présentes en phase aqueuse. Nitrite et diazote sont des produits primaires de la réaction d'oxydation de l'ammoniaque, alors que les nitrates sont formés dans un second temps. Ces derniers s'accumulent dans le mélange réactionnel même après disparition totale de nitrites.

L'évolution des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate permet de constater que le produit majoritaire d'oxydation de l'ammoniaque n'est pas le nitrite mais le diazote. Ce dernier pourrait être formé, comme proposé par *Qin et coll.* <sup>[2]</sup>, par réaction entre deux espèces intermédiaires en phase adsorbées,  $HNO^*$  et  $NH^*$ . Par ailleurs, la vitesse initiale de formation des nitrates étant supérieure à la vitesse de disparition des nitrites, il a été proposé que les nitrates sont produits i) soit directement par oxydation des nitrites, ii) soit par décomposition d'autres intermédiaires réactionnels exclusivement présents en phase adsorbée.

L'activité catalytique diminue à l'issue du recyclage du catalyseur, mais la sélectivité en diazote augmente parallèlement. Une modification de l'état de surface du catalyseur a été mise en avant pour tenter d'expliquer ces modifications (nitrates résiduels).

L'étude de l'impact de la teneur en manganèse dans le catalyseur ou de la masse de catalyseur utilisée pour la réaction a montré qu'en abaissant la teneur en métal ou la masse de catalyseur, il était possible d'optimiser la sélectivité en diazote.

### **Références bibliographiques du chapitre III**

- [1] C. Lousteau, H. Ayadi, C. Descorme, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 12–20.
- [2] J. Qin, K. Aika, *Appl. Catal. B Environ.* **1998**, *16*, 261–268.
- [3] J. Barbier. Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Top. Catal.* **2005**, *33*, 77–86.
- [4] J. Barbier. Jr, L. Oliviero, B. Renard, D. Duprez, *Catal. Today* **2002**, *75*, 29–34.
- [5] D. K. Lee, J. S. Cho, W. L. Yoon, *Chemosphere* **2005**, *61*, 573–578.
- [6] C. Lousteau, M. Besson, C. Descorme, *Catal. Today* **2015**, *241, Part A*, 80–85.
- [7] G. Deiber, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Pollut.* **1997**, *96*, 311–319.

**Chapitre IV:**  
**Oxydation en Voie Humide Catalytique de**  
**l'ammoniaque en présence d'un catalyseur**  
**MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires**

Dans le chapitre III, une analyse préliminaire des performances du catalyseur dioxyde de manganèse supporté sur oxyde de cérium (MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>) dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque a été réalisée. L'objectif de ce chapitre sera de déterminer l'impact des paramètres opératoires, tels que la pression partielle en oxygène, la concentration initiale de l'ammoniaque, le pH et la température de la réaction sur l'activité du catalyseur et sa sélectivité en diazote (N<sub>2</sub>).

#### **IV.1 Influence de la pression partielle en oxygène**

L'oxydation sélective de l'ammoniaque en diazote s'écrit :



Il a été rappelé dans le chapitre bibliographique que la pression partielle en oxygène a un impact majeur sur l'oxydation en voie humide catalytique. Dans ce contexte, l'effet de la pression partielle en oxygène a été étudié en présence d'un catalyseur Mn-16,3-Ce lors de l'OVHC de l'ammoniaque à 230°C. Les caractéristiques du catalyseur utilisé sont données dans le tableau IV.1.

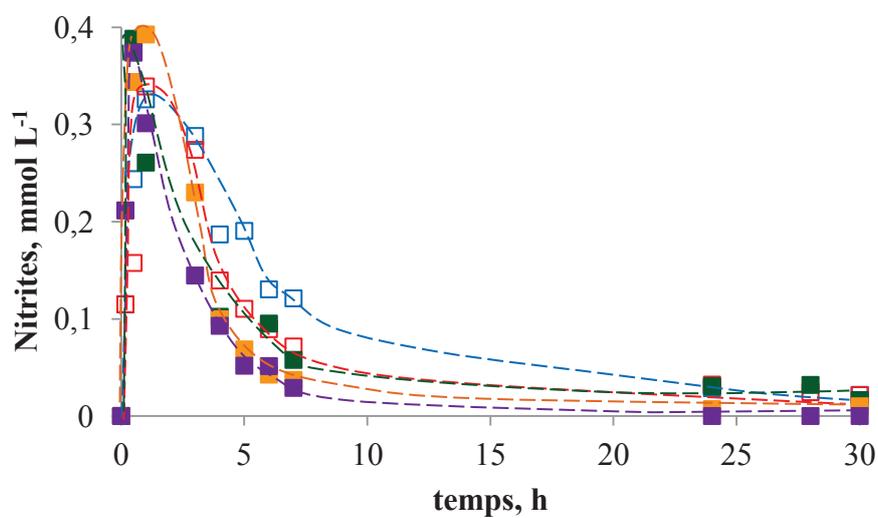
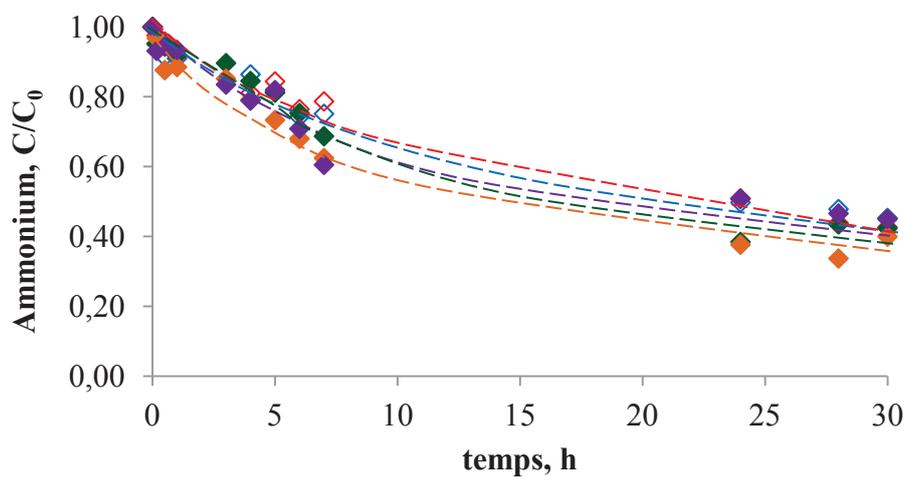
*Tableau IV.1 : Caractéristiques du catalyseur*

teneur en Mn (%) <sup>a</sup>	pH <sub>PCN</sub>	taille des particules de MnO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (nm)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>i</sub> <sup>c</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )
16,3	5,9	26	0,6

<sup>a</sup> ICP-OES <sup>b</sup> DRX <sup>c</sup> concentration initiale en nitrate mesurée par chromatographie ionique

A la stœchiométrie, le rapport nO<sub>2</sub>/nNH<sub>3</sub> est égal à 0,75. Le but de cette étude est donc de faire varier ce rapport de part et d'autre de la stœchiométrie afin d'en observer les effets. La concentration initiale en ammoniaque est ainsi fixée à 25 mmol L<sup>-1</sup> et la pression partielle en oxygène varie entre 0,4 et 4 bar. Le rapport nO<sub>2</sub> / nNH<sub>3</sub> évolue donc de 0,3 à 3,3. Afin de maintenir une pression totale constante, après chauffage et stabilisation de la température à 230°C, le réacteur est pressurisé avec de l'air jusqu'à atteindre la pression partielle en oxygène souhaitée, puis de l'argon est enfin introduit jusqu'à atteindre une pression totale de 50 bar dans tous les cas.

Les évolutions de la concentration relative en ammonium, des concentrations en nitrite et nitrate et du pH en fonction du temps et pour différentes pressions partielles en oxygène sont représentées dans la figure (IV.1).



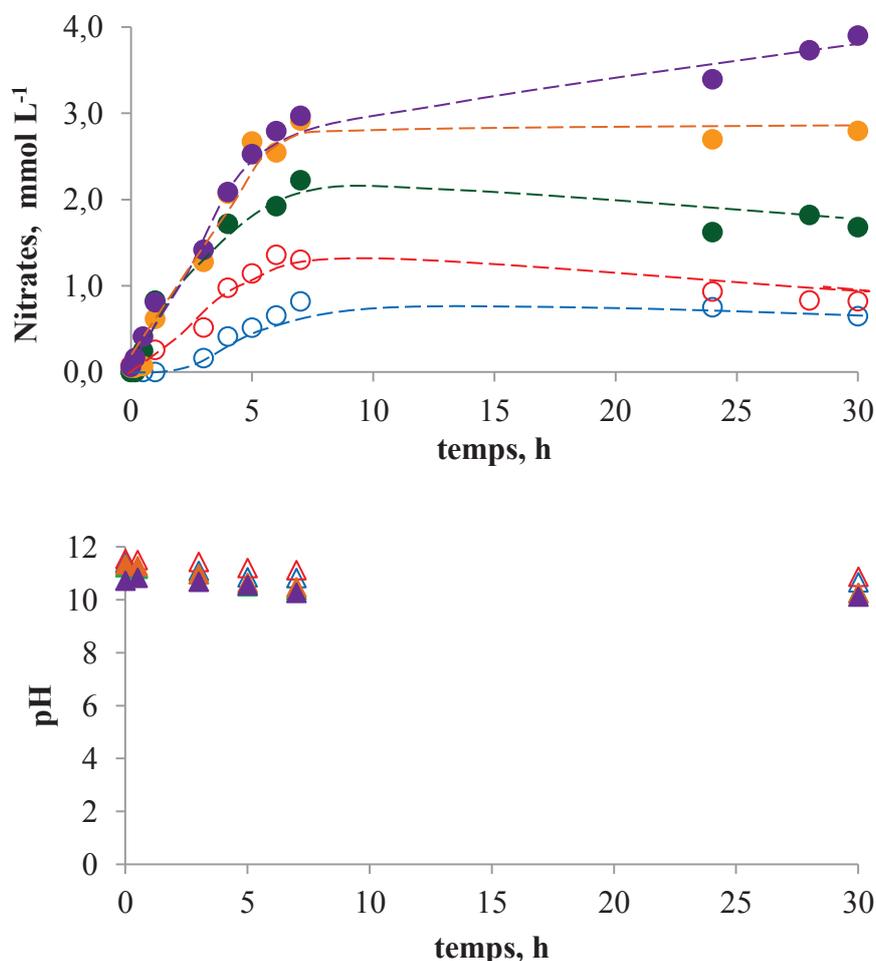


Figure IV.1: Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\phi$ ), des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) et du pH ( $\Delta$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de Mn-16,3-Ce et sous 0,4 (symbole ouvert/ bleu), 1 (symbole ouvert/ rouge), 2 (symbole plein/ vert), 3,2 (symbole plein/ orange) et 4 bar (symbole plein/ violet) de pression partielle en oxygène ( $[NH_4^+]_0 = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ , 0,5g de Mn-16,3-Ce,  $pH_0 = 11,5$ )

Les profils d'évolution de la concentration relative en ammonium en fonction du temps sont très similaires quelle que soit la pression partielle en oxygène. A priori, cette dernière n'a donc pas d'effet significatif sur l'activité catalytique.

L'évolution du taux de conversion de l'ammoniaque après 30 heures de réaction en fonction de la pression partielle en oxygène est représentée sur la figure IV.2.

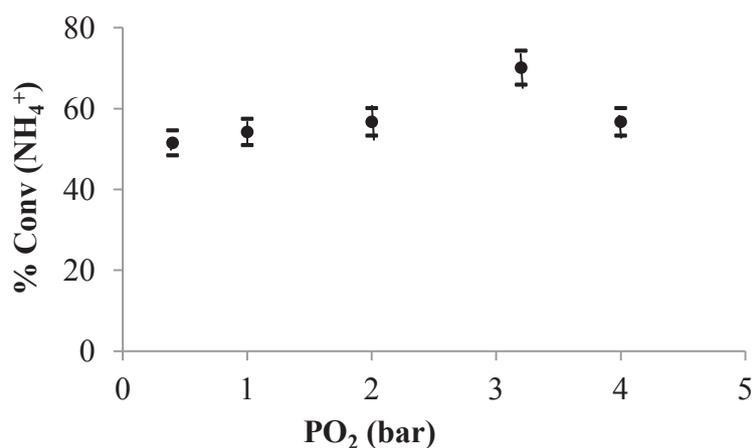


Figure IV.2 : Evolution de la conversion de l'ammoniaque après 30h de réaction en fonction de la pression partielle en oxygène ( $[NH_4^+]_0 = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

La conversion globale de l'ammoniaque après 30h de réaction n'évolue donc pas significativement non plus avec la pression partielle en oxygène. Compte tenu de l'erreur expérimentale, aucun commentaire plus précis n'est réellement possible.

Les vitesses initiales d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque pour différentes pressions partielles en oxygène sont résumées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Vitesses initiales d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque pour différentes pressions partielles en oxygène ( $[NH_4^+]_0 = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $0,5\text{g}$  de Mn-16,3-Ce,  $pH_i = 11, 5$ )

Pression partielle oxygène (bar)	nO <sub>2</sub> / nNH <sub>3</sub>	v <sub>0</sub> (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )
0,4	0,3	0,4
1	0,8	0,2
2	1,7	0,3
3,2	2,7	0,6
4	3,3	0,4

A partir de ces données, l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'oxygène a pu être déterminé (Figure IV.3). Cet ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène, proche de 0, confirme que la vitesse de réaction est quasi indépendante de la concentration en oxygène en phase aqueuse. Quelle que soit la pression partielle en oxygène, la disponibilité de l'oxygène au niveau du site actif n'est jamais limitante. Pratiquement, la surface peut être considérée comme saturée en oxygène, ce qui n'est pas surprenant s'agissant de catalyseurs oxydes.

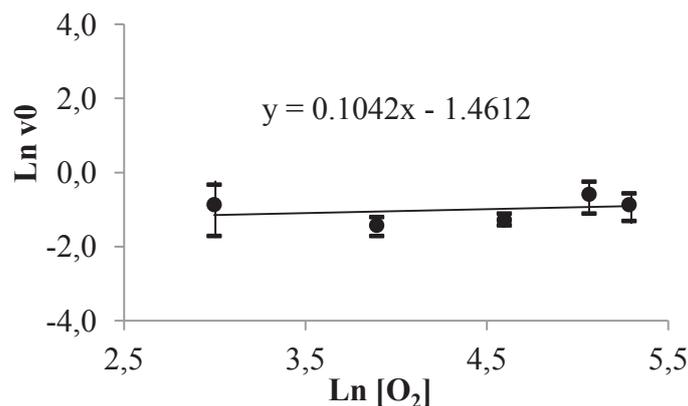


Figure IV.3 : Détermination de l'ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque sur un catalyseur Mn-16,3-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

L'influence de la pression partielle en oxygène dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque varie d'un catalyseur à l'autre. En effet, *Hung et coll.* <sup>[1]</sup> ont observé une amélioration de l'activité des catalyseurs oxydes de cuivre quand la pression partielle en oxygène augmente. Inversement, une pression partielle en oxygène élevée est préjudiciable à l'oxydation de l'ammoniaque en présence des catalyseurs à base de métaux nobles, du fait notamment de la saturation de la surface du catalyseur en oxygène au détriment de l'adsorption de l'ammoniaque <sup>[2,3]</sup>.

Les évolutions des concentrations en nitrite en fonction du temps sont très similaires quelle que soit la pression partielle en oxygène. Contrairement aux nitrites, la quantité de nitrates formés est d'autant plus importante que la pression partielle en oxygène est élevée.

Les sélectivités en nitrite, nitrate et diazote 50% de conversion de l'ammoniaque sont détaillées dans le tableau IV.3.

*Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires*

*Tableau IV.3 : Sélectivités en nitrite, nitrate et azote moléculaire à 50% de conversion de l'ammoniaque pour différentes pressions partielles en oxygène lors de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur Mn-16,3-Ce ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 25 mmol L<sup>-1</sup>, T = 230°C, P<sub>T</sub> = 50 bar, m<sub>cata</sub> = 0,5g, pH<sub>i</sub> = 11, 5)*

P <sub>O<sub>2</sub></sub> (bar)	n O <sub>2</sub> / n NH <sub>3</sub>	50 % de conversion de l'ammoniaque		
		S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	S N <sub>2</sub> (%)
0,4	0,3	0,2	5,5	94,3
1	0,8	0,1	5,7	94,2
2	1,7	0	14,5	85,5
3,2	2,7	0,31	24,5	75,2
4	3,3	0,46	25,3	74,2

Comme l'indiquent les données rassemblées dans le tableau IV.2, la sélectivité en nitrate en toute fin de réaction est quasi nulle. En revanche, la sélectivité en nitrate augmente progressivement avec l'augmentation du rapport nO<sub>2</sub>/ nNH<sub>3</sub>. De manière symétrique, la sélectivité en diazote diminue au fur et à mesure que la pression partielle en oxygène augmente. Un rapport nO<sub>2</sub>/ nNH<sub>3</sub> significativement supérieur à la stœchiométrie de la réaction forcera la présence d'un excès d'oxygène à la surface du catalyseur et favorisera donc la formation de liaisons N-O en détriment des liaisons N-N. Afin d'éviter ce type de recombinaisons et de favoriser l'oxydation sélective de l'ammoniaque en diazote, il est donc impératif de contrôler l'apport en oxygène au site actif et de diminuer d'un point de vue pratique le rapport nO<sub>2</sub>/ nNH<sub>3</sub>.

## **IV.2 Influence de la concentration initiale en ammoniaque**

L'étude de l'influence de la concentration initiale en ammoniaque a été réalisée en présence du même catalyseur Mn-16,3-Ce à 230°C et sous 50 bar de pression totale. L'impact de la concentration initiale en ammoniaque sur la cinétique de la réaction d'oxydation en voie humide a été étudiée par deux cas extrêmes : i) pour une pression partielle en oxygène constante (4 bar), mais donc avec un rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  variable (procédure classique en cinétique chimique) ; ou ii) à pression partielle en oxygène variable, mais pour un rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  constant ( $n_{O_2}/n_{NH_3} = 0,8$ ).

### **IV.2.1 Influence de la concentration initiale en ammoniaque à pression partielle en oxygène constante**

Les concentrations initiales en ammoniaque dans cette série d'expériences sont de 10, 23, 49, 73 et 96 mmol L<sup>-1</sup>.

La figure IV.4 représente l'évolution des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction pour différentes concentrations initiales en ammoniaque mais à température et pression partielle en oxygène constantes (230°C, 4 bar O<sub>2</sub>).

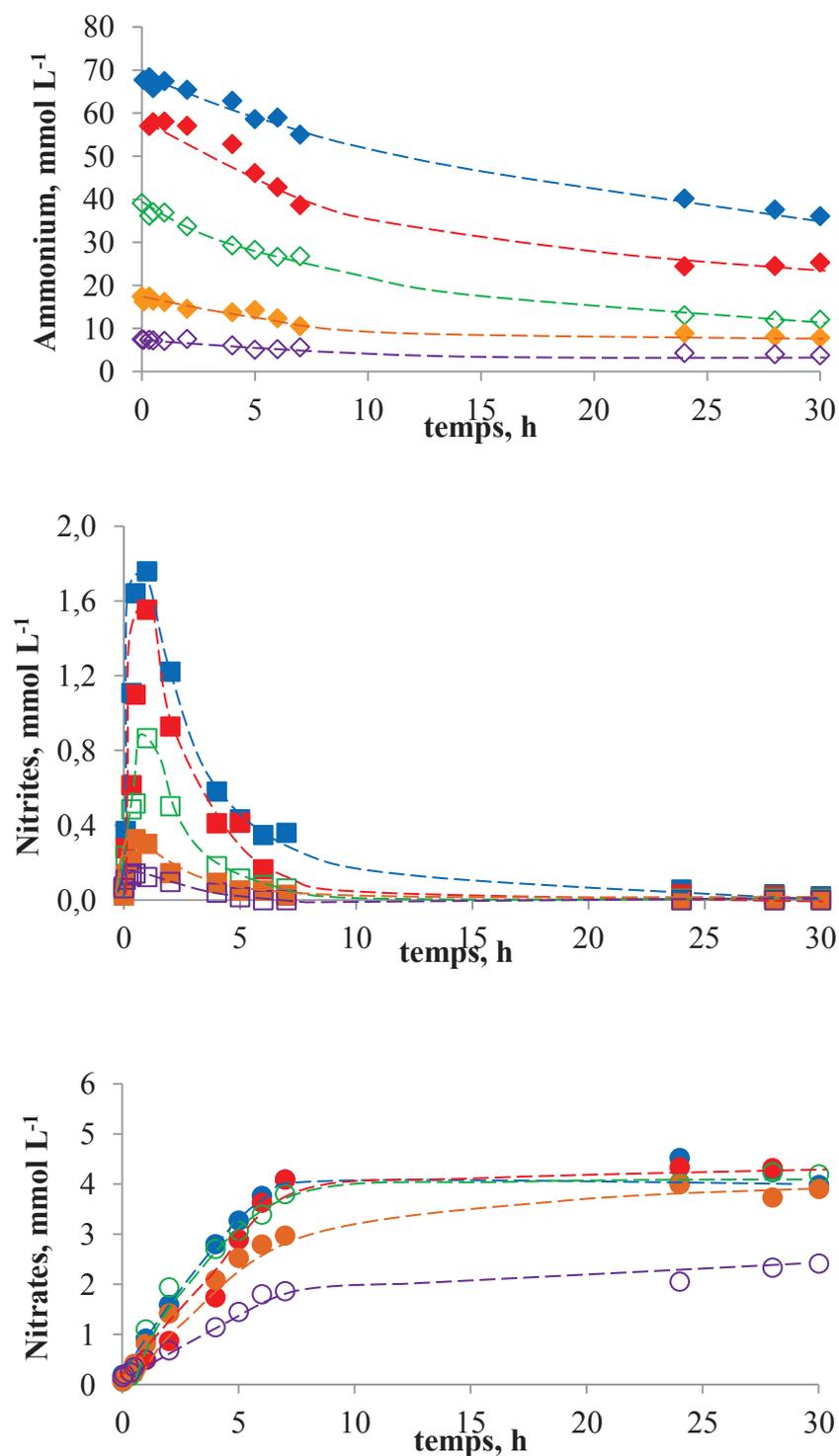


Figure IV.4: Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps au cours de l'OVHC de solutions aqueuses d'ammoniaque à 96 (symbole plein/ bleu), 73 (symbole plein/ rouge), 49 (symbole ouvert/ vert), 23 (symbole plein/ orange) et 10  $mmol L^{-1}$  (symbole ouvert/ violet) en présence du catalyseur Mn-16,3-Ce ( $T= 230^{\circ}C$ ,  $P_T= 50 bar$ ,  $m_{cata} = 0,5g$ ,  $P_{O_2} = 4 bar$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

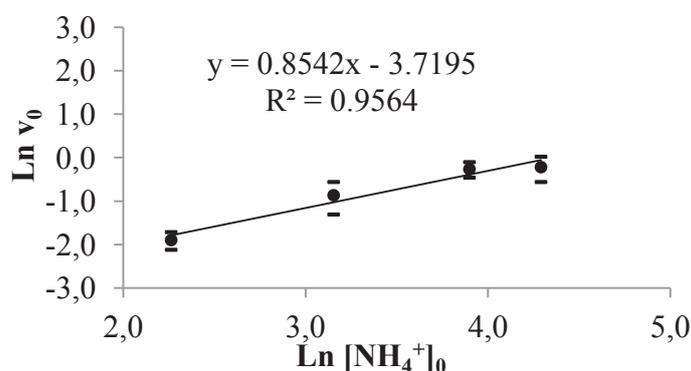
*Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires*

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites et le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  sont calculés à partir des résultats expérimentaux présentés ci-dessus et les données sont rassemblées dans le tableau IV.4.

*Tableau IV.4: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites pour différentes concentrations initiales en ammoniaque mais pour une pression partielle en oxygène constante ( $T= 230^\circ\text{C}$ ,  $P_i= 50 \text{ bar}$ ,  $0,5\text{g}$  de Mn-16,3-Ce,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )*

$[\text{NH}_4^+]_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$v_0 \text{NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$
96	0,5	-	-
73	0,8	0,9	1
49	0,8	0,5	0,7
23	0,4	0,3	0,7
10	0,1	0,1	0,3

A l'exception de la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque pour une concentration initiale en ammoniaque de 96 mmol L<sup>-1</sup> qui est probablement largement sous estimée (limitations diffusionnelles), il apparaît que la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque diminue quand la concentration initiale en ammoniaque diminue. L'ordre partiel de réaction par rapport à l'ammoniaque est de 0,9 (Figure IV.5). Ce résultat permet de traduire en équation le fait que la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque croît linéairement avec la concentration initiale en ammoniaque. L'apport de molécules d'ammoniaque vers le site actif est limitant.



*Figure IV.5: Ordre partiel de réaction par rapport à l'ammoniaque dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque à 230°C en présence du catalyseur Mn-16,3-Ce ( $T= 230^\circ\text{C}$ ,  $P_i= 50 \text{ bar}$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )*

*Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires*

---

La concentration maximale en nitrites varie de 0,1 à 1,8 mmol L<sup>-1</sup> lorsque la concentration initiale en ammoniaque augmente de 10 et 96 mmol L<sup>-1</sup>. Plus la concentration initiale en ammoniaque est élevée, plus la quantité de nitrites formés intermédiairement est importante. Par ailleurs, comme cela est visible dans le tableau IV.4, la vitesse initiale de formation des nitrites augmente également lorsque la concentration initiale en ammoniaque augmente.

Ainsi le rapport des vitesses  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  se rapproche de 1 pour les concentrations initiales en ammoniaque les plus élevées, indiquant que la sélectivité initiale en nitrite tend vers 100% à forte concentration initiale en ammoniaque.

Pour des concentrations initiales en ammoniaque supérieures à 50 mmol L<sup>-1</sup>, les profils d'évolution de la concentration en nitrate en fonction du temps de réaction sont quasi identiques.

Le tableau IV.5 regroupe les sélectivités en nitrite, nitrate et diazote 50% de conversion de l'ammoniaque pour différentes concentrations initiales en ammoniaque.

*Tableau IV.5 : Sélectivités en nitrite, nitrate et diazote à 50% de conversion de l'ammoniaque pour différentes concentrations initiales en ammoniaque (T= 230°C, P<sub>O2</sub>= 4 bar, 0,5g de Mn-16,3-Ce, pH<sub>i</sub> = 11, 5)*

[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	50 % de conversion		
	S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	S N <sub>2</sub> (%)
96	0	9,2	90,8
73	0,06	11,9	88,0
49	0,3	14,9	84,8
23	0,2	23,1	76,7
10	0	32,1	67,9

L'évolution des sélectivités observées au travers des données rassemblées dans le tableau ci-dessus, est en accord avec les résultats présentés dans le paragraphe précédent. En effet, lorsque le rapport  $n\text{O}_2 / n\text{NH}_3$  augmente, il a été montré précédemment que la sélectivité en diazote diminue. Dans le cas présent, la pression partielle en oxygène étant constante, plus la concentration en ammoniaque sera faible, plus le rapport  $n\text{O}_2 / n\text{NH}_3$  sera élevé et plus la

sélectivité en diazote sera donc faible. De même qu'il n'est pas souhaitable du point de vue de la sélectivité de la réaction de travailler sous de trop fortes pressions partielles en oxygène, il est « symétriquement » nécessaire de travailler avec une concentration initiale en ammoniaque suffisamment élevée pour que le rapport  $n_{O_2} / n_{NH_3}$  soit minimum et que la sélectivité en diazote soit maximale.

#### **IV.2.2 Influence de la concentration initiale en ammoniaque à stœchiométrie constante**

Les concentrations initiales des solutions aqueuses d'ammoniaque utilisées dans cette série d'expérience sont de : 10, 26, 53, 80 et 96 mmol L<sup>-1</sup>. Toutefois, les différents essais étant dans ce cas conduit à stœchiométrie constante ( $n_{O_2} / n_{NH_3} = 0,8$ ) et à pression totale constante, il est nécessaire, après chauffage du réacteur et stabilisation de la température à 230°C, d'ajuster la quantité d'air introduite dans le réacteur, avant de compléter jusqu'à 50 bar avec de l'argon.

La figure IV.6 représente l'évolution des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en ammoniaque à stœchiométrie constante ( $n_{O_2} / n_{NH_3} = 0,8$ ).

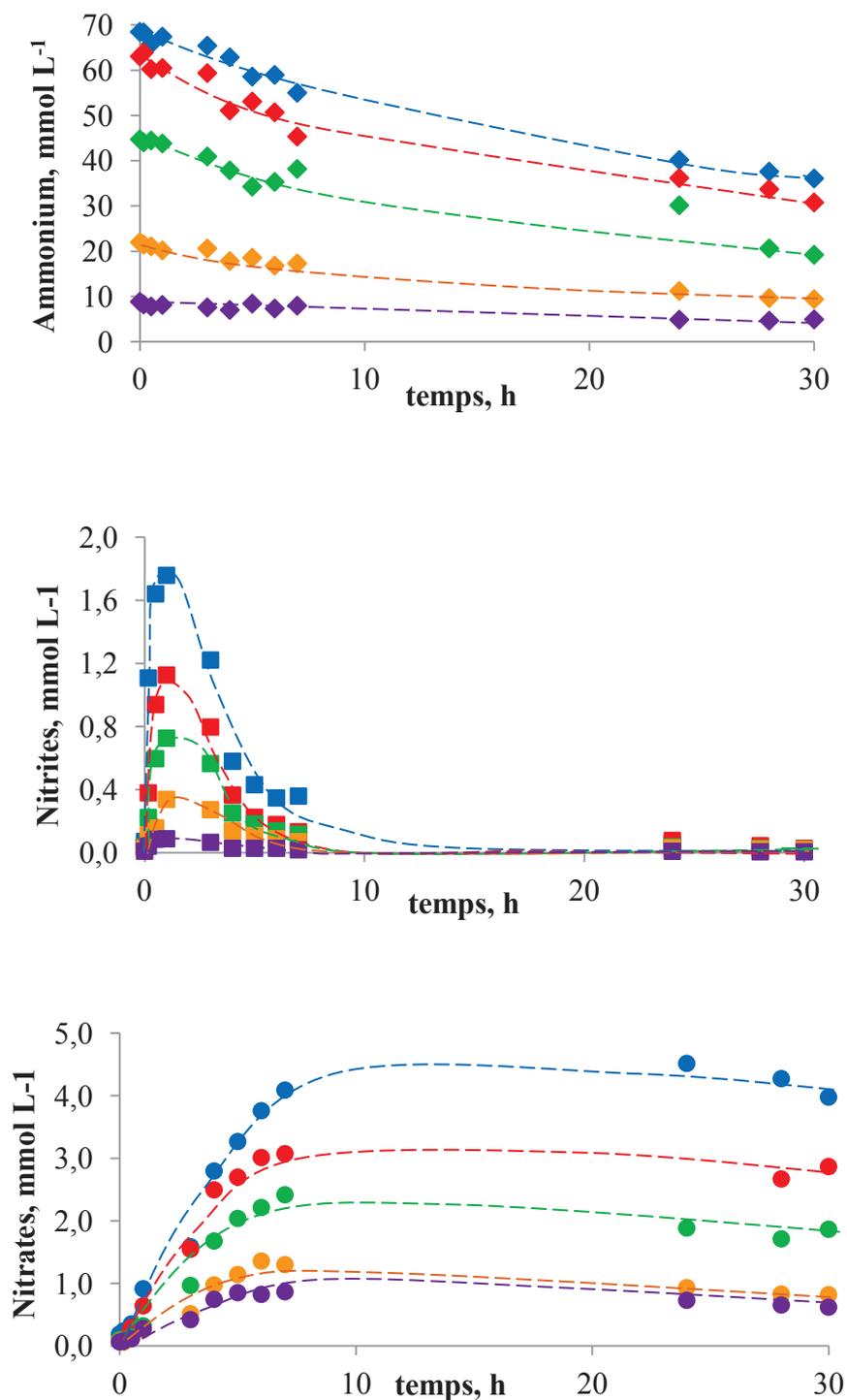


Figure IV.6: Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrites ( $\square$ ) et nitrates ( $\circ$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque à 96 (bleu), 80 (rouge), 53 (vert), 26 (orange) et 10  $mmol L^{-1}$  (violet) en présence de Mn-16,3-Ce pour un rapport oxygène/ammoniaque de 0,8 ( $T = 230^{\circ}C$ ,  $P_T = 50 bar$ ,  $m_{cata} = 0,5g$ ,  $n_{O_2} / n_{NH_3} = 0,8$ ,  $pH_i = 11,5$ )

*Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires*

---

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites, ainsi que les rapports  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  calculées à partir des résultats présentés ci-dessus sont rassemblées dans le tableau IV.6.

*Tableau IV.6 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites pour différentes concentrations initiales en ammoniaque à stœchiométrie constante (T= 230°C, P<sub>T</sub>= 50 bar, 0,5g de Mn-16,3-Ce, nO<sub>2</sub>/nNH<sub>3</sub> = 0,8, pH<sub>i</sub> = 11, 5)*

$[\text{NH}_4^+]_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$v_0 \text{NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$
96	0,5	-	-
80	0,8	0,50	0,7
53	0,5	0,30	0,7
26	0,2	0,09	0,5
10	0,1	0,06	0,6

A stœchiométrie constante, l'augmentation de la concentration initiale en ammoniaque de 10 à 80 mmol L<sup>-1</sup>, s'accompagne d'une augmentation de la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites. En revanche, le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  est pratiquement constant. Ce dernier résultat peut apparaitre comme étant différent à ce qui a été observé au paragraphe IV.2.1. mais il indique en fait que la sélectivité initiale en diazote n'est pas influencée par la concentration initiale en ammoniaque quand la stœchiométrie entre l'ammoniac et l'oxygène est maintenue constante.

L'ordre partiel de réaction par rapport à l'ammoniaque, mesuré à partir de cette nouvelle série de données obtenues à stœchiométrie constante, est voisin de 1 (Figure IV.7).

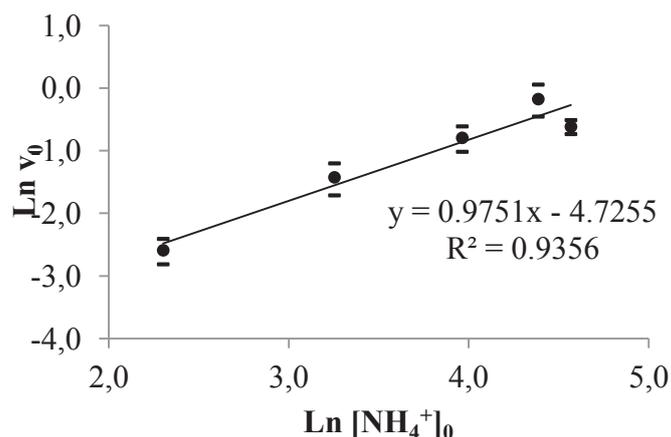


Figure IV.7 : Détermination de l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'ammoniaque à stœchiométrie constante ( $T = 230^\circ\text{C}$ , 0,5g de Mn-16,3-Ce,  $n_{\text{O}_2} / n_{\text{NH}_3} = 0,8$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )

A stœchiométrie constante, il est observé que la quantité de nitrites et de nitrates augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale en ammoniaque. Les sélectivités en nitrite, nitrate et azote moléculaire à 50 % de conversion sont rassemblées dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Sélectivités en nitrite, nitrate et diazote à 50% de conversion de l'ammoniaque pour différentes concentrations initiales en ammoniaque mais à stœchiométrie constante ( $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{O}_2} / n_{\text{NH}_3} = 0,8$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5\text{g}$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )

$[\text{NH}_4^+]_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	50 % de conversion		
	S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	S N <sub>2</sub> (%)
96	0	9,2	90,8
80	0,2	9,7	90,1
53	0	6,4	93,6
23	0	6,7	93,3

Ces résultats indiquent qu'aucune différence significative n'est observée. Globalement, il apparaît donc que les sélectivités en nitrate et en azote moléculaire ne sont pas influencées par la concentration initiale en ammoniaque à stœchiométrie constante. Ces résultats sont cohérents avec les précédentes observations. En effet, en maintenant un rapport  $n_{\text{O}_2} / n_{\text{NH}_3}$

constant et proche de la stœchiométrie, l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque en présence de Mn-16,3-Ce se fait sélectivement en diazote moléculaire.

### IV.3 Impact de la qualité de l'interaction ammoniacque – surface du catalyseur au cours de la réaction d'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque en phase aqueuse

En solution, l'interaction entre l'ammoniaque et la surface du catalyseur peut être influencée d'une part par la spéciation de la molécule d'ammoniaque en phase aqueuse en fonction du pH du mélange réactionnel et d'autre part par la charge portée par la surface du catalyseur en fonction du pH du milieu réactionnel.

La figure IV.8 est une représentation schématique des différentes formes de l'ammoniaque en solution et de l'évolution de la charge de surface du catalyseur en fonction du pH de la solution et ce par rapport au  $pK_b$  de la molécule et au  $pH_{PCN}$  du catalyseur, respectivement.

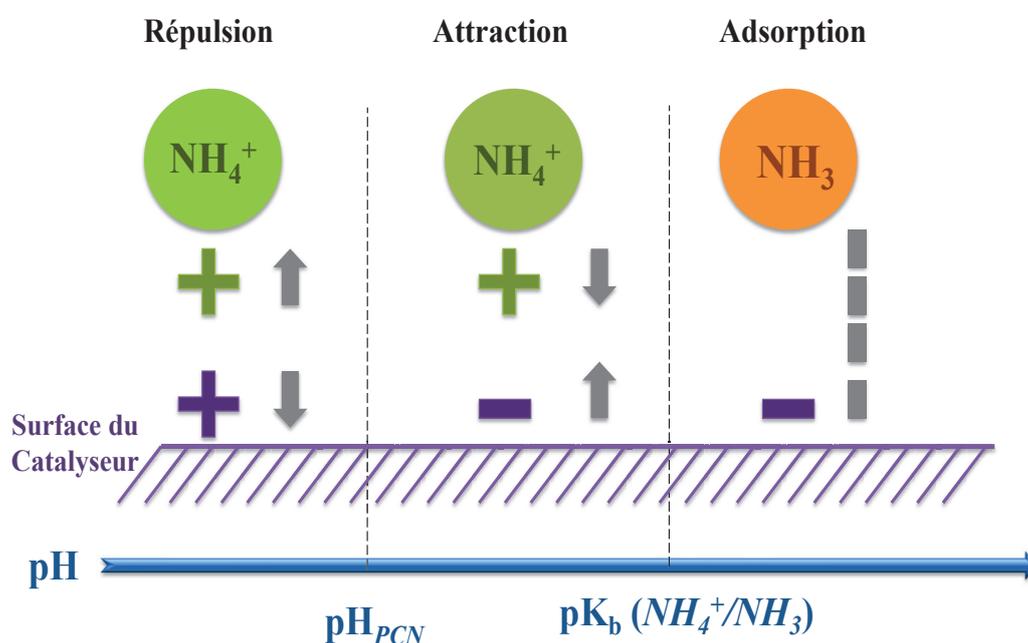


Figure IV.8: Représentation schématique de l'influence du pH du mélange réactionnel sur les interactions entre l'ammoniaque et la surface du catalyseur

Ainsi, l'ammoniaque sera majoritairement sous la forme moléculaire NH<sub>3</sub> pour des pH supérieur au pK<sub>b</sub> du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, alors qu'il sera majoritairement sous forme cationique NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pour des pH inférieurs au pK<sub>b</sub>. Parallèlement, la surface du catalyseur sera négativement chargée pour des pH supérieurs au pH au point de charge nulle (pH<sub>PCN</sub>) et positivement chargée pour des pH inférieurs au pH<sub>PCN</sub>. Ainsi, il est possible d'identifier différents domaines de pH, selon que l'interaction sera plutôt forte et spécifique (attraction/répulsion électrostatique) ou faible et non-spécifique. Ces interactions détermineront la possibilité pour l'ammoniaque de s'adsorber puis de réagir à la surface du catalyseur.

### IV.3.1 Influence de la modification de la charge de la surface du catalyseur (pH<sub>PCN</sub>)

Afin de mieux comprendre l'influence de la charge portée par la surface du catalyseur sur ses performances catalytiques, deux catalyseurs MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> à 17% pds. en manganèse, lavé et non lavé, notés Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L, ont été testés dans l'oxydation en voie humide d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (100 mmol L<sup>-1</sup>) à 230°C et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle en oxygène).

Comme décrit dans le chapitre III.1, le lavage du catalyseur à l'eau industrielle à 60°C, après les étapes d'imprégnation et de prétraitement, permet de réduire la quantité de nitrates résiduels présents en surface du catalyseur et de ramener le pH<sub>PCN</sub> du catalyseur vers une valeur proche de celle du support cérine seul (Tableau IV.8).

*Tableau IV.8 : Caractéristiques des catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L*

Catalyseur	% pds Mn <sup>a</sup>	pH <sub>PCN</sub>	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sup>b</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )
Mn-17,0-Ce	17,0	6,3	0,53
Mn-17,2-Ce-L	17,2	8,7	0,02

<sup>a</sup> ICP-OES <sup>b</sup> concentration initiale en nitrate mesurée par chromatographie ionique

Les évolutions des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du temps, lors de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L, sont représentées sur la figure IV.9.

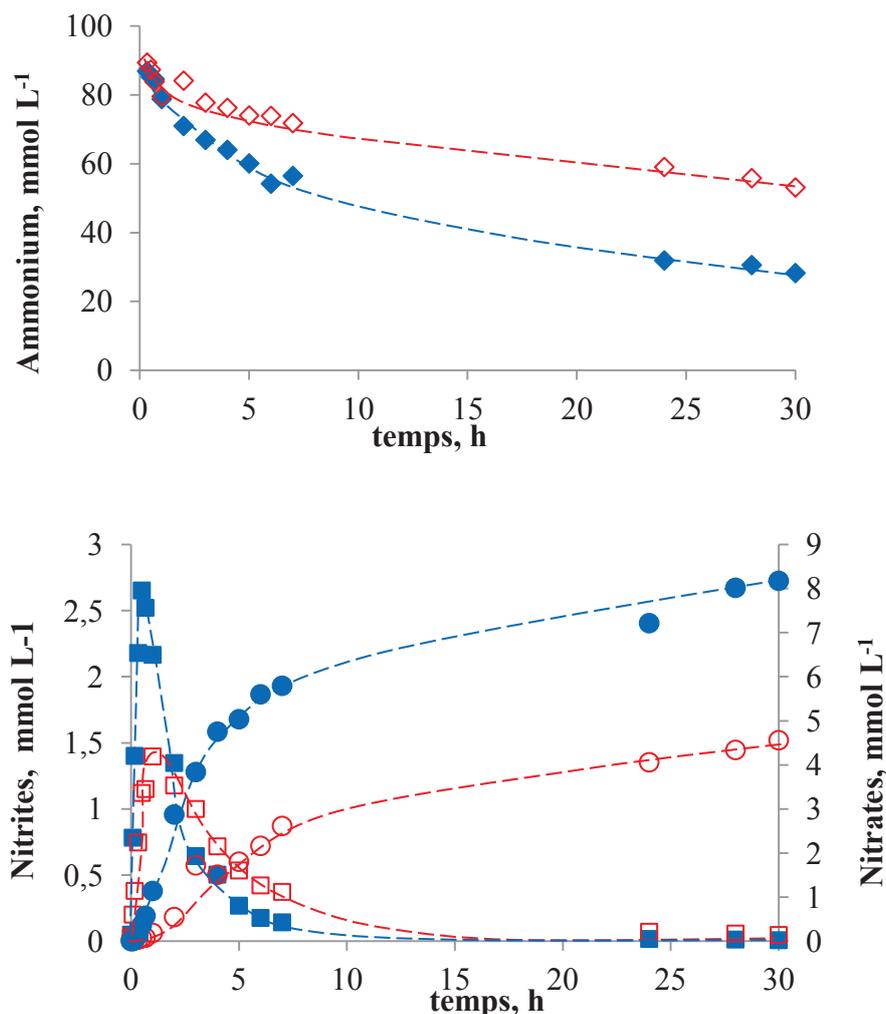


Figure IV.9 : Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrates ( $\circ$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence de Mn-17,0-Ce (symbole plein/bleu) et Mn-17,2-Ce-L (symbole ouvert/rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

Au cours de la première heure de réaction, l'évolution de la concentration en ammonium est très proche pour les deux catalyseurs. Par la suite, les deux catalyseurs se distinguent et le catalyseur ayant le  $pH_{PCN}$  le plus acide devient le plus efficace dans l'oxydation de l'ammoniaque. Après 30 heures de réaction, la conversion de l'ammoniaque atteint 67 et 50% en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L, respectivement.

Pour ce qui est de l'évolution des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps, les allures sont similaires pour les deux catalyseurs. Toutefois, en présence du catalyseur lavé, les nitrites intermédiairement formés sont produits en plus faible quantité. La concentration en

ion nitrite atteint un maximum de 1,4 mmol L<sup>-1</sup> après une heure puis elle diminue jusqu'à disparition du milieu réactionnel. Pour le catalyseur non lavé Mn-17,0-Ce, la concentration des nitrites atteint 2,7 mmol L<sup>-1</sup> après seulement 30 minutes de réaction puis ils disparaissent de la phase liquide.

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque sont pratiquement identiques pour les deux catalyseurs. En revanche, la vitesse initiale de formation des nitrites diminue quand le pH<sub>PCN</sub> du catalyseur augmente (Tableau IV.9). Le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  est supérieur pour le catalyseur lavé.

*Tableau IV.9: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites pour les catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5\text{g}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4 \text{ bar}$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )*

Catalyseur	pH <sub>PCN</sub>	$v_0 \text{NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$
Mn-17,0-Ce	6,3	3,0	1,1	0,4
Mn-17,2-Ce-L	8,7	2,8	0,6	0,2

Les ions nitrates apparaissent plus tôt en présence du catalyseur non lavé est atteint une concentration de 8,5 mmol L<sup>-1</sup> après 30 heures de réaction. En présence du catalyseur lavé Mn-17,2-Ce-L, la concentration en nitrate ne dépasse pas 4,5 mmol L<sup>-1</sup> en fin de réaction.

Les sélectivités en nitrite, nitrate et azote moléculaire ont pu être calculées à 50% de conversion de l'ammoniaque et sont détaillées dans le tableau IV.10.

*Tableau IV.10 : Sélectivité en nitrite, nitrate et azote moléculaire à 50% de conversion de l'ammoniaque lors de l'oxydation en voie humide de l'hydroxyde d'ammonium en présence des catalyseurs Mn-17,0-Ce et Mn-17,2-Ce-L ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5\text{g}$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$ ,  $pH_i = 11,5$ )*

Catalyseur	50 % de conversion		
	S NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)	S NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	S N <sub>2</sub> (%)
Mn-17,0-Ce	0,4	11,7	87,9
Mn-17,2-Ce-L	0,09	16,8	83,1

Nous en déduisons que le catalyseur non lavé est plus sélectif en diazote que son équivalent lavé.

Pour aller plus loin, les calculs thermodynamiques nous ont permis de démontrer que le pH initial de la solution à 230°C et sous 50 bar de pression totale est égal à 7,7. Dans ces conditions, le pH initial de la solution aqueuse d'ammoniaque est donc (i) inférieur au pK<sub>b</sub> du couple (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) et l'ammoniaque sera majoritairement présent sous la forme ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et (ii) supérieur au pH<sub>PCN</sub> du catalyseur Mn-17,0-Ce (6,3) mais inférieur à celui du catalyseur Mn-17,0-Ce-L (8,7). Alors de la forme ammonium prédomine en solution, la surface du catalyseur Mn-17,0-Ce est chargée négativement. Il existe donc des interactions électrostatiques attractives fortes entre l'ammonium et la surface du catalyseur. Ce type d'interactions favorise l'adsorption de l'ammoniaque en surface du catalyseur. En revanche, dans le cas du catalyseur Mn-17,0-Ce-L, la surface du catalyseur est également chargée positivement. Les interactions électrostatiques répulsives entre l'ammonium et le catalyseur Mn-17,0-Ce-L sont donc défavorables à l'adsorption de l'ammonium. Ainsi, compte tenu de la compétition d'adsorption entre l'ammoniaque et l'oxygène, une diminution de l'adsorption de l'ammoniaque à la surface du catalyseur se fera au profit de l'adsorption de l'oxygène. Dans ce cas, la saturation de la surface du catalyseur en oxygène favorisera les recombinaisons N-O plutôt que N-N et conduira à une sélectivité en diazote plus faible, ce qui est conforme à ce que nous observons pour le catalyseur lavé.

### IV.3.2 Influence du pH du milieu réactionnel

L'influence du pH du milieu réactionnel sur l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) a été étudiée en présence du catalyseur Mn-17,0-Ce à  $230^\circ\text{C}$  et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle en oxygène), en ajustant le pH initial de la solution à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ( $pHi = 9,6$ ) ou d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $pHi = 13,1$ ) ou encore en tamponnant le milieu à l'aide d'un tampon acide acétique/ acétate ( $pHi = 5,1$ ).

Les évolutions des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction pour différents pH initiaux ou en milieu tamponné sont représentées sur la figure IV.10.

La concentration initiale en ammoniaque en phase liquide à  $230^\circ\text{C}$  au démarrage de la réaction diminue lorsque le pH initial de la solution augmente. En effet, l'équilibre  $NH_4^+, \text{liq.} / NH_{3,\text{liq}}$  varie en fonction du pH du milieu réactionnel et à pH basique, la forme ammoniaque  $NH_{3,\text{liq}}$  prédomine. Cette dernière est également en équilibre avec la phase gaz et la fraction vaporisée est d'autant plus importante que le pH est supérieur au  $pK_b$  de l'ammoniaque.

L'évolution de la concentration en ammonium en fonction du temps pour différents  $pHi$  montre que lorsque le pH est de 5,1 ou 9,7, l'activité catalytique est totalement inhibée. Aucune variation de la concentration en ions ammonium n'est détectée au cours de la réaction. Pour un pH initial de 13, l'ammoniaque est quasi totalement convertie après 30 heures de réaction (93%). Dans ces conditions, l'ammoniaque se trouve très majoritairement sous la forme  $NH_{3,\text{liq}}$ . ( $pH > pK_{b(NH_4^+/NH_3)}$ ) et la surface du catalyseur est alors chargée négativement ( $pH > pH_{PCN}$ ). L'adsorption de l'ammoniaque en surface du catalyseur est donc possible du fait d'interactions non-spécifiques faibles et l'ammoniaque peut alors être converti en surface du catalyseur. Cette observation démontre également que la forme  $NH_{3,\text{liq}}$  de l'ammoniaque est la forme la plus réactive.

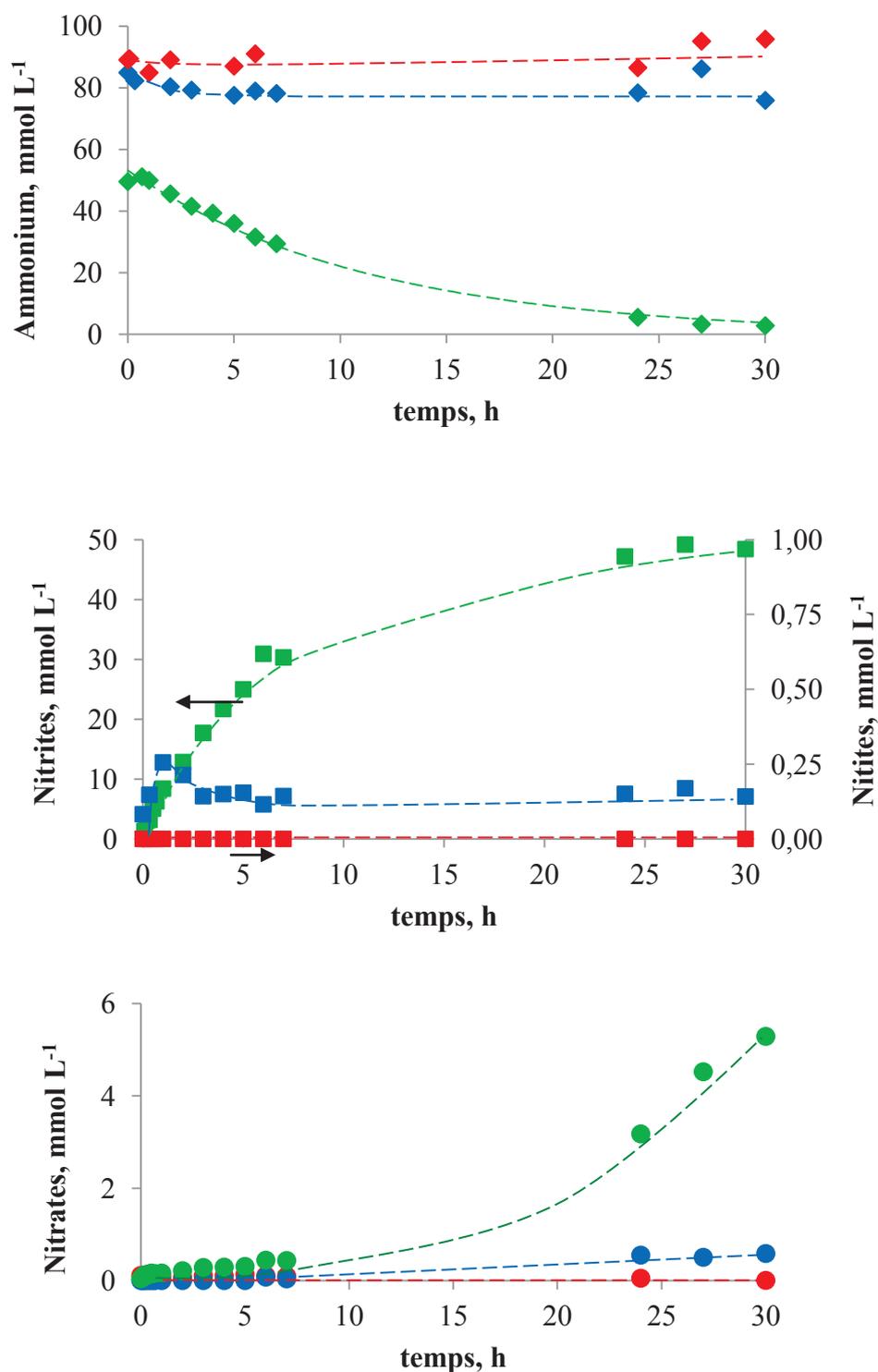


Figure IV.10 : Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'ammoniaque à pH tamponné 5,1 (bleu) ou pour un pH initial de 9,7 (rouge) ou 13,1 (vert) en présence de Mn-17,0-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ )

Le tableau IV.11 regroupe les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque pour différents pH du milieu réactionnel.

*Tableau IV.11 : vitesses initiales d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque pour différents pH du milieu réactionnel ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4 \text{ bar}$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ )*

pHi	$v_0 \text{ NH}_4^+$ ( $\text{mmol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )
5,1	0,36
9,7	0,08
13,1	1,24

A pH initial 5,1 ou 9,7, la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque est extrêmement faible et très significativement inférieure à la vitesse d'oxydation à pH 13,1. Les faibles activités mesurées à pH 5,1 et 9,7 pourraient s'expliquer par les effets combinés (i) d'interactions électrostatiques entre l'ammoniaque et le catalyseur défavorables à l'adsorption, par (ii) l'effet négatif de la présence d'ions chlorures sur les performances du catalyseurs du fait de l'acidification initiale du mélange réactionnel avec l'acide chlorhydrique ou encore par (iii) la présence des ions constitutifs du tampon acétate qui peuvent également interagir le catalyseur et modifier ses propriétés de surface et sa capacité d'adsorption.

Dans le cas où le pH du milieu est fixé à 5,1 tout au long de la réaction du fait de la présence du tampon acétate, les équilibres entre les différentes espèces présentes en solution aqueuse sont donc également figés, certains intermédiaires réactionnels peuvent être formés en plus grande quantité ou inversement n'être présent qu'à l'état de traces et la sélectivité globale de la réaction s'en trouve alors largement affectée.

A  $\text{pHi} = 13,1$ , la vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque est trois fois plus grande que la vitesse initiale à  $\text{pHi} = 5,1$ . Ces résultats sont en accord avec les observations faites par *Imamura et coll.* [4] démontrant que la réaction d'oxydation de l'ammoniaque se déroule plus rapidement à pH fortement basique, la forme moléculaire de l'ammoniaque étant très nettement plus réactive que l'ion ammonium.

A  $pHi = 13,1$ , le profil d'évolution de la concentration en nitrite en fonction du temps est très différent à ce qui été observé précédemment. Les nitrites sont formés dès les premières minutes de la réaction et atteignent une concentration de  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  après 30 heures de réaction. Les nitrates sont formés en faible quantité et leur concentration ne dépasse pas  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Les diagrammes TTi-TTG sont représentés sur la figure IV.11.

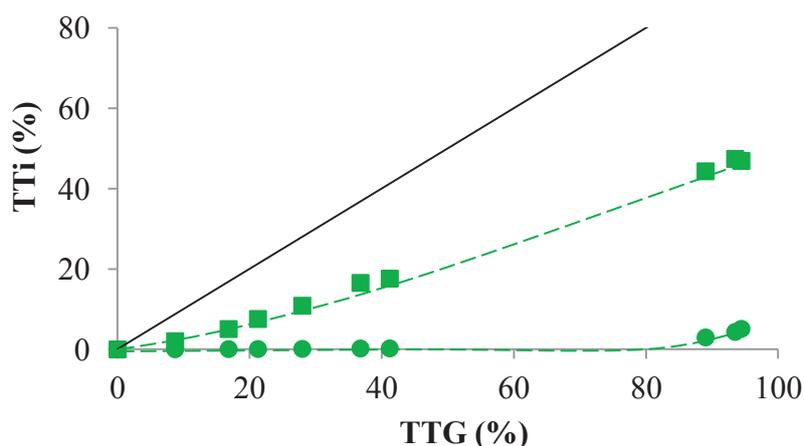


Figure IV.11 : Evolution des taux de transformation en nitrite (□) et nitrate (○) en fonction du taux de transformation de l'ammoniaque lors de l'OVHC l'ammoniaque en présence d'un catalyseur  $Mn-17,0-Ce$  à  $pHi = 13,1$  ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ C$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5 \text{ g}$ )

Comme observé précédemment, le nitrite reste très clairement un produit primaire de la réaction. La sélectivité de la conversion de l'ammoniaque en nitrite n'est toutefois pas totale et il apparait encore une fois qu'il existe d'autres produits primaires de la réaction. Le bilan azote en phase liquide étant parfaitement bouclé en tout point, il est possible de conclure que tout autre produit primaire ne peut être présent qu'en phase gaz. Comme précédemment, nous ferons l'hypothèse qu'il s'agit de diazote.

Par ailleurs, le rendement en ions nitrites ne cesse d'augmenter en fonction de la conversion de l'ammoniaque. Ils s'accumulent dans le milieu réactionnel. Les nitrates sont des produits secondaires de la réaction. Ils n'apparaissent toutefois dans ce cas qu'après 80% de conversion de l'ammoniaque et le rendement ne dépasse pas 5% en fin de réaction.

L'évolution des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate (figure IV.12) montre que la concentration des ions ammonium évolue de 62 à 3  $mmol L^{-1}$  dans un domaine très restreint de pH compris entre 13,1 et 12,8. La formation des nitrites se fait simultanément et ils continuent à s'accumuler ( $50 mmol L^{-1}$ ) jusqu'à la fin de la réaction. Les nitrates ne sont toutefois produits qu'avec une faible quantité. Dans ce cas, le pH n'évolue pas tout au long de la réaction contrairement à ce qui été observé dans la figure III.7. Sans ajustement de pH initial, le pH diminue jusqu'à 10,9 accompagné de la disparition des nitrites et l'accumulation des nitrates dans le milieu réactionnel. L'absence de la variation du pH est alors à l'origine de l'accumulation des nitrites et de la faible formation des nitrates dans le milieu réactionnel.

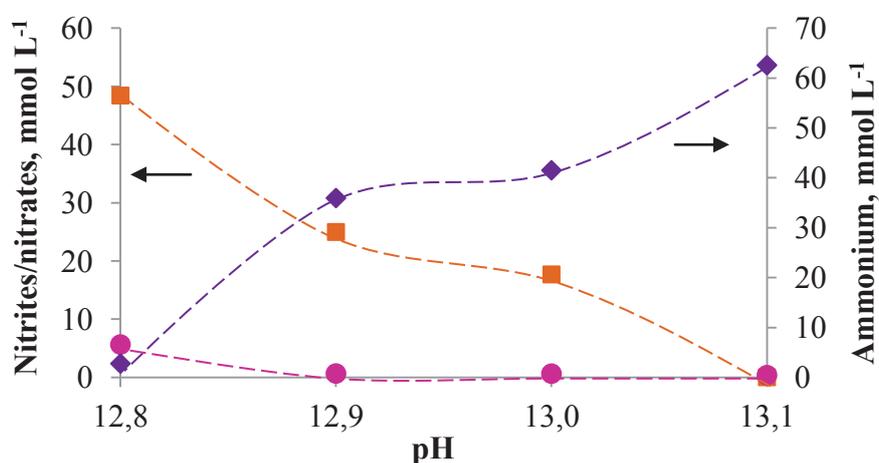


Figure IV.12 : Evolution des concentrations en ammonium ( $\diamond$ /violet), nitrite ( $\square$ /orange) et nitrate ( $\circ$ /rose) en fonction du pH mesuré à Température ambiante et à pression atmosphérique lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur Mn-17,0-Ce ( $[NH_4^+]_0 = 100 mmol L^{-1}$ ,  $T = 230^\circ C$ ,  $P_T = 50 bar$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5 g$ ,  $pHi = 13,1$ )

Kaewpuang et coll. <sup>[5]</sup> ont testé différents métaux de transitions (Cu, Co, Fe, Mn et Ni) supportés sur alumine dans l'OVHC d'une solution de chlorure d'ammonium ( $1,5 g L^{-1}$ ,  $pHi = 12$ ). Après ajustement de pH à 12 avec une solution d'hydroxyde de sodium, ils obtiennent des conversions de l'ammoniaque entre 15 et 51% après deux heures de réaction mais aucune accumulation des nitrites n'est observée en phase aqueuse pour les catalyseurs à base fer, cobalt ou cuivre. Tandis que pour les catalyseurs à base de manganèse ou nickel, les sélectivités en nitrites sont plus élevées que celles en nitrates.

Dans le cas des métaux nobles, *Lee et coll.* [6] ont étudié l'oxydation en voie humide d'une solution de chlorure d'ammonium ( $1\text{ g L}^{-1}$ ) en présence d'un catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> (3%.pds) à 200°C et sous 5 bar de pression partielle en oxygène. L'ajustement du pH initial de la solution à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $pHi = 12,3$ ) permet d'augmenter la conversion de l'ammoniaque de 20 ( $pHi = 5,5$ ) à 99% après 5 heures. Le rendement en nitrate augmente, parallèlement. Les nitrites ne sont pas détectés en fin de la réaction et le pH de la solution est de 2,9. *Lousteau et coll.* [7], quant à eux, ont observé une accumulation des nitrites dans le milieu réactionnel et une très faible formation des nitrates lorsque le pH est tamponné à 11 lors de l'oxydation de l'ammoniaque ( $60\text{ mmol L}^{-1}$ ) à 200°C et sous 50 bar de pression totale en présence d'un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> (1,2%. pds). En absence du tampon, les nitrites commencent à disparaître à pH 9-10 et l'accumulation des nitrates se fait à pH 2-3. Ces constatations montrent que l'absence de l'évolution du pH est la raison pour laquelle les nitrites ne se transforment pas en cours de la réaction.

Dans le chapitre III, il a été démontré que la formation des nitrates ne résulte pas uniquement de l'oxydation des nitrites en phase liquide mais aussi à partir d'intermédiaires réactionnels adsorbés en surface du catalyseur. Il apparaît que la formation de ces espèces adsorbées est aussi inhibée lorsque le pH de la solution ne varie pas. Par contre, le diazote est produit avec 50% de sélectivité. Le pH a un rôle déterminant dans les réactions de formation des nitrites et des nitrates.

#### **IV.4 Influence de la température de réaction**

L'étude de l'influence de la température sur l'oxydation d'une solution d'ammoniaque à  $100\text{ mmol L}^{-1}$  a été réalisée en présence de 0,5g du catalyseur Mn-8,6-Ce-L sous 50 bar de pression totale (4 bar d'oxygène) et dans le domaine de température compris entre 210 et 230°C. L'ensemble des autres paramètres opératoires a été maintenu constant. Toutefois, la fraction d'ammoniaque transférée en phase gaz augmentant avec la température, après chauffage, le réacteur a été dans un premier pressurisé avec de l'argon jusqu'à 30 bar avant de compléter avec de l'air jusqu'à 50 bar de pression totale. La pression partielle en oxygène a donc été maintenue constante mais le rapport stœchiométrique  $n_{\text{O}_2}/n_{\text{NH}_3,\text{liq}}$  au sein de la phase liquide varie.

## Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires

Les caractéristiques physico-chimiques du catalyseur utilisé pour cette étude sont présentées dans le tableau IV.12.

*Tableau IV.12 : Caractéristiques physico-chimiques du catalyseur Mn-8,6-Ce-L*

teneur en Mn (%) <sup>a</sup>	pH <sub>PCN</sub>	taille des particules de MnO <sub>2</sub> <sup>b</sup> (nm)	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sup>c</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )
8,6	9,1	34	0,02

<sup>a</sup> ICP-OES <sup>b</sup> DRX <sup>c</sup> concentration initiale en nitrate mesurée par chromatographie ionique

L'évolution de la concentration relative en ammoniaque et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps pour différentes températures de réaction est représentée sur la figure IV.13.

L'évolution de la concentration relative en ammonium en fonction du temps pour différentes température de réaction en présence du catalyseur Mn-8,6-Ce-L est similaire quelle que soit la température. Après 30h de réaction à 230°C, 24% de l'ammoniaque initialement introduit dans le réacteur est converti. La conversion n'est que de 11 et 15% à 210 et 215°C respectivement. Le domaine de température retenu pour cette étude est étroit et les variations sont modestes. Toutefois, *Chakchouk et coll.*<sup>[8]</sup> ont montré que la conversion de l'ammoniaque peut être multipliée par trois lorsque la température de réaction augmente de 200 à 260°C en présence d'un catalyseur des oxydes mixtes de manganèse et de cérium (7 :3) lors de l'OVHC de l'ammoniaque (2 g L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 10,5) et en présence de 2,75 g L<sup>-1</sup> d'oxygène.

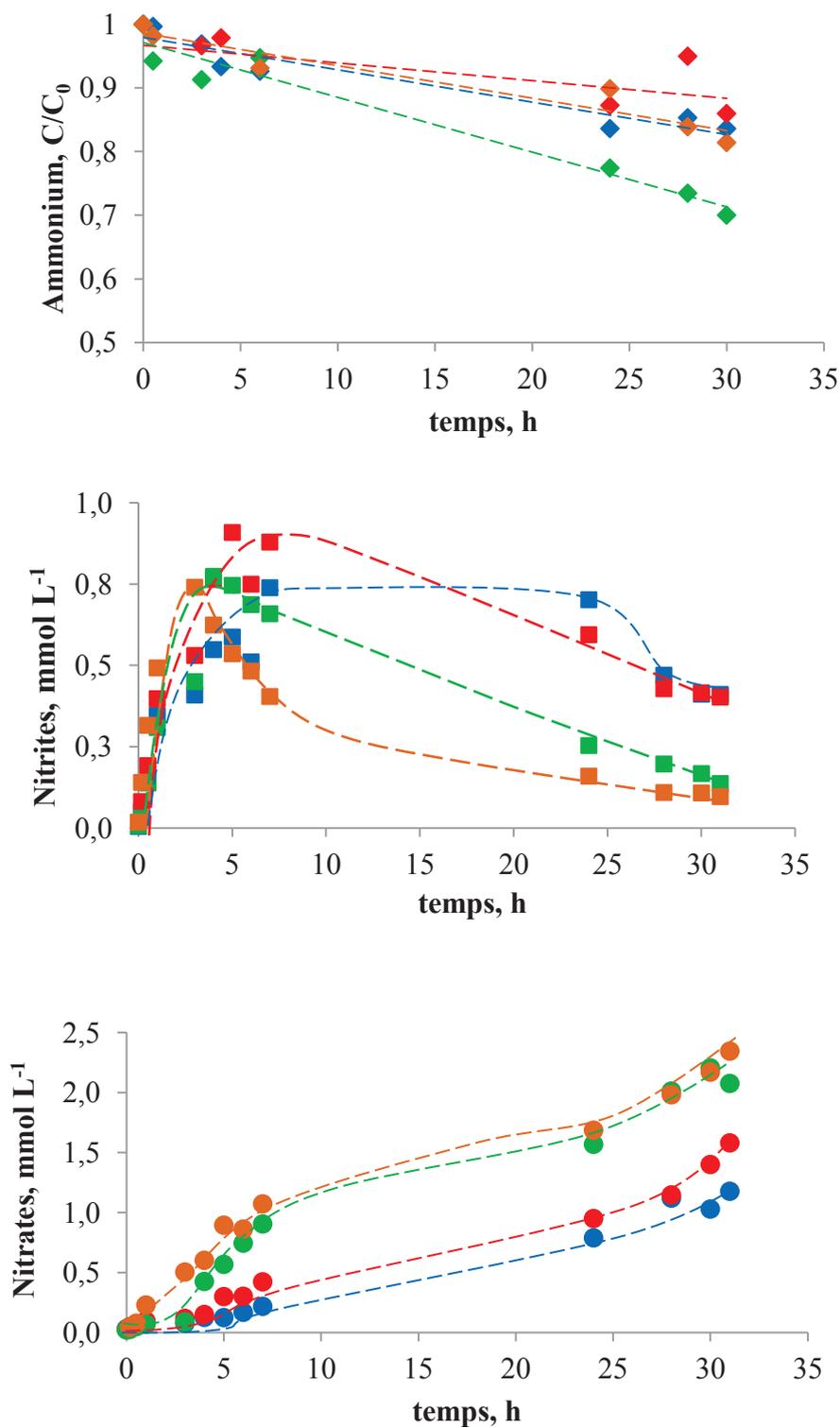


Figure IV.13 : Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\diamond$ ) et des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps lors de l'OVHC de l'hydroxyde d'ammonium en présence de Mn-8,6-Ce-L à 210°C (bleu), 215°C (rouge), 225°C (vert) et 230°C (orange) ( $[NH_4^+] = 100 mmol L^{-1}$ ,  $P_T = 50 bar$ ,  $m_{cata} = 0,5 g$ ,  $pH_i = 11,5$ )

A partir de ces résultats, l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation de l'hydroxyde d'ammonium en présence du catalyseur Mn-8,6-Ce-L a pu être recalculée à partir du tracé d'Arrhénius (52) :

$$\ln v_0 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (52)$$

Où  $v_0$  : vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque (mol h<sup>-1</sup> g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>)

A : Facteur pré-exponentiel

E<sub>a</sub> : énergie d'activation apparente de la réaction considérée (J mol<sup>-1</sup>)

T : température (K)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

L'énergie d'activation apparente (E<sub>a</sub>) de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-8,6-Ce-L est égale à 93 kJ mol<sup>-1</sup> (Figure IV.14). Ce résultat est très comparable à ce qui été reporté dans la littérature pour le cas des métaux nobles. *Lousteau et coll.* [7] ont calculé une énergie d'activation égale à 77 kJ mol<sup>-1</sup> sur un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> pour l'oxydation de l'ammoniaque. *Oliviero et coll.* [9], quant à eux, l'énergie d'activation est égale à 88 kJ mol<sup>-1</sup> sur un catalyseur Ru/CeO<sub>2</sub>.

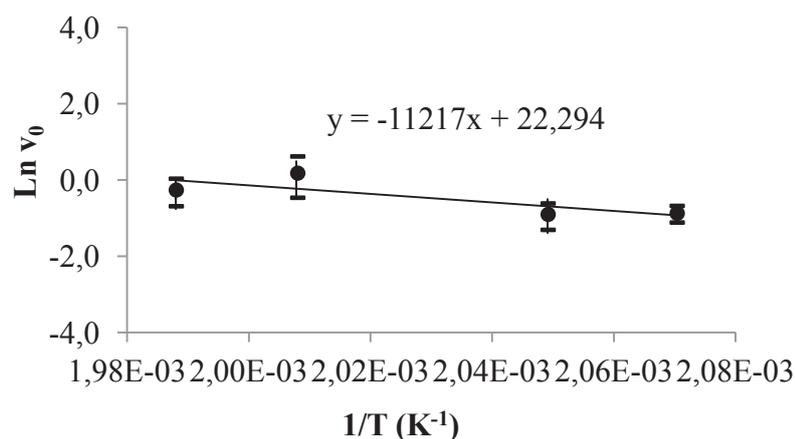


Figure IV.14 : Tracé d'Arrhénius de l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la température dans l'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur Mn-8,6-Ce-L ( $[\text{NH}_4^+] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $P_T = 50 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_i = 11,5$ )

A partir des mêmes données brutes, il est également possible de mesurer les vitesses initiales de formation des nitrites et de calculer le rapport des vitesses initiales  $v_0 \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$ . Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.13.

*Tableau IV.13: Vitesses initiales de disparition de l'ammoniaque et de formation de nitrites et rapport de ces deux vitesses pour différentes températures de réaction dans l'oxydation de l'ammoniaque*

Température (°C)	$v_0 \text{NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$
210	0,4	0,10	0,2
215	0,4	0,11	0,3
225	1,2	0,09	0,1
230	0,8	0,14	0,2

Le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  apparaît pratiquement constant, aux erreurs expérimentales près, quelle que soit la température de la réaction. Les sélectivités initiales en nitrite et en azote sont donc indépendantes de la température. La proportion en produits primaires de la réaction d'oxydation en voie humide de l'hydroxyde d'ammonium sur les catalyseurs manganèse sur cérine serait donc plutôt contrôlée par un équilibre chimique établi, notamment en fonction du pH du milieu réactionnel, plutôt que par une cinétique chimique.

A 210°C, les nitrites sont formés dès les premières minutes de la réaction et leur concentration atteint un maximum de 0,8 mmol L<sup>-1</sup> après 7 heures de réaction. Les nitrites ne sont pas totalement consommés en fin de réaction et leur concentration finale s'établit à 0,4 mmol L<sup>-1</sup>. A 215°C, la quantité des nitrites produite après 5 heures de réaction est de 0,9 mmol L<sup>-1</sup>. Au-delà, la concentration en nitrite diminue progressivement jusqu'à 0,4 mmol L<sup>-1</sup> après 30 heures de réaction. A 225 et 230°C enfin, la concentration en nitrite est de 0,4 mmol L<sup>-1</sup> après 4 heures de réaction. A 230°C, les nitrites disparaissent plus rapidement qu'à 225°C. Seule 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de nitrite est détectée dans le milieu réactionnel en fin de réaction.

La formation des nitrates est quant à elle d'autant plus rapide que la température est élevée.

*Lee et coll.* <sup>[6]</sup> ont montré une conversion plus élevée de l'ammoniaque (1g L<sup>-1</sup>) et une sélectivité supérieure en diazote sont atteints après une heure de réaction lorsque la

température augmente de 160 à 220°C en présence d'un catalyseur Ru/TiO<sub>2</sub> (3%. pds) et sous 5 bar de pression partielle en oxygène. De plus, une température de réaction plus élevée entraîne la production de nitrates avec une concentration plus importante. *Cao et coll.* [3] ont observé une nette amélioration de l'activité catalytique du catalyseur Ru/CA (0,5%. pds) en augmentant la température de 160 à 200°C. La conversion de l'ammoniaque augmente de 17 à 40% après deux heures de réaction. Les quantités des nitrites et nitrates détectés dans le milieu réactionnel en fin de réaction ont aussi largement augmentées. *Lousteau et coll.* [7] ont observé un effet bénéfique de la température (180 – 200°C) sur l'activité d'un catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> (1,2%. pds). La sélectivité en diazote est de 97,7% à 98% de conversion de l'ammoniaque. *Chakchouk et coll.* [8], à 260°C, ont parvenu à 66% de conversion de l'ammoniaque après une heure de réaction et à 91% de conversion de l'ammoniaque après 4 heures. De plus, toutes les études portées sur l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs à base de métaux de transition montrent la nécessité de travailler à des températures encore plus élevées pour activer ces catalyseurs.

## **Conclusions**

L'influence de différents paramètres opératoires et caractéristiques physico-chimiques du catalyseur sur les performances du catalyseur Mn-16,2-Ce en termes d'activité mais également de sélectivité a été analysée.

Il a notamment été montré, à plusieurs reprises, toute l'importance de contrôler la stœchiométrie entre l'ammoniaque et l'oxygène afin de maximiser la sélectivité en diazote. En augmentant la pression partielle en oxygène pour une concentration initiale constante en ammoniaque ou en abaissant la concentration initiale en ammoniaque à pression partielle en oxygène constante, les recombinaisons N-O à la surface du catalyseur sont favorisées, en détriment des recombinaisons N-N, et la sélectivité en azote moléculaire s'effondre.

Par ailleurs, les interactions ammoniaque – catalyseur sont largement impactés par les conditions réactionnelles, notamment le pH, ainsi que par certaines propriétés physico-chimiques du catalyseur, tel son pH au point de charge nulle.

En conclusion, il conviendrait de i) favoriser l'utilisation d'un catalyseur non lavé après calcination, ii) travailler à une température supérieure à 200°C pour augmenter l'activité catalytique, iii) ajuster le rapport  $n_{O_2} / n_{NH_3}$  proche de la stœchiométrie en abaissant l'apport

*Chapitre IV : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'un catalyseur MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> : Influence des conditions opératoires*

---

en oxygène (0,4 bar) à concentration initiale en ammoniaque constante (25 mmol L<sup>-1</sup>) ou en augmentant la concentration initiale en ammoniaque (100 mmol L<sup>-1</sup>) à pression partielle en oxygène constante (4bar), iv) et finalement éviter l'ajustement du pH initial de la solution d'hydroxyde d'ammonium.

### Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] C.-M. Hung, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 1314–1320.
- [2] R. Ukropec, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, R. A. van Santen, *Appl. Catal. B Environ.* **1999**, 23, 45–57.
- [3] S. Cao, G. Chen, X. Hu, P. L. Yue, *Catal. Today* **2003**, 88, 37–47.
- [4] S. Imamura, A. Doi, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 75–80.
- [5] S. Kaewpuang-Ngam, K. Inazu, K.-I. Aika, *Res. Chem. Intermed.* **2002**, 28, 471–477.
- [6] D. K. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 5745–5749.
- [7] C. Lousteau, Conversion de La Pollution Ammoniacale En Azote Moléculaire Par Oxydation En Voie Humide Catalytique (OVHC), Université Claude Bernard-Lyon 1, **2013**.
- [8] M. Chakchouk, G. Deiber, J. N. Foussard, H. Debellefontaine, *Environ. Technol. U. K.* **1995**, 16, 645–655.
- [9] L. Oliviero, Oxydation Voie Humide Catalysée de Composés Organiques Azotés : Détermination Des Schémas Réactionnels et Optimisation de L'activité de Catalyseurs Métalliques Supportés, Université de Poitiers, **2001**.

**Chapitre V:**  
**Oxydation en Voie Humide Catalytique de**  
**l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de**  
**manganèse : Influence de l'état d'oxydation du**  
**manganèse**

Lors de l'analyse de la bibliographie présentée au chapitre I, nous avons relevé la possibilité d'un effet de synergie entre les oxydes de manganèse et de cérium, impliquant des cycles redox concertés, afin d'expliquer la supériorité des performances de telles formulations catalytiques. Dans le but de confirmer cette hypothèse et d'obtenir de plus amples informations quant au mécanisme de la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque, une analyse détaillée de l'impact de l'état d'oxydation initial du manganèse sur les performances catalytiques et de l'évolution de ces propriétés redox en cours de réaction a été réalisée. Afin d'isoler les différents phénomènes potentiellement mis en jeu et notamment pour s'affranchir des phénomènes de support, des études préliminaires ont été réalisées sur des oxydes de manganèse massiques (non supportés). Ces oxydes commerciaux permettent d'accéder à différents états d'oxydation du manganèse (+II, +III, +IV). Les études suivantes ont porté sur l'étude de catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur oxyde de cérium pour lesquels différents prétraitements ont été optimisés afin de modifier l'état d'oxydation du manganèse. Au cours de ce chapitre, au-delà de l'évaluation des performances catalytiques, une caractérisation précise des propriétés des catalyseurs frais ou après OVHC de l'ammoniaque a été réalisée.

## **V.1 Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence d'oxydes de manganèse massiques (non supportés) commerciaux**

### **V.1.1 Caractérisation des oxydes de manganèse massiques frais**

Les oxydes de manganèse commerciaux  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$  (Sigma-Aldrich) sont utilisés tels que fournis, sans aucun traitement préalable. Les propriétés structurales, texturales, acido-basiques et redox de ces oxydes ont été étudiées par adsorption-désorption de diazote à 77K, diffraction des rayons X (DRX), mesure du pH au point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ), réduction en température programmée ( $H_2$ -RTP) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

#### **– Diffraction des Rayons X (DRX)**

L'analyse des diffractogrammes des oxydes massiques  $Mn_3O_4$  et  $MnO$  a montré qu'il s'agit de phases cristallographiquement pures : la phase hausmannite dans le cas de  $Mn_3O_4$  et la phase manganosite dans le cas de  $MnO$  (Tableau V.1). Le dioxyde de manganèse commercial, noté  $MnO_2$ , est constitué à environ 91%.pds de  $\beta$ - $MnO_2$  pyrolusite et à 9%.pds de  $\beta$ - $Mn_2O_3$

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

bixbyite, d'après la méthode Reference Intensity Ratio dite méthode RIR. Le degré d'oxydation moyen du manganèse en volume serait donc voisin de 3,9. L'oxyde  $Mn_2O_3$  est quant à lui composé d'une phase majoritaire bixbyite,  $\beta-Mn_2O_3$  (96%.pds) et d'une phase pyrolusite,  $\beta-MnO_2$  (4%.pds). Le degré d'oxydation moyen du manganèse en volume serait donc dans ce dernier cas proche de 3,1.

*Tableau V.1 : Phases cristallines et taille moyenne des cristallites des différents oxydes de manganèse massiques commerciaux*

Oxyde de manganèse	Phase cristalline (fraction massique)	Taille moyenne des cristallites de manganèse (nm)	Fiche de référence (ICDD)
$MnO_2$	Pyrolusite (91%)	44	04-003-1024
	Bixbyite (9%)	70	00-041-1442
$Mn_2O_3$	Bixbyite (96%)	50	00-041-1442
	Pyrolusite (4%)	100	04-003-1024
$Mn_3O_4$	Hausmannite (100%)	160	00-001-1127
$MnO$	Manganosite (100%)	70	04-005-4310

### – Surface spécifique (BET)

La surface spécifique des oxydes de manganèse non supportés est extrêmement faible : 0,9 ; 2,2 ; 0,8 et 2,2  $m^2 g^{-1}$  pour  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$ , respectivement.

### – pH au point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ )

Le pH au point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) a été mesuré par la méthode des ajouts <sup>[1]</sup>. Les pH au point de charge nulle sont de 4,4 ; 5,9 ; 6,9 et 8,8 pour  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$ , respectivement. Celui-ci est légèrement acide pour  $MnO_2$  et  $Mn_2O_3$ , neutre pour  $Mn_3O_4$  et légèrement basique pour  $MnO$ .

Rappelons simplement que la surface de ces oxydes sera chargée positivement pour des pH inférieurs au  $pH_{PCN}$  et négativement pour des pH supérieurs au  $pH_{PCN}$ .

– Réduction en température programmée ( $H_2$ -RTP)

Les profils de réduction en température programmée obtenus pour les différents oxydes de manganèse massiques à l'état frais, sans prétraitement, sont présentés sur la figure V.1. Ils sont globalement caractérisés par deux domaines de température distincts : une région à relativement basse température (150 – 450°C) et une région à plus haute température (450 – 650°C). Plusieurs auteurs ont obtenus des profils de réduction similaires pour les oxydes de manganèse massiques [2-4]. Le processus de réduction du manganèse est généralement décrit comme suit :

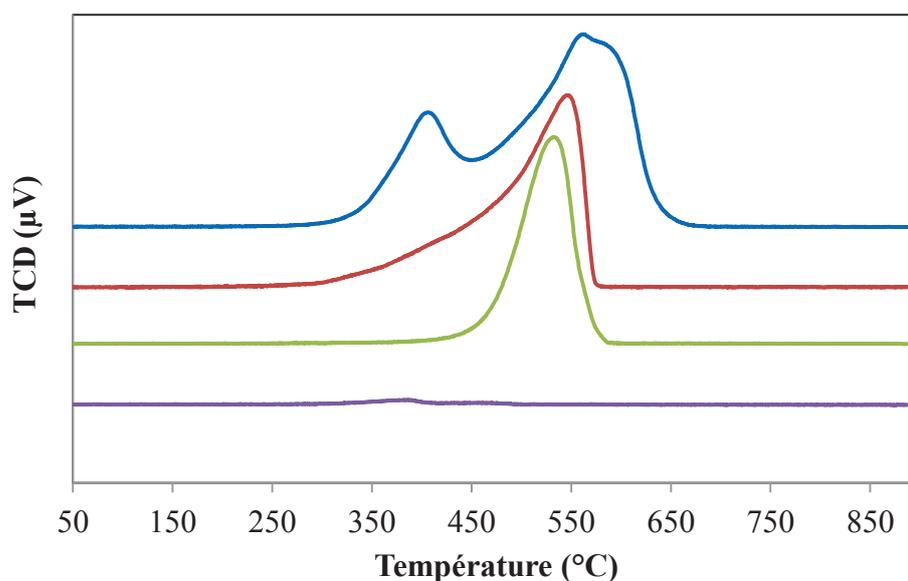
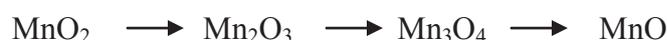


Figure V.1: Profils de réduction en température programmée ( $H_2$ -RTP) des oxydes de manganèse massiques frais  $\text{MnO}_2$  (bleu),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (rouge),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (vert) et  $\text{MnO}$  (violet)

Le profil de réduction en température programmée de  $\text{MnO}_2$  reflète la réduction progressive de cet oxyde en  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ , en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , puis en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et en enfin en  $\text{MnO}$ . Celui-ci est globalement caractérisé par deux domaines de réduction principaux, l'un à basse température et l'autre à plus haute température.

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

Le profil de réduction de  $Mn_2O_3$  est caractérisé par un pic principal centré autour de  $550^\circ C$ , avec un large mais léger épaulement à basse température. Cet épaulement pourrait être attribué à la réduction de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$ .

Le profil de réduction du  $Mn_3O_4$  ne présente qu'un seul pic de réduction centré sur  $530^\circ C$ , correspondant à la réduction de  $Mn_3O_4$  en  $MnO$ .

Aucun signal significatif n'étant observé dans le cas de  $MnO$ , il est conclu que celui-ci n'est pas réductible en deçà de  $900^\circ C$ .

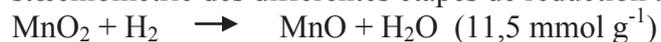
Les consommations d'hydrogène expérimentales totales, mesurées par réduction en température programmée ( $H_2$ -RTP) et les consommations d'hydrogène théoriques totales, calculées à partir de la composition volumique de l'oxyde déterminée par DRX et des stœchiométries des réactions de réduction des différents oxydes de manganèse en  $MnO$ , sont rassemblées dans le tableau V.2. Le pourcentage de réduction en  $MnO$  final est donné par le rapport de la consommation expérimentale à la consommation théorique.

*Tableau V.2 : Consommations d'hydrogène expérimentales totales mesurées par réduction en température programmée ( $H_2$ -RTP), consommations d'hydrogène théoriques totales et pourcentages de réduction pour les oxydes de manganèse massiques commerciaux*

Oxyde de manganèse	$H_2$ exp. <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	$H_2$ théo. <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Pourcentage de réduction en $MnO$ (%) <sup>c</sup>	Degré d'oxydation moyen du manganèse <sup>d</sup>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	9,9	11,0	90	3,7
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,7	6,5	88	3,0
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	3,9	4,4	89	2,6
<b>MnO</b>	0,1	0.0	-	-

<sup>a</sup> mesuré par réduction en température programmée

<sup>b</sup> calculé à partir de la composition massique en volume mesurée par DRX et de la stœchiométrie des différentes étapes de réduction :



<sup>c</sup> pourcentage de réduction de l'échantillon initial dont la composition a été déterminée par DRX

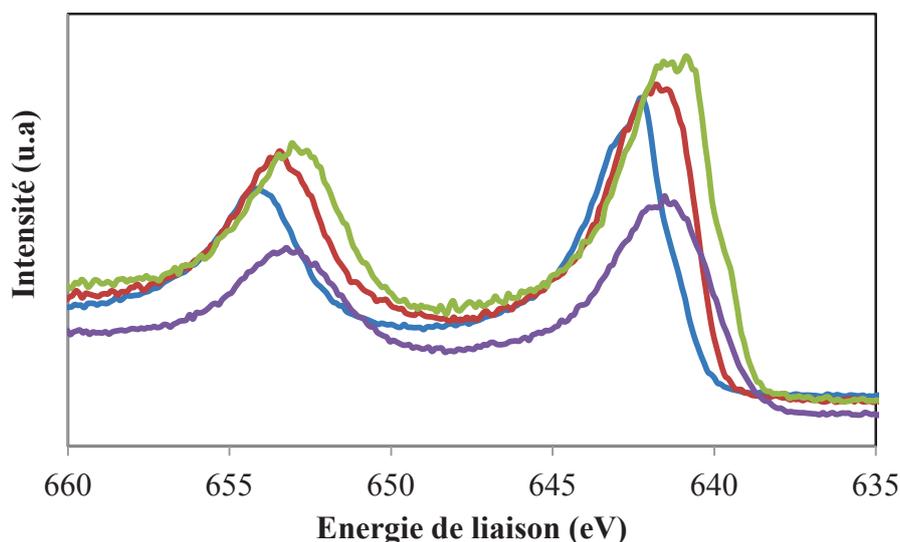
<sup>d</sup> degré d'oxydation moyen du manganèse en volume si réduction totale en  $MnO$

Le rapport entre la consommation d'hydrogène expérimentale et la consommation théorique montre que la réduction des oxydes de manganèse massiques  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$  n'est pas totale, mais tout de même voisine de 90% quel que soit l'oxyde.

– *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)*

• **Photopic Mn2p**

Les spectres du manganèse (photopic Mn2p) des différents oxydes de manganèse massiques sont présentés sur la figure V.2.



*Figure V.2 : Photopics Mn2p des oxydes massiques commerciaux frais  $MnO_2$  (bleu),  $Mn_2O_3$  (rouge),  $Mn_3O_4$  (vert) et  $MnO$  (violet)*

Chaque spectre présente deux composantes :  $Mn2p_{1/2}$  et  $Mn2p_{3/2}$ . Les énergies de liaison au maximum pour ces deux composantes sont situées entre 650 et 655 eV pour  $Mn2p_{1/2}$  et entre 640 et 645 eV pour  $Mn2p_{3/2}$ .

La composante  $Mn2p_{3/2}$  est très large et les énergies de liaisons varient faiblement en fonction de l'état d'oxydation du manganèse (quelques eV). La décomposition des spectres est donc particulièrement délicate et les résultats ne peuvent être analysés que par comparaison et de manière qualitative. Aussi, l'analyse de l'état d'oxydation global des oxydes de manganèse

peut être simplement basée en première approche sur l'écart énergétique entre les deux maxima. Les valeurs des écarts énergétiques  $\Delta E(\text{Mn}2p)$  obtenues pour les différents oxydes de manganèse massiques sont rassemblées dans le tableau V.3. Les valeurs mesurées sont en accord avec les données disponibles dans la base de données NIST <sup>[5]</sup> pour les oxydes  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnO}$  <sup>[6,7]</sup>.

*Tableau V.3 : Valeurs énergies de liaison au maximum des photopics  $\text{Mn}2p_{1/2}$  et  $\text{Mn}2p_{3/2}$  et écarts énergétiques  $\Delta E(\text{Mn}2p)$*

Oxyde de manganèse	$\text{Mn}2p_{1/2}$	$\text{Mn}2p_{3/2}$	$\Delta E(\text{Mn}2p)$	$\Delta E(\text{Mn}2p)$ littérature <sup>[5]</sup>
<b><math>\text{MnO}_2</math></b>	654,1	642,5	11,6	11,5
<b><math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math></b>	653,5	641,6	11,9	11,8
<b><math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math></b>	653,1	641,4	11,7	11,8
<b><math>\text{MnO}</math></b>	653,4	641,5	11,9	12,2

- **Décomposition du photopic  $\text{Mn}2p_{3/2}$  : modèle des multiplets**

*Nesbitt et coll.* <sup>[8-11]</sup> ont développé un modèle de décomposition des spectres XPS basé sur l'utilisation de multiplets pour chacun des états d'oxydation du manganèse. Leurs travaux, alliant calculs théoriques et expérimentation, ont porté sur l'analyse des spectres  $\text{Mn}2p_{3/2}$  d'un échantillon de birnessite synthétique. A partir des données tabulées dans ces articles, recensant les énergies de liaison de chaque multiplet, les intensités relatives de chacun des multiplets ainsi que les largeurs à mi-hauteur des multiplets pour chaque état d'oxydation du manganèse (voir I.5.4), une décomposition des photopics  $\text{Mn}2p_{3/2}$  pour les oxydes massiques  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}$  a été réalisée (Figure V.3). Pour l'oxyde  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , présentant déjà en volume une valence mixte  $\text{Mn}(+II)/\text{Mn}(+III)$ , cette méthode n'a pu être raisonnablement employée puisqu'il eut fallu employer trois séries de multiplets, ce qui eut introduit une bien grande incertitude quant à la valeur des résultats obtenus.

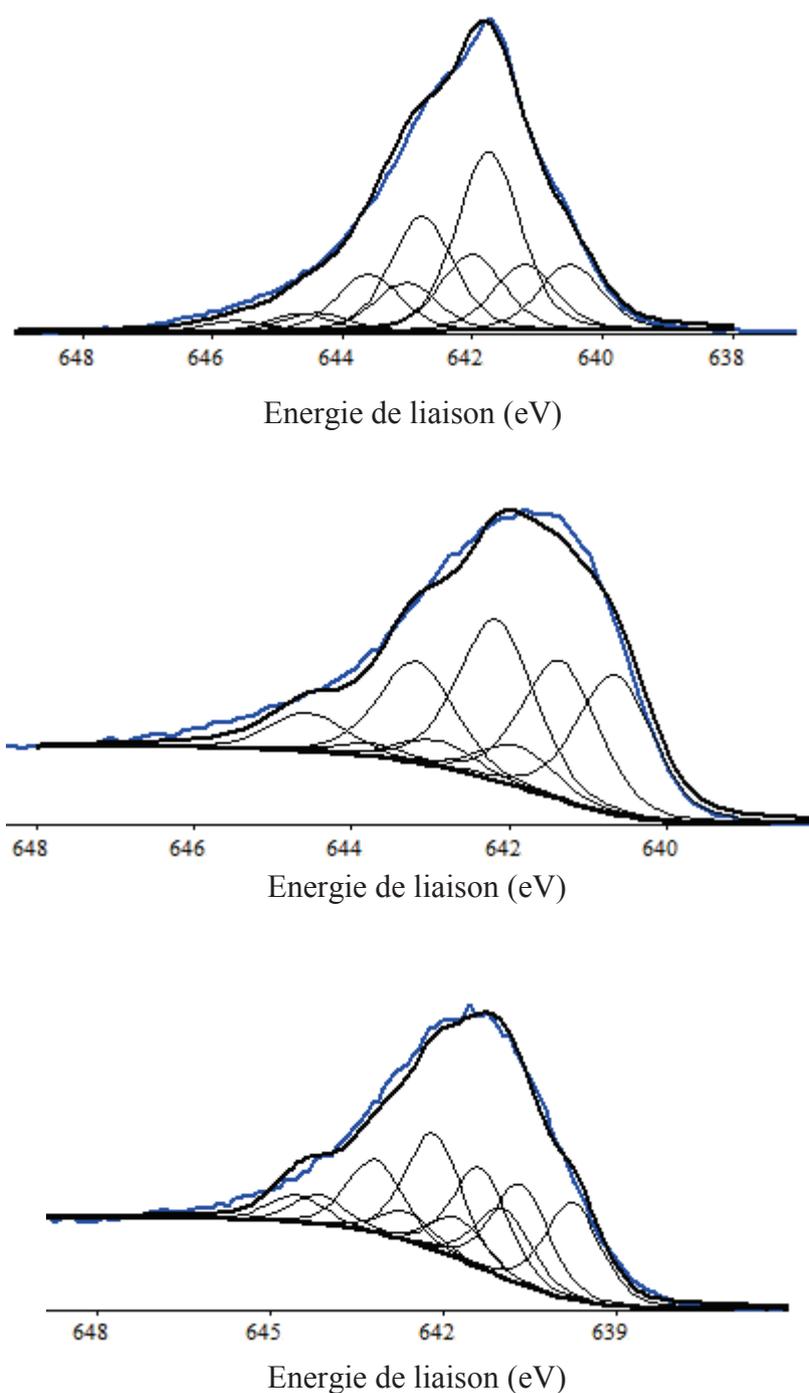


Figure V.3: Décomposition des photopeaks  $Mn2p_{3/2}$  des oxydes massiques commerciaux  $MnO_2$  (en haut),  $Mn_2O_3$  (au milieu) et  $MnO$  (en bas) selon le modèle des multiplets, spectre expérimental (bleu), spectre recalculé (noir)

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

Après correction des valeurs d'énergie de liaison en prenant pour référence le photopic C1s (284,6 eV), la décomposition du spectre obtenu pour l'échantillon MnO<sub>2</sub> a été réalisée en ne considérant que les multiplets caractéristiques de Mn(+IV) et Mn(+III). Par rapport aux données proposées par *Nesbitt et coll.*, seules les valeurs des énergies de liaison ont été décalées de 0,15eV vers les plus faibles énergies de liaison afin d'obtenir un meilleur ajustement. L'ensemble des paramètres retenus sont rassemblés dans le tableau V.4.

D'après cette décomposition, la répartition des états d'oxydation du manganèse en surface de l'oxyde MnO<sub>2</sub> est estimée à 58% Mn(+IV) et 42% Mn(+III), soit un degré d'oxydation moyen du manganèse en surface voisin de 3,6.

*Tableau V.4 : Paramètres de décomposition du photopic Mn2p<sub>3/2</sub> de l'oxyde massif MnO<sub>2</sub> selon la méthode des multiplets*

<b>Multiplets</b>	<b>Energie de liaison (eV)</b>	<b>Largeur à mi-hauteur (eV)</b>	<b>Intensité du pic (%)</b>
<b>Paramètres (Mn2p<sub>3/2</sub>) de Mn(+III)</b>			
<b>Mn(+III)</b>	640,50	1,15	3000
<b>Mn(+III)</b>	641,20	1,15	3000
<b>Mn(+III)</b>	642,01	1,15	3480
<b>Mn(+III)</b>	643,03	1,15	2190
<b>Mn(+III)</b>	644,40	1,15	840
<b>Paramètres (Mn2p<sub>3/2</sub>) de Mn(+IV)</b>			
<b>Mn(+IV)</b>	641,75	1,15	8100
<b>Mn(+IV)</b>	642,77	1,15	5184
<b>Mn(+IV)</b>	643,60	1,15	2592
<b>Mn(+IV)</b>	644,63	1,15	810
<b>Mn(+IV)</b>	645,65	1,15	486

La décomposition du spectre Mn2p<sub>3/2</sub> de l'oxyde commercial Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est encore plus délicate. Le spectre ne peut être correctement recalculé sur l'ensemble du domaine spectral, notamment aux plus hautes énergies de liaison. Les paramètres de décomposition utilisés sont présentés dans le tableau V.5.

Dans ce cas, il est estimé que la composition de surface de l'oxyde massif Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'état frais est de 87% en Mn(+III) et 13% en Mn(+IV), soit un degré d'oxydation moyen du manganèse en surface de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voisin de 3,1.

Tableau V.5 : Paramètres de décomposition du photopic  $Mn2p_{3/2}$  de l'oxyde massif  $Mn_2O_3$  selon la méthode des multiplets

Multiplets	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Intensité du pic (%)
<b>Paramètres (<math>Mn2p_{3/2}</math>) de Mn(+III)</b>			
<b>Mn(+III)</b>	640,65	1,15	7155
<b>Mn(+III)</b>	641,35	1,15	7155
<b>Mn(+III)</b>	642,16	1,15	8300
<b>Mn(+III)</b>	643,18	1,15	5223
<b>Mn(+III)</b>	644,55	1,15	2003
<b>Paramètres (<math>Mn2p_{3/2}</math>) de Mn(+IV)</b>			
<b>Mn(+IV)</b>	641,90	1,15	2100
<b>Mn(+IV)</b>	642,92	1,15	1344
<b>Mn(+IV)</b>	643,75	1,15	672
<b>Mn(+IV)</b>	644,78	1,15	210
<b>Mn(+IV)</b>	645,80	1,15	126

Enfin, la décomposition du spectre  $Mn2p_{3/2}$  de l'oxyde massif commercial MnO a été réalisée en ne prenant en compte que les seuls multiplets caractéristiques de Mn(+II) et Mn(+III). Les paramètres retenus pour la décomposition du photopic  $Mn2p_{3/2}$  de l'oxyde MnO frais sont résumés dans le tableau V.6.

A partir de ces résultats, la composition de surface de cet oxyde est estimée à 39% de Mn(+II) et 61% de Mn(+III). Le degré d'oxydation moyen du manganèse à la surface de cet oxyde serait donc de 2,6. Notons que ce résultat diffère notablement de ce qui est observé en volume à partir des analyses par diffraction des rayons X ou par réduction en température.

Tableau V.6 : Paramètres de décomposition du photopic  $Mn2p_{3/2}$  de l'oxyde massif  $MnO$  selon la méthode des multiplets

Multiplets	Energie de liaison (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Intensité du pic (%)
<b>Paramètres (<math>Mn2p_{3/2}</math>) de Mn(+II)</b>			
<b>Mn(+II)</b>	639,75	1,15	3600
<b>Mn(+II)</b>	640,95	1,15	2556
<b>Mn(+II)</b>	641,75	1,15	1512
<b>Mn(+II)</b>	642,65	1,15	1080
<b>Mn(+II)</b>	644,15	1,15	1080
<b>Paramètres (<math>Mn2p_{3/2}</math>) de Mn(+III)</b>			
<b>Mn(+III)</b>	640,65	1,15	3707
<b>Mn(+III)</b>	641,35	1,15	3707
<b>Mn(+III)</b>	642,16	1,15	4300
<b>Mn(+III)</b>	643,18	1,15	2706
<b>Mn(+III)</b>	644,55	1,15	1038

Bien que cette méthode des multiplets soit délicate à utiliser et nécessite divers ajustements afin d'obtenir des résultats corrects, celle-ci permet d'avoir une estimation qualitative de la répartition des états d'oxydation du manganèse en surface de ces oxydes. Des évolutions qualitatives pourront également être mises en évidence, notamment après réaction.

- **Photopic Mn3s**

La mesure du dédoublement spectral du photopic  $Mn3s$ , résultant d'un couplage entre les électrons 3d et 3s, peut également être mise à profit pour obtenir des informations sur l'état d'oxydation moyen du manganèse en surface de ces mêmes oxydes <sup>[12,13]</sup>. Les spectres  $Mn3s$  des quatre échantillons d'oxyde de manganèse massifs sont représentés sur la figure V.4.

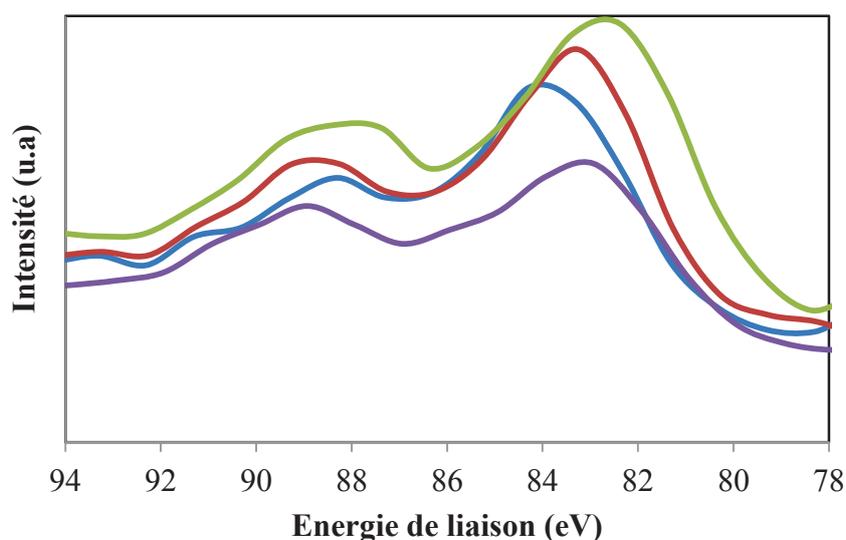


Figure V.4: Photopics Mn3s des oxydes massiques commerciaux MnO<sub>2</sub> (bleu), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rouge), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (vert) et MnO (violet)

Les écarts énergétiques  $\Delta E(\text{Mn}3s)$  sont de 4,6 ; 5,5 ; 5,4 et 5,7 pour les oxydes massiques MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux présentés dans la bibliographie <sup>[14-18]</sup>. Selon ces résultats, le degré d'oxydation moyen du manganèse a pu être mesuré en se basant sur la relation empirique proposée par Gao et coll. <sup>[19]</sup>, reliant le degré d'oxydation moyen du manganèse noté n et l'écart entre les deux maxima du photopic Mn3s :

$$\Delta E \approx 7,88 - 0,85 n \quad (53)$$

*Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse*

---

*Tableau V.7 : Ecart énergétique  $\Delta E(\text{Mn}3s)$  et degré d'oxydation moyen des catalyseurs massiques commerciaux. Comparaison avec la méthode des multiplets*

<b>Oxydes de manganèse</b>	<b><math>\Delta E(\text{Mn}3s)</math></b>	<b><math>\Delta E(\text{Mn}3s)</math> littérature</b>	<b>degré d'oxydation moyen en surface d'après <math>\Delta E(\text{Mn}3s)</math></b>	<b>degré d'oxydation moyen en surface d'après méthode multiplets</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	4,6	4,5 <sup>[14,15,18]</sup> ; 4,7 <sup>[17]</sup>	3,9	3,6
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,5	5,4 <sup>[14,16]</sup> ; 5,5 <sup>[15]</sup> ; 5,2 <sup>[17,18]</sup>	2,9	3,1
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	5,4	5,3 <sup>[14,17]</sup> ; 4,6 <sup>[18]</sup>	2,8	n.d.
<b>MnO</b>	5,7	6,1 <sup>[14,15]</sup> ; 5,8 <sup>[17]</sup> ; 5,9 <sup>[18]</sup>	2,6	2,6

Ces résultats (tableau V.7) sont cohérents avec les observations faites à partir du photopic Mn2p<sub>3/2</sub>.

- **Photopic O1s**

Le photopic O1s est également fréquemment utilisé pour obtenir des informations quant aux différentes espèces d'oxygène présentes en surface, notamment pour les oxydes de manganèse <sup>[20-23]</sup>. Trois types d'oxygène principaux peuvent être identifiés: un pic à faible énergie de liaison, caractéristique des atomes d'oxygène de réseau (O<sub>I</sub>: 529,8 – 530,1 eV) , un pic d'énergie de liaison intermédiaire, correspondant à la fois à de l'oxygène adsorbé, aux groupes hydroxyles ou encore aux lacunes d'oxygène de surface (O<sub>II</sub>: 531,3 eV) et enfin un pic aux plus fortes énergies de liaison susceptible d'être associé à la présence de molécules d'eau adsorbées en surface (O<sub>III</sub> : 533,0 eV).

Les photopics O1s des oxydes de manganèse massiques MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO ont été décomposés en considérant les trois espèces oxygénées mentionnées ci-dessus. Les résultats sont présentés dans le tableau V.8.

*Tableau V.8 : Quantification des espèces oxygénées présentes en surface des oxydes de manganèse massiques commerciaux.*

Oxyde de manganèse	O <sub>I</sub>		O <sub>II</sub>		O <sub>III</sub>	
	E <sub>L</sub> (eV)	%at	E <sub>L</sub> (eV)	%at	E <sub>L</sub> (eV)	%at
<b>MnO<sub>2</sub></b>	529,9	68	531,2	18	532,8	14
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	529,9	78	531,2	22		
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	529,7	76	531,0	24		
<b>MnO</b>	529,9	92	531,6	8		

La composante la plus abondante est systématiquement l'oxygène de réseau (O<sub>I</sub>, 529,8 eV) et ce quel que soit l'oxyde de manganèse massique considéré. Ce résultat n'est guère surprenant s'agissant d'oxydes de manganèse massiques de faible surface spécifique.

Ces résultats pourront être utilisés par la suite pour obtenir un éclairage supplémentaire quant aux performances catalytiques de ces oxydes dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. En effet, certains auteurs expliquent notamment la supériorité des performances catalytiques de certains oxydes de manganèse par la présence de lacunes d'oxygène en plus grande quantité <sup>[14]</sup>. Dans tous les cas, les mécanismes des réactions catalytiques impliquent systématiquement des espèces de surface, notamment oxygénées, et leur présence ainsi que leur densité surfacique ne peuvent être totalement négligées.

### **V.1.2 Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence des oxydes de manganèse massiques commerciaux**

Les oxydes de manganèse MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO ont été testés dans l'oxydation en voie humide catalytique d'une solution d'hydroxyde d'ammonium (100 mmol L<sup>-1</sup>, pH<sub>i</sub> = 11,5) à 230°C et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle en oxygène).

Les évolutions de la concentration relative en ammonium et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps pour les différents oxydes de manganèse massiques sont représentées dans la figure V.5.

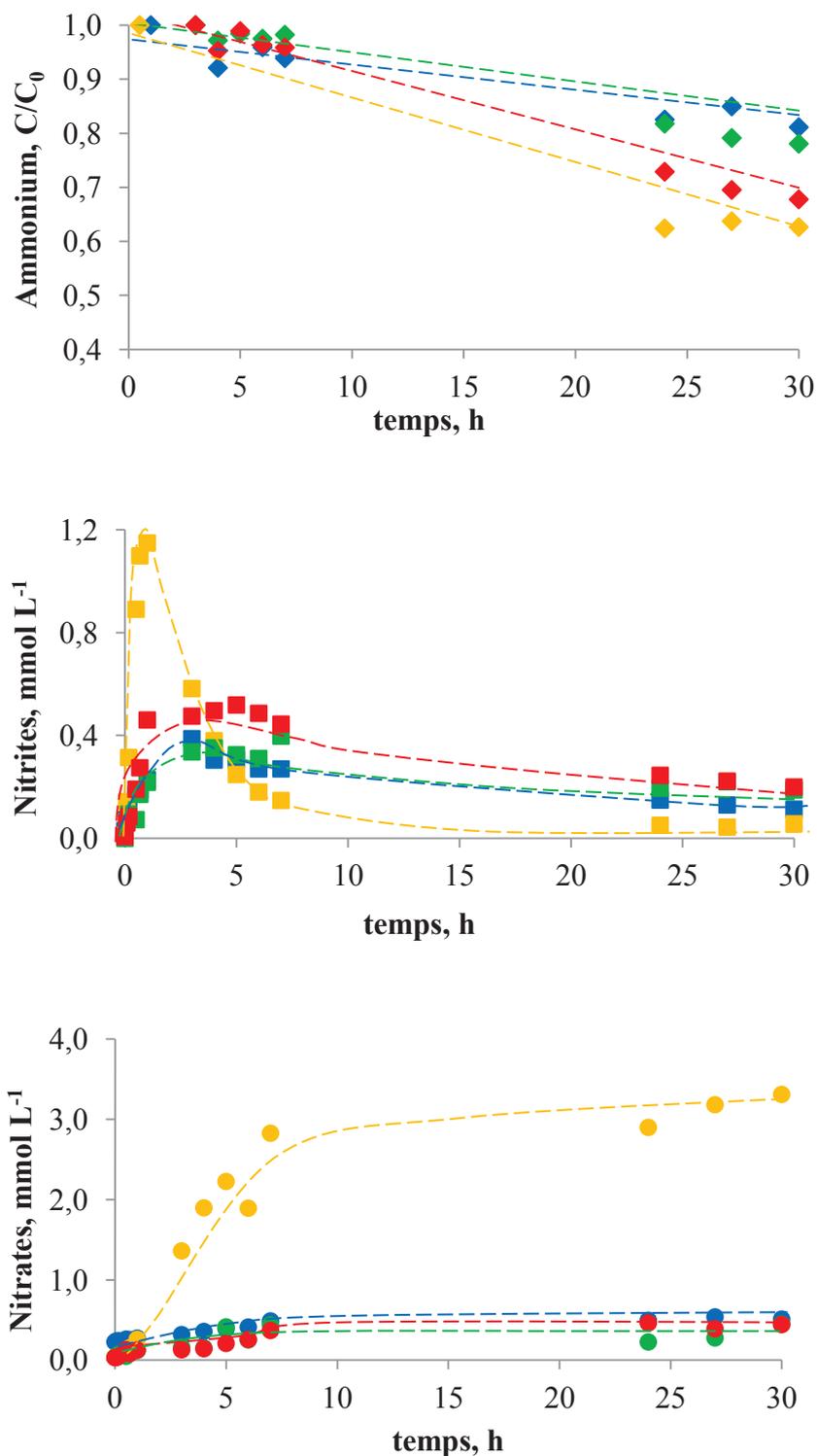


Figure V.5 : Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\diamond$ ) et des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et en nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps de réaction lors de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence des oxydes massiques commerciaux  $MnO_2$  (bleu),  $Mn_2O_3$  (jaune),  $Mn_3O_4$  (vert) et  $MnO$  (rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1\text{g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

L'évolution de la concentration relative en ammonium en fonction du temps montre que les oxydes de manganèse massiques non supportés sont très peu actifs dans l'OVHC de l'ammoniaque. La conversion de l'ammoniaque ne dépassent pas 40% après 30 heures de réaction. Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque sont rassemblées dans le tableau V.9.

*Tableau V.9: Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque en présence des différents oxydes de manganèse massiques MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO ([NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 100 mmol L<sup>-1</sup>, T= 230°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 4, m<sub>cata</sub> = 1g, pH<sub>i</sub> = 11, 5)*

<b>Oxyde de manganèse</b>	<b>v<sub>0</sub> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (μmol h<sup>-1</sup> g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>)</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	500
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	600
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	90
<b>MnO</b>	133

Les oxydes massiques MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont les plus actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Les valeurs des vitesses initiales sont toutefois très inférieures à celle mesurée sur le catalyseur Mn-17,0-Ce (3 mmol h<sup>-1</sup> g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>). Ceci s'explique vraisemblablement par la très faible surface spécifique de ces catalyseurs (1 – 2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

*Kapteijn et coll.* [2] ont également montré que la phase β-MnO<sub>2</sub> pyrolusite, préparée par décomposition de MnCO<sub>3</sub> sous oxygène à 402°C, est la phase oxyde de manganèse la plus active dans la réduction catalytique sélective de NO par l'ammoniac. Viennent ensuite la phase Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyite (préparée par décomposition de MnCO<sub>3</sub> dans l'air à 550°C) et la phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite (préparée par décomposition de MnCO<sub>3</sub> sous argon à 652°C), comme dans notre cas. *Garcia et coll.* [4] ont quant à eux montré que l'oxyde de manganèse Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est plus actif que MnO<sub>2</sub> dans l'oxydation totale du naphthalène.

Les évolutions des concentrations en nitrite et nitrate montrent que la séquence réactionnelle d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque sur les oxydes de manganèse massiques est globalement la même que celle observée avec les catalyseurs supportés à base d'oxyde de manganèse. Le nitrite est un produit primaire de la réaction, alors que les nitrates sont produits ultérieurement. Nitrites et nitrates sont formés en faible quantité en phase liquide. Seul

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

l'oxyde  $Mn_2O_3$  conduit à une production significativement plus importante de nitrites (1,2 mmol  $L^{-1}$ ) et de nitrates (3,3 mmol  $L^{-1}$ ).

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses en présence des différents oxydes de manganèse massiques sont rassemblés dans le tableau V.10.

*Tableau V.10 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des oxydes de manganèse massique ( $([NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol } L^{-1}, T = 230^\circ C, P_{O_2} = 4, m_{cata} = 1g, pH_i = 11, 5)$ )*

Oxyde de manganèse	$v_0 NH_4^+$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f NO_2^-$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f NO_2^- / v_0 NH_4^+$
<b>MnO<sub>2</sub></b>	500	40	0,08
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	600	260	0,43
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	90	40	0,44
<b>MnO</b>	133	50	0,38

La vitesse de formation des nitrites est plus élevée en présence de  $Mn_2O_3$ .  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$  sont moins sélectifs en diazote que  $MnO_2$ .  $MnO_2$  apparait donc comme l'oxyde massique le plus performant, tant en termes d'activité que de sélectivité en diazote.

Par ailleurs, l'analyse ICP-OES du milieu réactionnel en fin de réaction avec les différents oxydes de manganèse massiques, après filtration, montre qu'il n'y pas de lixiviation significative du manganèse dans les conditions de la réaction ( $T = 230^\circ C, P_T = 50 \text{ bar}$ ). La concentration en manganèse est inférieure au seuil de détection de l'appareillage utilisé ( $< 0,1 \text{ mg } L^{-1}$ ).

En conclusion, et en première approche, l'état initial d'oxydation du manganèse a donc bien un effet sur les performances catalytiques des oxydes de manganèse dans l'OVHC de l'ammoniaque.

### V.1.3 Caractérisation des oxydes de manganèse massiques après Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque

Les oxydes de manganèse massiques (non supportés) ont également été caractérisés après réaction afin de mettre en évidence d'éventuelles évolutions de leurs propriétés physico-chimiques en cours de réaction.

#### – Diffraction des Rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X (figure V.6) montrent que :

L'oxyde  $MnO_2$  massif est stable dans les conditions d'OVHC de l'ammoniaque. Aucune modification des phases cristallines constitutives de l'échantillon n'est détectée. La taille moyenne des cristallites de  $MnO_2$  n'évolue pas non plus. L'estimation semi-quantitative (méthode RIR) de la composition cristallographique de ce catalyseur montre qu'il est constitué à 94%.pds de  $\beta$ - $MnO_2$  pyrolusite et à 6%.pds  $\beta$ - $Mn_2O_3$  bixbyite. Il y a donc en volume une très légère évolution et une oxydation de l'échantillon au cours de la réaction. Le degré d'oxydation moyen du manganèse en volume serait donc voisin de 4,0. En volume, il n'y a donc pas d'évolution significative par rapport à l'oxyde massif à l'état frais

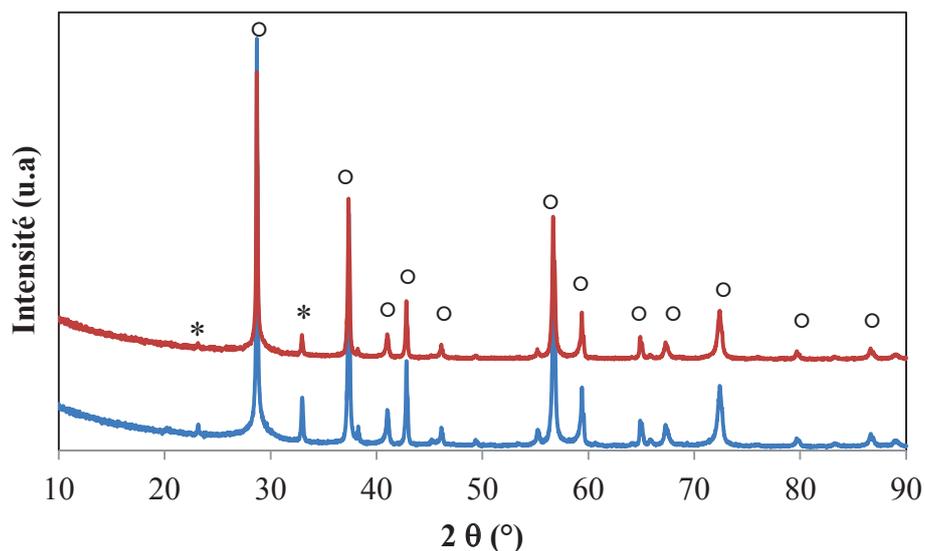


Figure V.6 : Diffractogrammes du catalyseur massif  $MnO_2$  à l'état frais (bleu) et après oxydation en vie humide de l'ammoniaque (rouge), (○,\*) raies de diffraction caractéristiques des phases  $\beta$ - $MnO_2$  (fiche ICDD : 04-003-1024) et  $\beta$ - $Mn_2O_3$  (fiche ICDD : 00-041-1442), respectivement.

Dans le cas du catalyseur massif  $Mn_2O_3$  il n'y a pas non plus de modification majeure après réaction (figure V.7). La taille moyenne des cristallites de  $Mn_2O_3$  ne varie pas significativement (ca. 50 nm). Par ailleurs, l'estimation semi-quantitative de la composition de l'oxyde montre qu'il est constitué à 90%.pds de  $\beta$ - $Mn_2O_3$  bixbyite et à 10%.pds de  $\beta$ - $MnO_2$  pyrolusite. Il y a donc également dans ce cas une légère évolution de la répartition de ces deux phases. L'évolution du degré d'oxydation moyen du manganèse en volume est également limitée puisque ce dernier passe de ca. 3,1 à 3,2.

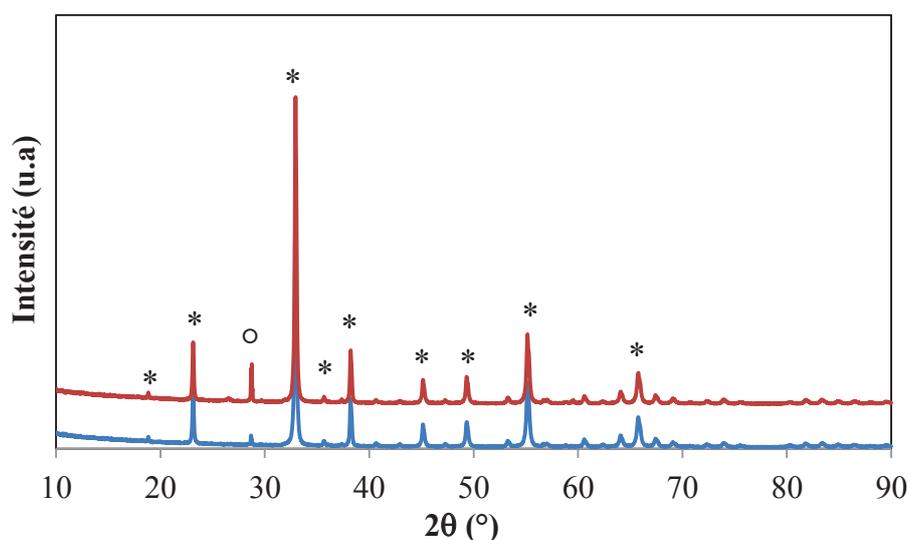


Figure V.7 : Diffractogrammes du catalyseur massif  $Mn_2O_3$  à l'état frais (bleu) et après oxydation en voie humide de l'ammoniaque (rouge) (o, \*) raies caractéristiques des phases  $\beta$ - $MnO_2$  (fiche ICDD : 04-003-1024) et  $\beta$ - $Mn_2O_3$  (fiche ICDD : 00-041-1442), respectivement.

A l'inverse des oxydes précédents, la caractérisation par diffraction des rayons X du catalyseur massif  $Mn_3O_4$  après réaction (figure V.8) indique l'apparition de deux nouvelles phases cristallines : une phase  $\alpha$ - $MnO_2$  tétragonale (fiche ICDD : 04-005-4884) et une phase bixbyite  $\beta$ - $Mn_2O_3$  cubique (fiche ICDD : 03-065-7467). L'analyse semi-quantitative montre que ce catalyseur est constitué à environ 88%.pds de  $Mn_3O_4$ , à 12%.pds de  $\alpha$ - $MnO_2$ .pds et de  $Mn_2O_3$ .pds à l'état de traces (ca. 0,1- 0,2%). La phase  $\alpha$ - $MnO_2$  cryptomélane aurait dans notre cas pour contre ion l'ammonium. Le degré d'oxydation moyen du manganèse en volume a donc évolué de 2,7 à 3,0 à l'issue de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque à 230°C.

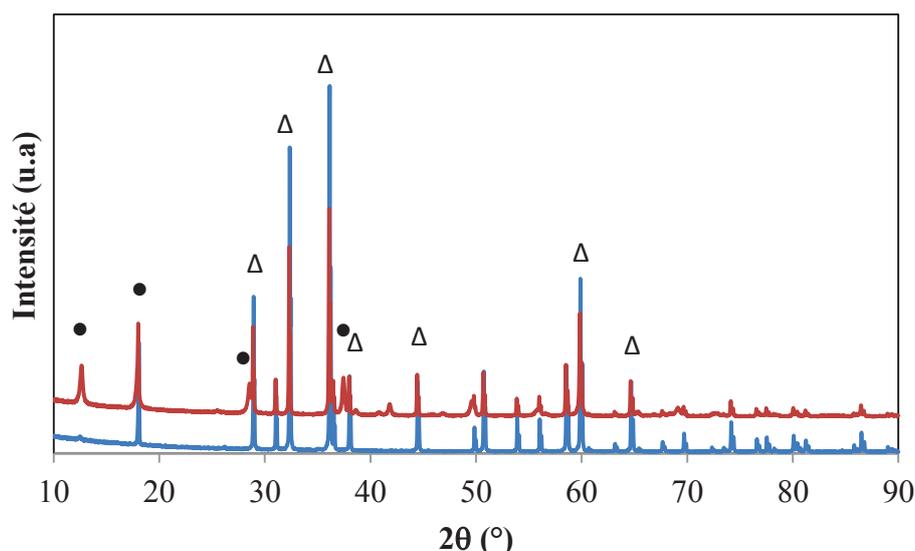


Figure V.8 : Diffractogrammes du catalyseur  $Mn_3O_4$  à l'état frais (bleu) et après oxydation en voie humide de l'ammoniaque (rouge), ( $\Delta$ ,  $\bullet$ ) raies de diffraction caractéristiques des phases  $Mn_3O_4$  (fiche ICDD : 04-002-1977) et  $\alpha$ - $MnO_2$  (fiche ICDD : 04-005-4884), respectivement.

Enfin, le diffractogramme de l'oxyde massique MnO (Figure V.9) montre que le solide est quasiment totalement transformé à l'issue de la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. De nouvelles raies de diffraction caractéristiques des phases cristallines  $\alpha$ - $MnO_2$  (fiche ICDD : 04-005-4884),  $Mn_3O_4$  (fiche ICDD : 04-002-1977) et  $Mn_2O_3$  (fiche ICDD : 03-065-7467) apparaissent. L'estimation semi-quantitative de la composition cristalline de cet oxyde massique indique qu'il est constitué d'environ 63%.pds de  $\alpha$ - $MnO_2$ , 32%.pds de  $Mn_3O_4$ , 3,5%.pds de MnO et 1,5%.pds de  $Mn_2O_3$ . Le degré d'oxydation moyen du manganèse dans le volume de cet oxyde massique évolue donc de manière drastique de 2 à 3,4 à l'issue de la réaction. Pour cet échantillon, les changements sont donc majeurs.

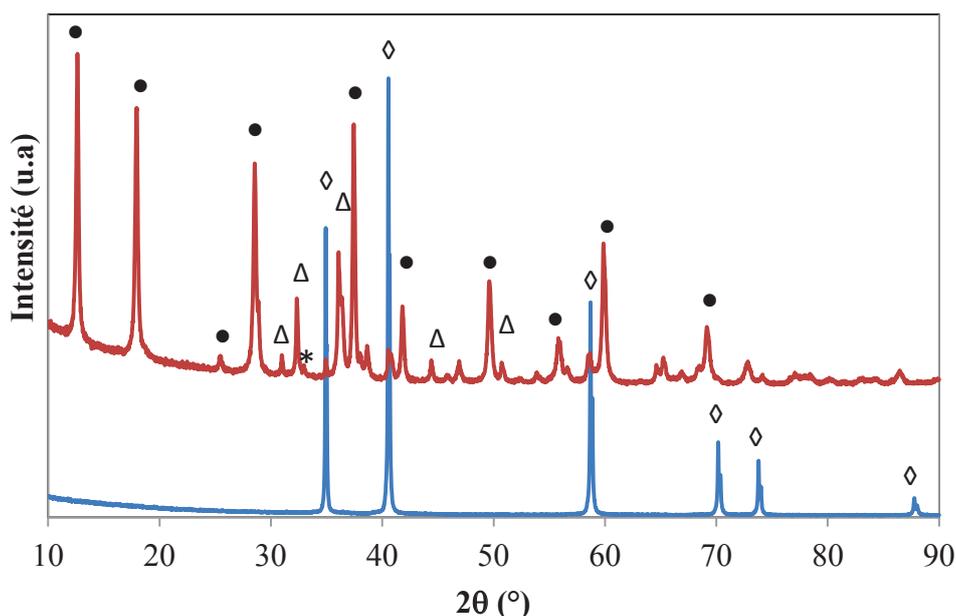


Figure V.9 : Diffractogrammes du catalyseur massif MnO à l'état frais (bleu) et après oxydation en voie humide de l'ammoniaque (rouge) ; (●, Δ, \*, ♦) raies de diffraction caractéristiques des phases  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (fiche ICDD : 04-005-4884), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (fiche ICDD : 04-002-1977), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fiche ICDD : 03-065-7467) et MnO (fiche ICDD : 04-005-9717), respectivement.

Ces résultats de diffraction des rayons X mettent globalement en évidence une oxydation des oxydes de manganèse massiques en cours de réaction. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le manganèse est initialement présent dans l'oxyde frais à un degré d'oxydation bas (+II, +III). Cette évolution en cours de réaction se fait très majoritairement vers l'état d'oxydation +IV. Ce résultat confirme les très bonnes propriétés redox du manganèse. Enfin, la réaction « fait » le site actif et il semblerait qu'une valence mixte +IV/+III permette une activité optimale.

#### – Surface spécifique (BET)

La surface spécifique des catalyseurs massiques a également été mesurée après oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Les résultats sont présentés dans le tableau V.11. La surface spécifique des oxydes massiques commerciaux MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'évolue quasiment pas après réaction. En revanche, celle des catalyseurs massiques Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO augmente largement

après oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Ces évolutions sont vraisemblablement à rapprocher des évolutions structurales mises en évidence par diffraction des rayons X.

*Tableau V.11: Evolution de la surface spécifique des oxydes de manganèse massiques commerciaux après oxydation en voie humide de l'ammoniaque*

<b>Oxyde de manganèse</b>	<b>BET avant réaction (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>BET après réaction (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	0,9	1,3
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,2	3,3
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,8	10,9
<b>MnO</b>	2,2	16,0

– **Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP)**

Les profils de réduction en température programmée des catalyseurs oxyde de manganèse massiques après réaction, sans prétraitement, sont représentés sur la figure V.10.

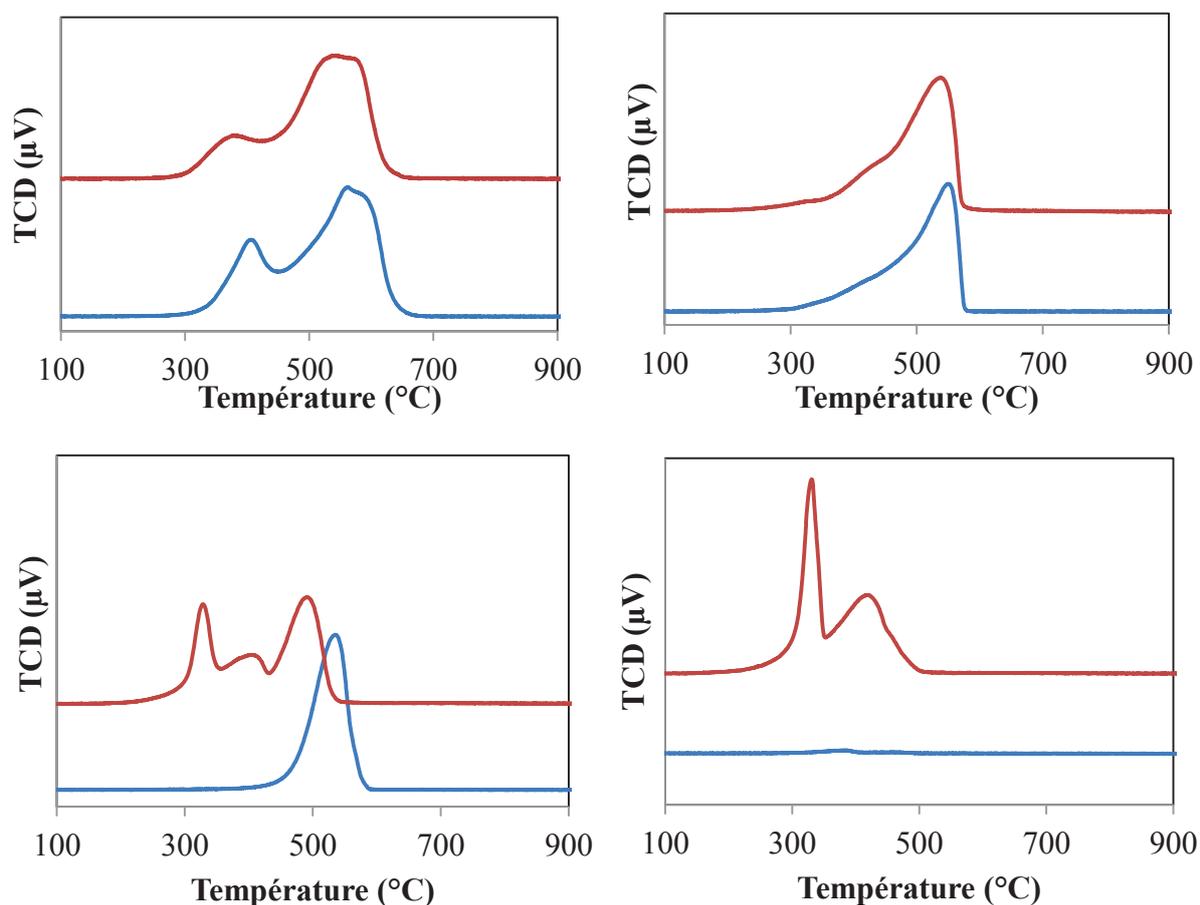
La comparaison des profils de réduction en température programmée du catalyseur massif MnO<sub>2</sub> avant et après oxydation de l'ammoniaque montre qu'ils sont globalement similaires. Seules les températures de réduction sont légèrement décalées vers les plus basses températures après réaction.

Dans le cas du catalyseur massif Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il n'existe pas non plus de modification majeure après réaction par rapport au profil obtenu sur le catalyseur massif frais. Comme précédemment, seul le maximum du pic de réduction principal se décale de 477 vers 455°C après la réaction d'oxydation.

Pour le catalyseur massif Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, deux nouveaux maxima de réduction apparaissent après réaction dans la région basse température. Ceux-ci témoignent de la formation de nouvelles phases oxyde dans lesquelles le manganèse est dans un état d'oxydation plus élevé. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé par diffraction des rayons X. Les nouvelles phases cristallines MnO<sub>2</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> détectées par DRX seraient donc à l'origine de ces nouveaux maxima de réduction. Le premier, centré autour de 329°C, serait associé à la

réduction de  $MnO_2$  en  $Mn_2O_3$ . Le deuxième à  $390^\circ C$  correspondrait à la réduction de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$ . Le pic de réduction de  $Mn_3O_4$  en  $MnO$  est comme pour les deux premiers échantillons massiques légèrement décalé vers les plus basses températures ( $488^\circ C$ ).

Enfin, le profil de réduction en température programmée du catalyseur massique  $MnO$  après réaction est complètement modifié par rapport à celui de l'oxyde massique à l'état frais qui ne faisait apparaître aucun phénomène de réduction. Deux nouveaux maxima de réduction apparaissent à  $339$  et  $417^\circ C$ . Ces deux vagues de réduction sont attribuées à la réduction de  $MnO_2$  en  $Mn_2O_3$  et de  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$ , respectivement. Un léger épaulement à environ  $470^\circ C$  correspondrait à la réduction de  $Mn_3O_4$  en  $MnO$ .



*Figure V.10 : Evolution des profils de réduction en température programmée sous hydrogène des catalyseurs massiques  $MnO_2$  (en haut à gauche),  $Mn_2O_3$  (en haut à droite),  $Mn_3O_4$  (en bas à gauche) et  $MnO$  (en bas à droite) avant (bleu) et après (rouge) réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque.*

Les consommations d'hydrogène expérimentales totales pour les catalyseurs massiques avant et après réaction sont rassemblées dans le Tableau V.12. Les consommations mesurées pour les oxydes massiques  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  avant et après réaction montrent qu'il n'y pas d'évolution significative. La réductibilité de ces deux oxydes massiques n'est donc pas modifiée à l'issue de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. En revanche, pour l'oxyde massique  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , la consommation d'hydrogène totale augmente de 3,9 à 4,7  $\text{mmol g}^{-1}$ . Plus encore, la consommation d'hydrogène totale est multipliée par 60 après réaction pour le catalyseur  $\text{MnO}$ . La réductibilité de ces deux derniers oxydes massiques est donc très nettement augmentée à l'issue de la réaction. Ces résultats sont à mettre en regard avec la formation de nouvelles phases oxydes plus réductibles.

*Tableau V.12 : Evolution des consommations d'hydrogène totales mesurées par réduction en température programmée ( $\text{H}_2$ -RTP) pour les oxydes de manganèse massiques avant et après oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque.*

<b>Oxyde de manganèse</b>	<b>Consommation de <math>\text{H}_2</math> avant réaction (<math>\text{mmol g}^{-1}</math>)</b>	<b>Consommation de <math>\text{H}_2</math> après réaction (<math>\text{mmol g}^{-1}</math>)</b>
<b><math>\text{MnO}_2</math></b>	9,9	9,9
<b><math>\text{Mn}_2\text{O}_3</math></b>	5,7	5,8
<b><math>\text{Mn}_3\text{O}_4</math></b>	3,9	4,7
<b><math>\text{MnO}</math></b>	0,1	5,9

Les consommations d'hydrogène expérimentales totales mesurées par réduction en température programmée ( $\text{H}_2$ -RTP), les consommations d'hydrogène théoriques totales calculées comme précédemment sur la base des caractérisations par diffraction des rayons X ainsi que le pourcentage de réduction sont rassemblés dans le tableau V.13.

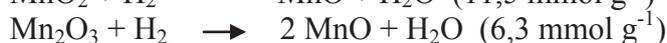
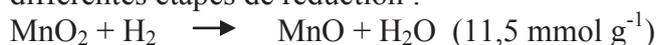
*Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse*

*Tableau V.13: Consommations d'hydrogène totales mesurées par réduction en température programmée (H<sub>2</sub>-RTP) et consommations d'hydrogène totales théoriques pour les oxydes de manganèse massiques commerciaux après réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque*

Oxyde de manganèse	H <sub>2</sub> exp. après réaction <sup>a</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> théo. après réaction <sup>b</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	Pourcentage de réduction en MnO <sup>c</sup> (%)	Degré d'oxydation moyen du manganèse <sup>d</sup>
MnO <sub>2</sub>	9,9	11,2	88	3,8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,8	6,8	85	3,1
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,7	5,3	89	2,9
MnO	5,9	8,6	69	2,9

<sup>a</sup> mesuré par réduction en température programmée

<sup>b</sup> calculé à partir de la composition volumique mesurée par DRX et de la stœchiométrie des différentes étapes de réduction :



<sup>c</sup> pourcentage de réduction de l'échantillon initial dont la composition a été déterminée par DRX

<sup>d</sup> degré d'oxydation moyen du manganèse en volume si réduction totale en MnO

Le pourcentage de réduction des oxydes MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sont identiques avant et après la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque (voir tableau V.2). En revanche, dans le cas de l'oxyde massique MnO, la réductibilité augmente considérablement du fait de la formation de nouvelles phases  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ces résultats de réduction en température programmée montrent également une modification (amélioration) des propriétés redox des oxydes de manganèse massiques après réaction. Ces modifications sont d'autant plus importantes que le degré d'oxydation initial du manganèse est faible, notamment MnO.

– *Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)*

La figure V.11 propose une comparaison des photopics Mn2p<sub>3/2</sub> des catalyseurs oxyde de manganèse massiques avant et après oxydation en voie humide de l'ammoniaque.

Les photopics  $Mn2p_{3/2}$  des catalyseurs massiques  $MnO_2$  et  $Mn_2O_3$  après réaction sont légèrement décalés vers les plus faibles énergies de liaison. Cette observation semblerait indiquer une légère diminution du degré d'oxydation moyen du manganèse en surface de ces catalyseurs massiques  $MnO_2$  et  $Mn_2O_3$  à l'issue de la réaction.

Les photopics  $Mn2p_{3/2}$  des catalyseurs  $Mn_3O_4$  et  $MnO$  après réaction se décalent pour leur part vers les plus hautes énergies de liaison. Dans ces deux derniers cas, le degré d'oxydation moyen du manganèse en surface du catalyseur serait significativement plus élevé après réaction, notamment dans le cas de l'oxyde massique  $MnO$ .

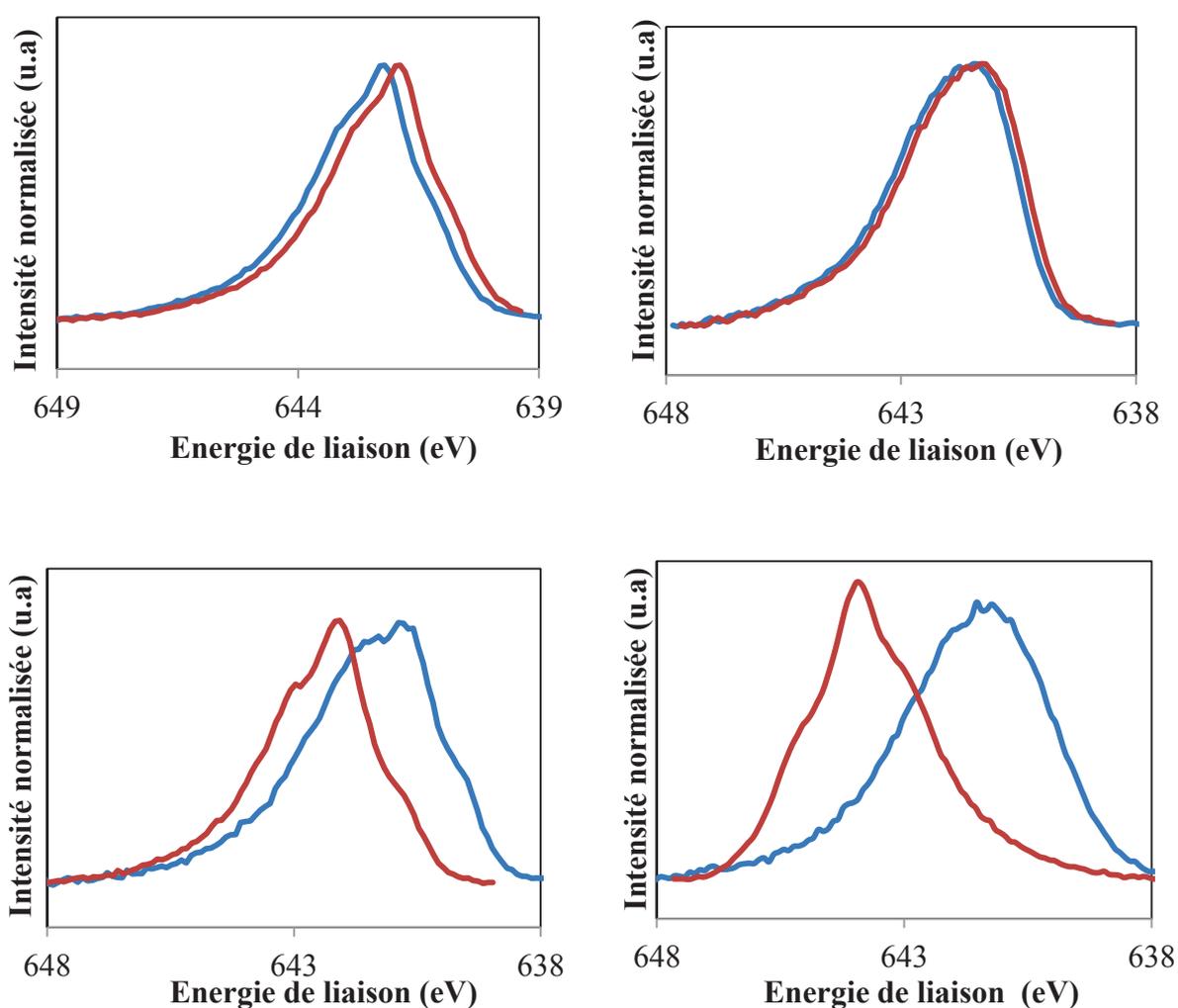


Figure V.11 : Evolution du photopic  $Mn2p_{3/2}$  des catalyseurs massiques  $MnO_2$  (en haut à gauche),  $Mn_2O_3$  (en haut à droite),  $Mn_3O_4$  (en bas à gauche) et  $MnO$  (en bas à droite) avant (bleu) et après (rouge)oxydation en voie humide de l'ammoniaque.

De même, à partir des photopics Mn3s (Figure V.12), il est possible d'analyser l'évolution du degré d'oxydation moyen du manganèse en surface de ces catalyseurs massiques. Comme précédemment, nous nous sommes basés sur la relation empirique proposée par *Gao et coll.* [19] reliant le degré d'oxydation moyen du manganèse à l'écart entre les deux maxima du photopic Mn3s.

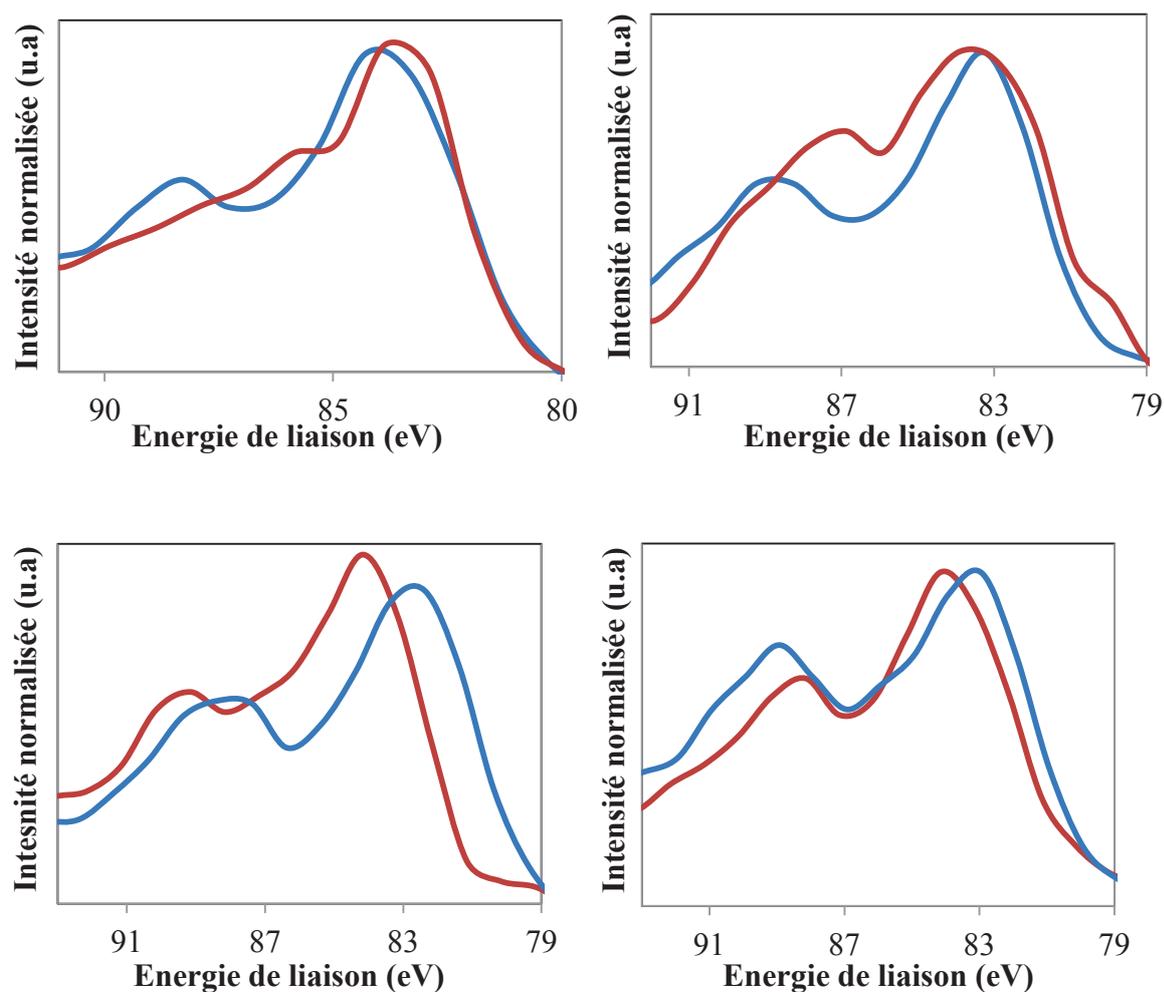


Figure V.12 : Photopics Mn3s des catalyseurs massiques MnO<sub>2</sub> (en haut à gauche), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en haut à droite), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (en bas à gauche) et MnO (en bas à droite) avant (bleu) et après (rouge) oxydation en voie humide de l'ammoniaque.

Les résultats présentés dans le tableau V.14 montrent que le degré d'oxydation moyen du manganèse en surface du catalyseur Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reste inchangé après réaction. En revanche, le degré d'oxydation moyen du manganèse en surface des catalyseurs Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO augmente

*Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse*

de 2,8 à 3,5 et de 2,6 à 3,5, respectivement. Ces résultats sont cohérents avec les observations globales faites à partir des photopics Mn2p<sub>3/2</sub>.

*Tableau V.14 : Ecart énergétique  $\Delta E(\text{Mn } 3s)$  et degré d'oxydation moyen des catalyseurs massiques avant et après oxydation de l'ammoniaque*

Oxyde de manganèse	Degré d'oxydation moyen avant réaction	Degré d'oxydation moyen après réaction
<b>MnO<sub>2</sub></b>	3,9	n.d.
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,9	2,9
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	2,8	3,5
<b>MnO</b>	2,6	3,5

n.d. : non déterminé

Ces résultats sont conformes aux résultats de caractérisation présentés jusqu'alors et confirment que seuls les oxydes massiques Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO voient leurs propriétés significativement modifiées après réaction. Une oxydation de la surface de ces oxydes est mise en évidence dans ce cas-ci.

Les résultats de la décomposition des photopics O1s des oxydes de manganèse massiques après oxydation en voie humide de l'ammoniaque sont rassemblés dans le tableau V.15.

*Tableau V.15 : Décomposition des photopics O1s des oxydes de manganèse massiques après réaction.*

Oxyde de manganèse	O <sub>I</sub>		O <sub>II</sub>	
	Energie de liaison (eV)	% at	Energie de liaison (eV)	% at
<b>MnO<sub>2</sub></b>	529,2	47	530,9	53
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	529,6	59	531,2	41
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	529,7	89	531,4	11
<b>MnO</b>	529,7	16	531,2	84

La répartition des espèces oxygène est largement modifiée après la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque (comparativement au tableau V.8). Le pourcentage atomique des espèces oxygène de surface (groupements hydroxyle et/ou lacunes d'oxygène) évolue de 18, 22 et 8% à 53, 41 et 84 % pour les oxydes  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  et  $MnO$ , respectivement. La faible fraction en oxygène de surface dans le cas de  $Mn_3O_4$  pourrait expliquer l'infériorité de ses performances catalytiques.

## **V.2 Recyclage des oxydes massiques dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque**

Certains catalyseurs massiques ayant vu leurs propriétés physico-chimiques très largement modifiées à l'issue de la réaction, leurs performances catalytiques ont été réévaluées en les réutilisant pour un second test (recyclage), sans aucun traitement entre les deux essais. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact de ces modifications physico-chimiques, notamment en termes de propriétés redox et d'état d'oxydation du manganèse, sur leurs performances catalytiques. Les catalyseurs massiques recyclés sont notés  $MnO_2$ -R,  $Mn_2O_3$ -R,  $Mn_3O_4$ -R et  $MnO$ -R.

### **V.2.1 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé $MnO_2$ -R**

Les évolutions comparées des concentrations relatives en ammonium et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction sont représentées sur la figure V.13.

L'évolution de la concentration relative en ammonium en fonction du temps est semblable pour les deux catalyseurs  $MnO_2$  et  $MnO_2$ -R. Il n'y a pas de modification majeure de son activité catalytique de cet oxyde massique. Celui-ci est stable dans les conditions d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque, comme l'ont déjà démontré les caractérisations après test.

Globalement, les évolutions de la concentration en nitrite en fonction du temps sont également similaires. Les nitrates sont formés moins rapidement et en plus faible quantité en présence du catalyseur massique recyclé  $MnO_2$ -R. Les modifications en termes de sélectivités pourraient être reliées à une suroxydation de la surface du catalyseur, entraînant une moindre adsorption de l'ammoniaque.

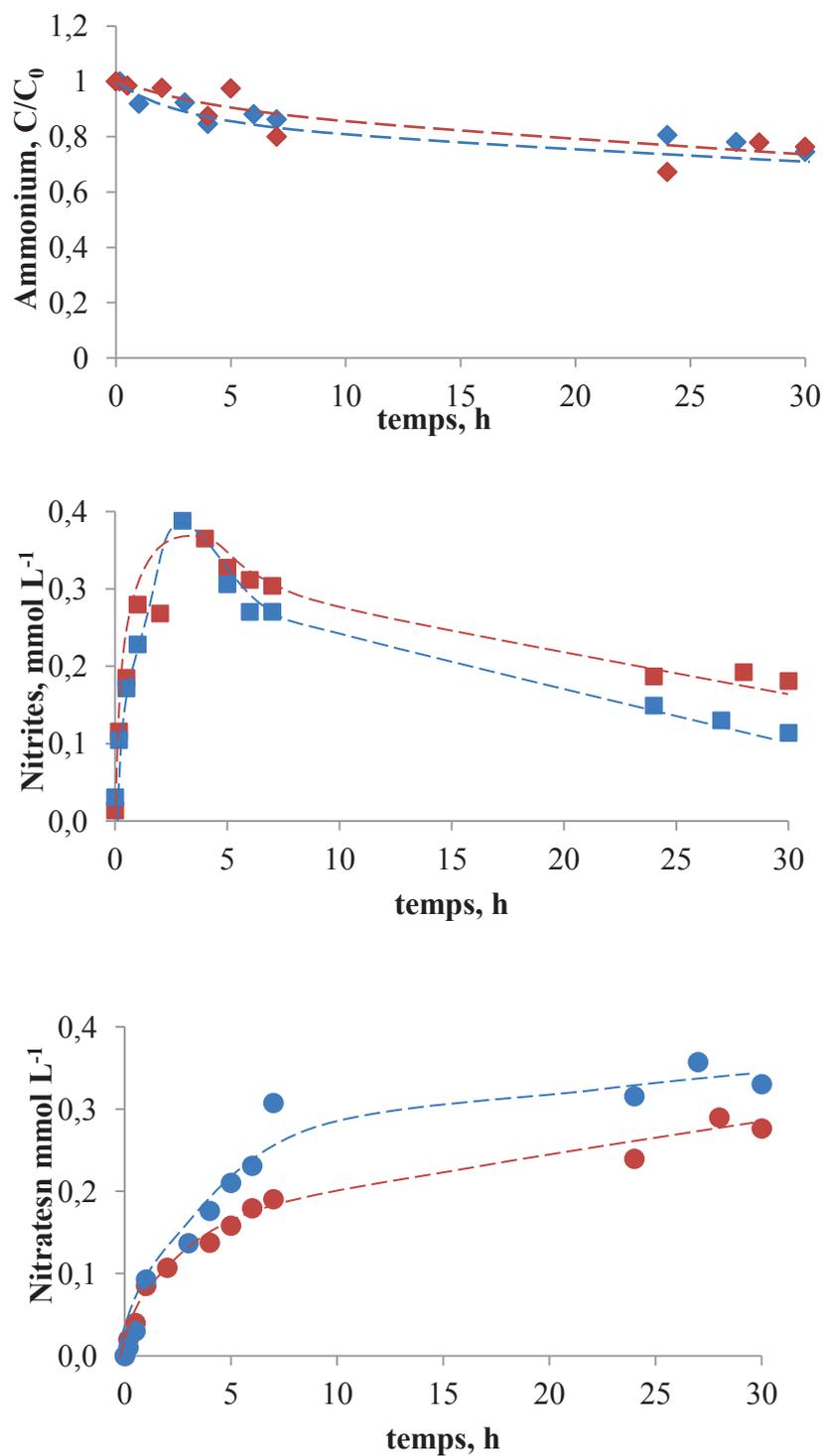


Figure V.13 : Evolutions comparées des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) au cours de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massif  $MnO_2$  à l'état frais (bleu) et recyclé sans traitement intermédiaire (rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1\text{g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )

### **V.2.2 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R**

La figure V.14 représente les évolutions comparées de la concentration relative en ammonium et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction.

Les évolutions de la concentration en ammonium en fonction du temps sont similaires en présence du catalyseur Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frais ou recyclé. Après 30 heures de réaction, la conversion de l'ammoniaque est quasiment identique quel que soit l'état du catalyseur, aux erreurs expérimentales près.

La quantité de nitrites formés est légèrement plus élevée en présence du catalyseur Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il n'y a plus de nitrite en phase liquide en fin de réaction. Les évolutions des concentrations en nitrates sont identiques pour les deux catalyseurs.

Les performances catalytiques de cet oxyde massique Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont donc globalement stables.

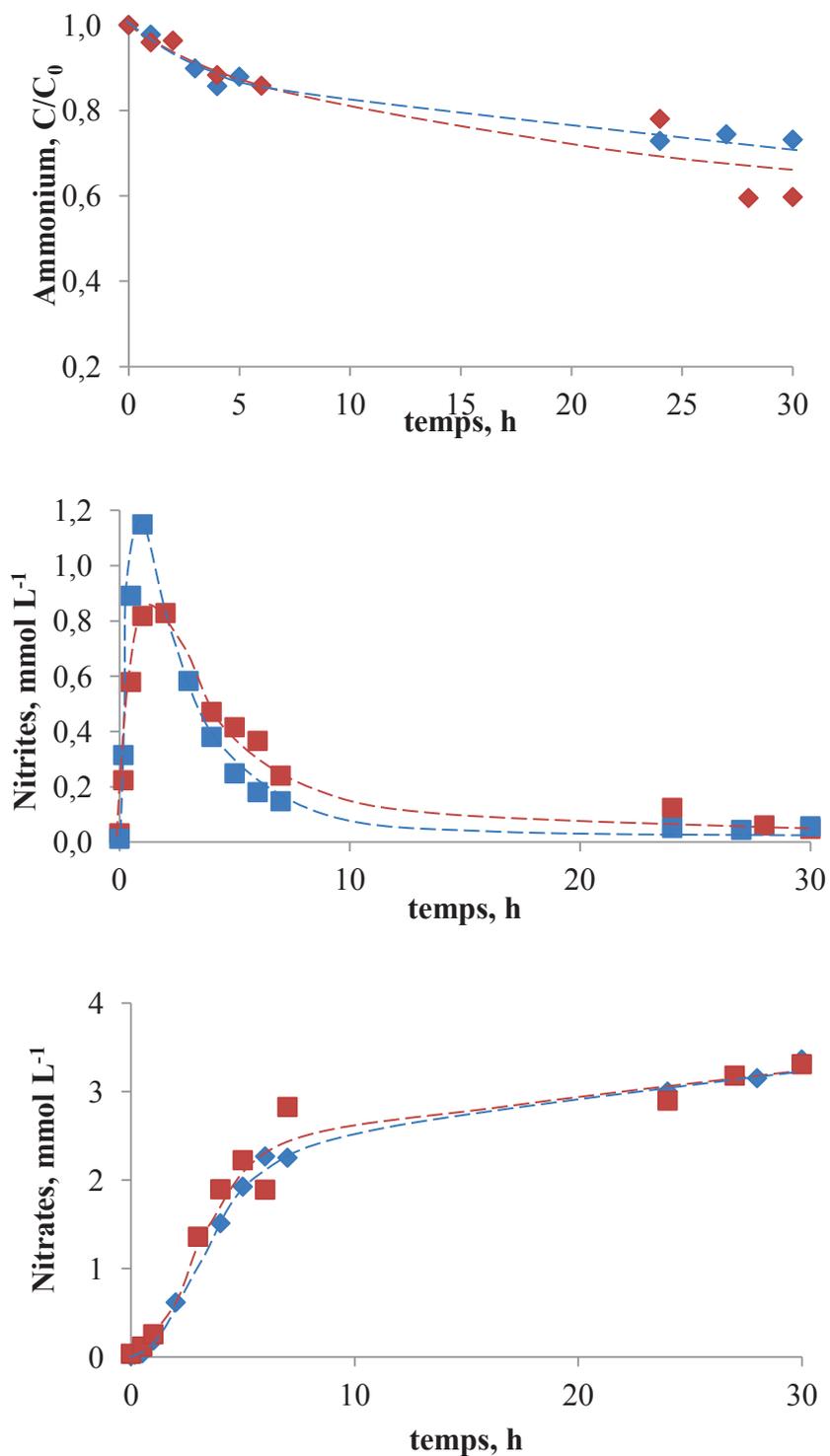


Figure V.14 : Evolutions comparées des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) au cours de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massif  $Mn_2O_3$  à l'état frais (bleu) et recyclé sans traitement intermédiaire (rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1\text{g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )

### **V.2.3 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé $Mn_3O_4$ -R**

Les évolutions comparées des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction sont représentées sur la figure V.15.

Le catalyseur  $Mn_3O_4$ -R est donc plus actif dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque que le catalyseur frais. La conversion de l'ammoniaque atteint 30% après 30 heures de réaction.

L'évolution de la concentration en nitrite en fonction du temps est très similaire pour les deux catalyseurs. Il n'y a plus de nitrite en phase liquide en fin de réaction. En revanche, les nitrates sont formés moins rapidement et en plus faible quantité en présence du catalyseur massique recyclé.

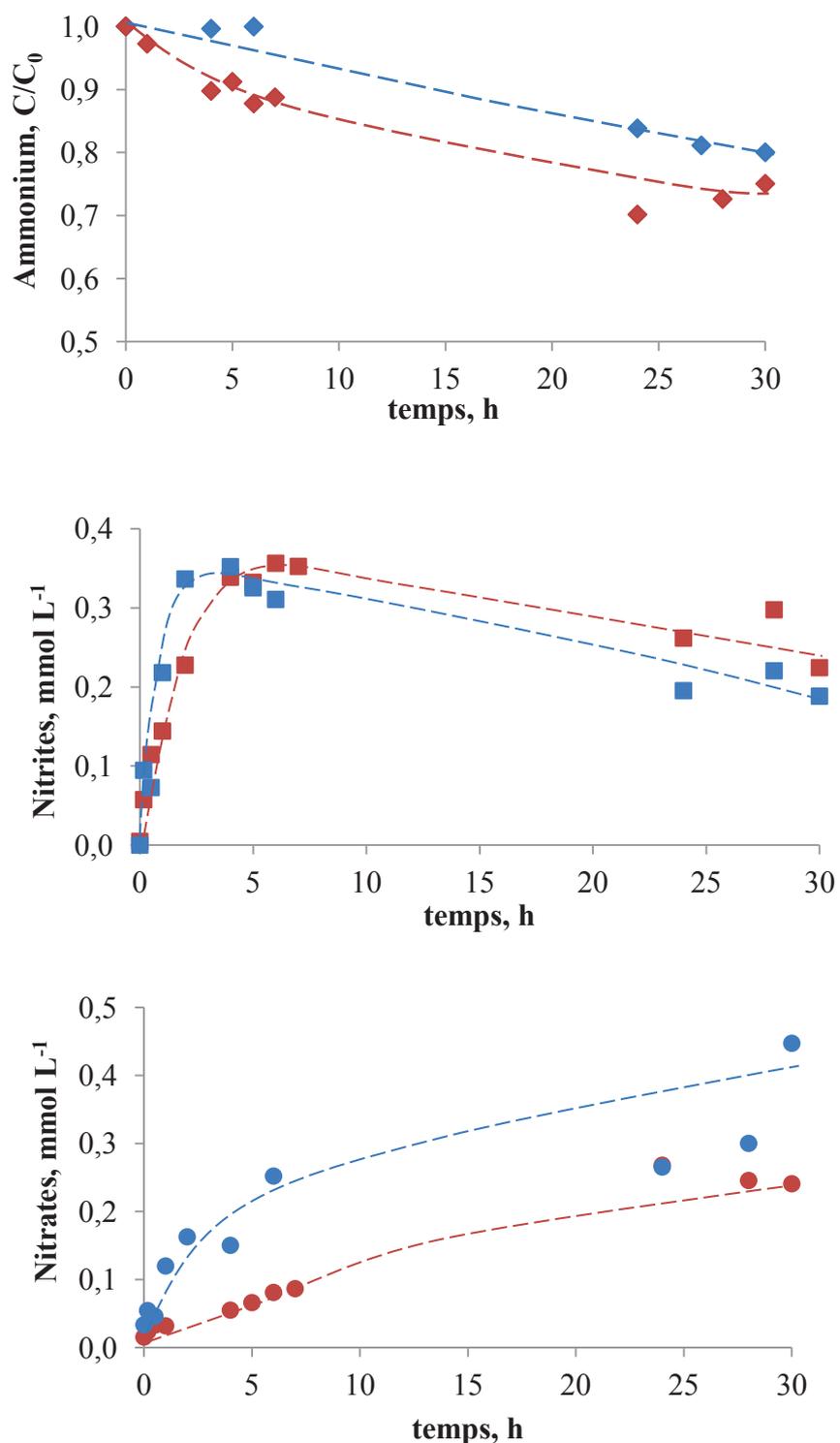


Figure V.15 : Evolutions comparées des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) au cours de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massif  $Mn_3O_4$  à l'état frais (bleu) et recyclé sans traitement intermédiaire (rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1\text{g}$ ,  $pH_i = 11,5$ )

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont rassemblés dans le tableau V.16.

*Tableau V.16 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs  $Mn_3O_4$  frais et  $Mn_3O_4$ -R ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1 \text{ g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

Catalyseur	$v_0 \text{ NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_2^-$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$
$Mn_3O_4$	90	30	0,3
$Mn_3O_4$ -R	290	30	0,1

La vitesse initiale d'oxydation de l'ammoniaque sur le catalyseur massique  $Mn_3O_4$  recyclé ( $Mn_3O_4$ -R) est 3 fois plus grande que celle mesurée sur le catalyseur frais. L'amélioration de l'activité catalytique du catalyseur recyclé pourrait s'expliquer par la plus grande surface spécifique de ce catalyseur. Toutefois, ce catalyseur recyclé est également caractérisé par la présence d'une plus grande fraction de manganèse aux états d'oxydation +III et +IV qui conduisent à des performances optimales dans les réactions d'oxydation comme nous avons déjà pu le rappeler.

Par ailleurs, en présence du catalyseur massique recyclé  $Mn_3O_4$ -R, le rapport  $v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$  est plus faible. Le catalyseur recyclé est donc plus sélectif en diazote que le catalyseur frais.

### **V.2.4 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique recyclé MnO-R**

La figure V.16 offre une comparaison des évolutions des concentrations en ammonium, nitrite et nitrate au cours de l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque en présence du catalyseur massique MnO à l'état frais et recyclé (MnO-R).

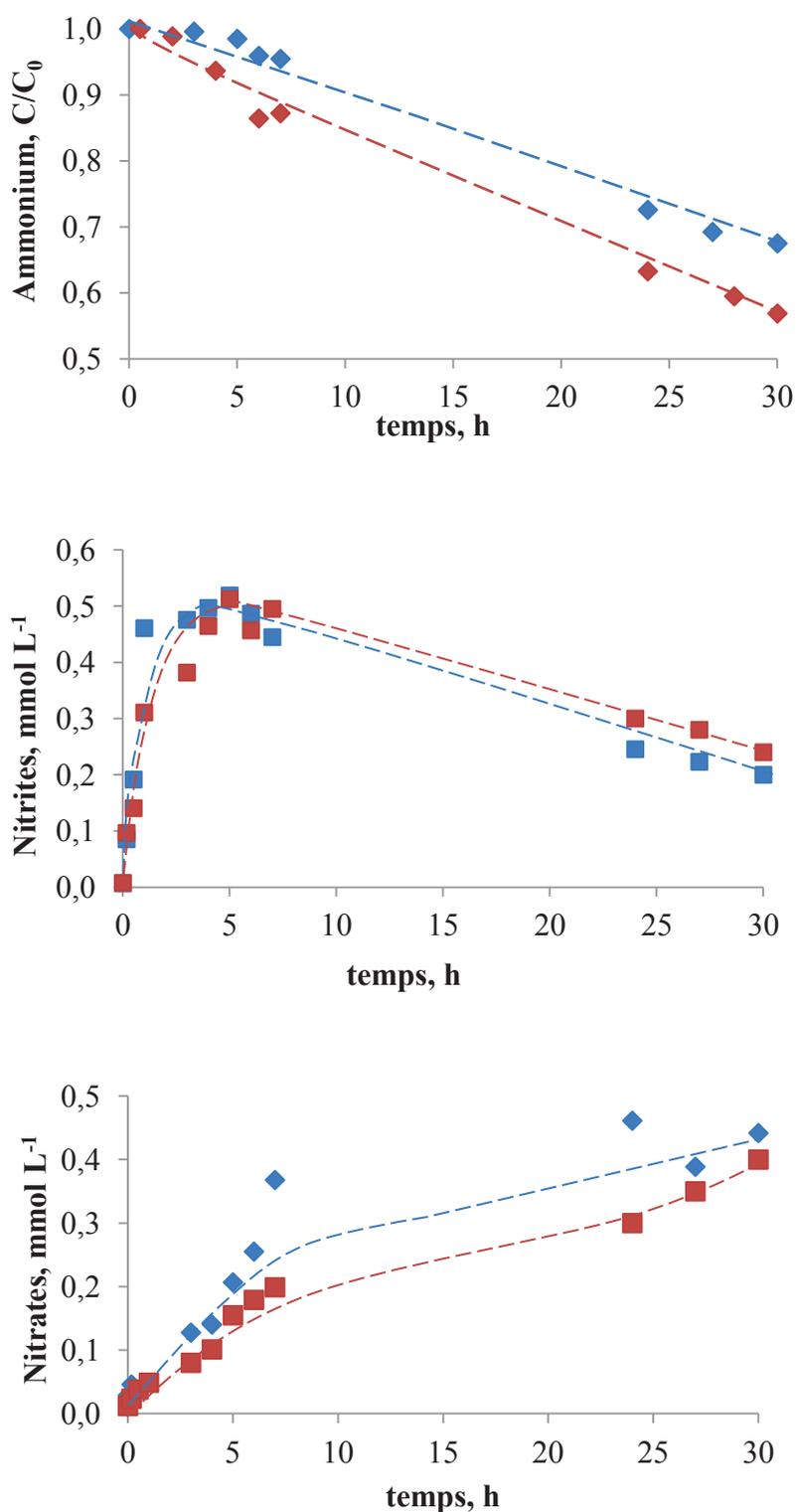


Figure V.16 : Evolutions comparées des concentrations en ammonium ( $\diamond$ ), nitrite ( $\square$ ) et nitrate ( $\circ$ ) en fonction du temps de réaction lors de l'OVHC de l'ammoniaque en présence du catalyseur massif  $MnO$  à l'état frais (bleu) et recyclé sans traitement intermédiaire (rouge) ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1\text{g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

L'activité du catalyseur MnO-R est plus élevée que celle du catalyseur frais. Après 30 heures de réaction, la conversion de l'ammoniaque atteint 50% en présence du catalyseur recyclé MnO-R, alors qu'elle n'était que de 40% sur le catalyseur frais après un temps de réaction identique.

L'évolution des concentrations en nitrite est très similaire quel que soit l'état du catalyseur. La concentration maximale en nitrite atteint  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  après 5 heures de réaction. En revanche, les nitrates sont produits en plus faible quantité en présence du catalyseur recyclé MnO-R.

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammonium et de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses sont rassemblés dans le tableau V.17.

*Tableau V.17 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs MnO frais et MnO-R ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 1 \text{ g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

Catalyseur	$v_0 \text{ NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_2^-$ ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}_{cata}^{-1}$ )	$v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$
MnO	133	60	0,45
MnO-R	250	50	0,20

L'activité du catalyseur massique recyclé MnO-R est environ deux fois plus grande que celle du catalyseur frais. Le catalyseur MnO a subi des modifications structurales et texturales majeures lors du premier cycle catalytique. En plus d'une surface spécifique plus élevée, le degré d'oxydation moyen du manganèse en volume comme en surface est très significativement supérieur ( $\sim 3,5$ ) pour le catalyseur recyclé MnO-R. La fraction de manganèse à l'état d'oxydation +III et +IV est donc plus élevée.

Par ailleurs, à partir du rapport  $v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$ , il apparaît que le catalyseur recyclé est également plus sélectif en diazote.

En conclusion, de même qu'en phase gaz certains auteurs ont montré que les phases oxyde majoritairement constituées de manganèse au degré d'oxydation +III et +IV étaient les plus actives dans l'oxydation de CO [1] ou des composés organiques volatils [3], la présence des

nouvelles phases  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> (Mn+IV) et Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyite (Mn+III) dans les catalyseurs massiques Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-R et MnO-R semblent à l'origine de l'amélioration de leurs performances catalytiques.

### **V.3 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine**

Au vu des résultats obtenus précédemment sur les oxydes massiques commerciaux, différents catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine ont été préparés afin d'affiner encore notre étude de l'impact de l'état d'oxydation initiale du manganèse sur ses performances catalytiques dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque.

#### **V.3.1 Synthèse et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supportés**

Un catalyseur parent à base dioxyde de manganèse (20pds.% Mn) supporté sur oxyde de cérium a été classiquement préparé par imprégnation à humidité naissante suivant le protocole expérimental détaillé au chapitre II.1. Ce catalyseur parent est calciné sous air (50 mL min<sup>-1</sup>) à 400°C pendant 3 heures (2°C min<sup>-1</sup>) (Mn-%.pds en Mn-Ce-400-C). Divers traitements thermiques ont ensuite été appliqués à ce catalyseur parent afin d'obtenir différentes phases oxyde de manganèse supportées sur cérine. Les catalyseurs obtenus sont notés de la manière suivante : **Mn- %.pds en Mn - Ce - température\_de\_prétraitement - nature\_du\_prétraitement**. La lettre C désigne une étape de calcination sous air alors que la lettre R correspond une réduction sous hydrogène.

Les conditions des divers traitements thermiques appliqués au catalyseur parent (Mn-%.pds en Mn-Ce-400-C) sont présentées dans le tableau V.18.

*Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse*

*Tableau V.18 : Protocoles expérimentaux des traitements thermiques appliqués au catalyseur parent dioxyde de manganèse supporté sur cérine (Mn-%.pds en Mn-Ce-400-C).*

<b>Catalyseur</b>	<b>Protocole de prétraitement du catalyseur</b>
<b>Mn-%.pds en Mn-Ce-650-C</b>	Calcination sous air (50 mL min <sup>-1</sup> ) à 650°C pendant 1 heure (2°C min <sup>-1</sup> )
<b>Mn-%.pds en Mn-Ce-950-C</b>	Calcination sous air (30 mL min <sup>-1</sup> ) à 950°C pendant 2 heures (2°C min <sup>-1</sup> )
<b>Mn-%.pds en Mn-Ce-400-R</b>	Réduction sous hydrogène pur (30 mL min <sup>-1</sup> ) à 400°C pendant 2 heures (2°C min <sup>-1</sup> )

Les résultats de l'analyse élémentaire pour le dosage de la teneur massique en manganèse et des mesures de surface spécifique et de pH au point de charge nulle des différents catalyseurs supportés sont rassemblés dans le tableau V.19.

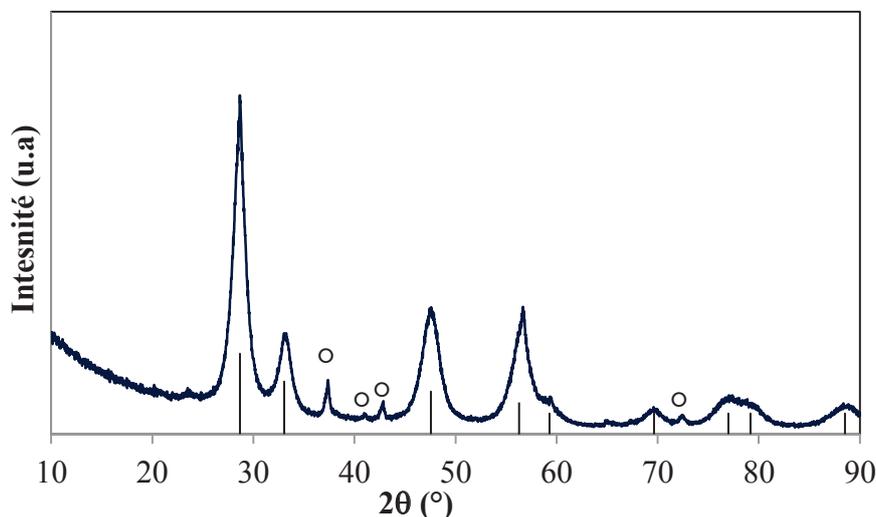
*Tableau V.19 : Caractéristiques physico-chimiques des différents catalyseurs oxyde de manganèse supportés sur cérine*

<b>Catalyseur</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Teneur en Mn (% pds)<sup>a</sup></b>	<b>pH<sub>PCN</sub><sup>b</sup></b>
<b>Mn-15,5-Ce-400-C</b>	137	15,5	6,5
<b>Mn-16,8-Ce-650-C</b>	109	16,8	6,8
<b>Mn-16,8-Ce-950-C</b>	10	16,8	9,1
<b>Mn-16,8-Ce-400-R</b>	124	16,8	6,8

<sup>a</sup> ICP-OES    <sup>b</sup> Méthode des ajouts dosés

A l'exception du catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C, qui présente une surface spécifique notablement plus faible que celle des autres catalyseurs, ainsi qu'un pH au point de charge nulle significativement plus basique, les propriétés des trois autres catalyseurs sont plus homogènes, tant en termes de surface spécifique, de teneur massique en manganèse que de pH au point de charge nulle (neutre).

La caractérisation par diffraction des rayons X du catalyseur Mn-15,5-Ce-400-C montre que celui-ci est constitué d'une phase  $\beta$ - $MnO_2$  pyrolusite de structure tétragonale unique (Figure V.17). La taille moyenne des cristallites est de 30 nm.



*Figure V.17 : Diffractogramme du catalyseur Mn-15,5-Ce-400-C, (○) raies caractéristiques de la phase  $\beta$ - $MnO_2$  pyrolusite (fiche ICDD : 04-003-1024), Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique  $CeO_2$  (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)*

La figure V.18 présente le diffractogramme du catalyseur Mn-16,8-Ce-650-C. Dans ce cas, le catalyseur est formé d'une phase  $Mn_2O_3$  bixbyite de structure cubique. La taille moyenne des cristallites est voisine de 21 nm.

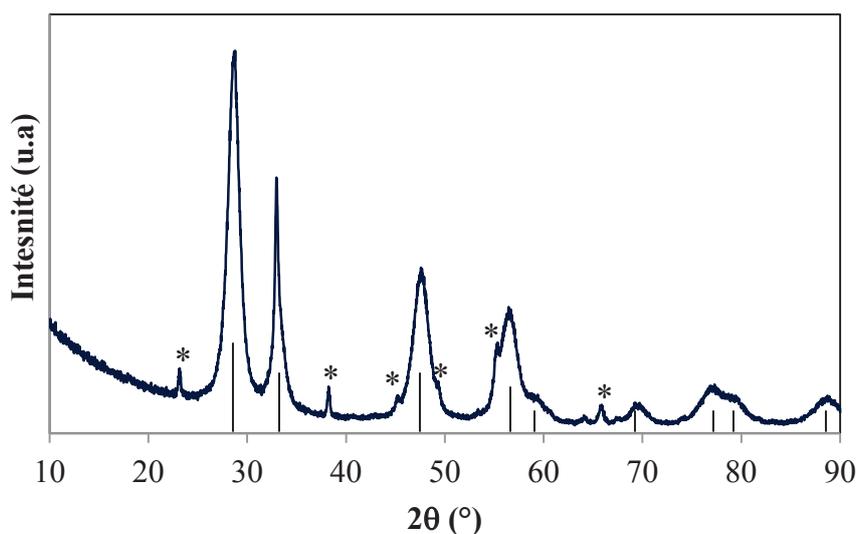


Figure V.18: Diffractogramme du catalyseur Mn-16,8-Ce-650-C, (\*) raies caractéristiques de la phase  $Mn_2O_3$  bixbyite (fiche ICDD : 00-004-1442), Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique  $CeO_2$  (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)

Après calcination sous air à 950°C, c'est une phase  $Mn_3O_4$  hausmannite de structure cubique qui est formée (figure V.19). La taille moyenne des cristallites est estimée à 87 nm.

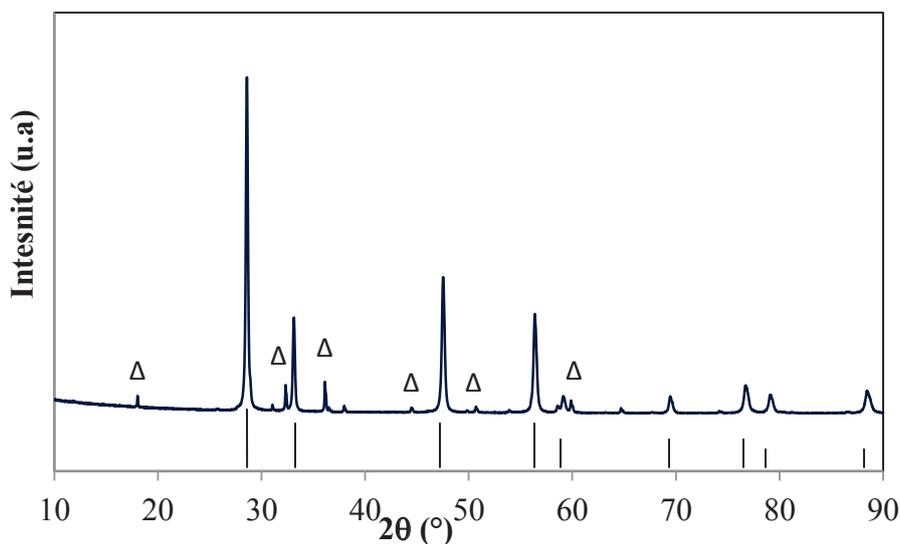


Figure V.19: Diffractogramme du catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C, (Δ) raies caractéristiques de la phase  $Mn_3O_4$  hausmannite (fiche ICDD: 04-005-9818), Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique  $CeO_2$  (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)

Enfin, le catalyseur réduit à 400°C sous hydrogène est formé d'une phase MnO manganosite cubique (Figure V.20). La taille moyenne des cristallites est égale à 15 nm.

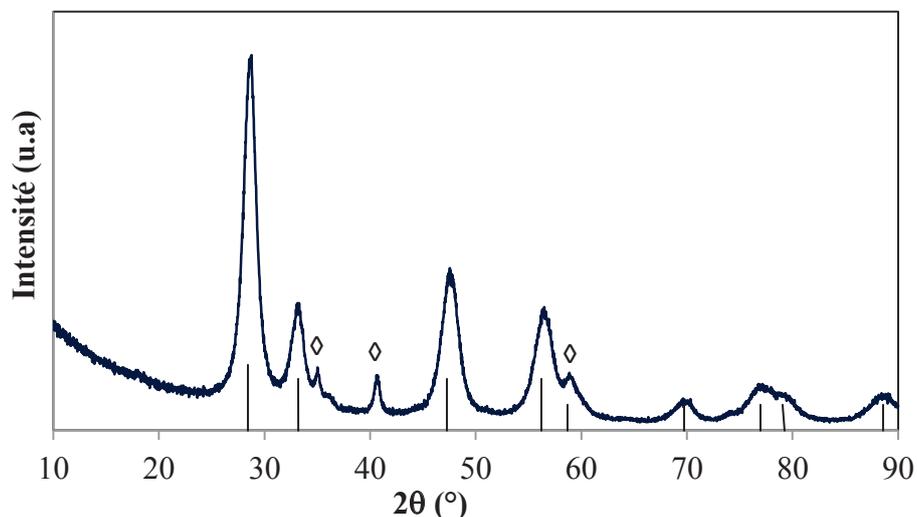


Figure V.20: Diffractogramme du catalyseur Mn-16,8-Ce-400-R, (◇) raies caractéristiques de la phase MnO manganosite (fiche ICDD:04-005-9717), Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique CeO<sub>2</sub> (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)

Nous disposons ainsi, comme dans le cas des catalyseurs massiques commerciaux, de quatre catalyseurs supportés sur cérine pour lesquels le manganèse est à des degrés d'oxydation variés.

### **V.3.2 Oxydation en Voie Humide de l'ammoniaque en présence des catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine**

Ces quatre catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine ont été évalués dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque à 230°C, sous 50 bar de pression totale et en présence de 0,5 g de catalyseur.

La figure V.21 représente l'évolution de la concentration relative en ammonium et des concentrations en nitrite et nitrate en fonction du temps de réaction en présence des différents catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine.

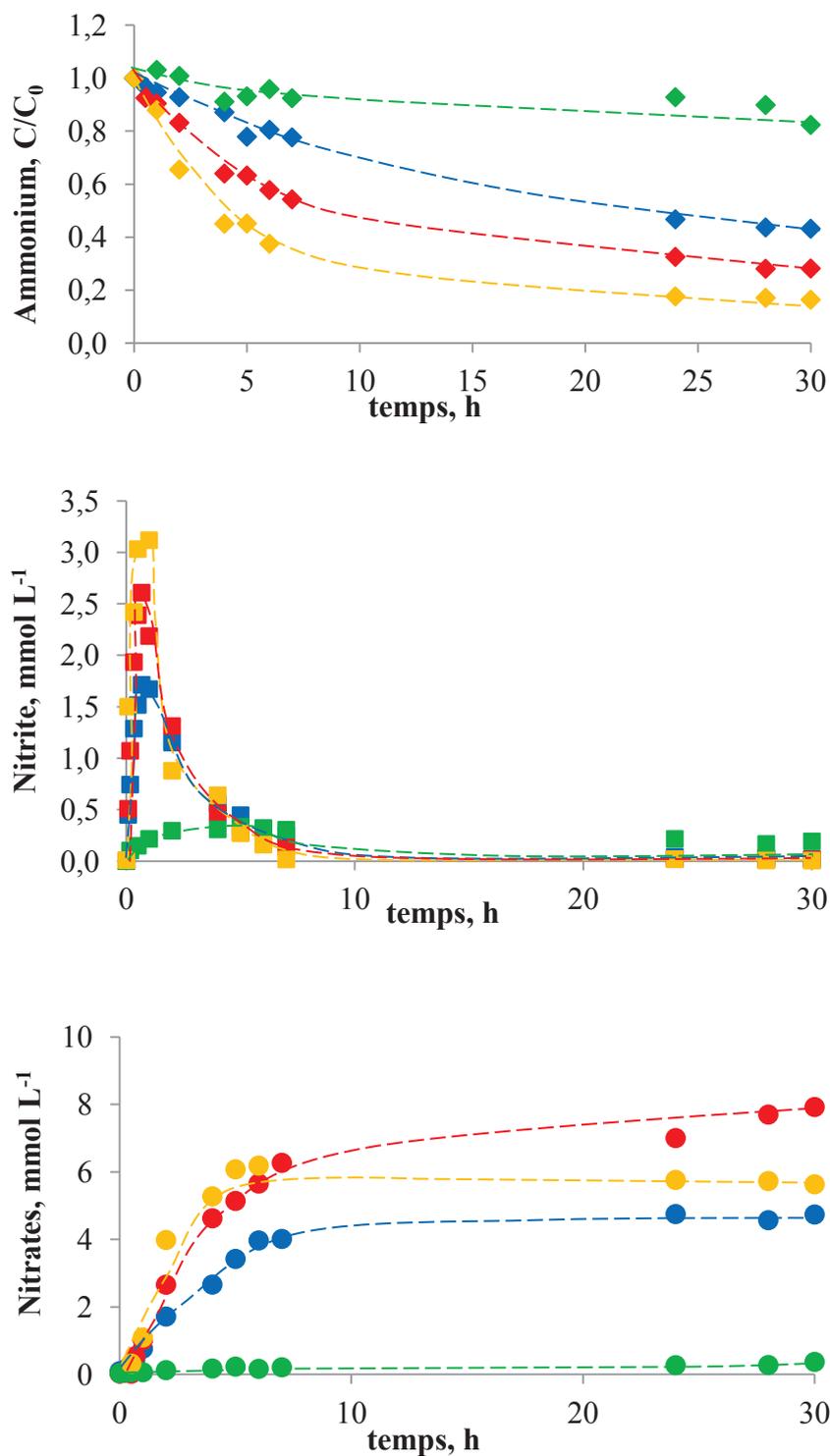


Figure V.21: Evolution de la concentration relative en ammonium ( $\diamond$ ) et des concentrations en nitrite ( $\square$ ) et en nitrates ( $\circ$ ) au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs oxyde de manganèse supporté Mn-15,5-Ce-400-C (bleu), Mn-16,8-Ce-650-C (rouge), Mn-16,8-Ce-950-C (vert) et Mn-16,8-Ce-400-R (jaune) ( $[\text{NH}_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 4$ ,  $m_{\text{cata}} = 0,5\text{g}$ ,  $\text{pH}_i = 11, 5$ )

## Chapitre V : Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque en présence de catalyseurs oxyde de manganèse : Influence de l'état d'oxydation du manganèse

Nous constatons tout d'abord que les catalyseurs oxyde de manganèse supporté sur cérine sont beaucoup plus actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque que les oxydes de manganèse massiques. Par ailleurs, il apparait que l'activité catalytique est directement impactée par la nature de la phase oxyde de manganèse. Le catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C, pour lequel le manganèse est inclus dans une phase Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite, est le moins actif. A l'opposé, après 30 heures de réaction, la conversion de l'ammoniaque atteint 67 et 84% en présence des catalyseurs Mn-16,8-Ce-650-C (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyite) et Mn-16,8-Ce-400-R (MnO manganosite), respectivement.

Alors que le nitrite est produit en faible quantité en présence du catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C, la concentration maximale atteint 1,7 et 2,6 mmol L<sup>-1</sup> en présence des catalyseurs Mn-15,5-Ce-400-C et Mn-16,8-Ce-650-C.

La formation des nitrates est pratiquement nulle en présence du catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C calciné à très haute température. L'accumulation des nitrates est plus importante en présence des autres catalyseurs. Après 30 heures de réaction, la concentration en nitrate est de 5, 8 et 6 mmol L<sup>-1</sup> en présence des catalyseurs Mn-15,5-Ce-400-C, Mn-16,8-Ce-650-C et Mn-16,8-Ce-400-R, respectivement.

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites et le rapport de ces deux vitesses en présence des différents catalyseurs supportés sont rassemblés dans le tableau V.20.

*Tableau V.20 : Vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites au cours de l'OVHC de l'ammoniaque en présence des catalyseurs de différents prétraitement ( $[NH_4^+]_0 = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 4$ ,  $m_{cata} = 0,5\text{g}$ ,  $pH_i = 11, 5$ )*

Catalyseur	$v_0 \text{ NH}_4^+$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^-$ (mmol h <sup>-1</sup> g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$v_f \text{ NO}_2^- / v_0 \text{ NH}_4^+$
<b>Mn-15,5-Ce-400-C</b>	0,9	1,1	1
<b>Mn-16,8-Ce-650-C</b>	1,9	1,8	0,9
<b>Mn-16,8-Ce-950-C</b>	0,4	0,1	0,3
<b>Mn-16,8-Ce-400-R</b>	3,4	2,0	0,6

Les vitesses initiales d'oxydation de l'ammoniaque et de formation des nitrites augmentent lorsque la température de calcination augmente de 400 à 650°C. Le rapport  $v_f \text{NO}_2^- / v_0 \text{NH}_4^+$  est constant et égal à 1, indiquant que la sélectivité initiale en nitrite est totale. Le catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C est plus sélectif en diazote que le catalyseur Mn-16,8-Ce-400-R, ce dernier étant le plus actif dans l'oxydation de l'ammoniaque.

La faible activité catalytique du catalyseur Mn-16,8-Ce-950-C est très vraisemblablement à relier avec sa faible surface spécifique. De plus, le pH initial de la solution aqueuse d'ammoniaque (7,7) est inférieur au  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  du catalyseur (9,1) et inférieur au  $\text{pK}_b$  du couple ( $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ). La surface de ce catalyseur est donc chargée positivement et la forme ammonium est majoritaire en solution. Il existe donc des interactions électrostatiques répulsives entre l'ammoniaque et la surface du catalyseur qui sont défavorables à l'adsorption de l'ammonium.

Quant aux catalyseurs Mn-15,5-Ce-400-C, Mn-16,8-Ce-650-C et Mn-16,8-Ce-400-R, ceux-ci contiennent la même teneur en manganèse, leur pH au point de charge nulle est identique et leur surface spécifique est très proche ( $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Les différences de performances catalytiques sont donc à relier à la présence de différentes phases cristallines oxyde de manganèse avec du manganèse initialement présent à différent degré d'oxydation.

L'activité catalytique du catalyseur Mn-16,8-Ce-400-R est inattendue. Toutefois, la caractérisation par diffraction des rayons X du catalyseur après réaction (Figure V.22) indique l'existence de nouvelles raies à  $2\theta = 13, 18$  et  $37,5$  correspondant à la phase  $\alpha\text{-MnO}_2$ . La fraction de cette phase est estimée à environ 39%.pds (méthode RIR). La raie de diffraction à  $2\theta = 26^\circ$  est caractéristique de la phase MnO orthorhombique. Une phase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  hausmannite est également formée. Il est donc fort probable que l'activité mesurée ne soit pas à relier à la seule phase initiale MnO manganosite. Par ailleurs, la supériorité des performances de Mn-16,8-Ce-400-R par rapport à Mn-15,5-Ce-400-C serait liée à la présence d'une phase  $\alpha\text{-MnO}_2$  au lieu de la phase  $\beta\text{-MnO}_2$  dans le dernier cas. En effet, *Zhang et coll.* [24], en comparant les performances de différentes phases cristallines de  $\text{MnO}_2$  ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) dans l'oxydation du formaldéhyde avaient déjà démontré que la phase  $\alpha\text{-MnO}_2$  est très significativement plus active que la phase  $\beta\text{-MnO}_2$ .

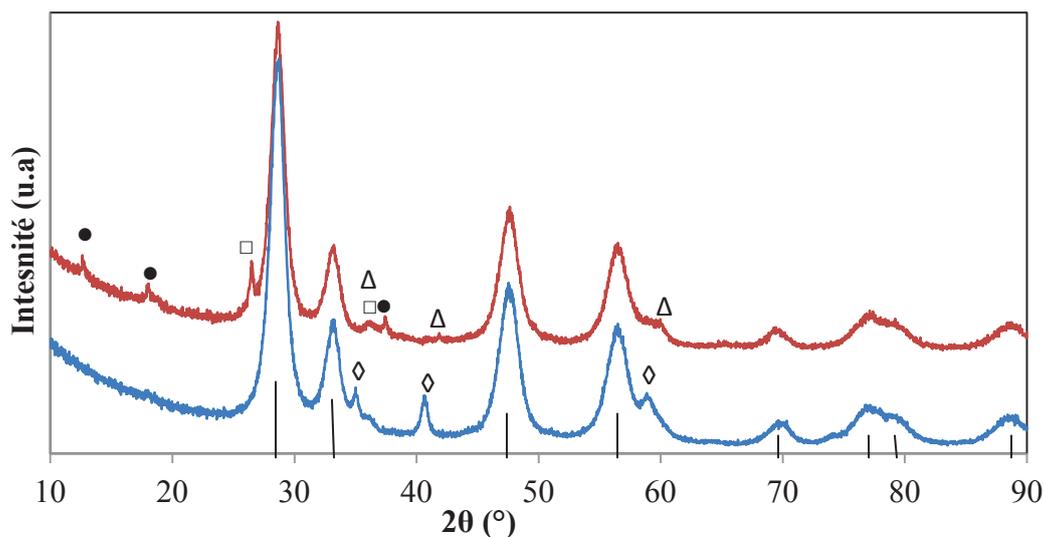


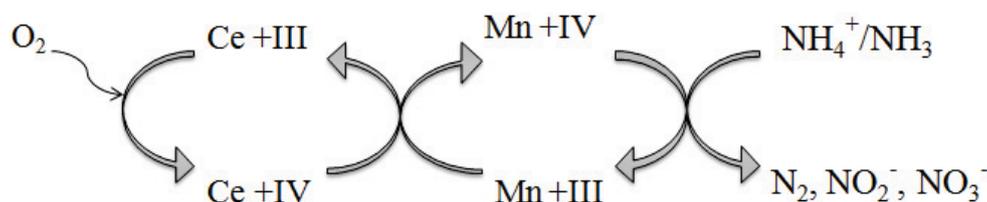
Figure V.22 : Diffractogrammes du catalyseur supporté Mn-16,8-Ce-400-R avant (bleu) et après oxydation de l'ammoniaque (rouge), (●, Δ, □, ◇) raies caractéristiques des phases  $\alpha$ - $MnO_2$  (fiche ICDD : 00-044-0141),  $Mn_3O_4$  (fiche ICDD : 04-007-1841),  $MnO$  orthorhombique (fiche ICDD : 00-004-0326) et  $MnO$  manganosite cubique (fiche ICDD:04-005-9717), Tirets (noir) Raies caractéristiques de la phase cubique  $CeO_2$  (fiche ICDD de référence : 04-013-4361)

A notre connaissance, aucune étude n'a été faite portant sur l'impact de l'état d'oxydation du manganèse dans l'oxydation en voie humide catalytique de l'ammoniaque pour nous permettre de comparer nos résultats.

Les catalyseurs à base des oxydes de manganèse sont actifs dans l'oxydation en voie humide catalytique. L'activité catalytique est très nettement supérieure en présence d'oxyde de manganèse supporté sur cérine. Comme dans le cas des oxydes massiques, les catalyseurs pour lesquels la fraction de manganèse à l'état d'oxydation +III et/ou +IV est maximale sont les plus actifs. Le catalyseur  $MnO$  supporté évolue très significativement au cours de la réaction et le manganèse voit très largement son degré d'oxydation passé de +II à +IV.

Compte tenu de ces observations et connaissant les propriétés particulières de l'oxyde de cérium, le mécanisme global de l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine peut être schématisé par le biais de cycles d'oxydo-réduction concertés faisant intervenir à la fois le cérium et le manganèse (Figure V.23). Au cours de la réaction catalytique, l'oxyde de manganèse  $Mn^{+IV}$ , sur lequel

vient s'activer l'ammoniaque, se réduit en Mn+III. Le manganèse réduit serait alors ré-oxydé en Mn+IV au contact de Ce+IV. Ce dernier, réduit en Ce+III serait alors ré-oxydé en Ce+IV par l'oxygène du milieu réactionnel.



*Figure V.23 : Schématisation du mécanisme d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque en présence d'oxyde de manganèse supporté sur cérine.*

## **Conclusions**

Le comportement catalytique de différentes phases oxyde manganèse a été évalué dans la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque.

Les catalyseurs massiques commerciaux, qui présentent une très faible surface spécifique, sont très peu actifs dans la réaction d'oxydation de l'ammoniaque. Les oxydes de manganèse pour lesquels le manganèse est au degré d'oxydation +III et/ou +IV sont les plus actifs. La réaction faisant son site, les catalyseurs pour lesquels le manganèse est à un degré d'oxydation plus faible subissent d'importantes modifications tant structurales et texturales qu'en termes de propriétés redox de volume et de surface.

Les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine sont beaucoup plus actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. Une synergie entre les deux phases oxydes est clairement mise en évidence. L'activité de ces catalyseurs divisés varie toutefois en fonction de la nature de la phase oxyde de manganèse (stœchiométrie, structure). Les phases  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pyrolusite et  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyite sont les plus stables, les plus actives et les plus sélectives dans l'oxydation de l'ammoniaque en azote moléculaire.

L'impact des propriétés redox de ces matériaux dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque a été très clairement confirmé. Le site actif serait constitué d'une paire Mn+IV/Mn+III.

### Références bibliographique du chapitre V

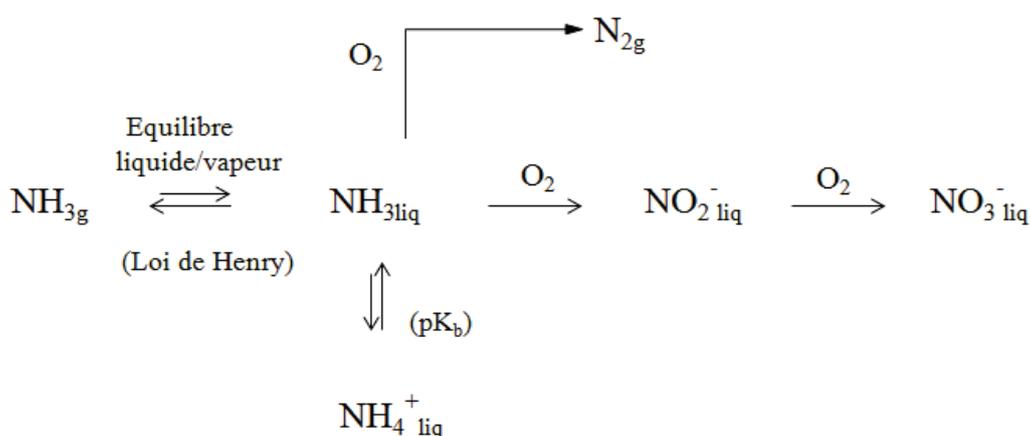
- [1] T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 1117–1125.
- [2] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.* **1994**, *3*, 173–189.
- [3] E. R. Stobbe, B. A. de Boer, J. W. Geus, *Catal. Today* **1999**, *47*, 161–167.
- [4] T. Garcia, D. Sellick, F. Varela, I. Vázquez, A. Dejoz, S. Agouram, S. H. Taylor, B. Solsona, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *450*, 169–177.
- [5] NIST Standard Reference Database 20, version 1.0, ‘X-Ray Photoelectron Spectrosc. **1989**, Standard Reference Data, NIST, Gaithersburg, MD, USA.
- [6] V. A. M. Brabers, F. M. van Setten, P. S. A. Knapen, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 93–98.
- [7] M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Mazaheri, *Polyhedron* **2008**, *27*, 3467–3471.
- [8] H. W. Nesbitt, D. Banerjee, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 305–315.
- [9] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1671–1687.
- [10] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3025–3038.
- [11] D. Banerjee, H. W. Nesbitt, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 1703–1714.
- [12] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, D. L. Ederer, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevB.65.113102.
- [13] X. Tang, Y. Li, J. Chen, Y. Xu, W. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 250–256.
- [14] V. D. Castro, G. Polzonetti, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1989**, *48*, 117–123.
- [15] J. S. Foord, R. B. Jackman, G. C. Allen, *Philos. Mag. A* **1984**, *49*, 657–663.
- [16] J. C. Carver, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 973–982.
- [17] M. Oku, K. Hirokawa, S. Ikeda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, *7*, 465–473.
- [18] L. Z. Zhao, V. Young, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1984**, *34*, 45–54.
- [19] T. Gao, P. Norby, F. Krumeich, H. Okamoto, R. Nesper, H. Fjellvåg, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 922–928.
- [20] H. Chen, A. Sayari, A. Adnot, F. Larachi, *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *32*, 195–204.
- [21] Y. Liao, M. Fu, L. Chen, J. Wu, B. Huang, D. Ye, *Catal. Today* **2013**, *216*, 220–228.
- [22] F. Arena, R. D. Chio, B. Fazio, C. Espro, L. Spiccia, A. Palella, L. Spadaro, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 14–22.
- [23] V. P. Santos, M. F. R. Pereira, J. J. M. Órfão, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99*, 353–363.
- [24] J. Zhang, Y. Li, L. Wang, C. Zhang, H. He, *Catal Sci Technol* **2015**, *5*, 2305–2313.

## **Conclusions générales et perspectives**

Des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur dioxyde de cérium ont été préparés par imprégnation à humidité naissante. Deux phases distinctes ont été détectées par diffraction des rayons X : une phase pyrolusite  $\beta\text{-MnO}_2$  de structure tétragonale et une phase cérianite  $\text{CeO}_2$  de structure cubique. L'ensemble des catalyseurs a été testé dans l'oxydation en voie humide catalytique d'une solution d'hydroxyde d'ammonium d'une concentration  $100 \text{ mmol L}^{-1}$  et  $\text{pH}_i$  11,5 à  $230^\circ\text{C}$  et sous 50 bar de pression totale (4 bar de pression partielle en oxygène).

Le catalyseur Mn-17,0-Ce ( $S_{\text{BET}} = 137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{\text{PCN}} = 6,3$ ) permet d'atteindre 80% de sélectivité en diazote à 67% de conversion de l'ammoniaque après 30 heures de réaction. Le diazote et les nitrites sont des produits primaires de la réaction. Deux mécanismes de formation du diazote ont été proposés sur la base des données présentes dans la bibliographie : i) par réaction de surface entre deux intermédiaires réactionnels  $\text{HNO}^*$  et  $\text{NH}^*$  ou ii) par réaction en phase gaz entre  $\text{NH}_3(\text{g})$  et  $\text{O}_2(\text{g})$ . La disparition des nitrites du milieu réactionnel se fait pour des pH inférieur 10,5. Bien que tous les mécanismes proposés dans la bibliographie indiquent que la formation des nitrites résulte de la dissociation de l'acide nitreux adsorbé en nitrite et  $\text{H}_3\text{O}^+$ , s'accompagnant donc d'une chute du pH, cette hypothèse ne peut être retenue dans notre cas puisque le pH n'évolue pas lors de cette étape. Les nitrates sont formés peu après la formation des nitrites. Ils s'accumulent dans le milieu réactionnel jusqu'à la fin de la réaction ( $\text{pH} = 9,5$ ). La formation des nitrates ne se fait pas uniquement à partir des nitrites présents en solution. Il a été suggéré qu'une partie des nitrates produits est formé à partir d'intermédiaires réactionnels adsorbés en surface du catalyseur.

Le chemin réactionnel peut être schématisé de la manière suivante :



Lorsque le pH initial de la solution est ajusté à 13 (pH supérieur au  $pK_b$   $NH_4^+/NH_3$ ), la forme moléculaire  $NH_3$  prédomine. L'activité catalytique augmente et l'ammoniaque est alors quasi totalement oxydé après 30 heures de réaction. Des interactions électrostatiques attractives entre l'ammoniaque et la surface du catalyseur favorisent l'adsorption de l'ammoniaque à la surface du catalyseur. Toutefois, lorsque le pH de la solution n'évolue pas pour diverses raisons au cours de la réaction (pH 13 - 12), les nitrites s'accumulent dans le milieu réactionnel et les nitrates ne sont formés qu'en très faibles quantités en phase liquide. A l'inverse, pour un pH initial de la solution fortement acide et inférieur au  $pK_b$  du couple ( $NH_4^+/NH_3$ ), l'activité catalytique est complètement inhibée. L'ion ammonium, forme majoritaire de l'ammoniaque dans ces conditions, est beaucoup moins réactif que la forme moléculaire  $NH_3$ . Par ailleurs, des interactions électrostatiques répulsives inhibent l'adsorption de l'ammoniaque et sa réaction à la surface du catalyseur.

Les interactions entre l'ammoniaque et le catalyseur sont également impactés par la charge de surface du catalyseur. Le lavage du catalyseur à l'eau industrielle à 60°C permet une modification de son pH au point de charge nulle. Les performances catalytiques de ces catalyseurs sont alors modifiées selon que les interactions électrostatiques entre l'ammoniaque et la surface du catalyseur seront de nature attractive ou répulsive.

L'étude de l'influence des paramètres opératoires montre que la stœchiométrie de la réaction entre l'ammoniaque et l'oxygène impacte autant la vitesse de la réaction que la sélectivité en diazote. Un rapport  $n_{O_2}/n_{NH_3}$  proche de la stœchiométrie (0,75) permet d'accéder aux meilleures performances catalytiques. A concentration initiale en ammoniaque constante, bien que la vitesse de réaction soit indépendante de la pression partielle en oxygène (ordre de réaction 0), la sélectivité en diazote est négativement impactée lorsque la pression partielle en oxygène augmente. Un apport excessif en oxygène ( $n_{O_2}/n_{NH_3} > 0,75$ ) à la surface du catalyseur favorise la formation des liaisons N-O en détriment des liaisons N-N et la sélectivité en diazote est dégradée. D'autre part, lorsque la pression partielle en oxygène est maintenue constante, la vitesse de la réaction augmente lorsque la concentration initiale en ammoniaque augmente (ordre de réaction par rapport à  $NH_4^+$  égale à 1). La sélectivité en diazote augmente parallèlement. Par ailleurs, l'étude de l'effet de la température sur le catalyseur Mn-8,6-Ce-L, montre que l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation en voie humide de l'ammoniaque sur ce catalyseur est voisine de 93 kJ mol<sup>-1</sup>.

Cette valeur est tout à fait comparable à ce qui est présenté dans la bibliographie dans le cas des catalyseurs à base d'un métal noble ( $77 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour Pt/TiO<sub>2</sub> et  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour Ru/CeO<sub>2</sub>). Une température de réaction sensiblement plus élevée sera donc nécessaire pour activer les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine.

L'analyse chimique du milieu réactionnel en fin de la réaction (ICP-OES), après filtration, montre qu'il n'y a pas de lixiviation de la phase active de manganèse. L'évaluation de la stabilité du catalyseur Mn-17,0-Ce-R lors d'un deuxième cycle catalytique montre une légère diminution de la vitesse initiale de réaction. Le catalyseur recyclé est toutefois plus sélectif en diazote que le catalyseur frais. Une modification des propriétés de surface serait être à l'origine de ces changements des performances catalytiques du catalyseur.

Enfin, l'effet de l'état d'oxydation du manganèse sur l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque a été étudié en utilisant différents oxydes de manganèses massiques commerciaux (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO) ainsi que ces mêmes phases oxydes mais supportées sur cérine. Les oxydes massiques, de faibles surfaces spécifiques (quelques  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sont très peu actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque. MnO<sub>2</sub> apparaît comme l'oxyde massique le plus performant, tant en termes d'activité que de sélectivité en diazote. L'évaluation des propriétés structurales, texturales et redox de ces oxydes après réaction montre des changements majeurs apparaissent, essentiellement dans le cas des oxydes pour lesquels le manganèse est initialement présent à un degré d'oxydation faible (+II). Une évolution majeure en cours de réaction conduit alors à une oxydation volumique de l'oxyde, majoritairement vers l'état d'oxydation +IV. Ainsi les oxydes massiques Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et MnO apparaissent en fin de réaction comme formé d'une phase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Une augmentation de la surface spécifique est également observée. La modification des propriétés structurales, texturales et redox de ces deux oxydes conduit à une nette amélioration de leurs performances catalytiques lors d'un deuxième cycle catalytique (recyclage). Les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine ont quant à eux été préparés par le biais de divers traitements thermiques afin d'accéder à différentes phases oxyde de manganèse, comme dans le cas des oxydes massiques. Des phases  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> pyrolusite,  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bixbyite, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite et MnO manganosite ont été identifiées par diffraction des rayons X. Le dioxyde de cérium, qui possède une grande surface spécifique, permet d'optimiser la dispersion des oxydes de manganèse. Tous les catalyseurs présentent des surfaces spécifiques importantes ( $\sim 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), à l'exception du catalyseur Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hausmannite. Ces catalyseurs supportés sont nettement plus actifs dans l'oxydation en voie humide de l'ammoniaque que les catalyseurs

massiques. Les catalyseurs pour lesquels le manganèse est au degré d'oxydation +III et/ou +IV sont les plus actifs. L'activité catalytique s'explique par une synergie entre le cérium et le manganèse au travers de cycles redox concertés.

Ces résultats posent par ailleurs de nouvelles questions et nous conduisent à de nouvelles perspectives d'étude. Il conviendrait notamment de mieux identifier (i) les différentes voies de formation des nitrites et des nitrates en fonction des conditions opératoires et de la formulation du catalyseur ainsi que (ii) les paramètres permettant de contrôler la sélectivité globale en diazote. Par ailleurs, la recherche de nouveaux catalyseurs combinant de manière optimale état d'oxydation du manganèse (+III/+IV) et structure du centre actif reste également de première importance. Une étude détaillée de la famille de cryptomélane est des structures tunnels du dioxyde de manganèse représenterait une étape importante. Enfin, en vue d'applications ultérieures, les performances de ces catalyseurs devraient être évaluées à plus long terme et notamment en réacteur continu.

---

## Résumé

---

Des catalyseurs à base d'oxyde de manganèse ont été préparés par différentes voies et évalués dans l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de l'ammoniaque. Les catalyseurs sont actifs, sélectifs en diazote et stables dans les conditions de la réaction. Diazote et nitrite sont des produits primaires de la réaction. Une étude approfondie de l'effet des paramètres opératoires (teneur en manganèse, pression partielle en oxygène, concentration en ammoniaque, pH initial de la solution, charge de surface du catalyseur) sur les performances catalytiques a été réalisée. La sélectivité en diazote est favorisée lorsque i) la quantité de catalyseur est faible, ii) le rapport  $n\text{O}_2/n\text{NH}_4^+$  est proche de la stœchiométrie ( $\approx 0,75$ ) et iii) le pH au point de charge nulle du catalyseur est neutre. Bien qu'un pH fortement basique (pH 13) améliore l'activité catalytique, la conversion nitrite en nitrate est inhibée et la sélectivité en diazote est dégradée. D'un point de vue cinétique, les ordres partiels par rapport à l'oxygène et à l'ammoniaque sont de 0 et 1, respectivement. L'étude de l'influence de l'état d'oxydation du manganèse (+II, +III et +IV), en présence d'oxydes de manganèse massiques commerciaux ou de catalyseurs à base d'oxyde de manganèse supporté sur cérine, montre que le site actif serait constitué d'une paire Mn(+III)/Mn(+IV). La réaction « fait son site » et les oxydes pour lesquels le manganèse est initialement présent à un faible degré d'oxydation se trouvent fortement modifiés en cours de réaction. Une synergie entre le manganèse et le cérium est également confirmé, impliquant les deux couples redox Mn(+III)/Mn(+IV) et Ce(+III)/Ce(+IV) de manière concertée.

---

## Abstract

---

Manganese oxide-based catalysts have been synthesized through different routes and evaluated in the Catalytic Wet Air Oxidation of ammonia. Such catalysts are active, selective towards molecular nitrogen and stable under the applied reaction conditions. Molecular nitrogen and nitrite are primary products. A detailed study of the impact of the operating conditions (manganese content, oxygen partial pressure, ammonia concentration, initial pH, and charge at the catalyst surface) on the catalytic performances was carried out. The selectivity in molecular nitrogen is optimum when i) the amount of catalyst is low, ii) the ratio  $n\text{O}_2:n\text{NH}_4^+$  is close to stoichiometry ( $\approx 0.75$ ) and ii) the pH at the point of zero charge of the catalyst is neutral. Although strongly basic conditions (pH 13) improve the catalytic activity, the conversion nitrite to nitrate is inhibited and the selectivity in molecular nitrogen is degraded. From a kinetic point of view, the reaction order with respect to oxygen and ammonia are 0 and 1, respectively. The influence of the oxidation state of manganese (+II, +III and +IV) in the presence of bulk manganese oxides or ceria-supported manganese oxides indicated that the active site would consist of a pair of Mn(+III) and Mn(+IV). The reaction makes the active site and the oxides where manganese is initially present at a low oxidation state are markedly modified upon reaction. A synergy between manganese and cerium is also confirmed, involving the two Mn(+III)/Mn(+IV) and Ce(+III)/Ce(+IV) redox couples in a concerted way.

